

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE TITÂNIO POR ESTANHO EM SISTEMA
 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

DANIELLE BERGER

PONTA GROSSA
2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE TITÂNIO POR ESTANHO EM SISTEMA
 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
APRESENTADA AO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE
MATERIAIS (CAMPO DE
PESQUISA: CERÂMICA).

DANIELLE BERGER

PONTA GROSSA
2009

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

B496e Berger, Danielle
 Estado da substituição de titânio por estanho em sistema
 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ / Danielle Berger. Ponta Grossa, 2009.
 106 f.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais
 - Campo de Pesquisa : Cerâmica) - Universidade Estadual de
 Ponta Grossa.
 Orientador : Prof. Dr.Sergio Mazurek Tebcherani
 Co-orientador : Prof. Dr. Sergio Ricardo de Lazaro

1. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. 2. TFD. 3. Fotodegradação. 4. Rodamina B.
I. Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Lazaro, Sergio Ricardo de.
III. T

CDD: 620.14

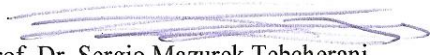
TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELLE BERGER

ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE TITÂNIO POR ESTANHO EM SISTEMA $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:



Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani
Departamento de Química, UEPG/PR



Drª Tania Regina Giraldi
Instituto de Química, UNESP/SP



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, 16 de junho de 2009.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Ricardo de Lazaro

Agência Financiadora: CAPES

Dedico este trabalho aos meus pais Eloir e Rita

Agradecimentos

Primeiramente a Deus.

Deixo o meu agradecimento a todos que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse realizado.

Ao profº. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani por todos estes anos de orientação, paciência, amizade e principalmente por ter sido um grande incentivador e responsável pela minha inserção na área de pesquisa científica.

Ao profº. Dr. Sergio Ricardo de Lazaro, meu co-orientador, pelo apoio, dedicação, amizade e paciência durante as inúmeras conversas e discussões que levaram a conclusão deste trabalho.

Ao pesquisador Dr. Sergio da Silva Cava pelo auxílio, suporte e colaboração no desenvolvimento dos trabalhos.

Aos professores do programa de mestrado, em especial aos professores Doutores: Adriana Scoton Antonio Chinelatto e Sidnei Antônio Pianaro.

Ao técnico Douglas pelo profissionalismo nas caracterizações das inúmeras amostras.

Aos colegas pesquisadores da Embrapa Instrumentação Agropecuária da cidade de São Carlos, em especial ao Dr. Caue Ribeiro de Oliveira, a Dra. Tania Regina Giraldi, ao Raul Fregonesi e ao Giovani pelo apoio, atenção e disponibilidade.

Ao programa de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais.

A CAPES, CNPq, FINEP e Paraná Tecnologia pelo apoio financeiro.

A SANEPAR pela doação do carbono utilizado neste trabalho.

Aos colegas da universidade e mestrado (Thiago, Edson Cezar, Guilherme,

Melina, Alexey, Edson Salgado, Lilaine, Samara, Joyce, Lucas, Luiz Angelo, Siara, Cesar Bento, Viviane, Juliane, Juliana e Jamil) pela colaboração, companheirismo e pelas horas de descontração.

Ao pessoal da secretaria de Pós-Graduação, em especial a Selma pelo profissionalismo e dedicação.

E especial agradecimento a minha família, que sempre estiveram ao meu lado me dando apoio, carinho, conforto nas horas difíceis e por terem acreditado em mim me dando forças para mais esta conquista em minha vida.

RESUMO

Um estudo sobre o sistema de mistura de óxidos de SnO_2 e TiO_2 foi realizado por meio de diferentes métodos experimentais e cálculos teóricos. Composições selecionadas no sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (onde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) foram calcinadas em diferentes temperaturas (500°C , 700°C , 800°C , 950°C e 1200°C) e analisadas por várias técnicas. Nestas temperaturas, somente estruturas das fases cassiterita e rutilo, sem formação de solução sólida do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, foram encontradas por métodos experimentais, conforme resultados de difração de raios X. Entretanto, a formação desta solução sólida a partir de uma fase única de rutilo foi indicada por cálculos teóricos. A composição estequiométrica dos óxidos no sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ foi determinada por fluorescência de raios X. A fotodegradação de rodamina B catalisada por amostras de SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ apresentaram melhores resultados em comparação com a rodamina B pura. Resultados de potencial isoelétrico ajudam a compreender como cada superfície das partículas pode reagir durante a catálise do processo de fotodegradação. Além disso, os resultados teóricos explicam o comportamento dos materiais estudados. Conforme estes resultados, a existência de vários possíveis estados para recombinação entre par elétron-buraco durante a excitação e decaimento do elétron pode ser prevista na fotodegradação catalisada.

ABSTRACT

A study about the mixing system of SnO_2 and TiO_2 oxides was performed by using different experimental methods and theoretical calculation. Selected compositions in the $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ system (where $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) were calcined at different temperatures (500°C , 700°C , 800°C , 950°C and 1200°C) and analyzed by various techniques. In these temperatures, only structures of the cassiterite and the rutile phase without solid solution formation of the $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ system were founded by experimental methods, according to X-ray diffraction results. However, the formation of this solid solution from a single phase of rutile was indicated by results of theoretical calculation. The stoichiometric composition of oxides in the $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ system was determined by X-ray fluorescence. Photodegradation of rhodamine B catalyzed by samples of SnO_2 , TiO_2 and $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ shown better results when compared to the pure rhodamine B. Results of isoelectrical potential helps to understanding how each particle surface can react during the catalysis of the photodegradation process. In addition, theoretical results explain the behaviour of the studied materials. According to these results, the existence of several possible states for recombination between electron-hole pair during electron excitation and decay can be predicted in the catalyzed photodegradation.

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xiii
Lista de Símbolos.....	xiv
1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	3
3 Revisão Bibliográfica.....	4
3.1 Dióxido de Estanho (SnO_2).....	4
3.2 Dióxido de Titânio (TiO_2).....	5
3.3 Misturas dos óxidos de estanho e titânio.....	8
3.4 Métodos químicos.....	13
3.5 Métodos físicos.....	15
3.6 Estruturas cristalinas.....	15
3.7 Teoria do Estado Sólido.....	18
3.8 Teoria do Funcional de Densidade (TFD).....	22
3.9 Rodamina.....	25
3.10 Nanoilhas, encapsulamento e semicondutores acoplados.....	28
4 Materiais e Métodos.....	31
4.1 Síntese do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	31
4.1.1 Método Pechini.....	31
4.1.2 Método Pechini com adição de carbono.....	36
4.1.3 Mistura de óxidos.....	38

4.2 Caracterização Experimental do Sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	39
4.2.1 Difração por raios X.....	39
4.2.2 Fluorescência por raios X.....	40
4.2.3 Mobilidade eletroforética.....	41
4.2.4 Catálise espectrofotocolorimétrica.....	43
4.3 Teórica-Computacional do Sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	44
5 Resultados.....	47
6. Conclusões.....	77
7. Trabalhos futuros.....	79
8. Referências.....	80

Lista de Figuras

Figura 3.2.1: Representação da estrutura do rutilo, esferas maiores (O^{2-}), esferas menores (Ti^{4+}).....	6
Figura 3.3.1: Diagrama de fases de SnO_2 - TiO_2 , curva tracejada - sistema espinodal, curva azul – estudo segundo Padurow e curva preta – equilíbrio químico.....	8
Figura 3.6.1: As 14 redes de Bravais (P = primitiva, F = face centrada, I = corpo centrado, C = base centrada).....	16
Figura 3.7.1: Representação da energia do elétron versus separação atômica na formação da banda de energia quase contínua.....	19
Figura 3.7.2: Bandas de valência e de condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0K$	21
Figura 3.9.1: Representação da estrutura molecular da Rodamina B.....	26
Figura 3.9.2: Diferentes formas moleculares da rodamina: (a) lactona, (b) zuteriônica, (c) catiônica e (d) rodamina 6G (éster).....	27
Figura 4.1.1a: Fluxograma da obtenção da solução de citrato de estanho via método químico (Pechini).....	33
Figura 4.1.1b: Fluxograma da obtenção da mistura $Sn_xTi_{1-x}O_2$ na forma de pó.....	35
Figura 4.1.2: Fluxograma da obtenção da mistura $Sn_xTi_{1-x}O_2$ na forma de pó pelo método químico (Pechini) utilizando excesso de carbono.....	37
Figura 4.1.3 Fluxograma do processo físico (mistura de óxidos) para obtenção do sistema $Sn_xTi_{1-x}O_2$ na forma de pó.....	38

Figura 4.2.1: Representação de raios incidentes nos planos atômicos para a determinação da Lei de Bragg.....	40
Figura 5.1: Difratoograma de raios X das amostras calcinadas a 1200°C com indicação dos planos (hkl) e fases formadas (C) cassiterita e (R) rutilo onde (a) TiO_2 , (b) $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$, (e) SnO_2 obtido pelo método Pechini.....	47
Figura 5.2: Difratoograma de raios X das amostras calcinadas a 1200°C com indicação dos planos (hkl) e fases formadas (C) cassiterita e (R) rutilo onde (a) TiO_2 , (b) $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$, (e) SnO_2 obtido via mistura de óxidos.....	48
Figura 5.3: Gráfico potencial zeta das amostras SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ (calcinado em temperaturas diferentes).....	57
Figura 5.4: Gráfico potencial zeta das amostras SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ (calcinado em temperaturas diferentes).....	58
Figura 5.5: Gráfico potencial zeta das amostras SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ (calcinado em temperaturas diferentes).....	58
Figura 5.6: Gráfico potencial zeta das amostras TiO_2 , SnO_2 e $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas a 1200°C sem adição de carbono.....	61
Figura 5.7: Gráfico potencial zeta das amostras TiO_2 , SnO_2 e $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas a 1200°C com adição de carbono.....	61
Figura 5.8: Degradação da rodamina catalisada por SnO_2 , TiO_2 , $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ calcinada nas temperaturas de 500°C a 1200°C.....	62
Figura 5.9: Degradação da rodamina catalisada por SnO_2 , TiO_2 , $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ calcinada nas temperaturas de 500°C a 1200°C.....	63
Figura 5.10: Degradação da rodamina catalisada por SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$	

calcinada nas temperaturas de 500°C a 1200°C.....	63
Figura 5.11: Fotodegradação da rodamina, amostras $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ sem adição de carbono.....	66
Figura 5.12: Fotodegradação da rodamina, amostras $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ com adição de carbono.....	67
Figura 5.13: Difratoograma de raios X teórico da mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) com indicação dos planos (hkl)	69
Figura 5.14: Gráfico DOS para SnO_2	70
Figura 5.15: Gráfico DOS para TiO_2	70
Figura 5.16: Gráfico DOS para $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$	71
Figura 5.17: Gráfico DOS para $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$	72
Figura 5.18: Gráfico DOS para $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$	72
Figura 5.19: Representação da interface STO entre SnO_2 e TiO_2	73
Figura 5.20: Representação do processo de excitação do elétron de TiO_2 e suas possíveis recombinações elétron/buraco no decaimento.....	74
Figura 5.21: Estruturas do (a) TiO_2 , (b) SnO_2 , (c) $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, (e) $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$	76

Lista de Tabelas

Tabela 3.3.1: Valores dos parâmetros de rede (a e c) para SnO_2 e TiO_2	10
Tabela 3.6.1: Sistemas de cristalização, eixos e ângulos.....	17
Tabela 5.1: Valores dos tamanhos médios de cristalitos das amostras de SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	52
Tabela 5.2: Parâmetros de rede das amostras SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	54
Tabela 5.3: Potencial isoelétrico das amostras SnO_2 , TiO_2 , $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ (calcinadas à temperaturas diferentes).....	55
Tabela 5.4: Potencial isoelétrico das amostras $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ calcinadas a 1200°C (sem e com adição de carbono).....	59
Tabela 5.5: Valores das energias liberadas e energias de excitação do elétron na recombinação do par elétron/buraco.....	75

Lista de Símbolos

a, b e c	parâmetros de rede
BC	banda de condução
BV	banda de valência
D	tamanho do cristal
$d_{(hkl)}$	distância entre planos cristalinos
DOS	Densidade de estados
EB	estrutura de bandas
E_c	energia de condução
E_F	energia de Fermi
E_g	energia de “gap”
E_v	energia de valência
(hkl)	plano do cristal
NC	número de coordenação
TFD	Teoria do Funcional de Densidade
β_c	largura a meia altura da amostra
β_s	largura a meia altura do padrão
ϵ	constante dielétrica
ζ	Potencial zeta
η	viscosidade do meio de dispersão
θ	ângulo de difração
λ	comprimento de onda
μ	mobilidade eletroforética
$\rho(r)$	densidade eletrônica

1 Introdução

O estudo para o aprimoramento de materiais que utilizam os óxidos de TiO_2 e SnO_2 em sua estrutura, tem sido de grande interesse nos últimos anos.

A boa estabilidade para propriedades sensoras do SnO_2 para redução de gases, combinada com uma boa estabilidade química do TiO_2 a altas temperaturas, estimulam estudos de aplicação do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$.

É relatado na literatura (Sambrano, 2005) a estabilidade da fase estrutural rutilo para TiO_2 e SnO_2 onde estes se cristalizam numa célula do tipo tetragonal mais estável com estruturas eletrônicas similares no plano (110).

O método utilizado para obtenção do sistema $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ influencia na qualidade final da cerâmica. Por possuírem características estruturais e propriedades químicas semelhantes os óxidos de estanho e de titânio podem formar solução sólida conforme é previsto no diagrama de fases (Garcia, 1972).

Desta forma este trabalho teve como proposta estudar o sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ com $x = (0; 0,25; 0,50; 0,75; 1)$ através de processos experimentais de síntese pelos métodos Pechini, Pechini com adição de carbono e mistura de óxidos além de estudo por cálculos teóricos com o programa CRYSTAL06. Foram realizadas caracterizações das amostras por difração de raios X, fluorescência por raios X, catálise espectrofotocolorimétrica e mobilidade eletroforética. Obteve-se resultados teóricos de “*band gap*”, estrutura eletrônica e DOS. Nos difratogramas observou-se a presença das fases cassiterita e rutilo, ambas pertencentes ao mesmo grupo espacial $P4_2/\text{mm}$. Nas degradações da rodamina B os melhores resultados foram para as amostras obtidas via método Pechini com adição de carbono. Os resultados de mobilidade eletroforética complementam os resultados

de degradação pois permite obter informações sobre a superfície das partículas.

2 Objetivos

Para desenvolvimento deste trabalho, foram propostos os seguintes objetivos:

Sintetizar o sistema binário de dióxido de estanho com dióxido de titânio;

Caracterizar a morfologia e a estrutura do sistema;

Identificar a possibilidade de formação de solução sólida de acordo com as temperaturas de síntese utilizadas;

Investigar os efeitos da substituição de Ti^{4+} por Sn^{4+} ;

Confrontar os resultados experimentais com os das simulações teóricas.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Dióxido de Estanho (SnO_2)

O estanho foi minerado na Cornualha, Inglaterra, desde o tempo dos romanos até o século XX, porém atualmente tais minas são economicamente inviáveis. O minério mais importante de estanho é a cassiterita, SnO_2 . O minério de Cassiterita é encontrado em depósitos aluviais ou do tipo *placer* e ocorrem na Malásia, Tailândia, Indonésia e Rússia. Na América do Sul ocorre na Bolívia como em veios hidrotermais e no Brasil, no estado de Rondônia e vale do rio Pitinga no estado do Amazonas (Lee, 1999).

O estanho é reduzido a metal usando-se carbono, num forno elétrico com temperatura variando entre 1.200°C e 1.300°C . Frequentemente, obtêm-se um produto com pequenas quantidades de ferro, tornando o metal mais duro. O ferro é removido injetando ar na mistura fundida, para oxidá-lo a óxido de ferro II (FeO), que então flutua e é separado do estanho metálico, tornando-o puro (Lee, 1999).

O Sn^{+2} existe na forma de íons simples, que são fortemente redutores, mas o Sn^{+4} é covalente e estável. Os dióxidos de GeO_2 , SnO_2 e PbO_2 normalmente adotam a estrutura do TiO_2 com coordenação 6:3 (Lee, 1999).

O dióxido de estanho é um semicondutor do tipo n com a estrutura do rutilo (Jarzebski, 1976). Quando puro, o SnO_2 densifica muito pouco em condições normais de pressão durante o processo de sinterização. Esta dificuldade em densificar é justificada pela alta difusão na superfície em baixas temperaturas e também, devido a alta pressão parcial do SnO_2 a altas temperaturas (Varela, 1985). Para minimizar este efeito, a adição de dopantes permite obter cerâmicas

densas de SnO_2 (Uematsu, 1987; Kimura, 1989; Lee, 1990; Varela, 1990; Cerri, 1996).

Os dopantes com valência $2+$ podem promover a densificação de cerâmicas de SnO_2 onde estes cátions substituem os íons de estanho e criam defeitos na rede cristalina. A formação de vacâncias de oxigênio aumenta o processo de difusão na rede do SnO_2 , favorecendo a densificação do óxido (Kroger, 1956; Varela, 1990; Cerri, 1996).

De acordo com alguns autores, a adição de TiO_2 na rede do SnO_2 , promove um aumento na densificação do SnO_2 e um comportamento não linear como propriedade elétrica típica de um sistema varistor (Cassia-Santos, 2005). Varistores de óxido de estanho são cerâmicas policristalinas com propriedades altamente não ôhmicas governadas pelo fenômeno do contorno de grão (Pianaro, 1995; Bueno, 1998).

3.2 Dióxido de Titânio (TiO_2)

Os principais minérios são a ilmenita (FeTiO_3) e o rutilo TiO_2 . O titânio é também um elemento de grande importância industrial. São encontrados depósitos importantes na Austrália, na Escandinávia, Estados Unidos e Malásia (Lee, 1999).

Como metal, o titânio é importante devido sua resistência mecânica, baixa densidade e resistência à corrosão. Já como óxido, o dióxido de titânio, têm-se a utilização como pigmento branco em tintas, como agente opacificante de tintas coloridas, no branqueamento de papel e como “carga” para plásticos e borrachas ou até mesmo para alvejar e remover o brilho do náilon (Lee, 1999), além disso é

um bom catalisador (Zheng, 2009).

O TiO_2 torna-se colorido devido à presença de impurezas. Se os óxidos de TiO_2 , ZrO_2 e HfO_2 forem fundidos a temperaturas de 1.100°C a 2.500°C com quantidades adequadas de óxidos de outros metais, haverá formação de titanatos, zirconatos e hafnatos (Lee, 1999).

A estrutura do rutilo é encontrada em muitos cristais, onde a relação de raios (razão entre raio do cátion pelo raio do ânion) se situa entre 0,41 e 0,73. Esta relação de raios sugere um número de coordenação 6 para um dos íons. Na maioria das vezes o íon maior (geralmente o ânion) forma a estrutura da cela unitária enquanto que o outro íon menor (geralmente o cátion) preenche os interstícios da cela. Esse é um arranjo 6:3 onde cada íon Ti^{4+} é rodeado octaetricamente por 6 íons O^{2-} . Por sua vez, cada íon O^{2-} é circundado por 3 íons Ti^{4+} (figura 3.2.1). A cela unitária, isto é, a unidade estrutural que se repete, não é um cubo, uma vez que um dos eixos é 30% mais curto que os outros dois. Os parâmetros de rede para a estrutura da célula do rutilo tetragonal são $a=b \neq c$ (Lee, 1999; Callister, 2002).

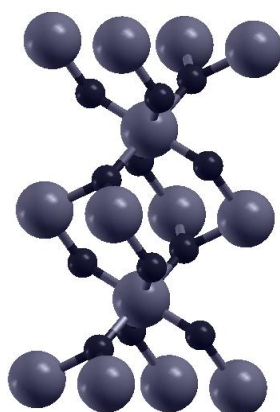


Figura 3.2.1: Representação da estrutura do rutilo, esferas maiores (O^{2-}), esferas menores (Ti^{4+}).

O TiO_2 é um semicondutor do tipo n e isomorfo, exibindo estrutura cristalina tetragonal termodinamicamente estável quando presente na fase rutilo, e forma solução sólida com SnO_2 em uma grande faixa de composições somente acima de certa temperatura (temperaturas altas). Abaixo da temperatura crítica, favoráveis condições são criadas para decomposições espinodal e química (Zakrzewska, 2001; Cassia-Santos, 2005).

O óxido de titânio apresenta três formas polimórficas: anatase, rutilo e brookita. Através da fase anatase que é menos estável que fase rutilo, do ponto de vista termodinâmico, sua formação é cineticamente favorável em temperaturas abaixo de 600°C . Esta fase, anatase, oferece uma grande área de superfície e a uma alta densidade de sítios ativos para adsorção (Martinez, 2005). A forma anatase é usualmente sinterizada a baixa temperatura e transforma-se em rutilo entre 600°C e 900°C (Hirata, 1996).

Filmes finos de TiO_2 são usados em fotocatalises (Martinez, 2005), sensor de gás (Zakrzewska, 2001), capacitores (Burns, 1989) e como materiais de proteção (Lapostolle, 2000). Também combinada com uma excelente biocompatibilidade e hemocompatibilidade sendo usado no campo médico e biológico (Zhang, 1996). As fases tetragonais (anatase e rutilo) têm sido encontradas em filmes finos depositados por “*sputtering*”, “*spray*” pirólise e método sol-gel. A fase ortorrômbica (brookita) é comumente encontrada em filmes finos de TiO_2 preparados por sol-gel sob específicas condições hidrotermais e/ou na presença de pequenas quantidades de sódio (Martinez, 2005).

3.3 Mistura dos óxidos de estanho e titânio

O sistema misto de óxidos $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ é de considerável atenção pela estrutura análoga entre TiO_2 e SnO_2 . Ambos se cristalizam na estrutura tetragonal rutilo com similaridades na estrutura eletrônica, onde a superfície da face (110) é mais estável no rutilo. Uma análise teórica na estrutura eletrônica da superfície de face (110) do óxido misto de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ mostra que o óxido tem a mesma simetria do cristal (tetragonal) com o grupo espacial D_{4h} ($P4_2/mnm$) e duas unidades moleculares para a célula primitiva (Hirata, 1996).

No diagrama de fases do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ (Figura 3.3.1) Padurow (Padurow, 1956) determinou as relações das fases pelo aquecimento de misturas de SnO_2 e TiO_2 em temperaturas selecionadas na faixa de 950°C a 1450°C , para suficientes comprimentos de tempo (até 8 dias) para o equilíbrio ser atingido, seguido de arrefecimento rápido até a temperatura ambiente e caracterização das fases por difração de raios X.

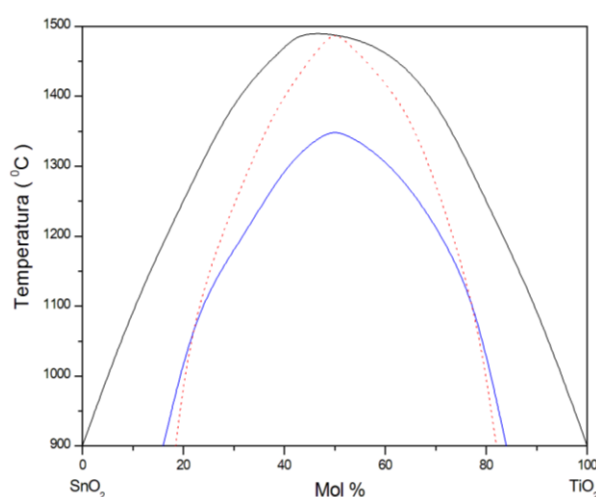


Figura 3.3.1: Diagrama de fases de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, curva tracejada - sistema espinodal, curva azul - estudo segundo Padurow e curva preta - equilíbrio químico.

A curva espinodal (tracejada), foi calculada a partir da curva de equilíbrio (curva preta). Nove composições dentro do fosso de miscibilidade foram estudadas. O equilíbrio foi determinado pela curva aproximando-se do estado final em ambos os sentidos, ou seja, de maiores e menores temperaturas. As temperaturas usadas são sensivelmente superiores aos relatados em um estudo anterior (Garcia, 1972; Takahashi, 1988; Chinarro, 2007).

Sistemas espinodais possuem como característica principal uma fase com similar estrutura do cristal e uma fase com similar propriedade do material. Existe uma temperatura crítica onde ocorre solução sólida com função na composição química da solução. Entre todos os sistemas espinodais o $\text{SnO}_2\text{--TiO}_2$ é o único que quando as fases são isoestruturais, as duas fases tem muita diferença nas propriedades química, eletrônica e óptica (Chaisan, 2005).

Relatos teóricos e experimentais fazem referência a processos de decomposição espinodal, sua cinética e a influência de vários aditivos na taxa de decomposição de SnO_2 e TiO_2 mostram muitas similaridades na estrutura eletrônica (Padurow, 1956; Schultz, 1970; Zakrzewska, 2001; Sensato, 2003).

Na literatura o “*band gap*” do SnO_2 é encontrado na faixa de 3,6 (Arnold, 2003) a 3,8 eV e para TiO_2 é encontrado 3,2 eV, e a banda de condução do SnO_2 é aproximadamente 0,5 eV mais positiva que o do TiO_2 (Akurati, 2005). Os íons de titânio (Ti^{4+}) e estanho (Sn^{4+}) são isovalentes quando substituído um pelo outro na solução sólida. Os parâmetros de rede são diferentes conforme se pode observar na Tabela 3.3.1.

Tabela 3.3.1: valores dos parâmetros de rede (a e c) para SnO₂ e TiO₂.

óxidos	a	c
SnO ₂	4,732 Å	3,187 Å
TiO ₂	4,594 Å	2,956 Å

Para determinação dos parâmetros de rede da solução sólida Sn_xTi_{1-x}O₂ na estrutura rutilo, usam-se as equações (1) e (2):

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

$$d_{(hkl)}^{-2} = h^2 a^{-2} + k^2 b^{-2} + l^2 c^{-2} \quad (2)$$

onde $d_{(hkl)}$ é a distância entre os planos cristalinos (hkl), λ é o comprimento de onda do raio X usado no experimento, θ é o ângulo de difração do plano cristalino (hkl), hkl é o plano do cristal e a, b e c são os parâmetros de rede (no rutilo $a = b \neq c$). O tamanho do cristal é determinado pela largura do pico de difração (110) usando a equação de Scherrer (3):

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta_c - \beta_s) \cos \theta} \quad (3)$$

onde D é o tamanho do cristal na solução sólida; K vale 0.89 (considerando ser a partícula esférica); β_c e β_s são as larguras dos picos a meia altura ("FWHM") para a amostra e o padrão, respectivamente; λ é o comprimento de onda do raio X

usado no experimento e θ é o ângulo de difração do plano cristalino (hkl) (Lin, 1999).

Na caracterização de pós por difração de raios X pode ser observado pela intensidade dos picos, que existe sempre um conjunto cuja orientação dos planos (hkl) gera intensa reflexão quando iluminado por determinado ângulo, atendendo a Lei de Bragg (Callister, 2002).

Lin e colaboradores (Lin, 1999) também mostraram que os parâmetros de rede e o volume da célula na solução sólida, aumentam com o aumento da quantidade de estanho substituído por titânio na rede do rutilo. Observaram também que o tamanho do cristal na solução sólida diminui gradualmente com a adição de estanho na rede do TiO_2 . Este decréscimo no tamanho do cristal pode ser atribuído pela presença de ligação Sn-O-Ti na solução sólida inibindo o crescimento de grãos dos cristais. Conforme Radecka (Radecka, 1999; Radecka, 2001), a introdução de cátions Ti^{4+} pode fazer com que a rede de SnO_2 se torne mais compacta, diminuindo os parâmetros de rede, possivelmente pela ligação curta entre Ti-O.

Os números de coordenação (NC) do estanho e do titânio são os mesmos (NC=6) e os raios dos cátions são 0,068nm para o Ti^{4+} e 0,071nm para o Sn^{4+} , desta forma, o Ti^{4+} pode ser adicionado na rede cristalina do SnO_2 com facilidade, ocupando a posição substitucional e criando grande número de vacâncias de oxigênio, aumentando conseqüentemente a condutividade elétrica do SnO_2 (Hirata, 1996; Lin, 1999; Zhang, 2000).

Como estanho (Sn) e titânio (Ti) são isovalentes, a adição de SnO_2 não influencia no defeito químico de TiO_2 (Chaisan, 2005).

TiO_2 e SnO_2 também são usados como sensores de gás em composições

variadas que alteram a condutividade elétrica com a adsorção de gás. (Hirata, 1996; Lin, 1999; Fresno, 2005; Zakrzewska, 2007).

Pesquisas têm sido desenvolvidas para aumentar a eficiência fotocatalítica no processo com dióxido de titânio (Wang, 2006; Ao, 2008; Libanori, 2009; Zheng, 2009). Uma rota é baseada na utilização da sinergia com outros semicondutores acoplados para fotocatálises, tais como Ni_2O_3 (Tanner, 2001) e SnO_2 (Bedja, 1995).

Yang e colaboradores (Yang, 2009), demonstraram que filmes finos de TiO_2 dopados com íon tungstênio (W^{6+}) comprovam que, a presença de titânio reforça as propriedades fotocatalíticas na faixa do visível e que a energia necessária para a fotoexcitação é reduzida em relação ao íon impuro do material, tornando possível absorção na luz visível. Também descrevem que a recombinação de elétrons e de buracos fotoinduzidos poderia ser eficazmente inibida aumentando a atividade fotocatalítica.

Em determinadas condições de síntese (em temperatura compreendida entre 200°C até 1200°C) existe a possibilidade da formação de nanoilhas de SnO_2 na rede cristalina de TiO_2 (Bedja, 1995; Vinodgopal, 1996; Gaiduk, 2008). Essas estruturas possibilitam uma melhora na atividade catalítica em relação ao TiO_2 puro (Bedja, 1995).

O mecanismo proposto na literatura sugere excitações e decaimentos de elétrons entre os níveis de energia do composto $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$. Entretanto, existe a possibilidade de excitação de ambos materiais devido aos valores do “*band gap*” serem próximos, mas, observa-se uma maior eficiência catalítica com relação ao aumento da quantidade de SnO_2 (Bedja, 1995; Vinodgopal, 1996).

3.4 Métodos químicos

Diversas técnicas tem sido empregadas para obtenção de pós cerâmicos. O processo químico permite a manipulação de matéria ao nível molecular possibilitando uma boa homogeneidade química. Isto permite um controle melhor das propriedades desejadas (Forti, 2001).

São vários os métodos de preparação de pós, que, por sua vez, influenciam nas propriedades finais dos novos materiais. Dentre os métodos químicos, pode-se citar o processo sol-gel (Lin, 1999; Oliveira, 2003; Mahanty, 2004), hidrotermal (Roginskaya, 2006b; a), precipitação e precursor polimérico (método Pechini) (Trobajo, 1998; Lin, 1999; Forti, 2001; Cassia-Santos, 2005; Zhang, 2005).

Para se obter a mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ existem métodos de preparação onde usam-se como ponto de partida para a reação soluções estequiométricas de SnCl_4 com TiCl_4 (Lin, 1999; Liu, 2006); SnCl_4 com tetraisopropóxido de titânio (Oliveira, 2003; Martinez, 2005); SnCl_4 com $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (Zhang, 2005); isopropóxido de titânio com citrato de estanho (Forti, 2001) sendo que em alguns trabalhos há a adição de um terceiro composto como por exemplo, rutênio (Forti, 2001). Neste trabalho propõe-se uma mistura de citrato de estanho (sintetizado) com óxido de titânio (comercial).

O uso do método do precursor polimérico nas sínteses de materiais cerâmicos tem grandes vantagens. A rota da síntese consiste numa distribuição homogênea de cátions e alta pureza; uma boa alternativa no controle de átomos de Sn desde que estes estejam fixos no poliéster formado durante a preparação da resina reduzindo a segregação durante o processamento (Besso, 1965).

A morfologia estrutural também está relacionada com este método de

preparação, onde, normalmente usa-se temperaturas relativamente baixas durante o processo de síntese das amostras (Forti, 2001; Parra, 2008). Isto facilita a substituição de Sn^{4+} na reação por espécies dopantes e conseqüentemente a criação de vacâncias de oxigênio que estimulam o crescimento de grãos (Parra, 2008).

Após preparada, a solução Pechini apresenta grande estabilidade, que permite a durabilidade na estocagem, visto que, o processo de polimerização depende primariamente da temperatura de tratamento (Besso, 1965).

Como a reação realiza-se em meio aquoso, o processo pode ser feito em condições ambiente, sem que haja a necessidade de atmosfera especial ou vácuo. A homogeneidade pode ser garantida a partir de alguns cuidados: a razão molar entre ácido cítrico e os metais; a escolha das fontes de cátions (carbonatos, nitratos, etc.) e o pH da solução, são os fatores de maior importância (Besso, 1965). Quando o pH da solução não é controlado, a adição de excesso de ácido cítrico em relação aos cátions metálicos é indispensável para evitar a precipitação (Cava, 2003). A distribuição homogênea de pontos de defeitos em contornos de grão permite um maior número de barreiras eletricamente ativas (Parra, 2007) e permite a possibilidade de se fazer filmes finos (Lee, 1990; Zakrzewska, 1997; Edelman, 2000; Forti, 2001; Mahanty, 2004; Ohsaki, 2006).

Mesmo que o método Pechini garanta a homogeneidade na distribuição dos aditivos, não apresenta vantagens quanto a formação de fases secundárias; alguns fatores diminuem o rendimento do material final obtido, como as impurezas ou a aglomeração das partículas afetam propriedades finais desejadas (Parra, 2007); perda de material, ou seja, partindo-se de grande quantidade de massa inicial obtêm-se pouca quantidade de amostra resultante. A redução da massa

entre 300°C e 600°C é devido à degradação da matéria orgânica (Cassia-Santos, 2005).

Muitos estudos do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ tem sido focados no processo fotocatalítico, mecanismos e cinética para a oxidação e redução de uma variedade de compostos (Lin, 1999; Martinez, 2005), atividade eletrocatalítica (Forti, 2001; Zhang, 2005), sistemas sensores à gás e varistores (Pennewiss, 1990; Yang, 1995; Edelman, 1999; Edelman, 2000; Santos, M. R. C., 2001; Bueno, 2002).

3.5 Métodos físicos

Além dos métodos químicos também pode-se obter pós de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ por métodos físicos, como pela mistura de óxidos usando temperaturas elevadas (Hirata, 1996; Bueno, P. R. B., 2001; Wang, 2004; Sun, 2008). Conforme alguns autores a solução sólida é estável acima de 1.400°C (Stubican, 1970; Garcia, 1972; Park, 1975).

Parra e colaboradores (Parra, 2008) estudaram a influência microestrutural no comportamento elétrico em varistores com base de SnO_2 por diferentes métodos.

3.6 Estruturas cristalinas

Pode-se definir cristal como sendo um sólido em que os átomos ou íons estão arranjados em uma disposição periódica (West, 1984; Callister, 2002). Como resultado, as posições dos átomos ou íons são aproximadamente fixas no espaço, isto é, existe um espaço pouco variável entre os átomos ou íons, e os

mesmos átomos ou íons serão repetidos depois de uma dada translação ao longo da direção do cristal. Desta forma, pode-se considerar que periodicidade é uma das mais importantes propriedades de um cristal, a partir dela temos a propriedade conhecida como simetria (West, 1984).

As operações de simetria são freqüentemente utilizadas para classificar diferentes estruturas cristalinas encontradas no sólido. Essa propriedade pode gerar até 14 estruturas cristalinas básicas, as quais são chamadas Redes Bravais (West, 1984; Callister, 2002) (Figura 3.6.1). Essas redes de Bravais são agrupadas em sete sistemas de acordo com o tipo da célula unitária: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal (Tabela 3.6.1).

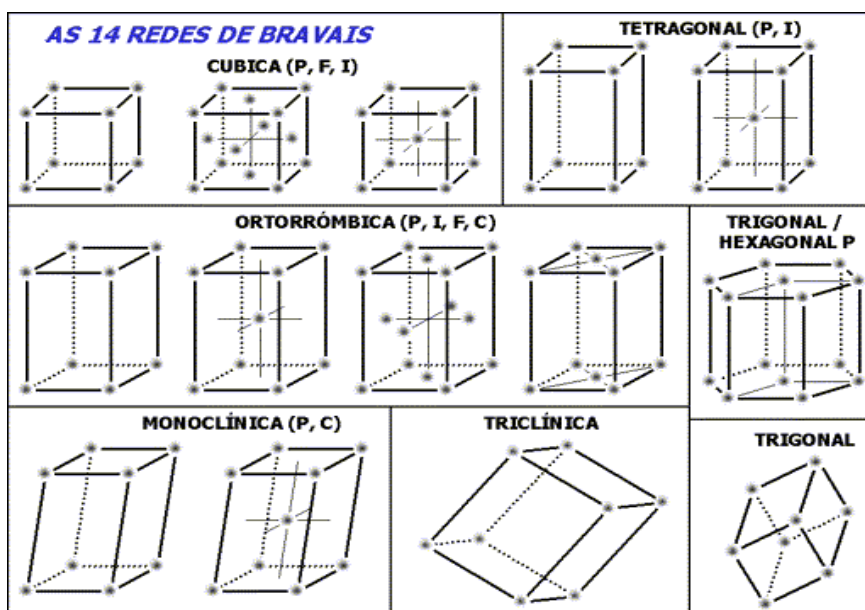


Figura 3.6.1: As 14 redes de Bravais (P = primitiva, F = face centrada, I = corpo centrado, C = base centrada).

Os átomos ou os íons em um cristal podem estar associados a cada ponto

da rede cristalina formando a base do cristal (West, 1984). A rede cristalina é uma abstração matemática constituída pela translação repetitiva dos pontos da célula unitária e definida por três vetores unitários (h , k , l). Os planos e eixos quem passam por pontos da rede são representados por três algarismos que caracterizam suas coordenadas, chamados índices de Miller. Os índices de Miller (h,k,l) são os menores números inteiros que representam o plano. Assim sendo, a célula unitária é a mais fácil visualização do sólido, mas não é necessariamente a menor célula unitária de reprodução pela translação repetitiva. Para tanto, a menor célula unitária que reproduz a rede cristalina é chamada célula primitiva (West, 1984; Callister, 2002).

Tabela 3.6.1: Sistemas de cristalização, eixos e ângulos.

Sistema de cristalização	Eixos	Ângulos entre os eixos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico ou Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (todos $\neq 90^\circ$)

3.7 Teoria do estado sólido

O tratamento teórico de materiais cerâmicos, alvo de inúmeras pesquisas no decorrer dos últimos anos, tem aspecto fundamental em ciências e engenharia de materiais, sobre tudo pelo crescente progresso tecnológico. A teoria é voltada para modelar estruturas e propriedades utilizando os principais Princípios da Física e da Química do estado sólido, auxiliando o desenvolvimento de novos materiais e aplicações (Rezende, 1996).

A teoria do estado sólido aliada à mecânica quântica e as técnicas computacionais estão sendo simulados com grande fidelidade nos mais diversos níveis de teoria, como por exemplo, na Teoria do Funcional de Densidade (TFD) e Hartree-Fock (HF) (Morgon, 1995). Para isso, faz-se uso de conceitos como parâmetro de rede, coordenadas internas, ângulos, grupo de simetria espacial e átomos para definição do sistema a ser investigado. A partir desses dados e dos conjuntos de base para cada átomo, o programa utiliza as operações de simetria, permitidas pelo grupo espacial para a simulação da estrutura eletrônica do material (De Lazaro, 2004; De Lazaro, 2006).

Em um átomo isolado, um elétron tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo aos orbitais atômicos designados por 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc. Em um átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo aos Princípios da Construção e de Exclusão de Pauli. Como o elétron é dotado de spin, cada estado orbital comporta dois elétrons com spins opostos (Rezende, 1996).

Como os átomos são numerosos e muito próximos em células unitárias que se repetem infinitamente ao se aproximar um átomo isolado de outro, os níveis de

energia de cada um dos átomos são perturbados levemente pela presença do seu vizinho. Essa característica causa uma perturbação nos níveis de energia dos átomos, isto é, aproximando-se um grande número de átomos se tem um grande número de níveis energéticos próximos uns dos outros formando uma banda de energia quase contínua (figura 3.7.1) (Callister, 2002).

O efeito do potencial periódico sobre a distribuição energética dos elétrons livres é a separação dos estados energéticos em bandas permitidas e proibidas. A banda ocupada por elétrons é denominada de banda de valência (BV) e a banda não ocupada por elétrons é denominada de banda de condução (BC).

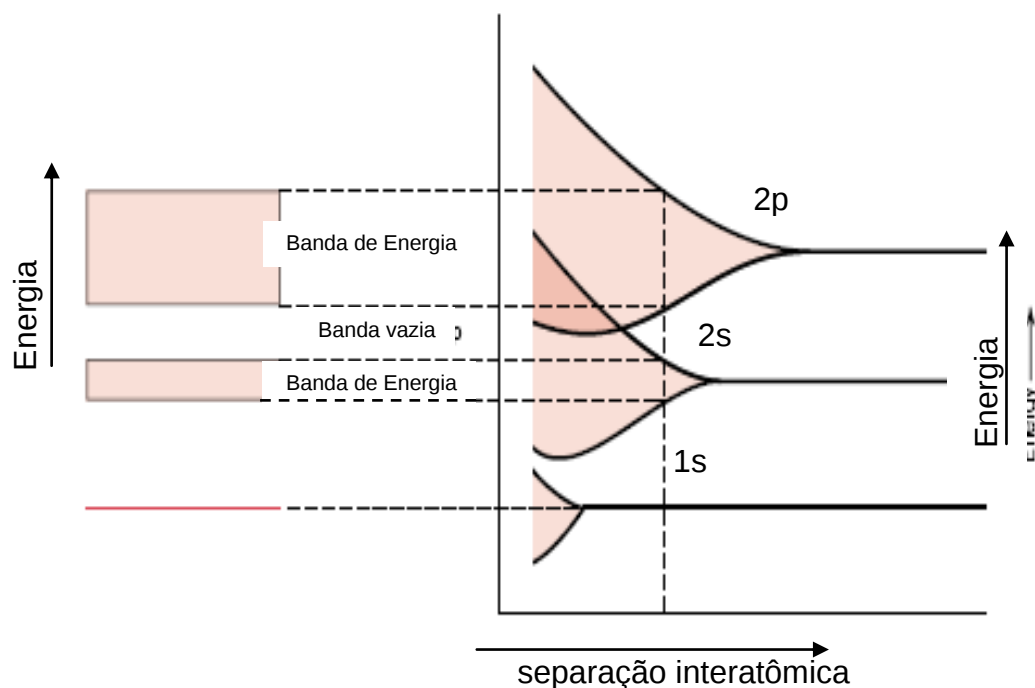


Figura 3.7.1: Representação da energia do elétron versus separação atômica na formação da banda de energia quase contínua.

O nível de energia acima do qual não há estados ocupados à temperatura zero Kelvin ($T=0$ K) é chamado nível de Fermi (E_F), então este é o orbital mais alto ocupado a $T=0$ K. O modelo conhecido como teoria de bandas, nos permite

prever que sólidos com bandas semipreenchidas apresentarão a energia de Fermi no interior de uma banda permitida e, portanto, sob aplicação de um campo elétrico responderão com a condução de corrente (Rezende, 1996).

O número de níveis de energia em uma banda é igual a $2(2l+1)N$ sendo l o número quântico orbital, N o número de átomos. Se o número de células unitárias no cristal é N , cada banda contém $2N$ estados eletrônicos, onde o fator 2 é devido aos dois estados possíveis para o spin. Em um cristal a temperatura $T=0$ K (no estado fundamental), há várias bandas cheias com elétrons. As propriedades de condução do cristal dependem do fato da última banda estar cheia ou não de elétrons. Na realidade é a natureza ondulatória dos elétrons nos cristais que dá origem as bandas de energia (Rezende, 1996).

Quando a banda não está completamente preenchida, os elétrons próximos ao nível de Fermi podem ser facilmente promovidos para os níveis vazios mais próximos. Como resultado, eles são móveis, e podem mover-se com uma relativa liberdade através do sólido (Rezende, 1996).

A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é denominada energia de “gap” (E_g) (figura 3.7.2). Em semicondutores essa energia de “gap” é relativamente pequena $< 4\text{eV}$. Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T=0\text{K}$. A concentração de elétrons na banda de condução de um semicondutor puro varia exponencialmente com a temperatura, o que faz sua condutividade depender fortemente da temperatura (Rezende, 1996).

A passagem de elétrons da BV para a BC deixa na BV, estados que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamados buracos. Os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência produzem

corrente elétrica quando submetidos à ação de um campo externo. Então a condutividade do material dependerá do número de elétrons que passam da banda de valência para a banda de condução e esta condutividade é tanto maior quanto maior for a temperatura, e menor for a energia que separa as duas bandas (Rezende, 1996).

Na figura 3.7.2 a distância entre as bandas é o “gap” de energia (E_g), a energia de condução (E_c) e energia de valência (E_v). Na metade da banda vazia está representada a energia de Fermi (E_F).

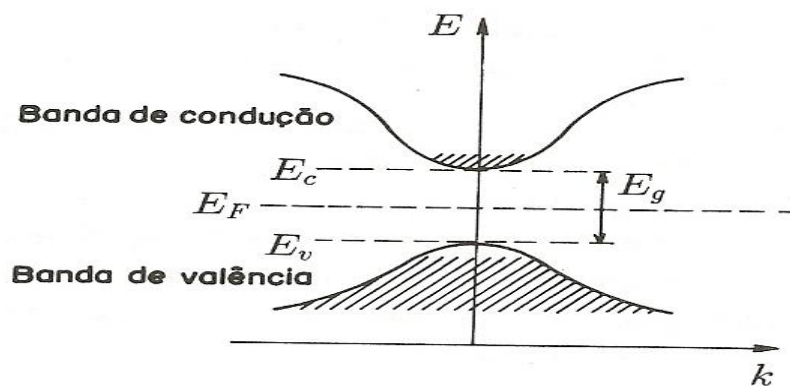


Figura 3.7.2: Bandas de valência e de condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0K$.

A condutividade dos semicondutores também pode ser drasticamente alterada pela presença de impurezas, ou seja, de átomos diferentes do que compõem o cristal puro. Os semicondutores com impurezas são chamados de extrínsecos, podendo ser classificados em semicondutor extrínseco do tipo n; com predominância de elétrons; ou em semicondutor extrínseco do tipo p; com predominância de buracos (Rezende, 1996; Callister, 2002).

3.8 Teoria do Funcional de Densidade (TFD)

A moderna teoria do funcional de densidade (TFD) ("*DFT – Density Functional Theory*") emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A grande vantagem da metodologia do funcional de densidade sobre os métodos *ab initio* padrões (métodos baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan – HFR) está no ganho em velocidade computacional e espaço de memória (Morgon, 1995).

A entidade básica na TFD é a densidade eletrônica – $\rho(r)$, que descreve a distribuição de carga em uma molécula. Ela deve ser adotada como o observável mecânico-quântico, o que possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva, contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que aparecem nos outros métodos da química quântica quando da resolução da equação de Schrödinger (Kryachko, 1990). Os conceitos modernos desta teoria foram inicialmente formulados para estados não-degenerados (Hohenberg, 1964; Kohn, 1965).

Com o grande avanço adquirido pela teoria do funcional de densidade na última década, em função principalmente do surgimento de novos esquemas de integração numérica, de expressões e correções para os funcionais de troca, correlação e troca-correlação, de algoritmos mais eficientes e principalmente do desenvolvimento computacional, tem sido cada vez maior o espectro de aplicações desta teoria (Morgon, 1995).

Atualmente muitos artigos têm explorado a aplicabilidade do método do funcional de densidade em propriedades como: energias total e eletrônica

(Habibollahzadeh, 1993); barreiras rotacionais de energia (Habibollahzadeh, 1993); geometria molecular de equilíbrio (Godbout, 1992); estudo de ligações químicas (Holme, 1993); gradientes de energia usados para estruturas estáveis e do estado de transição (Fan, 1990); frequências vibracionais harmônicas e intensidades de absorção no infravermelho (Fan, 1990); previsão de espectros fotoeletrônicos de ultravioleta (Ghosh, 1993); previsão de distribuições de intensidade de difração de raios X (Harris, 1993); momento dipolar elétrico e magnético (Chong, 1992); polarizabilidades (Harbola, 1993) e hiperpolarizabilidades (Matsuzawa, 1994); potenciais de ionização (Vijayakumar, 1992); estudo de ligação química e reatividade através da interpretação de eletronegatividade dada pela TFD e definições de dureza (Ghosh, 1994); estudo de estruturas envolvendo constantes de acoplamento hiperfinas (Kong, 1994); afinidades eletrônicas (Gutsev, 1993) e outras.

O crescente aumento na popularidade da TFD deve-se principalmente a dois fatores: (a) possibilidade de estudar sistemas moleculares com elevado número de átomos a custo computacional relativamente menor em relação aos métodos *ab initio* tradicionais, e (b) a confiabilidade nos resultados obtidos, comparável a cálculos *ab initio* mais rigorosos incluindo efeito de correlação eletrônica e a dados experimentais (Morgon, 1995).

Como nos métodos *ab initio* tradicionais, existe a necessidade de conhecimento das diversas metodologias existentes, a fim de se poderem extrair os melhores resultados. Deve-se procurar definir adequadamente os parâmetros da malha para a integração numérica, selecionar os conjuntos de funções de base, escolher a função que melhor descreve os funcionais de troca-correlação, introduzir as correções não-locais, entre outros aspectos (Morgon, 1995).

Melhorias e avanços também tem sido objeto de pesquisa, como o uso de simetria (Gorking, 1993) e o uso de pseudopotencial (Chen, 1993).

Em geral, a TFD descreve melhor propriedades eletrônicas e estruturais que o método HF e assemelha-se em muitos casos, em outros é superior, aos métodos pós-HF, dependendo do tipo de funcional de densidade utilizado (Morgon, 1995).

Os métodos TFD necessitam de um termo de troca e de um termo de correlação. Um funcional de correlação que ganhou muita aceitação foi desenvolvido por Lee, Yang e Parr (Lee, 1988). Assim um método referido como BLYP significa que se usa o termo de troca de Becke (Becke, 1993; 1998) e o de correlação de Lee-Yang-Parr (Lee, 1988). Funcionais híbridos, que usam o termo de troca de outras fontes, incluindo HF, também têm sido muito usados. Um deles é referido como B3LYP, que usa três parâmetros determinados por Becke (Becke, 1993; 1998). Esta pequena descrição dos funcionais de densidade mostra que existe uma grande variedade para os termos de troca e correlação (Morgon, 1995; De Lazaro, 2007).

O número de estados de energia em uma região dividida pela largura da mesma é chamado de densidade de estados (DOS). A densidade de estados não é uniforme ao longo de uma banda porque os níveis de energia podem apresentar-se mais próximos em algumas regiões do que em outras. A razão deste comportamento está nas diferentes formas de produzir uma combinação linear de orbitais atômicos (Rezende, 1996). O DOS pode ser interpretado como a contribuição de átomos ou orbitais dentro de um determinado intervalo de energia, seguindo uma distribuição estatística dos dados (De Lazaro, 2006).

3.9 Rodamina

A contaminação de águas naturais é considerada um grande problema na sociedade atual, uma vez que há a dependência deste recurso natural para a sobrevivência de todo o ecossistema. Deste modo foi criada legislação com o intuito de prevenir processos de contaminação da água e meio ambiente (Cassella, 2007).

Um dos principais parâmetros de qualidade da água analisados é a sua coloração, fator este fortemente afetado por descarte de efluentes provindos de indústrias de vários setores que utilizam corantes como matérias-primas. O lançamento de corantes e pigmentos sintéticos na forma de efluentes, principalmente por indústrias têxteis, fotográficas e de papel toma uma dimensão considerável, uma vez que estes compostos são sintetizados em quantidades cada vez maiores, com cores mais intensas e duradouras (Shintaku, 2004; Shintaku, 2005).

Métodos físicos de tratamento englobam basicamente processos de transferência de fase, sendo bastante utilizados processos de adsorção, extração e separação molecular. Os processos biológicos também são eficientes. Contudo processos oxidativos avançados para a degradação de corantes são mais efetivos, pois geram radicais livres que provocam reações em cadeia, tornando o processo bastante eficaz tanto em sistemas homogêneos (reação fóton – Fenton, UV/H₂O₂, UV/O₃) como em sistemas heterogêneos (Shintaku, 2004; Shintaku, 2005).

A Rodamina é usada na indústria de corantes, na manufatura de cartuchos para impressoras a jato de tinta, tingimento de ágata (Scheneider, 2000) e em

análises de microbiologia (Krasovitskii, 1988). O resultado da síntese da rodamina no processo industrial produz volumes significativos de efluentes líquidos de cor indesejável, além de seus produtos de degradação serem potencialmente tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os corantes e seus subprodutos podem provocar câncer e em menor extensão alergias (Zollinger, 1987). Ainda, águas altamente coloridas impedem a penetração da luz solar, diminuindo a atividade fotossintética no ambiente aquático (Schneider, 2000).

A Rodamina B está representada na figura 3.9.1.

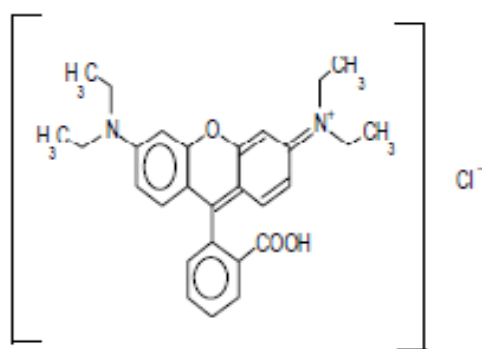


Figura 3.9.1: Representação da estrutura molecular da Rodamina B.

As primeiras sínteses de Rodamina foram realizadas por Noelting e Dziwonski (Noelting, 1905) em 1905. Os autores encontraram duas formas principais de Rodamina B que são a lactona (RBL) e na forma de sais (RB). Ela pode existir em diferentes formas moleculares como, por exemplo, lactona, zuteriônica, ácida e também como éster (figura 3.9.2). Em solventes polares, a coloração da Rodamina na forma lactônica é transformada para a cor violeta na forma zuteriônica.

Schneider e colaboradores (Schneider, 2000) estudaram a degradação da Rodamina B utilizando como oxidante o hipoclorito de sódio (NaOCl). Desta

forma, puderam observar que o processo de fotodegradação resulta em reação muito lenta quando comparado à degradação natural de outros corantes. Todavia a adição de um oxidante torna esta degradação mais eficiente. A oxidação dos corantes individualmente como do efluente industrial é mais eficiente em pH 7,0 e a dosagem requerida é da ordem de 1 mL.L^{-1} de NaOCl (2%). Apesar do hipoclorito de sódio descolorir o efluente, a carga orgânica do efluente é reduzida somente em parte, indicando a presença de subprodutos da degradação dos corantes no meio aquoso.

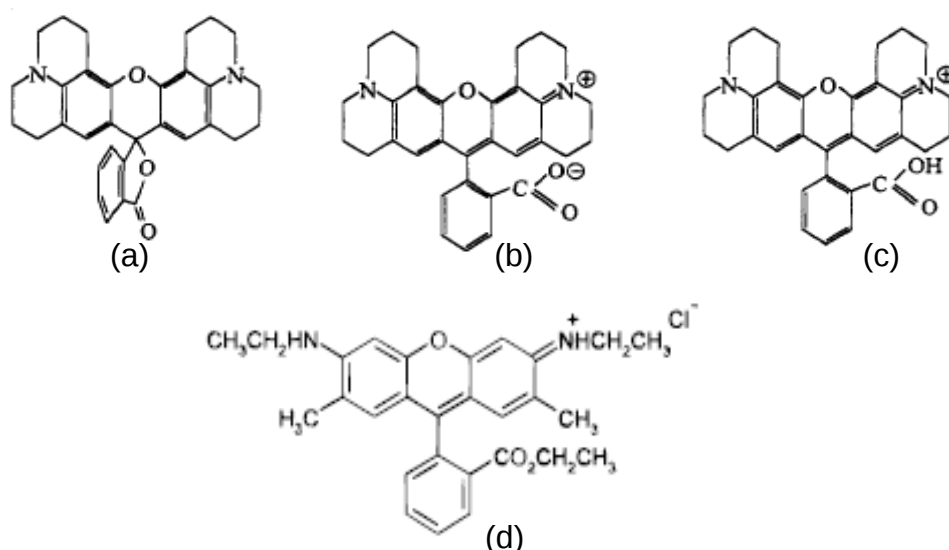


Figura 3.9.2: Diferentes formas moleculares da rodamina: (a) lactona, (b) zuteriônica, (c) catiônica e (d) rodamina 6G (éster).

Guo e colaboradores (Guo, 2003) estudaram a degradação fotocatalítica da Rodamina B em um suporte de SiW_{11}Ni e constataram que o corante sofre uma desetilização, desaminação, descarboxilação e clivagem da estrutura do anel cromóforo resultando em produtos finais CO_2 e íons como NO_3^- e Cl^- .

Muitas pesquisas têm sido realizadas sobre características físicas e químicas das Rodaminas. Suas propriedades ópticas dependem de muitos fatores

tais como solvente (polar e apolar), pH e concentração (Rosenthal, 1979; Arbeloa, 1981; Preininger, 1996; Nedelcev, 2008).

Shintaku (Shintaku, 2004) estudou processos oxidativos avançados para a degradação de determinados corantes. Foram avaliadas a degradação e a descoloração de soluções de três corantes, índigo carmim, negro de eriocromo T e rodamina B. Os estudos foram feitos a partir da razão molar corante/catalisador, da influência do pH e da agitação no processo com a utilização do óxido de zinco (ZnO) como catalisador e radiação na faixa do visível.

Como resultado observou-se que na presença de agitação, a eficiência da fotodegradação foi duas vezes maior para os corantes índigo carmim e negro de eriocromo T. Para a rodamina B o aumento foi de 26,7% e 39% na descoloração e degradação, respectivamente. Foi observado ainda que modificações no pH inicial da solução não acarretaram mudanças significativas nas eficiências de degradação e descoloração.

A fotodegradação heterogênea tem se mostrado bastante eficiente e alvo de inúmeras pesquisas. Para a degradação fotocatalítica de vários poluentes ambientais têm sido usados vários tipos de catalisadores como, por exemplo, TiO_2 , ZnO e Fe_2O_3 (Shintaku, 2004; Libanori, 2009).

3.10 Nanoilhas, encapsulamento e semicondutores acoplados

Zheng e colaboradores (Zheng, 2009) estudaram o efeito de esferas de titânio e verificaram que estas tem alta atividade fotocatalítica na degradação da rodamina B em temperatura de calcinação entre 450°C e 800°C.

Xin e colaboradores (Xin, 2009) prepararam nanopartículas de Sn-TiO_{2-x}

via rota rápida e simples a qual chamaram de método químico de redução do tamanho de estanho. Tiveram como resultados a redução do tamanho de partículas de TiO_2 , aumento de grupos hidroxila e vacâncias de oxigênio na superfície de Sn-TiO_{2-x} , a fotoindução do elétron de TiO_2 pode transferir para a banda de condução do SnO_2 na superfície do TiO_2 . Estes fatores podem efetivamente inibir a recombinação fotoinduzida de pares elétrons e buracos e este aumento da atividade fotocatalítica pode ser atribuída aos efeitos comuns de SnO_2 e íons Ti^{3+} .

Nanoilhas são estruturas de dimensão nanométrica na forma de esferas, podendo ser ocas conforme método de síntese utilizado e são formadas na superfície de outras partículas (Lin, 2007).

Na literatura encontram-se trabalhos que reportam métodos de obtenção de nanoilhas de alguns elementos. Silly e colaboradores (Silly, 2004) desenvolveram um método para a criação de nanoestruturas de TiO_2 na superfície de SrTiO_3 . Gaiduk e colaboradores (Gaiduk, 2008) estudaram a síntese e análise de esferas ocas de SnO_2 como nanoilhas. Tanner e colaboradores (Tanner, 2001) estudaram a evolução de nanoilhas de Ni na superfície (110) do rutilo TiO_2 .

Estudos de sistemas de semicondutores para melhorar a eficiência de fotodegradações têm sido relatados em várias pesquisas como na recombinação de elétrons que são fotogerados pelo sistema (Bedja, 1995; Ao, 2008; Xin, 2009; Zheng, 2009).

Trocas simultâneas entre buracos e elétrons na superfície adsorvida de espécies de oxidação-redução têm sido mostradas para melhorar a eficiência na transferência de carga na interface das partículas (Kamat, 1985). Outros trabalhos

envolvem aproximação de partículas de dois semicondutores com diferentes níveis de energia (Bedja, 1995) e encapsulamento de partículas (Ocana, 1991).

Em sistema semiconductor acoplado duas partículas estão em contato uma com a outra e ambos, buraco e elétron são acessíveis para oxidação seletiva e processo de redução na superfície de partículas diferentes. Por outro lado semicondutores encapsulados têm uma geometria centrada. Um pode depositar relativamente uma fina camada sobre o segundo semiconductor, isto é possível para manter a identidade individual dos dois semicondutores. Sobre estas circunstâncias, somente um carregador de carga está acessível na superfície do sistema semiconductor encapsulado, isto faz ser possível uma seletiva transferência de carga para o eletrólito semiconductor na interface. O outro carregador de carga fica preso na partícula inteira do semiconductor e não está acessível (Bedja, 1995).

Shi e colaboradores (Shi, 2000) estudaram um método simples para sintetizar com alta eficiência um fotocatalisador ultrafino de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ acoplado. Averiguaram rápida e completa descoloração de pigmento vermelho X-3B, ao usarem partículas sob irradiação de UV (ultravioleta). A atividade fotocatalítica destas partículas acopladas é muito alta comparada as partículas ultrafinas de TiO_2 obtidas via método químico e TiO_2 comercial. A melhor resposta foi para 18,4% de SnO_2 em TiO_2 . É provada a separação de cargas como resultado de acoplamento de dois sistemas de semicondutores com diferentes níveis de energia responsável pelo aumento na taxa de degradação fotocatalítica.

4 Materiais e Métodos

4.1 Síntese do Sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

O desenvolvimento deste trabalho iniciou-se na síntese de $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, onde x variou em 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1. A obtenção do $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ deu-se através de três processos diferentes, sendo eles, o método Pechini, o método Pechini com a adição de carbono e o método de mistura de óxidos, que, para maior entendimento estão descritos a seguir.

4.1.1 Método Pechini

O processo Pechini consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos (dissolvidos com sais em solução aquosa) com ácido carboxílico (normalmente ácido cítrico). Vários sais podem ser usados tais como cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos (Besso, 1965).

A solução de cloreto de estanho (Cromato) e ácido cítrico (Quimex) foi misturada em etilenoglicol (Synth) e agitada durante aquecimento a 80°C até que uma solução clara (amarelada) fosse obtida e, com o aumento da temperatura para 130°C, ocorreu a reação de condensação entre o álcool (etilenoglicol) e o quelato ácido formando um poliéster. O ácido cítrico foi adicionado à solução resultante para possibilitar uma maior ramificação da cadeia do éster, originando o poliéster ou polímero de cadeia longa, sem qualquer ponto de cristalização, onde os cátions constituintes da matriz e os dopantes são homogeneamente distribuídos.

Para a obtenção do citrato de estanho a razão estequiométrica (%mol)

utilizada foi 2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1 ácido cítrico : 4 NH_4OH , obtendo-se como produto final um composto com a seguinte fórmula molecular: $\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH 2 mol/L) (Cromato) foi adicionada, gota a gota, à temperatura ambiente, em solução aquosa contendo ácido cítrico (0,25 mol/L) e cloreto de estanho (IV) (0,50 mol/L). Quando o pH da solução atingiu valor em torno de 4, o citrato de estanho precipitou como um sólido branco. O íon amônio (NH_4^+) foi facilmente eliminado na forma de amônia (NH_3) durante o aquecimento.

Os íons cloreto (Cl^-) foram então eliminados por sucessivas lavagens com água destilada por meio de decantação. Quando essas lavagens são sucessivas e o controle do pH é bem definido, a eliminação de cloreto se dá nitidamente com esse procedimento, pois não há tempo de quebrar os aglomerados de citrato de estanho, favorecendo uma decantação mais efetiva. Isso se deve ao fato das condições de redução do Sn^{4+} serem mínimas.

Para comprovar a eliminação de íons cloretos, foram feitos testes analíticos na solução filtrada utilizando-se de solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3) (Reagen). Como o cloreto de prata é um sólido branco, insolúvel em água, pode-se comprovar a presença de cloro (Cl^-) pela reação (4):



A idéia geral do processo é redistribuir os cátions atomisticamente através da estrutura polimérica, quando misturado ao etilenoglicol para poliesterificação do quelato. A Figura 4.1.1a mostra o fluxograma para obtenção do citrato de

estanho pelo método químico.

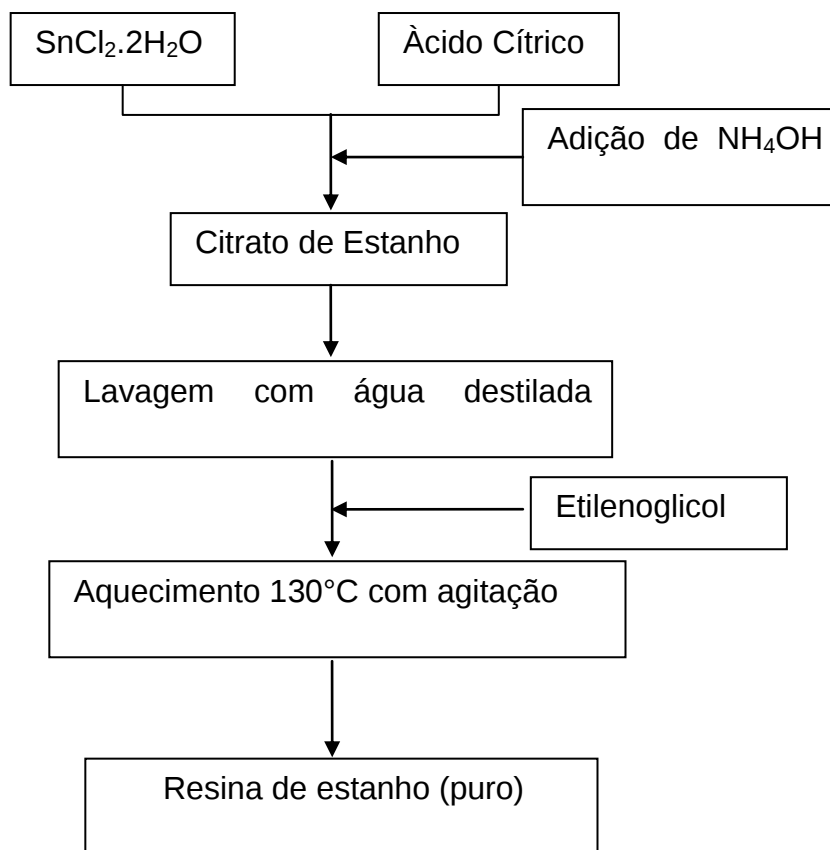


Figura 4.1.1a: Fluxograma da obtenção da resina de estanho via método químico (Pechini).

Conforme apresentado no fluxograma da Figura 4.1.1b, para a obtenção dos compostos $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (onde x pode ser 0; 0,25; 0,50; 0,75 ou 1) preparou-se resina de estanho, adicionando-se quantidades molares de óxido de titânio nas respectivas proporções 0:1; 0,25:0,75; 0,50:0,50; 0,75:0,25; 1:0.

Essa solução foi aquecida até temperatura de 220°C para poliesterificação completa da solução. Em seguida, o poliéster de estanho foi pré-calcinado a uma temperatura de 400°C por 3h; seguido de maceração manual.

Novamente, as amostras na forma de pó retornaram para calcinação, porém, com variação de temperaturas compreendidas em 500°C; 700°C; 800°C; 950°C por 2h e 1200°C por 5 min para eliminação de matéria orgânica residual e formação do sistema óxido estabilizado.

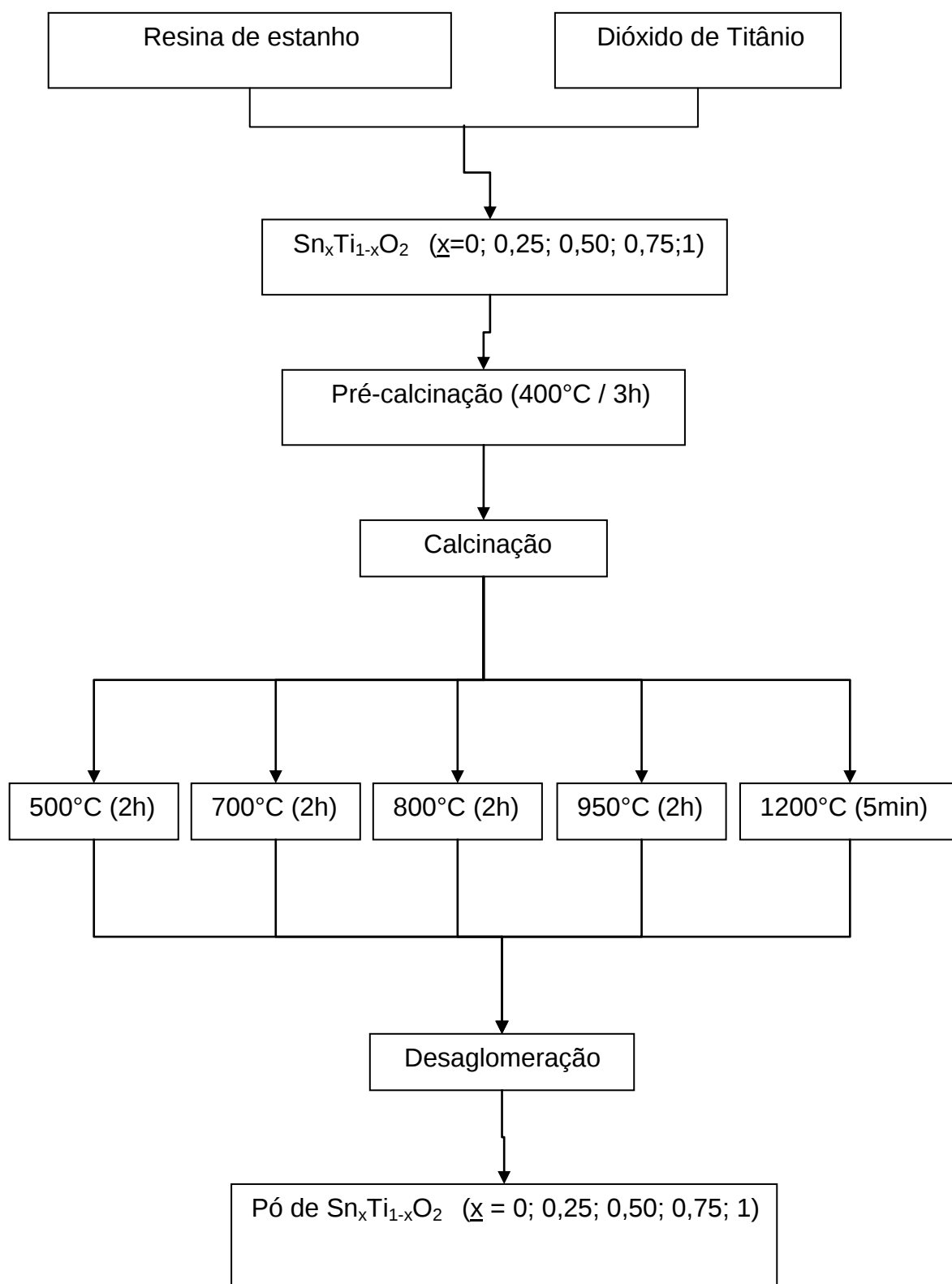


Figura 4.1.1b: Fluxograma da obtenção da mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ na forma de pó.

4.1.2 Método Pechini com adição de carbono

Esta metodologia de preparo da amostra seguiu o mesmo processo já descrito no item 4.1.1. (Método Pechini), porém, utilizou-se a adição de carbono.

Assim, quando o sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$) via método Pechini estava na forma de resina, foi feito um acréscimo de 1,0g de carvão ativo (fornecido pela SANEPAR) para cada uma de todas as composições utilizadas neste trabalho. Essa mistura foi pré-calcinada a uma temperatura de 400°C por 3h para eliminação da matéria orgânica e posteriormente foi calcinada a 1200°C por 5 minutos. Após a calcinação as amostras foram desaglomeradas por maceração manual. Todo o processo descrito está representado no fluxograma da Figura 4.1.2.

Conforme pesquisa na literatura encontra-se estudo de óxido de titânio dopado com carbono para maior eficiência da atividade catalítica (Kamisaka, 2005), por esta razão houve o interesse em adicionar carbono para verificar sua influência no sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ durante a síntese.

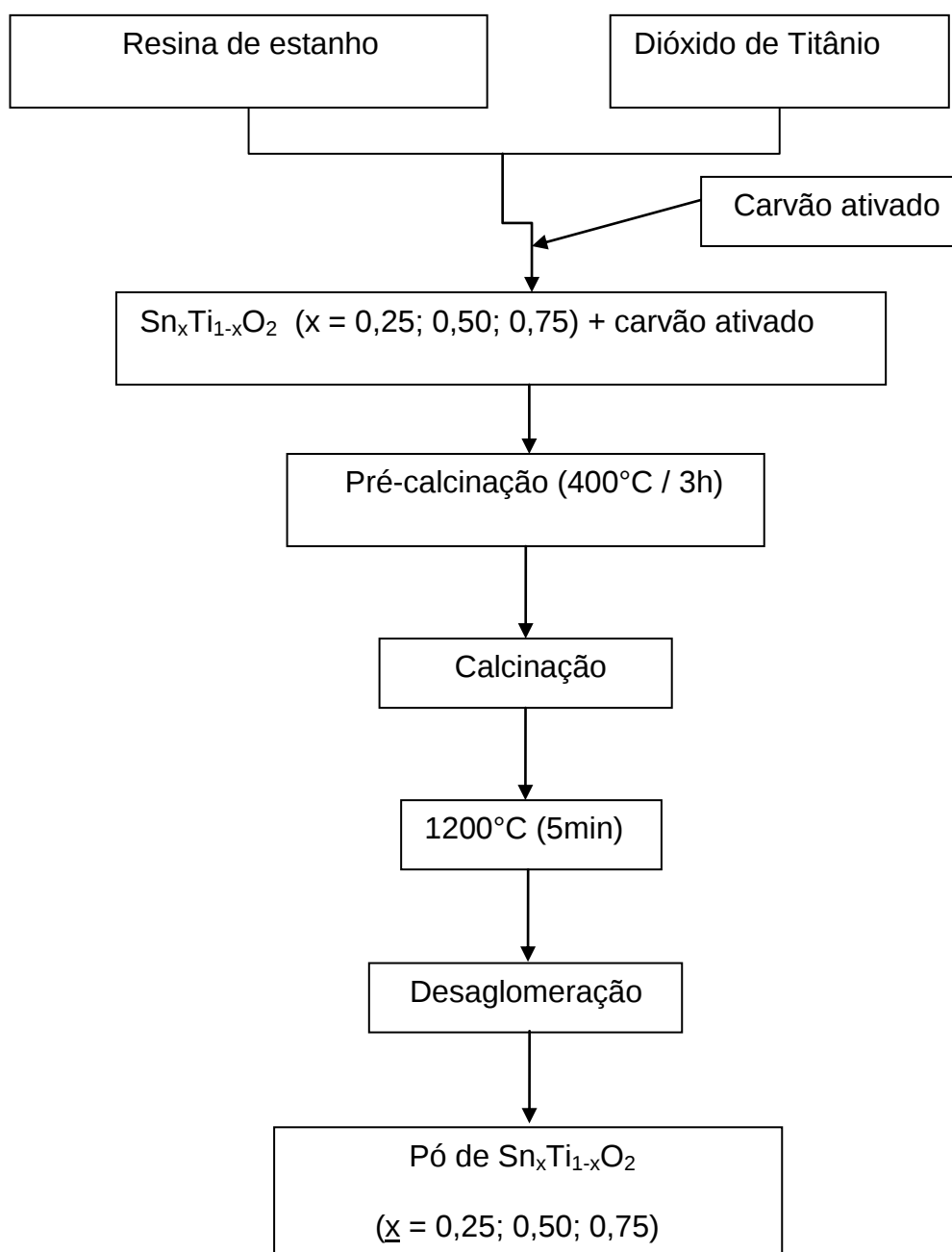


Figura 4.1.2: Fluxograma da obtenção da mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ na forma de pó pelo método químico (Pechini) utilizando excesso de carbono.

4.1.3 Mistura de óxidos

Para a preparação do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) via método físico de mistura de óxidos, partiu-se da cominuição do SnO_2 (obtido via Pechini e calcinado) com o TiO_2 (Synth) (0,25:0,75; 0,50:0,50; 0,75:0,25) em presença de álcool etílico comercial 96,0°GL, em moinho de bolas durante 2h.

Após a moagem, secou-se o material em estufa a temperatura de 150°C, para eliminação do álcool etílico até sua total evaporação. Após isto as amostras foram calcinadas a 500°C por 2h e a 1200°C por 5 min. Na figura 4.1.3 está representado o fluxograma do processo de mistura de óxidos.

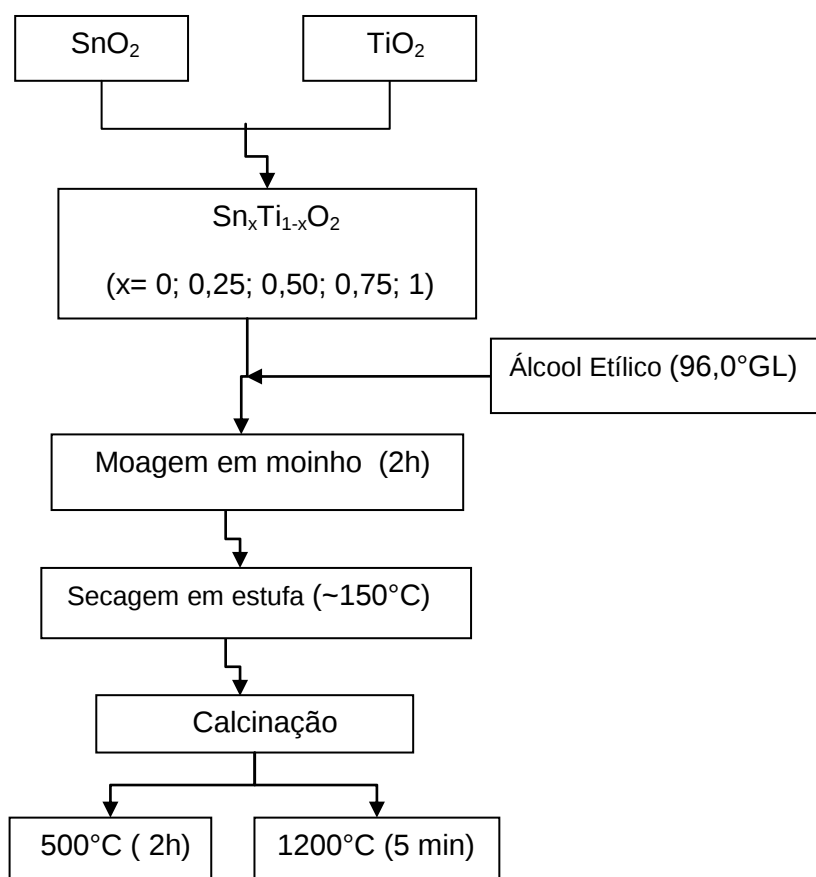


Figura 4.1.3: Fluxograma do processo físico (mistura de óxidos) para obtenção do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ na forma de pó.

4.2 Caracterização Experimental do Sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

Após a preparação do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, quando x pode assumir os valores de 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1, para os três métodos de síntese em estudo, os óxidos foram caracterizados utilizando-se as técnicas de difração por raios X, fluorescência por raios X, técnica de medida através da mobilidade eletroforética de partículas em suspensão (potencial zeta) e catálise espectrofotométrica.

4.2.1 Difração por raios X

São usados em análises de cristais, raios X de comprimento de onda bem determinados (produzidos por um tubo de raios X e selecionados por difração), Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s) podem elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração. Os raios X interagem com os elétrons da rede cristalina e são difratados (Maliska, ; Callister, 2002). A figura 4.2.1 mostra um esquema de como acontece a difração dos raios X entre os planos do cristal.

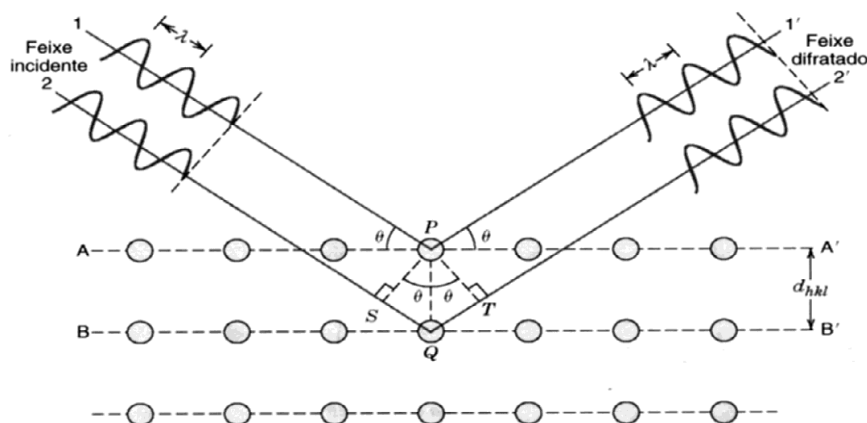


Figura 4.2.1: Representação de raios incidentes nos planos atômicos para a determinação da Lei de Bragg.

A Lei de Bragg fornece uma relação simples entre o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado conforme equação 1 (citado na página 10).

As caracterizações foram realizadas no equipamento XRD 6000 – Shimadzu Corporation com ângulo 2θ na faixa de 20° a 90° com varredura de $2^\circ/\text{min}$ e radiação $\text{CuK}\alpha$, para determinação das fases formadas. Pelos difratogramas obtidos foram calculados os tamanhos médios de cristalitos pela equação de Scherrer (citado na página 10) e também foram feitos cálculos dos parâmetros de rede para cada amostra utilizando o programa “Unit cell” (Holland, 1997).

4.2.2 Fluorescência por raios X

Os raios X característicos podem também ser produzidos por outros raios X ou por outros elétrons de elevada energia. Neste caso, o fóton de luz é absorvido

por um elétron (efeito fotoelétrico) e este elétron passa para outra camada deixando um vazio. O átomo fica então ionizado e tem-se uma subsequente desexcitação, voltando para o estado fundamental através da emissão de um fóton de raio X. Este fenômeno da emissão de raio X é conhecido como fluorescência induzida por raios X ou fluorescência por raios X (Maliska).

Para que ocorra a fluorescência, a amostra deve conter átomos com energia de ionização menor que a energia do raio X característico a ser absorvido pela amostra (Callister, 2002).

O uso desta técnica permite determinar heterogeneidades a nível microscópico na composição química do material, possibilitando o entendimento do comportamento a nível macroscópico. Outra característica importante é que a incidência do feixe de elétrons sobre a amostra não causa a destruição da mesma, de tal maneira que a mesma amostra pode ser reexaminada usando-se outras técnicas (Maliska).

Para esta análise utilizou-se o equipamento EDX-700 (Shimadzu).

4.2.3 Mobilidade eletroforética de partículas em suspensão (potencial zeta - ponto isoelétrico)

Os íons adsorvidos na superfície da partícula formam uma camada denominada Capa de Stern. Já os íons mais afastados da partícula formam uma camada denominada Capa Difusa, e, finalmente, há os íons em equilíbrio com a solução.

O potencial em que se unem a capa difusa e a capa de Stern é conhecido como potencial zeta, também chamando de potencial eletrocinético. Este potencial é obtido a partir da medida direta dos potenciais envolvidos na região de

dupla camada do colóide. Esta medida permite o estudo da estabilidade dos colóides na suspensão que estão relacionados com o potencial da superfície e a força de repulsão entre os colóides (Giraldi, 2007).

O pH onde ocorre o ponto isoelétrico indica que neste pH, não existe uma zona de cargas repulsivas, e desta forma, a barreira de energia (que mantém as partículas em repulsão) é diminuída. Assim, passam a existir somente as forças de atração de Van der Waals, e conseqüentemente ocorre aglomeração das partículas.

A eletroforese é uma das técnicas mais utilizadas para a medição do potencial zeta. Através dela determina-se a mobilidade eletroforética das partículas no plano de cisalhamento. A mobilidade eletroforética, relação entre a velocidade da partícula e o campo elétrico aplicado através da dispersão, é convertida em potencial zeta e é dada pelas teorias de Smoluchowski (4) ou Hückel (5):

$$\zeta = \eta \frac{\mu}{\varepsilon} \quad (4)$$

$$\zeta = 3\eta \frac{\mu}{2\varepsilon} \quad (5)$$

onde ζ é o potencial zeta, η a viscosidade do meio de dispersão, μ a mobilidade eletroforética, ε a constante dielétrica; estando o potencial zeta (ζ) expresso em mV (Hunter, 1962).

As partículas dispersas sob a ação do potencial migram para o eletrodo de carga oposta com velocidade proporcional a magnitude do potencial zeta. Esta velocidade é medida usando a técnica “*Laser Doppler Anemometry (LDA)*” (Hunter, 1988.). A determinação do potencial zeta em diferentes valores de pH permite a obtenção de curvas de potencial zeta e, conseqüentemente, a determinação do ponto isoelétrico (pie) e avaliação da carga superficial das partículas em estudo (Pandolfelli, 2000).

No caso dos óxidos, a variação do potencial zeta em função do pH pode ser utilizada para a avaliação da força de repulsão entre as partículas devido às suas cargas superficiais. Nos estudos de química de superfície pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais (Hunter, 1982; Pandolfelli, 2000).

Para a medida do potencial zeta foi preparado em um béquer uma solução onde foram colocados, 0,0025g de $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) e adicionados 20mL de água destilada. A mistura foi colocada em ultrassom por 10 minutos. As medidas de potencial zeta (ζ) dos materiais calcinados foram realizadas em analisador Zetasizer Nano acoplado ao Mpt-2 Autotitrator (Malvern Instruments). A variação utilizada para realização das medidas foi do pH 13 ao pH 1. O valor do pH da suspensão foi ajustado pela adição de soluções de HCl (0,025M); HCl (0,25M) e NaOH (0,25M).

4.2.4 Catálise espectrofotométrica

Pela catálise espectrofotométrica é possível verificar o comportamento do material quanto a sua eficiência na degradação de compostos orgânicos.

Para a realização da degradação da rodamina B catalisada por $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ foram colocados em béquer, solução de rodamina B (2,5mg/L) 20mL ao qual foram adicionados 0,0025g de $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) para cada amostra em béqueres separados.

Foi montado um sistema onde os béqueres com a solução de rodamina B com o catalisador foram colocados sob agitação sendo borbulhado ar e simultaneamente, foram ligadas duas lâmpadas (UV) marca Philips (15W) para a fotólise. Todo o sistema foi mantido sob temperatura constante de 15°C.

As medidas da degradação foram realizadas a cada 30 minutos em espectrofotômetro (Shimadzu modelo MultiSpec1501) utilizando um comprimento de onda (λ) de 554nm. Utilizou-se este comprimento de onda por ser o máximo λ para absorção na rodamina B.

4.3 Teórica-Computacional do Sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$

A metodologia teórica computacional proposta para este projeto é de obter os modelos para estudo do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$), os quais foram minimizados em relação à energia total de cada sistema utilizando para essa finalidade o programa CRYSTAL06 (Dovesi, 2006) e metodologia de cálculo da Teoria do Funcional de Densidade (TFD). Para construir esses modelos foram usadas supercélulas 2x2x1 com grupo espacial $P4_2/mnm$, isto é, estruturas baseadas na expansão da célula unitária. Posteriormente, os átomos de Sn foram substituídos por átomos de Ti nas proporções de $x = 0,25; 0,50; 0,75$ em determinadas posições.

A palavra modelo subentende a obtenção de uma estrutura molecular, um

conjunto de base e o nível da teoria a ser aplicado. Quando se tem este modelo, os resultados podem ser comparados a resultados experimentais como parâmetro de precisão do cálculo. Este modelo deve ser capaz de prever as propriedades do material que muitas vezes são difíceis ou até mesmo impossíveis de serem obtidas experimentalmente.

As investigações teóricas do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ são importantes para o entendimento do processo que envolve a teoria do par elétron/buraco. Cálculos periódicos aplicando-se a TFD usando o funcional híbrido de troca não local (B3LYP) com três parâmetros híbridos de Becke combinado com o funcional de correlação de gradiente corrigido, são desenvolvidos com o programa CRYSTAL06 (Dovesi, 2006) onde usou-se para os átomos de Sn, Ti e O os conjuntos de base descritos por DB-21 (Causa, 1991), 86411-d(31)G (Bredow, 2004) e 6-31G* (Spackman, 2001) respectivamente. Aqui padrões DB se referem aos pseudopotenciais não relativísticos obtidos por Durand-Barthelat (Durand, 1975).

Foi realizado por cálculo computacional a obtenção de difratograma teórico (DRX) dos compostos SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ com $x = 0,25; 0,50; 0,75$ com seus respectivos planos cristalográficos (hkl) característicos para cada fase presente.

O programa gráfico XCRYSDEN (Kokalj, 2003) foi utilizado na análise e obtenção de figuras dos sistemas em estudo, para resultados de densidade de estados (DOS) e “*band gap*” para análise da estrutura eletrônica destes materiais. Sendo que o DOS pode ser interpretado como a contribuição de átomos ou orbitais dentro de um determinado intervalo de energia, seguindo uma distribuição estatística de dados.

A densidade de estados (DOS) e as estruturas de bandas (EB) mostram as

mudanças de interação entre os átomos da rede e as possíveis variações nas propriedades ópticas. Devido à capacidade de análise da ferramenta de simulação computacional em níveis moleculares, essa técnica contribui para um aprofundamento nas variações estruturais do sólido em relação à mudança de composição (Sensato, 2001; Sambrano, 2003).

5 Resultados

Após realizada a síntese de $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, onde x variou em 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1 através de três processos diferentes, sendo eles, o método Pechini, o método Pechini com a adição de carbono e o método de mistura de óxidos, caracterizou-se os produtos obtidos utilizando-se a técnica de difração de raios X e, os difratogramas são apresentados a seguir.

Para análise da evolução de fases e pureza dos compostos de $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ pelo procedimento experimental (método Pechini) obteve-se por difração de raios X o difratograma que está representado na figura 5.1.

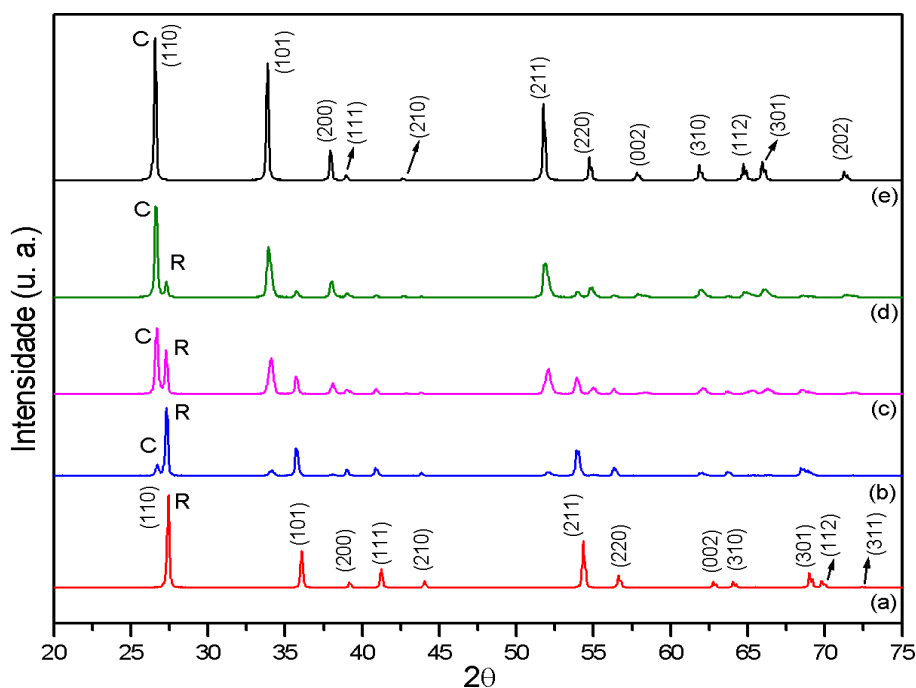


Figura 5.1: Difratograma de raios X das amostras calcinadas a 1200°C com indicação dos planos (hkl) e fases formadas (C) cassiterita e (R) rutilo onde (a) TiO_2 , (b) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (e) SnO_2 obtido pelo método Pechini.

Já, para os sistemas $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ obtidos via processo de preparação por mistura de óxidos obteve-se o difratograma de raios x apresentado na figura 5.2.

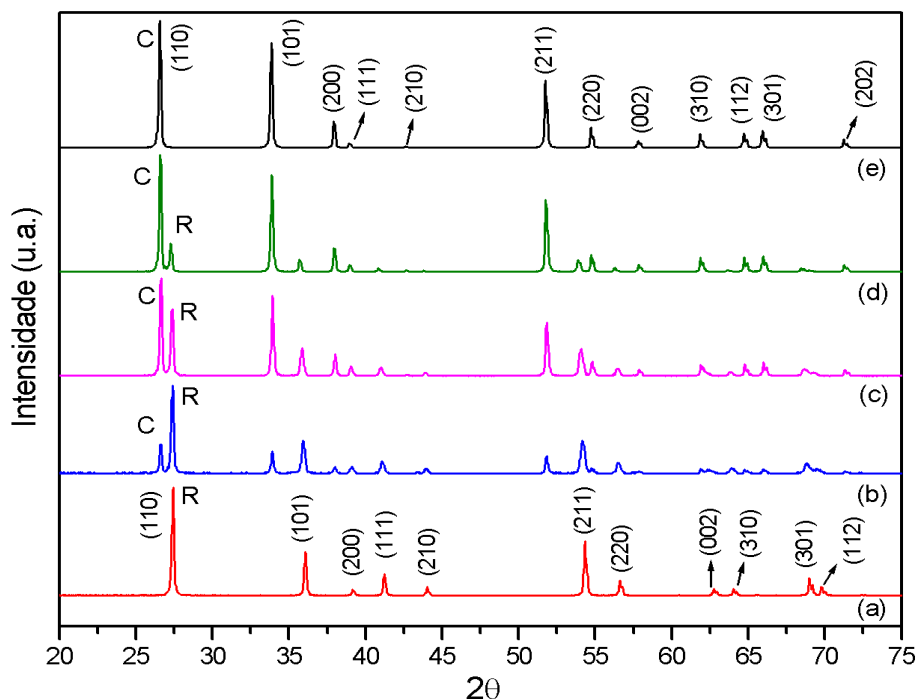


Figura 5.2: Difratoograma de raios X das amostras calcinadas a 1200°C com indicação dos planos (hkl) e fases formadas (C) cassiterita e (R) rutilo onde (a) TiO_2 , (b) $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$, (e) SnO_2 obtido via mistura de óxidos.

Desta forma, os difratogramas de raios X (figuras 5.1 e 5.2) puderam ser comparados para identificação das fases presentes com base nas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Para a amostra de SnO_2 verifica-se a fase cassiterita (linha preta do difratograma) ficha n° 71-0652, para a amostra de TiO_2 verifica-se a fase rutilo (linha vermelha do difratograma) ficha n° 73-1765. Nos difratogramas de raios X de todas as amostras obtidas da mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ nas diferentes temperaturas de calcinação, foi observado a presença de

duas fases do pó constituinte, ou seja, fase cassiterita e fase rutilo. Apenas alternando a intensidade dos picos característicos de cada fase conforme presença da maior quantidade de SnO_2 ou de TiO_2 substituído na mistura.

Analisando os difratogramas de raios X experimentais do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ observa-se que para os compostos puros de SnO_2 e TiO_2 , os planos de difração (hkl) para ambos são idênticos apenas ocorrem em valores de 2θ diferentes, comprovando que as estruturas cristalinas semelhantes pertencem ao mesmo grupo espacial $P4_2/mnm$ assim como em Hirata (Hirata, 1996). Este sistema tem como principal característica a chamada decomposição química ou espinodal, a qual é caracterizada pela dificuldade de formação de solução sólida entre estes dois óxidos (SnO_2 e TiO_2) (Bueno, P. R., 2001; Zakrzewska, 2001; Oliveira, 2003; Cassia-Santos, 2005; Chaisan, 2005).

Para este comportamento determina-se que para uma composição de óxidos o plano preferencial de crescimento do material é afetado (figuras 5.1 e 5.2). Apesar dos óxidos, obtidos através dos dois métodos relatados possuírem estruturas cristalinas semelhantes, o fator cinético pode determinar o favorecimento de crescimento de cada cristal como observado nos difratogramas de raios X.

Observa-se também que para o pico característico (110) das fases presentes o difratograma de raios X obtido via método Pechini e Pechini com adição de carbono não está totalmente separado como no difratograma de raios X da mistura de óxidos, isto porque, pelo método de síntese química existe uma maior interação entre os compostos.

Para a amostra de $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ com adição de carbono, assim como na figura 5.1 foi observado no difratograma a presença de duas fases do pó

constituente, ou seja, fase cassiterita e fase rutilo apenas alternando a intensidade dos picos característicos de cada fase conforme presença da maior quantidade de SnO_2 ou de TiO_2 substituído na mistura. Essas amostras também apresentaram a mesma simetria de grupo espacial ($P4_2/mnm$), decomposição química ou espinodal e mesmos planos cristalinos (hkl) que as amostras $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ sem adição de carbono.

Os difratogramas da figura 5.1 apresentam picos com menor intensidade que os da figura 5.2 o que é devido ao método químico Pechini formar óxidos com grãos que apresentem maior área de superfície específica, consequentemente causando uma redução na intensidade dos picos deste difratograma (Tebcherani, 2007).

Experimentalmente a formação de solução sólida total da mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ não é formada sob estas condições de obtenção do pó, exceto em temperaturas maiores que as usadas neste estudo e sob outras condições como citado anteriormente na literatura (Zakrzewska, 2001; Cassia-Santos, 2005; Carotta, 2008).

Conforme a proporcionalidade de substituinte de SnO_2 e TiO_2 usada, observa-se que os planos cristalográficos tendem a ter características próximas ao do substituinte puro. Para maiores quantidades de substituinte Ti^{4+} no sistema, os planos cristalográficos (hkl) tendem a deslocar-se para a direita, tendo então um maior caráter da estrutura do TiO_2 (fase rutilo) amostra $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$; enquanto que as amostras $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ possuem maior caráter da estrutura do SnO_2 (fase cassiterita).

Através dos difratogramas de raios X experimentais calculou-se o tamanho médio de cristalito usando a equação de Scherrer (citado na página 10). Os

resultados dos tamanhos médios de cristalitos estão apresentados na tabela 5.1.

Conforme os dados da tabela 5.1 um aumento na quantidade de Sn^{4+} substituído no sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, ou seja, menor quantidade de Ti^{4+} aumenta proporcionalmente o tamanho médio das partículas de estrutura do SnO_2 (fase cassiterita), isto também é observado para cada aumento de temperatura de calcinação.

As amostras tiveram comportamento contrário ao que Lin (Lin, 1999) descreve, uma maior quantidade de Sn^{4+} na rede tende a uma diminuição no tamanho do cristal, este resultado está relacionado ao método de síntese e quantidade de substituinte utilizado, diferente dos que foram usados neste trabalho.

Tabela 5.1: Valores dos tamanhos médios de cristalitos das amostras de SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

Amostra	Temperatura (°C)	Rutilo	Cassiterita
TiO_2		50,23 nm	
$\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$	500	49,77 nm	2,02 nm
	700	49,30 nm	3,50 nm
	800	47,60 nm	4,70 nm
	950	47,39 nm	3,91 nm
	1200	44,34 nm	31,58 nm
$\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$	500	43,83 nm	5,67 nm
	700	49,88 nm	8,07 nm
	800	45,78 nm	8,55 nm
	950	48,35 nm	10,10 nm
	1200	41,97 nm	36,17 nm
$\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$	500	40,74 nm	9,22 nm
	700	35,73 nm	14,53 nm
	800	36,69 nm	15,39 nm
	950	35,45 nm	18,24 nm
	1200	45,14 nm	40,31 nm
SnO_2			54,37 nm

Conforme a tabela 5.1, verifica-se que para a fase cassiterita quando a temperatura de calcinação das amostras passa de 950°C para 1200°C o tamanho médio de cristalito tende a aumentar muito. Este comportamento está relacionado à formação de pescoços entre as partículas de SnO_2 , que devido a temperatura elevada o tamanho destes cristais aumenta pela sinterização. Com isto as amostras calcinadas a 1200°C apresentam maior área de superfície específica e tendem a ter comportamento parecido ao do óxido puro.

O comportamento do TiO_2 (fase rutilo) observado na tabela 5.1 com

relação ao tamanho médio de cristalito mostra-se independente em relação a quantidade de substituinte (Sn^{4+}) usado na mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, isto devido a não proporcionalidade dos valores de tamanho médio dos cristalitos conforme variação de temperatura e quantidade de substituinte utilizado.

Os valores de parâmetros de rede (célula tetragonal, $a=b \neq c$) foram calculados através dos picos característicos (planos hkl) obtidos nos difratogramas de raios X para cada fase presente de todas as amostras. Para a realização dos cálculos utilizou-se o programa “*Unit cell*” (1997) (Holland, 1997), os resultados estão na tabela 5.2.

Para as amostras puras de TiO_2 e SnO_2 não houve variação nos parâmetros de rede a e c tanto para valores teórico como experimental.

Para as amostras $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ não houve variação nos parâmetros de rede (fase rutilo) nas temperaturas de 500°C , 700°C e 800°C . Já para as temperaturas de 950°C e 1200°C houve pequeno acréscimo nos valores de a e c para fase rutilo.

Os parâmetros de rede para a fase cassiterita ficaram entre o valor teórico e experimental, exceto para a amostra $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ a 1200°C onde os valores variam mais que os outros apresentando diminuição de valores para os dois parâmetros de rede ($a= 4,71$ e $c= 3,17$).

Tabela 5.2: Parâmetros de rede das amostras SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

Amostras	parâmetro	rutilo	cassiterita
TiO_2 (Teórico)	a	4,59	
	c	2,95	
TiO_2 (Experimental)	a	4,59	
	c	2,96	
$\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$			
500°C	a	4,59	4,73
	c	2,96	3,18
700°C	a	4,59	4,74
	c	2,96	3,18
800°C	a	4,59	4,74
	c	2,96	3,18
950°C	a	4,60	4,72
	c	2,98	3,17
1200°C	a	4,60	4,73
	c	2,99	3,17
$\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$			
500°C	a	4,59	4,72
	c	2,96	3,18
700°C	a	4,59	4,73
	c	2,96	3,18
800°C	a	4,59	4,74
	c	2,96	3,17
950°C	a	4,60	4,73
	c	2,98	3,17
1200°C	a	4,61	4,72
	c	2,99	3,18
$\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$			
500°C	a	4,60	4,74
	c	2,96	3,18
700°C	a	4,59	4,74
	c	2,96	3,18
800°C	a	4,60	4,73
	c	2,97	3,18
950°C	a	4,60	4,73
	c	2,99	3,17
1200°C	a	4,62	4,71
	c	3,00	3,17
SnO_2 (Teórico)	a		4,73
	c		3,19
SnO_2 (Experimental)	a		4,72
	c		3,18

As amostras $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ tiveram comportamento contrário ao que

Radecka (Radecka, 1998) descreve para fase rutilo, onde a maior quantidade de titânio presente na rede torna a estrutura de SnO_2 mais compacta e os valores dos parâmetros a e c diminuem por consequência das ligações Ti-O curtas.

Com a análise de fluorescência por raios X teve-se como resultado que as proporções dos constituintes das amostras (estanho (Sn) e titânio (Ti)) atingiram os valores das substituições propostas pelo trabalho como esperado. A amostra de SnO_2 (sintetizado) apresentou pureza de 98,7%, e a amostra de TiO_2 (comercial) apresentou pureza de 99,8%.

Os resultados obtidos para mobilidade eletroforética de partículas em suspensão (potencial zeta - ponto isoelétrico) em diferentes valores de pH permitiram a obtenção de curvas de potencial zeta e, conseqüentemente, a determinação do ponto isoelétrico e avaliação da carga superficial das partículas em estudo. Estes valores de pH são dados na tabela 5.3 referente as figuras 5.3 a 5.5.

Tabela 5.3: Ponto isoelétrico das amostras SnO_2 , TiO_2 , $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ (calcinadas à temperaturas diferentes).

$\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$	pH	$\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$	pH	$\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$	pH
500°C	2,62	500°C	3,29	500°C	3,38
700°C	2,17	700°C	1,20	700°C	1,41
800°C	2,98	800°C	2,65	800°C	2,60
950°C	3,81	950°C	3,91	950°C	1,47
1200°C	3,46	1200°C	2,35	1200°C	2,29
TiO_2 (rutilo)	3,19	TiO_2 (rutilo)	3,19	TiO_2 (rutilo)	3,19
SnO_2	2,41	SnO_2	2,41	SnO_2	2,41

Pode-se avaliar pela tabela 5.3 que o comportamento das amostras tende

a diminuir o ponto isoelétrico quanto ao aumento da quantidade de estanho (exceto a 500°C), isto porque o potencial zeta de SnO_2 puro é menor do que o potencial zeta do TiO_2 puro. As misturas do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ com maior quantidade de estanho, tendem a um comportamento igual ao do óxido puro.

As medidas feitas do potencial zeta confirmam que existe modificação na distribuição das cargas na superfície da amostra. Para adições de diferentes quantidades de TiO_2 (tabela 5.3), observa-se que o pH medido das amostras quando atingem o ponto isoelétrico são diferentes, ou seja, há mudança das cargas na superfície da partícula. O valor de pH para o qual o potencial zeta é zero é denominado ponto isoelétrico (pie) da partícula.

No caso dos óxidos, a variação do potencial zeta (PZ) em função do pH pode ser utilizada para a avaliação da força de repulsão entre as partículas devido às suas cargas superficiais. Observa-se que existe uma faixa de pH onde as amostras apresentam uma estabilidade na solução antes de atingirem o ponto isoelétrico.

O aparecimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera um potencial elétrico superficial (Ψ_0) positivo ou negativo. A queda gradual da concentração de contra-íons na camada difusa promove um suave decaimento do potencial elétrico até que a condição de neutralidade do meio líquido (concentração de cargas positivas iguais à concentração de cargas negativas) é alcançada (Hunter, 1962; Pandolfelli, 2000). Isto permite definir o pH ideal em que a partícula permanece suspensa no meio.

Analisando-se os gráficos 5.3 a 5.5 do potencial zeta observa-se que, para as amostras $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ em pH acima de 5 as partículas calcinadas a 950°C são as mais estáveis (<-30mV). Para amostra $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$

em pH acima de 4 as partículas calcinadas a 700°C, 800°C e 950°C são as mais estáveis (<-30mV).

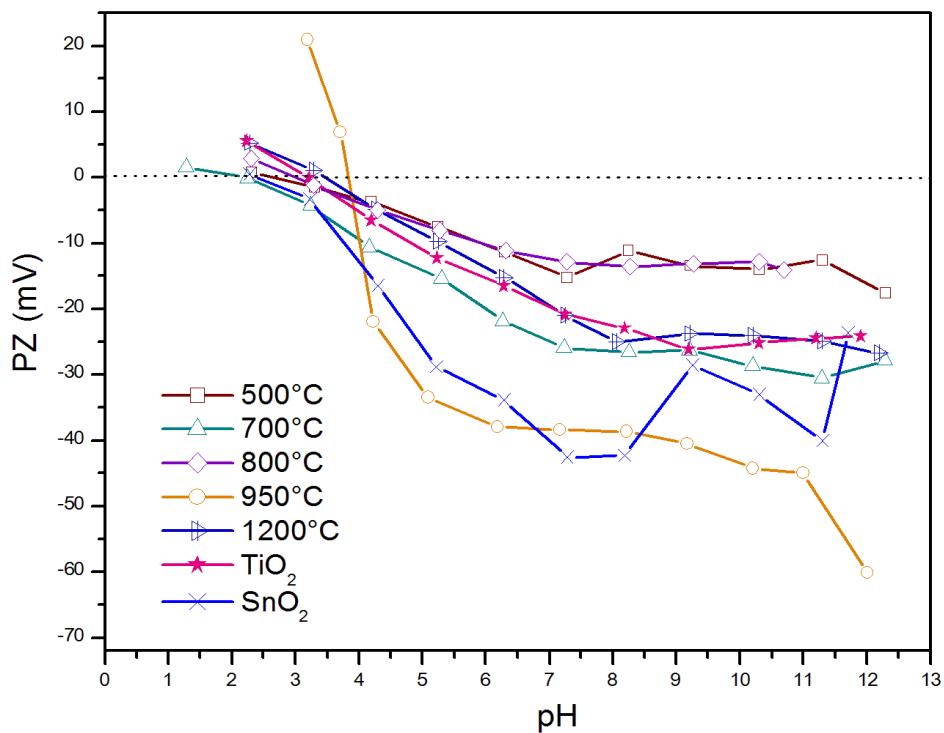


Figura 5.3: Gráfico do potencial zeta das amostras SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ (calcinado em temperaturas diferentes).

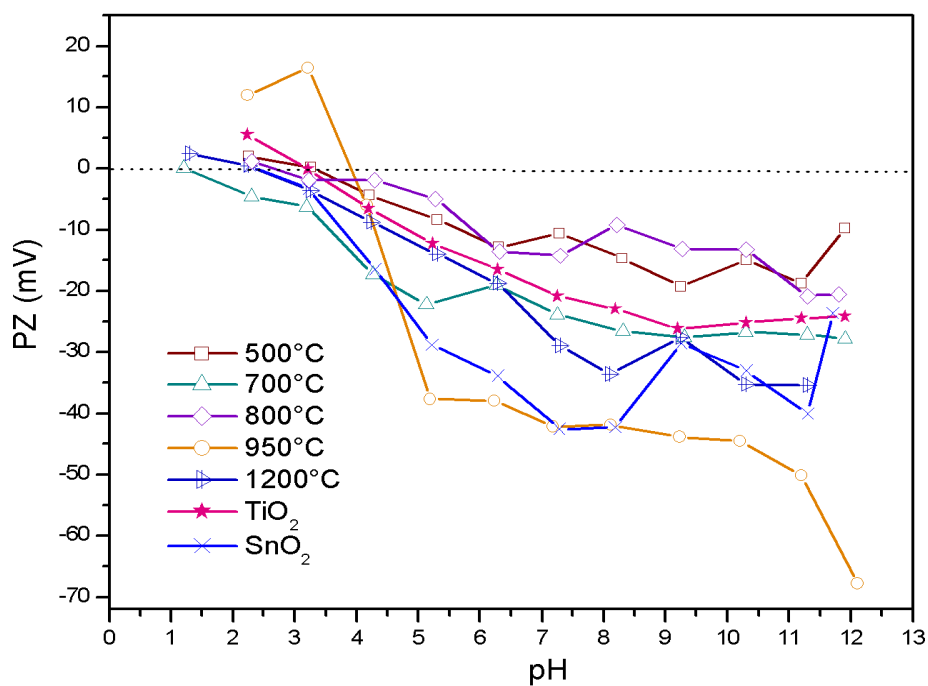


Figura 5.4: Gráfico do potencial zeta das amostras SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ (calcinado em temperaturas diferentes).

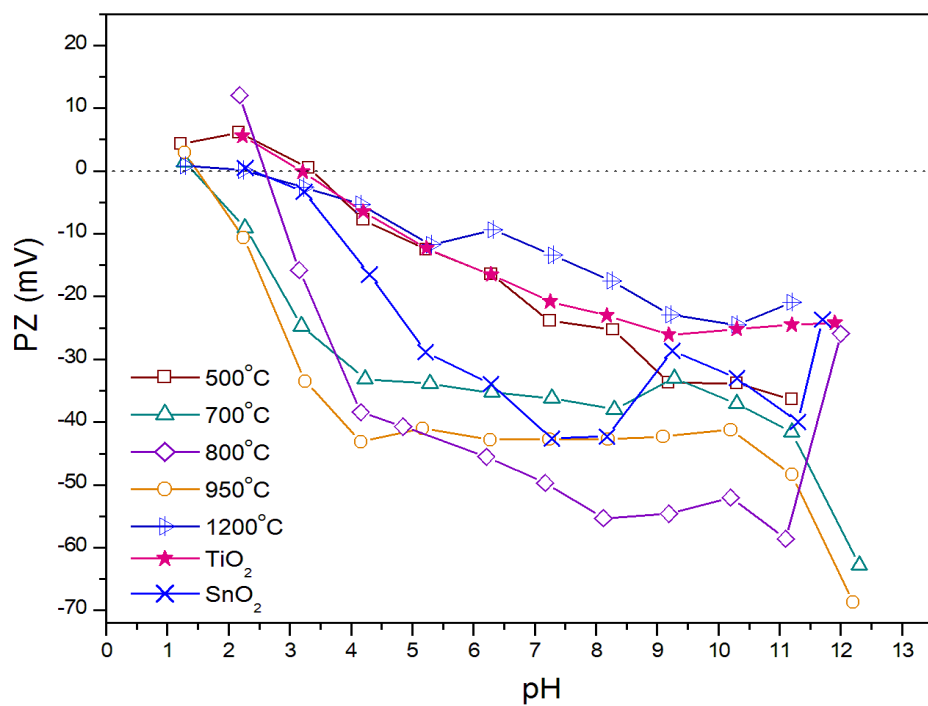


Figura 5.5: Gráfico do potencial zeta das amostras SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ (calcinado em temperaturas diferentes).

A tabela 5.4 referente às figuras 5.6 e 5.7 mostra que os valores de pH para o ponto isoelétrico das amostras calcinadas a 1200°C com e sem adição de carbono acontecem em regiões diferentes.

Tabela 5.4: Ponto isoelétrico das amostras $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ calcinadas a 1200°C (sem e com adição de carbono).

amostras sem carbono	pH	amostras com carbono	pH
$\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$	3,46	$\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$	6,81
$\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$	2,35	$\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$	7,45
$\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$	2,29	$\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$	7,84

Para as amostras sem adição de carbono o ponto onde as cargas positivas e negativas se igualam ($\text{pie} = 0 \text{ mV}$) ocorre na região de pH ácido, isto porque a partícula antes de atingir o pie está carregada negativamente na sua superfície. No entanto, para as amostras com adição de carbono, este ponto ($\text{pie} = 0 \text{ mV}$) ocorre na região de pH neutro a levemente básico, isto porque a partícula antes de atingir o pie deve estar carregada positivamente na sua superfície. Para as amostras sem carbono, à medida que se aumenta a substituição do titânio no sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ o pH do ponto isoelétrico tende a diminuir, o contrário ocorre para as amostras com carbono, o pH do ponto isoelétrico tende a aumentar.

Analisando a figura 5.6 (amostra sem adição de carbono) observa-se que para pouca quantidade de titânio substituído na mistura ($\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$), a curva tende a ter um comportamento próximo ao do óxido puro de TiO_2 . Enquanto que para maiores quantidades de titânio substituído na mistura ($\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$), a curva tende a ter o comportamento do óxido puro de SnO_2 .

Conforme observado anteriormente no difratograma de raios X para método Pechini (figura 5.1) e método Pechini com adição de carbono, as amostras não diferem quanto a sua estrutura (fase rutilo e fase cassiterita).

O mesmo comportamento não ocorre quando analisamos a figura 5.7 (amostra com adição de carbono). As amostras de $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas a 1200°C diferem do comportamento de seus óxidos formadores. A adição do carbono no sistema influencia diferentemente a superfície das partículas carregadas.

A adição do carbono no sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ faz com que as curvas obtidas do potencial isoelétrico (figura 5.7) tenham um comportamento mais próximo do ideal para partículas em suspensão.

As cargas na superfície das partículas estão distribuídas de maneira diferenciada independentemente da quantidade de substituinte usado. Isto ocorre devido à mudança no processo de síntese do material, conseqüentemente, conclui-se que o método utilizado influencia diretamente no comportamento do material.

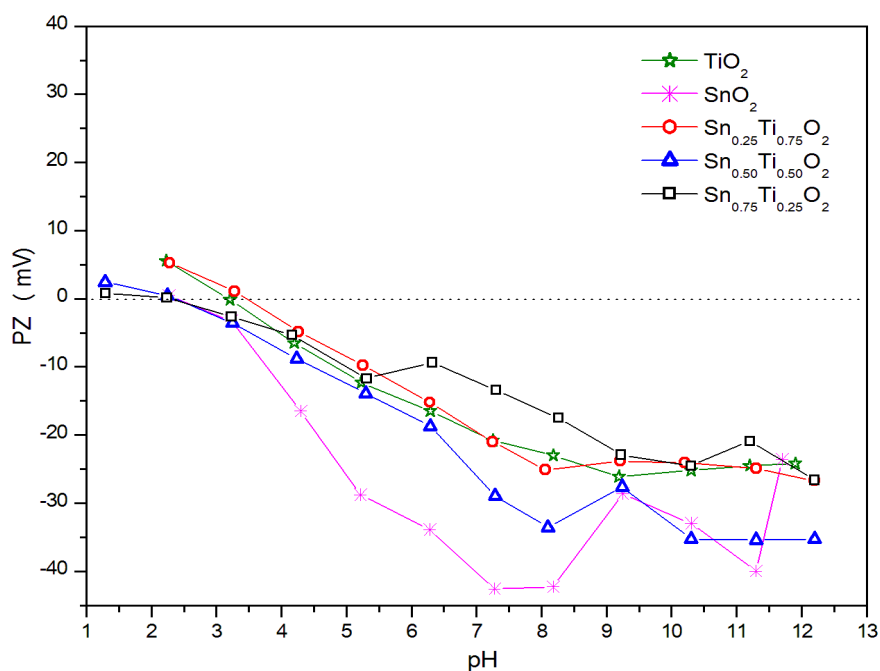


Figura 5.6: Gráfico potencial zeta das amostras TiO_2 , SnO_2 e $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas a 1200°C sem adição de carbono.

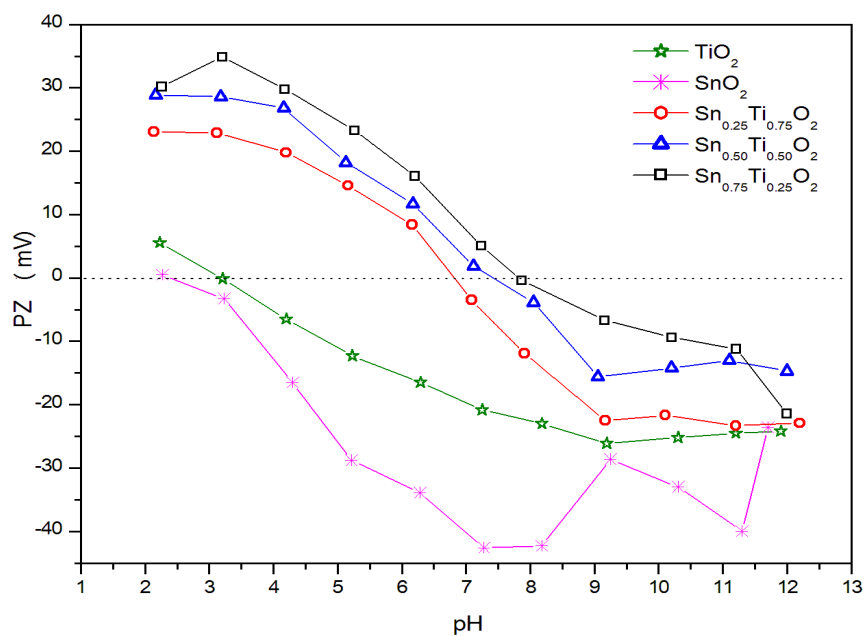


Figura 5.7: Gráfico potencial zeta das amostras TiO_2 , SnO_2 e $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas a 1200°C com adição de carbono.

Os resultados do potencial zeta provam que as amostras $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ calcinadas a 1200°C com e sem adição de carbono diferem-se pelas cargas que apresentam na superfície da partícula. O método de obtenção dos pós modifica a superfície da partícula, ou seja, as nanoilhas de SnO_2 que se formam na superfície da partícula de TiO_2 modificam o comportamento do material deixando-o mais reativo ou não como pode ser observado nos resultados da fotodegradação da rodamina B.

Fazendo uma primeira análise sobre a fotodegradação da rodamina B catalisada pelas amostras SnO_2 , $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ e TiO_2 quanto ao efeito da temperatura os resultados estão representados nas figuras 5.8, figura 5.9 e figura 5.10.

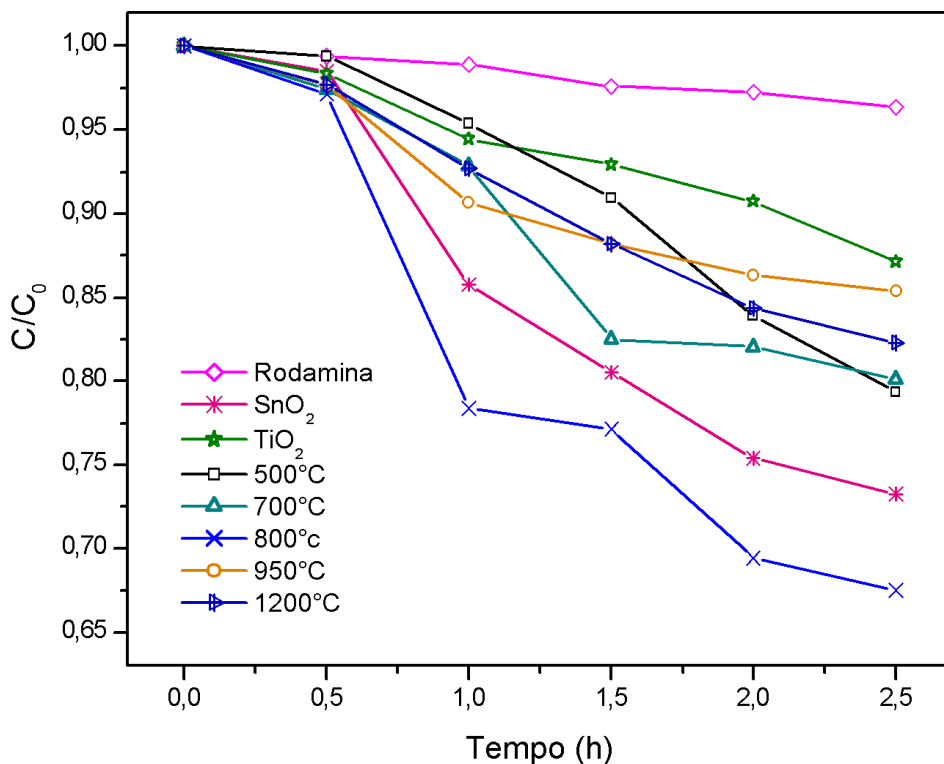


Figura 5.8: Degradação da rodamina catalisada por SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ calcinada nas temperaturas de 500°C a 1200°C .

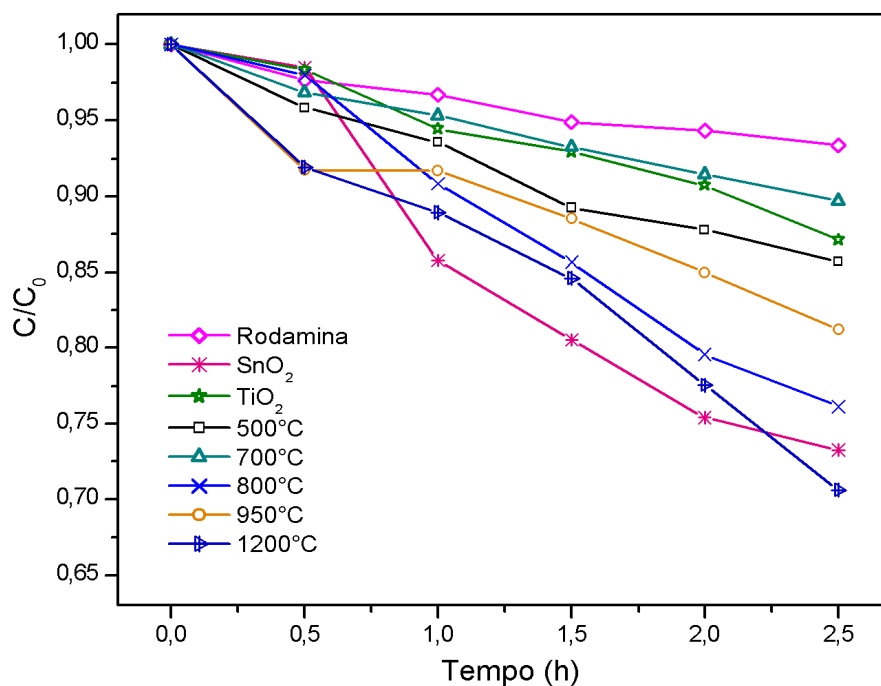


Figura 5.9: Degradação da rodamina catalisada por SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ calcinada nas temperaturas de 500°C a 1200°C.

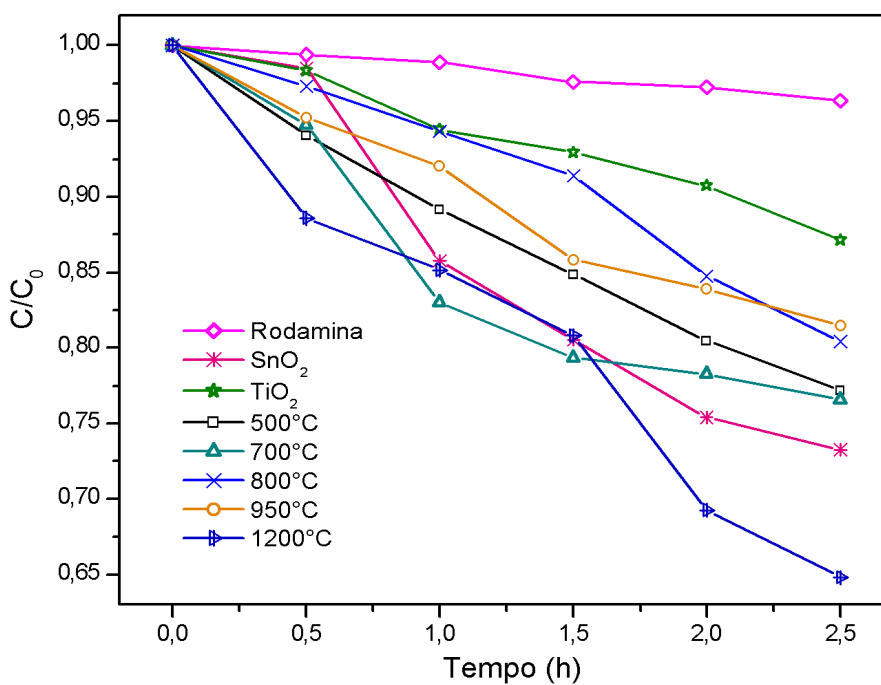


Figura 5.10: Degradação da rodamina catalisada por SnO_2 , TiO_2 e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ calcinada nas temperaturas de 500°C a 1200°C.

Como se pode observar nas figuras 5.8, 5.9 e 5.10 a rodamina B pura degrada muito pouco durante a fotodegradação comparada com todas as outras amostras. O SnO_2 puro usado como catalisador na fotodegradação apresenta-se bastante eficiente comparado com o TiO_2 puro. Ambos apresentam bons resultados de fotodegradação em relação à rodamina pura.

Analizando o comportamento da fotodegradação, após duas horas e meia (2,5 h), para as amostras de $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ (figura 5.8) calcinadas a 500°C e 700°C a fotodegradação ocorre numa faixa entre 0,80 e 0,79 C/C_0 respectivamente, em 800°C ocorre maior fotodegradação alcançando 0,67 C/C_0 , em 950°C e 1200°C a fotodegradação ocorre na faixa de 0,85 a 0,82 C/C_0 respectivamente. A amostra de $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ calcinada a 800°C é mais efetiva na fotodegradação que TiO_2 e SnO_2 puros.

Os resultados das fotodegradações na figura 5.9 (após 2,5h) usando $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ como catalisador para as amostras calcinadas a 500°C e 700°C ocorre numa faixa entre 0,85 e 0,89 C/C_0 respectivamente, em 800°C ocorre fotodegradação a 0,76 C/C_0 , em 950°C a 0,81 C/C_0 e a 1200°C a fotodegradação ocorre a 0,70 C/C_0 . A amostra de $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ calcinada a 1200°C é mais efetiva na fotodegradação que TiO_2 e SnO_2 puros.

Os resultados das fotodegradações na figura 5.10 (após 2,5h) usando $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ como catalisador para as amostras calcinadas a 500°C e 700°C foram 0,77 e 0,76 C/C_0 respectivamente. Para amostras calcinadas a 800°C foi 0,80 C/C_0 e para 950°C foi 0,81 C/C_0 . A amostra $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ calcinada a 1200°C destaca-se de todas as outras amostras sem adição de carbono por apresentar maior efeito na fotodegradação da rodamina 0,64 C/C_0 . Uma maior quantidade de estanho na amostra, ou seja, uma maior quantidade de titânio substituído na

mistura e uma temperatura maior de calcinação (1200°C) da amostra favorecem a degradação da rodamina B. Já para temperaturas menores como em 800°C o efeito é inverso, a maior quantidade de titânio substituído na mistura piora a eficiência na fotodegradação (figuras 5.8, 5.9, 5.10).

Também foi feita uma análise sobre a fotodegradação da rodamina B catalisada pelas amostras SnO_2 , $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ e TiO_2 sintetizadas com adição de carbono.

O gráfico da figura 5.11 ilustra a fotodegradação da rodamina B catalisada pelas amostras de SnO_2 , $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ para a temperatura de calcinação de 1200°C (obtido pelo método Pechini sem adição de carbono) e TiO_2 . Neste gráfico observamos que para maiores quantidades de titânio substituído a degradação tende a ser mais eficiente atingindo o valor de 0,647 C/C_0 para a amostra $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$, enquanto que para as amostras $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ chegam a degradar 0,822 C/C_0 e 0,705 C/C_0 respectivamente.

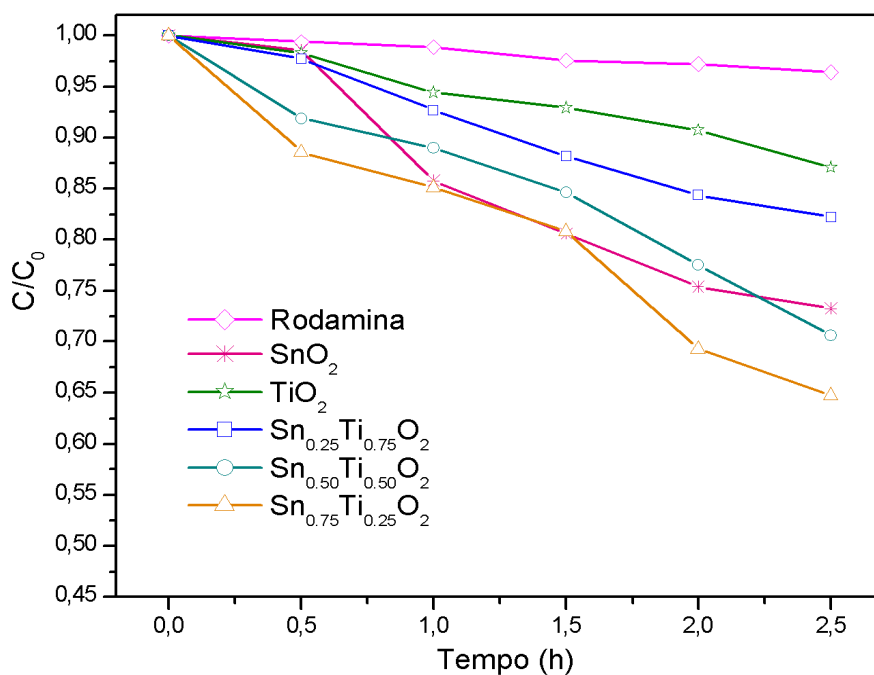


Figura 5.11: Fotodegradação da rodamina B, amostras $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ sem adição de carbono.

Observa-se que uma temperatura de calcinação mais elevada (1200°C) e uma maior quantidade de titânio substituído na mistura tendem a um comportamento mais eficiente após 2,5 h de fotodegradação como vemos para as amostras $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$.

O resultado da fotodegradação da Rodamina catalisada pelas amostras de SnO_2 , $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ para a temperatura de calcinação de 1200°C (obtido pelo método Pechini com adição de carbono) e TiO_2 está representado na figura 5.12.

No gráfico da figura 5.12 temos que para a amostra $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ a degradação é $0,486 \text{ C/C}_0$, para $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ a degradação é $0,660 \text{ C/C}_0$, para $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ a degradação é $0,665 \text{ C/C}_0$. Então, à medida que o titânio é substituído na mistura, à fotodegradação tende a ser menos eficiente.

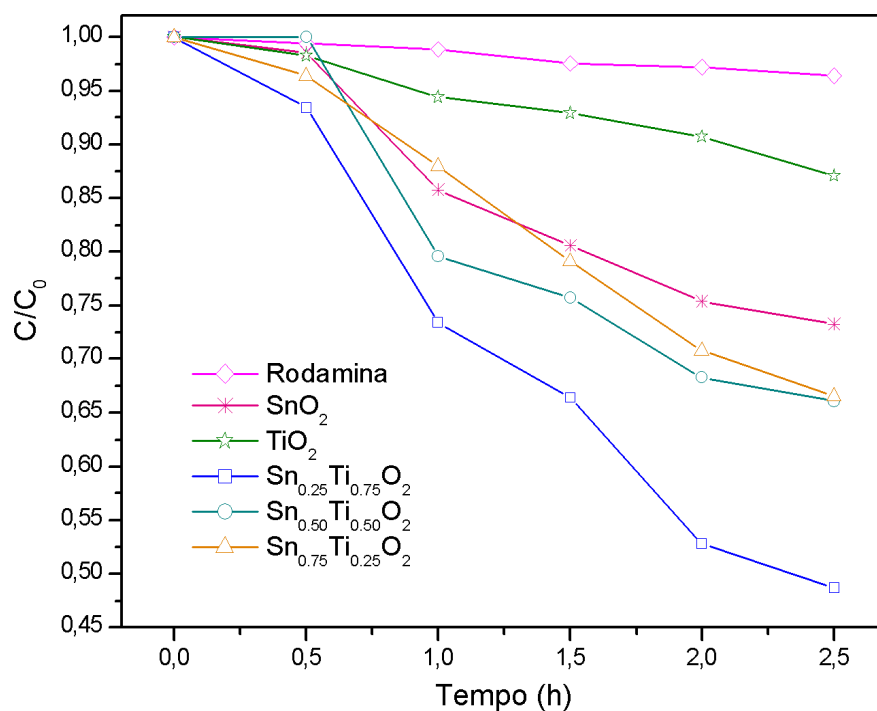


Figura 5.12: Fotodegradação da rodaminha B, amostras $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ com adição de carbono.

As amostras $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ (misturadas com carbono e calcinadas a 1200°C) são muito mais eficientes na fotodegradação da rodaminha quando comparadas as amostras de óxidos puros de titânio e estanho.

A estrutura cassiterita é menos estável que a estrutura do rutilo, isto porque, a transição de elétrons entre as fases cassiterita e rutilo são mais eficientes do que quando as estruturas estão isoladas (óxidos puros).

Como pode ser observado nas figuras 5.11 e 5.12 o comportamento das amostras $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ com adição de carbono para a fotodegradação da rodaminha B, tende a ser o inverso em relação as amostras $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ sem adição de carbono, isto, quando comparado a substituição de titânio nas misturas.

A adição de carbono no sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ reduz o estanho de Sn^{4+} para Sn^{2+} durante a calcinação pela formação de atmosfera redutora durante a queima

do material orgânico. Com isto a partícula tem superfície com cargas diferentes das partículas que foram calcinadas sem a adição de carbono.

O resultado do difratograma teórico obtido para análise dos resultados do método computacional para o estudo teórico da mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ onde $x = (0; 0,25; 0,50; 0,75; 1)$ está representado na figura 5.13.

De acordo com a figura 5.13 pode-se observar que para todas as concentrações usadas de TiO_2 e SnO_2 na mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ apenas uma fase está presente, ou seja, teoricamente há formação de solução sólida. Conforme a proporcionalidade de substituinte de SnO_2 e TiO_2 é usada, observa-se que os planos cristalográficos tendem a ter características próximas ao do substituinte puro. Para maiores quantidades de Sn^{4+} no sistema, os planos cristalográficos (hkl) tendem a deslocar-se para a direita, tendo então um maior caráter da estrutura do TiO_2 (fase rutilo) quando comparado com o difratograma experimental; amostras $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$; enquanto que a amostra $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ possui maior caráter da estrutura do SnO_2 (fase cassiterita), pois os planos estão mais a esquerda como no difratograma experimental.

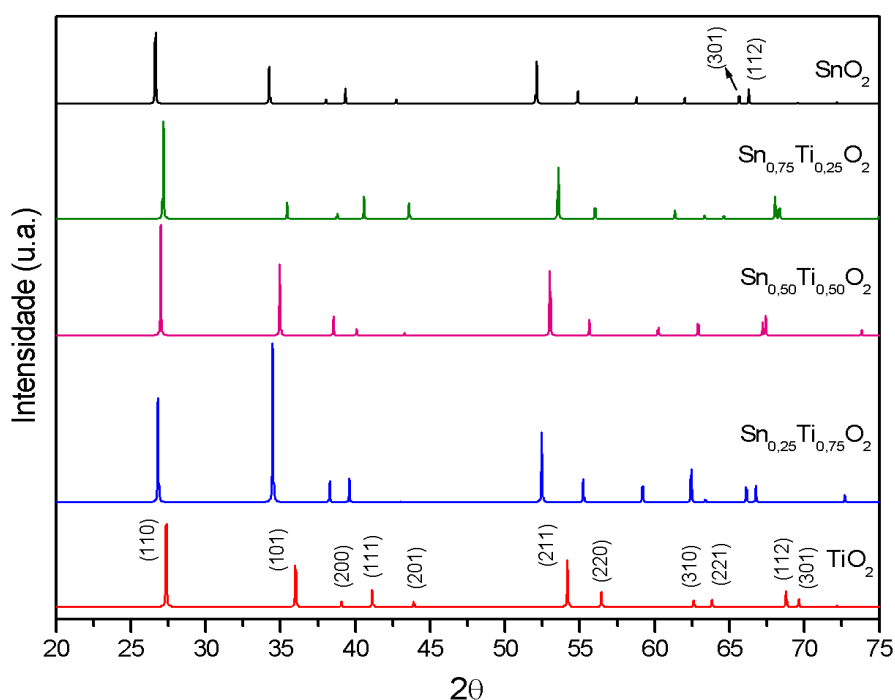


Figura 5.13: difratograma de raios X teórico da mistura $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$) com indicação dos planos (hkl).

Os resultados dos cálculos para DOS estão representados nas figuras 5.14 a 5.18. Nos gráficos podemos observar a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e a faixa da banda vazia (“*band gap*”), valores dados em eV para SnO_2 , TiO_2 , $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ respectivamente. A análise de DOS, “*band gap*” e estrutura eletrônica dos materiais foram investigadas com o programa XCRYSDEN (Kokalj, 2003).

O topo da BV de SnO_2 está localizada abaixo do topo da BV de TiO_2 , enquanto que para SnO_2 a BC está localizada dentro do “*band gap*” do TiO_2 . As propriedades ópticas do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ estão baseadas no processo de excitação de elétrons.

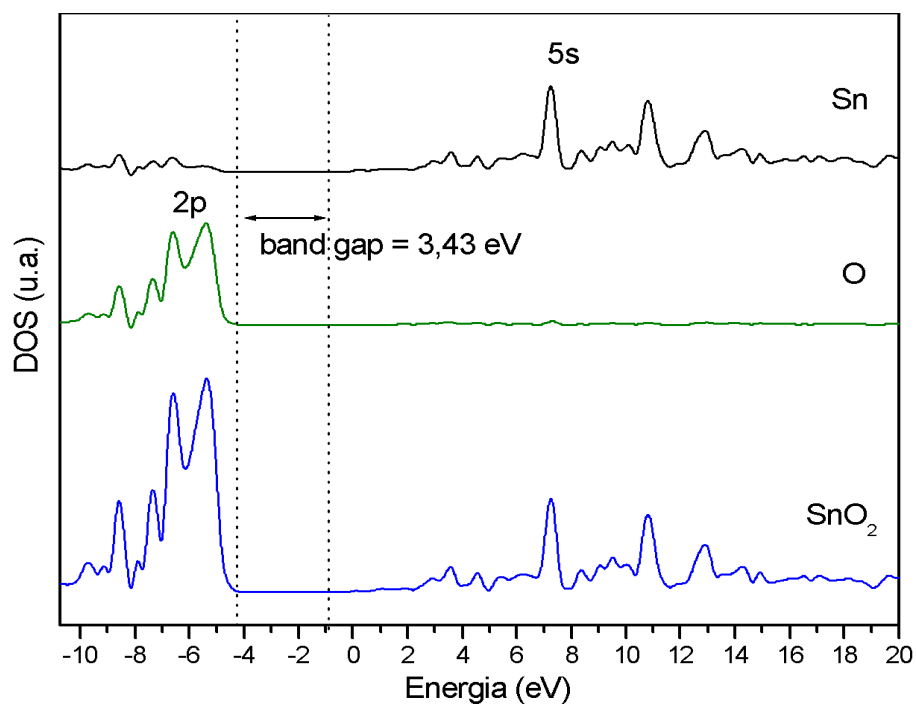


Figura 5.14: Gráfico DOS para SnO₂.

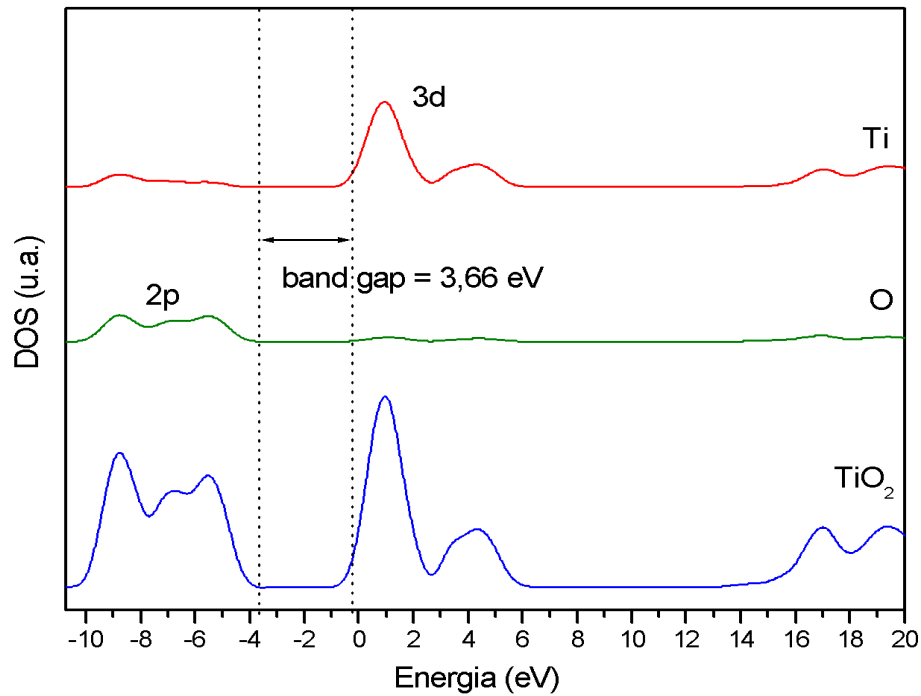


Figura 5.15: Gráfico DOS para TiO₂.

A presença de vacâncias na superfície da estrutura do TiO₂, carregador do

tipo buraco, está localizado no orbital 3d do átomo de titânio. Essas vacâncias formam par com carregadores do tipo elétrons, localizados nos orbitais 2p do átomo de oxigênio da estrutura do SnO_2 .

Este processo de formação das partículas de SnO_2 na superfície das partículas de TiO_2 são ligadas por uma interface de $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Os resultados de DOS para os átomos de Sn, Ti e O mostram os níveis eletrônicos do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ (figuras 5.16 a 5.18) e formação da solução sólida $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ na interface.

Os resultados mostram que para todas as interfaces $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,25$; $0,50$; $0,75$) a BC está localizada dentro da faixa de ocorrência do “*band gap*” do TiO_2 (figura 5.15). Os valores de “*band gap*” para $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$ são 3,79 eV, 3,86 eV e 3,82 eV respectivamente. Estes resultados mostram que não existe grande variação no valor de “*band gap*”.

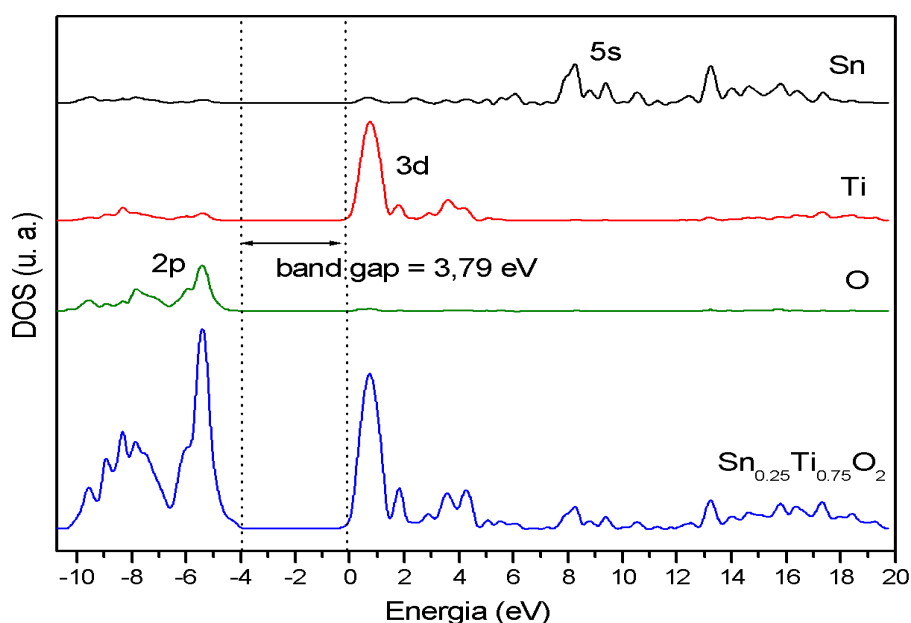


Figura 5.16: Gráfico DOS para $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$.

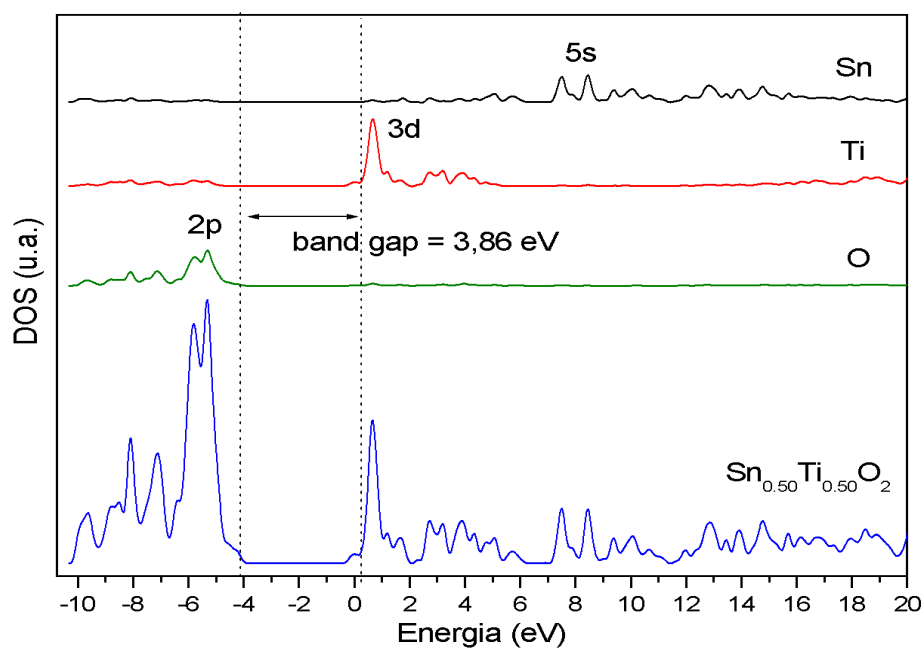


Figura 5.17: Gráfico DOS para $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$.

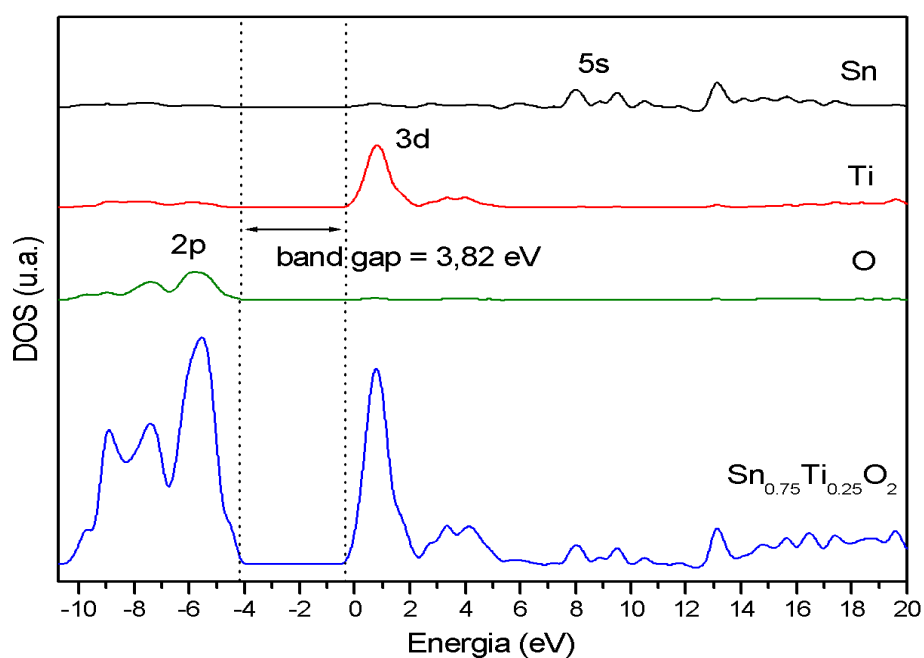


Figura 5.18: Gráfico DOS para $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$.

Então em cada interface é produzido um novo nível eletrônico ou novo estado energético como buracos. Entretanto os mesmos elétrons excitados da BV

do TiO_2 são capturados por estes buracos e acabam aumentando a possibilidade de recombinação entre o par elétron/buraco excitado e o pigmento de rodamina B. Por isto a fotodegradação da rodamina B com o catalisador $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ é mais eficiente que quando usados os óxidos puros.

O aumento de níveis eletrônicos intermediários de interface $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (STO) (figura 5.19) dentro do “*band gap*” de TiO_2 suporta uma eficiência maior do processo catalítico entre rodamina B e o sistema SnO_2 - TiO_2 . Experimentalmente é dificultada a observação deste processo separadamente porque o “*band gap*” para estas amostras são similares na porção da interface das partículas de TiO_2 (3,66eV) e SnO_2 (3,43eV).

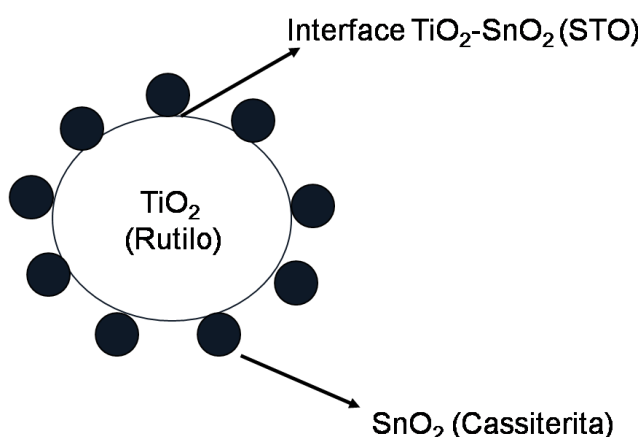


Figura 5.19: Representação da interface STO entre SnO_2 e TiO_2 .

Na figura 5.20 está representado o processo de excitação do elétron de TiO_2 e suas possíveis recombinações elétron/buraco para as amostras do estudo, que podem ocorrer durante o decaimento, onde STO25 é para a amostra $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$; STO50 é para a amostra $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$; STO75 é para a amostra $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$. Os valores destas energias são dados na tabela 5.5.

Em um semicondutor quando um fóton de energia $h\nu$ excede a energia do “band gap”, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução deixando um buraco onde estava inicialmente.

No estado excitado os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência podem reagir com elétrons doadores e elétrons aceptadores na superfície do semicondutor ou recombinar seus elétrons e buracos e dissipar a energia fornecida como calor. Estas recombinações são possíveis como vemos na figura 5.20 e podem aumentar a fotoatividade do semicondutor como catalisador nas reações de degradação.

Os resultados experimentais de fotodegradação da rodamina B são explicados por esquemas teóricos quanto à formação de solução sólida parcial, não total, como mostrado na figura 5.19 e 5.20 pela formação de interface STO e novos níveis de energia para recombinação de elétrons e buracos.

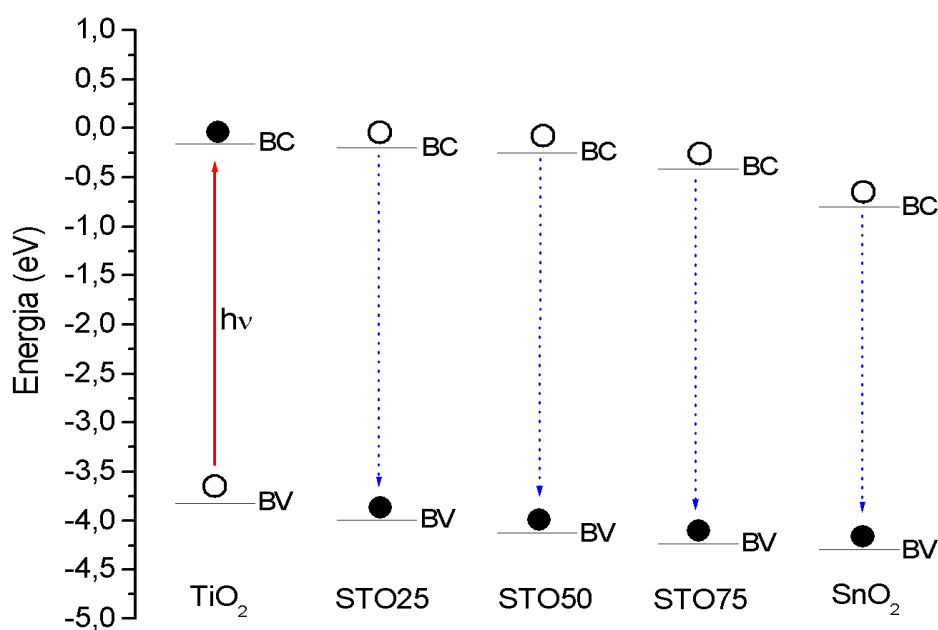


Figura 5.20: Representação do processo de excitação do elétron de TiO_2 e suas possíveis recombinações elétron/buraco no decaimento.

Tabela 5.5: Valores das energias liberadas e energias de excitação do elétron na recombinação do par elétron/buraco.

Amostra	Energia liberada pelo elétron	Energia para excitação do elétron
TiO ₂	0	0,4296 eV
STO25	-0,0369 eV	0,2581 eV
STO50	-0,0890 eV	0,1300 eV
STO75	-0,2483 eV	0,0131 eV
SnO ₂	-0,6590 eV	0

Para valores negativos (< 0 eV) temos as energias liberadas pelo elétron na banda de condução durante a recombinação no decaimento que pode ocorrer da BC do TiO₂ para BC do STO25 liberando -0,0369 eV que pode decair também para a BC do SnO₂ liberando -0,6221 eV ou ainda decair direto da BC de TiO₂ para BC de SnO₂ liberando -0,6590 eV. O mesmo processo de decaimento pode ocorrer para STO50 e STO75.

Para valores positivos (> 0 eV) temos as energias para excitação do elétron durante a recombinação que pode partir de SnO₂ direto para TiO₂ usando 0,4296 eV do sistema ou partir do SnO₂ passando pela interface intermediária STO25 ou STO50 ou STO75 usando respectivamente 0,2581 eV; 0,1300 eV ou 0,0131 eV do sistema.

Na figura 5.21 estão representadas as estruturas do sistema Sn_xTi_{1-x}O₂ que foram investigadas com o programa XCRYSDEN.

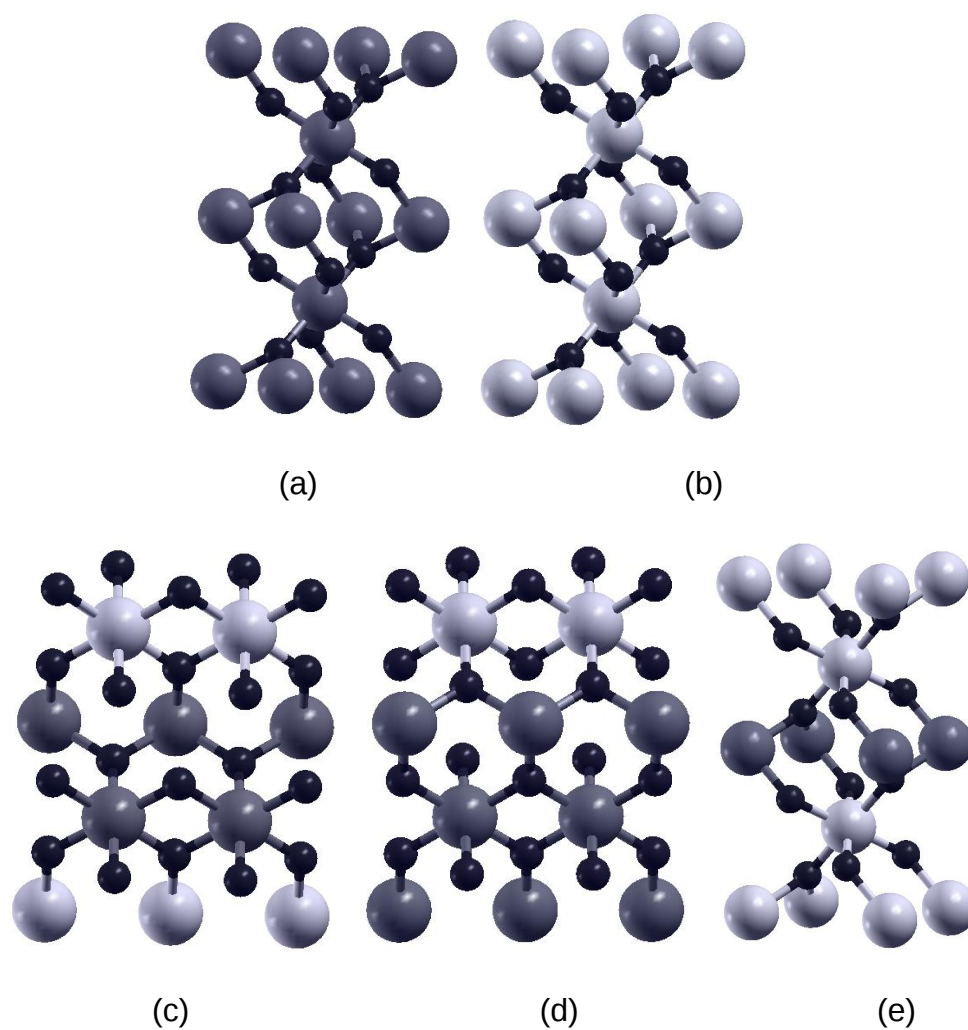


Figura 5.21: Estruturas do (a) TiO_2 , (b) SnO_2 , (c) $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$, (d) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$, (e) $\text{Sn}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_2$.

6 Conclusões

O estudo do sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ tem se mostrado de grande interesse na área tecnológica principalmente em estudos onde se buscam catálises com grande eficiência.

Estudos teóricos deste sistema prevêem formação de solução sólida. Entretanto, estudos experimentais deste sistema para formação de solução sólida total ficam limitados a condições específicas de temperatura e concentração de substituinte, porém pode ser formada solução sólida parcialmente na interface de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$.

Em pequenas concentrações de substituinte de estanho ou titânio é possível a obtenção de solução sólida mesmo a baixas temperaturas, o que não é possível para substituições com grande quantidade de substituinte, exceto para temperaturas muito elevadas.

Nos resultados experimentais de difração de raios X estão presentes duas fases distintas, fase rutilo e fase cassiterita, que pertencem ao mesmo grupo espacial $P4_2/mnm$ (tetragonal). A não formação de solução sólida total do sistema ficou limitada pelas condições adotadas para síntese do material.

As fotodegradações de rodamina B catalisadas pelas amostras do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ proposto neste estudo apresentaram melhores resultados quando comparadas a degradação da rodamina B pura. A adição de carbono na mistura $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ torna a catálise espectrofotocolorimétrica mais eficiente associada a uma pequena quantidade de titânio substituído e em temperatura elevada (1200°C).

Através da técnica de caracterização por mobilidade eletroforética chegou-

se a resultados teóricos e experimentais que auxiliaram no entendimento da distribuição dos óxidos em relação à superfície de grãos.

A técnica de TFD no estudo teórico utilizando o potencial B3LYP foi uma excelente ferramenta para determinação de cálculos de estrutura eletrônica e propriedades do material.

O programa CRYSTAL06 também apresentou resultados coerentes com os apresentados na literatura, tanto para a determinação do “*band gap*” como também para a densidade de estados.

Desta forma, associando-se os estudos teóricos com os experimentais apresentados neste trabalho, pode-se entender o motivo da grande eficiência do catalisador na degradação da rodamina B. Tal associação induz a acreditar na possibilidade da recombinação de elétrons e buracos na interface entre as partículas durante a fotólise.

7 Trabalhos futuros

Estudo da influência do carbono no sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ obtido método Pechini calcinado a 800°C na degradação da Rodamina B.

Estudo da influência do carbono no sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ obtido método Pechini calcinado a 950°C .

Estudo da degradação de compostos orgânicos catalisados pelo sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$.

Estudo da Teoria do Funcional de Densidade para compostos binários.

Estudo teórico e experimental do sistema de óxidos de Zinco e Cobre.

Estudos físicos/estruturais, análise de área superficial para melhor eficiência em sistemas de catalisadores.

8 Referências

Akurati, K. K., A. Vital, R. Hany, B. Bommer, T. Graule e M. Winterer. One-step flame synthesis of SnO₂/TiO₂ composite nanoparticles for photocatalytic applications. International Journal of Photoenergy, v.7, n.4, p.153-161. 2005.

Ao, Y. H., J. J. Xu, D. G. Fu e C. W. Yuan. Preparation of porous titania thin film and its photocatalytic activity. Applied Surface Science, v.255, n.5, p.3137-3140. 2008.

Arbeloa, I. L. e P. Ruizojedá. Molecular-Forms of Rhodamine-B. Chemical Physics Letters, v.79, n.2, p.347-350. 1981.

Arnold, M. S., P. Avouris, Z. W. Pan e Z. L. Wang. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts. Journal of Physical Chemistry B, v.107, n.3, p.659-663. 2003.

Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange. Journal of Chemical Physics, v.98, n.7, p.5648-5652. 1993.

Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review A, v.38, p.3098. 1998.

Bedja, I. e P. V. Kamat. Capped Semiconductor Colloids - Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of TiO₂-Capped SnO₂ Nanocrystallites. Journal of Physical Chemistry, v.99, n.22, p.9182-9188. 1995.

Besso, M. M. Tin salts of citric acid and method of preparation. 1965.

Bredow, T., P. Heitjans e M. Wilkening. Electric field gradient calculations for LiTiS₂ and comparison with Li-7 NMR results. Physical Review B, v.70, n.11. 2004.

Bueno, P. R., M. R. Cassia-Santos, L. G. P. Simoes, J. W. Gomes, E. Longo e J. A. Varela. Low-voltage varistor based on (Sn,Ti)O-2 ceramics. Journal of the American Ceramic Society, v.85, n.1, p.282-284. 2002.

Bueno, P. R., E. R. Leite, M. M. Oliveira, M. O. Orlandi e E. Longo. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism. Applied Physics Letters, v.79, n.1, p.48-50. 2001.

Bueno, P. R., S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhoes, E. Longo e J. A. Varela. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. Journal of Applied Physics, v.84, n.7, p.3700-3705. 1998.

Bueno, P. R. B., L. O. S.; Longo, E.; Paiva- Santos, C. O. . J. Appl. Phys v.88, p.6545. 2001.

Burns, G. P., I. S. Baldwin, M. P. Hastings e J. G. Wilkes. The Plasma Oxidation of Titanium Thin-Films to Form Dielectric Layers. Journal of Applied Physics, v.66, n.6, p.2320-2324. 1989.

Callister, W. D. J. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. . Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Ed. SA. 2002. 952 p.

Carotta, M. C., S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, B. Vendemiati, M. Sacerdoti, G. Ghiotti, S. Morandi, A. Bismuto, P. Maddalena e A. Setaro. (Ti, Sn)O-2 binary solid solutions for gas sensing: Spectroscopic, optical and transport properties. Sensors and Actuators B-Chemical, v.130, n.1, p.38-45. 2008.

Cassella, E. E. B. N. F. R. R. J. Remoção de Rodamina B de Efluentes Industriais Empregando Espumas de Poliuretano. 30a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia -SP, 2007. p.

Cassia-Santos, M. R., A. G. Souza, L. E. B. Soledade, J. A. Varela e E. Longo. Thermal and structural investigation of (Sn_{1-x}Ti_x)O-2 obtained by the polymeric precursor method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.79, n.2, p.415-420. 2005.

Causa, M., R. Dovesi e C. Roetti. Pseudopotential Hartree-Fock Study of 17 Iii-V-Semiconductors and Iv-Iv-Semiconductors. Physical Review B, v.43, n.14, p.11937-11943. 1991.

Cava, S. D. S. Síntese de pigmentos nanométricos de Al₂O₃ dopado com cobalto e cromo. (Tese de Doutorado.). Universidade Federal de São Carlos, 2003.

Cerri, J. A., E. R. Leite, D. Gouvea, E. Longo e J. A. Varela. Effect of Cobalt(II) oxide and Manganese(IV) oxide on sintering of Tin(IV) oxide. Journal of the American Ceramic Society, v.79, n.3, p.799-804. 1996.

Chaisan, W., R. Yimnirun, S. Ananta e D. P. Cann. The effects of the spinodal microstructure on the electrical properties of TiO₂-SnO₂ ceramics. Journal of Solid State Chemistry, v.178, n.3, p.613-620. 2005.

Chen, H., M. Krasowski e G. Fitzgerald. Density-Functional Pseudopotential Studies of Molecular Geometries, Vibrations, and Binding-Energies. Journal of Chemical Physics, v.98, n.11, p.8710-8717. 1993.

Chinarro, E., B. Moreno e J. R. Jurado. Combustion synthesis and EIS characterization of TiO₂-SnO₂ system. Journal of the European Ceramic Society, v.27, n.13-15, p.3601-3604. 2007.

Chong, D. P. e D. Papousek. Electric-Dipole Moment Derivatives for Methane Computed by a Density Functional Method. Chemical Physics Letters, v.193, n.5, p.399-401. 1992.

De Lazaro, S., E. Longo, J. R. Sambrano e A. Beltran. Structural and electronic

properties of PbTiO₃ slabs: a DFT periodic study. Surface Science, v.552, n.1-3, p.149-159. 2004.

De Lazaro, S. R. Estudo da estrutura eletrônica dos Materiais PbTiO₃ e Pb_{1-x}MxTiO₃ (M= Ca, Sr, Ba). (Tese de Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, 2006.

De Lazaro, S. R., P. R. De Lucena, J. R. Sambrano, P. S. Pizani, A. Beltran, J. A. Varela e E. Longo. Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ solid solution (x=0.0, 0.25, 0.50, and 0.75): A theoretical and experimental approach. Physical Review B, v.75, n.14. 2007.

Dovesi, R. S., V. R.; Roetti, C.; Orlando, R.; Zicovich- Wilson, C. M.; Pascale F.; Civalieri B.; Doll, K.; Harrison, N. M.; Bush, I. J.; D'arco, Ph.; Llunell, M. . CRYSTAL06 User's Manual: University of Torino. 2006

Durand, P. e J. C. Barthelat. Theoretical Method to Determine Atomic Pseudopotentials for Electronic-Structure Calculations of Molecules and Solids. Theoretica Chimica Acta, v.38, n.4, p.283-302. 1975.

Edelman, F., H. Hahn, S. Seifried, C. Aloh, H. Hoche, A. Balogh, P. Werner, K. Zakrzewska, M. Radecka, P. Pasierb, A. Chack, V. Mikhelashvili e G. Eisenstein. Structural evolution of SnO₂-TiO₂ nanocrystalline films for gas sensors. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, v.69, p.386-391. 2000.

Edelman, F., A. Rothschild, Y. Komem, V. Mikhelashvili, A. Chack e F. Cosandey. Structure and properties of TiO₂ thin films for gas sensors. Solid State Phenomena, v.67-8, p.269-275. 1999.

Fan, L. e T. Ziegler. The Application of Density Functional Theory to the Optimization of Transition-State Structures .1. Organic Migration Reactions. Journal of Chemical Physics, v.92, n.6, p.3645-3652. 1990.

Forti, J. C., P. Olivi e A. R. De Andrade. Characterisation of DSA((R))-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti((0.7-x))Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor. Electrochimica Acta, v.47, n.6, p.913-920. 2001.

Fresno, F., J. A. Coronado, D. Tudela e J. Soria. 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. 2005.

Gaiduk, P. I., J. L. Hansen e A. N. Larsen. Synthesis and analysis of hollow SnO₂ nanoislands. Applied Physics Letters, v.92, n.19. 2008.

Garcia, D. e D. Speidel. Re-Examination of System Tio₂-Sno₂. Journal of the American Ceramic Society, v.55, n.6, p.322-&. 1972.

Ghosh, A. e J. Almlof. The Ultraviolet Photoelectron-Spectrum of Free-Base Porphyrin Revisited - the Performance of Local-Density Functional Theory.

Chemical Physics Letters, v.213, n.5-6, p.519-521. 1993.

Ghosh, S. K. Electronegativity, Hardness, and a Semiempirical Density-Functional Theory of Chemical-Binding. International Journal of Quantum Chemistry, v.49, n.3, p.239-251. 1994.

Giraldi, T. R. Contribuições da Química coloidal para novas estratégias de deposição de filmes finos de óxidos: um estudo no sistema SnO₂:Sb. (Tese de Doutorado). Universidade Federal de São Carlos. 2007

Godbout, N., D. R. Salahub, J. Andzelm e E. Wimmer. Optimization of Gaussian-Type Basis-Sets for Local Spin-Density Functional Calculations .1. Boron through Neon, Optimization Technique and Validation. Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie, v.70, n.2, p.560-571. 1992.

Gorking, A. P. R. Physical Review A, v.47, p.2783. 1993.

Guo, Y. H., C. W. Hu, C. J. Jiang, Y. Yang, S. C. Jiang, X. L. Li e E. B. Wang. Preparation and heterogeneous photocatalytic behaviors of the surface-modified porous silica materials impregnated with monosubstituted keggins units. Journal of Catalysis, v.217, n.1, p.141-151. 2003.

Gutsev, G. L. Density-Functional Investigation on the Electron-Affinity of the Cfnclm Series, N+M=3 and 4. Journal of Chemical Physics, v.98, n.9, p.7072-7080. 1993.

Habibollahzadeh, D., J. S. Murray, M. E. Grice e P. Politzer. X-No₂ Rotational Energy Barriers - Local Density Functional Calculations. International Journal of Quantum Chemistry, v.45, n.1, p.15-20. 1993.

Harbola, M. K. Density-Functional Calculations of Electric-Dipole Polarizabilities for Atoms. Physical Review A, v.48, n.4, p.2696-2699. 1993.

Harris, K. D. M., A. R. George e J. M. Thomas. Predicting X-Ray-Diffraction Intensity Distributions for One-Dimensional Inclusion-Compounds Via Local-Density Functional Calculations. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, v.89, n.12, p.2017-2021. 1993.

Hirata, T., K. Ishioka, M. Kitajima e H. Doi. Concentration dependence of optical phonons in the TiO₂-SnO₂ system. Physical Review B, v.53, n.13, p.8442-8448. 1996.

Hohenberg, P. e W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review B, v.136, n.3B, p.B864-&. 1964.

Holland, T. J. B. e S. A. T. Redfern. Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics. Mineralogical Magazine, v.61, n.1, p.65-77. 1997.

Holme, T. A. e T. N. Truong. A Test of Density-Functional Theory for Dative Bonding Systems. Chemical Physics Letters, v.215, n.1-3, p.53-57. 1993.

Hunter, R.J. Calculation of Zeta-Potential from Mobility Measurements. Journal of Physical Chemistry, v.66, n.7, p.1367-&. 1962.

Hunter, R. J. The Use of the Zeta-Potential in Characterizing Transport Processes in Colloidal Dispersions. Abstracts of Papers of the American Chemical Society. v.184, n.SEP, p.41-COLL. 1982.

Hunter, R.J. Zeta Potential. Colloid Science: Principles and Applications. UK.: Academic Press. 1988.

Jarzebski, Z. M. e J. P. Marton. Physical-Properties of SnO_2 Materials .1. Preparation and Defect Structure. Journal of the Electrochemical Society. v.123, n.7, p.C199-C205. 1976.

Kamat, P. V. Photoelectrochemistry in Particulate Systems .3. Phototransformations in the Colloidal TiO_2 Thiocyanate System. Langmuir. v.1, n.5, p.608-611. 1985.

Kimura, T., S. Inada e T. Yamaguchi. Microstructure Development in SnO_2 with and without Additives. Journal of Materials Science, v.24, n.1, p.220-226. 1989.

Kohn, W. e L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, v.140, n.4A, p.1133-&. 1965.

Kokalj, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. Computational Materials Science, v.28, n.2, p.155-168. 2003.

Kong, J., L. A. Eriksson e R. J. Boyd. A Density-Functional Theory Study of the Hyperfine Structures of the Atom-B to Atom-O and the Species Nh_2 and Nh_3^+ . Chemical Physics Letters, v.217, n.1-2, p.24-30. 1994.

Krasovitskii, B. M., D. G. Pereyaslova, V. T. Skripkina, L. M. Yagupolskii e V. I. Popov. Organic Luminophores with Fluorine-Containing Substituents. Dyes and Pigments, v.9, n.1, p.21-35. 1988.

Kroger, F. A. e H. J. Vink. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. Solid State Physics-Advances in Research and Applications, v.3, p.307-435. 1956.

Kryachko, E. S. L., E. V. Energy Density Functional Theory of Many-Electrons Systems. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 1990

Lapostolle, F., A. Billard e J. Von Stebut. Structure/mechanical properties relationship of titanium-oxygen coatings reactively sputter-deposited. Surface & Coatings Technology, v.135, n.1, p.1-7. 2000.

Lee, C.Y., W.; Parr, R.G. . Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. Physical Review B., v.37, p.785. 1988.

Lee, J.D. Química Inorgânica não tão concisa. São Paulo – SP: Editora Edgard Blucher LTDA. 1999

Lee, J.H., Park, S.J., Hirota, K. Temperature-Dependence of Electrical-Conductivity in Polycrystalline Tin Oxide. Journal of the American Ceramic Society, v.73, n.9, p.2771-2774. 1990.

Libanori, R., T. R. Giraldi, E. Longo, E. R. Leite e C. Ribeiro. Effect of TiO₂ surface modification in Rhodamine B photodegradation. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v.49, n.1, p.95-100. 2009.

Lin, J., Yu, J.C., Lo, D., Lam, S.K. Photocatalytic activity of rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ solid solutions. Journal of Catalysis, v.183, n.2, p.368-372. 1999.

Lin, J., Zheng, H.C. Hollowing Sn-Doped TiO₂ Nanospheres via Ostwald Ripening. Journal of American Chemical Society, v.129, 15839-15847. 2007.

Liu, X. M., S. L. Wu, P. K. Chu, J. Zheng e S. L. Li. Characteristics of nano Ti-doped SnO₂ powders prepared by sol-gel method. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v.426, n.1-2, p.274-277. 2006.

Mahanty, S., S. Roy e S. Sen. Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films. Journal of Crystal Growth, v.261, n.1, p.77-81. 2004.

Maliska, A. M. Microscopia de Varredura e Microanálise.: UFSC. 53-96 p.

Martinez, A. I., D. R. Acosta e G. Cedillo. Effect of SnO₂ on the photocatalytical properties of TiO₂ films. Thin Solid Films, v.490, n.2, p.118-123. 2005.

Matsuzawa, N. e D. A. Dixon. Density-Functional Theory Predictions of Polarizabilities and First and 2nd-Order Hyperpolarizabilities for Molecular-Systems. Journal of Physical Chemistry, v.98, n.10, p.2545-2554. 1994.

Morgon, N. H. e R. Custodio. The Density-Functional Theory. Química Nova, v.18, n.1, p.44-55. 1995.

Nedelcev, T., D. Racko e I. Krupa. Preparation and characterization of a new derivative of rhodamine B with an alkoxysilane moiety. Dyes and Pigments, v.76, p.550-556. 2008.

Noelting, E. D., K. . Zur Kenntniss der Rhodamine Ber. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.: Chemieschule, Mülhausen, v.38. 1905. 3516 – 3527.

Ocana, M., W. P. Hsu e E. Matijevic. Preparation and Properties of Uniform-

Coated Colloidal Particles .6. Titania on Zinc-Oxide. Langmuir, v.7, n.12, p.2911-2916. 1991.

Ohsaki, H., N. Kanai, Y. Fukunaga, M. Suzuki, T. Watanabe e K. Hashimoto. Photocatalytic properties of SnO₂/TiO₂ multilayers. Thin Solid Films, v.502, n.1-2, p.138-142. 2006.

Oliveira, M. M., D. C. Schnitzler e A. J. G. Zarbin. (Ti,Sn)O₂ mixed oxides nanoparticles obtained by the sol-gel route. Chemistry of Materials, v.15, n.9, p.1903-1909. 2003.

Padurow, N. N. Miscibility in the System Rutile-Cassiterite. Naturwissenschaften, p.395. 1956.

Pandolfelli, V. C. D. O., I. R. Dispersão e empacotamento de partículas.: Editora Fazendo Arte. 2000

Park, M., T. E. Mitchell e A. H. Heuer. Subsolidus Equilibria in Tio₂-Sno₂ System. Journal of the American Ceramic Society, v.58, n.1-2, p.43-47. 1975.

Parra, R., M. A. Ponce, C. M. Aldao e M. S. Castro. Advances in the study of the conduction modes in SnO₂ varistors. Journal of the European Ceramic Society, v.27, n.13-15, p.3907-3909. 2007.

Parra, R., J. E. Rodriguez-Paez, J. A. Varela e M. S. Castro. The influence of the synthesis route on the final properties of SnO₂-based varistors. Ceramics International, v.34, n.3, p.563-571. 2008.

Pennewiss, J. e B. Hoffmann. Varistors Made from Tio₂ - Practicability and Limits. Materials Letters, v.9, n.5-6, p.219-226. 1990.

Pianaro, S. A., P. R. Bueno, E. Longo e J. A. Varela. A New Sno₂-Based Varistor System. Journal of Materials Science Letters, v.14, n.10, p.692-694. 1995.

Preininger, C., G. J. Mohr, I. Klimant e O. S. Wolfbeis. Ammonia fluorosensors based on reversible lactonization of polymer-entrapped rhodamine dyes, and the effects of plasticizers. Analytica Chimica Acta, v.334, n.1-2, p.113-123. 1996.

Radecka, M., P. Pasierb, K. Zakrzewska e M. Rekas. Transport properties of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics and thin films. Solid State Ionics, v.119, n.1-4, p.43-48. 1999.

Radecka, M., J. Przewoznik e K. Zakrzewska. Microstructure and gas-sensing properties of (Sn,Ti)O₂ thin films deposited by RGTO technique. Thin Solid Films, v.391, n.2, p.247-254. 2001.

Radecka, M., K. Zakrzewska e M. Rekas. SnO₂-TiO₂ solid solutions for gas sensors. Sensors and Actuators B-Chemical, v.47, n.1-3, p.194-204. 1998.

Rezende, S. M. A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos. Recife - PE: Editora Universitária da UFPE. 1996. 530p p.

Roginskaya, Y. E., F. K. Chibirova, T. L. Kulova e A. M. Skundin. Degradation mechanism of mixed nanostructured tin and titanium oxides when cycled. Russian Journal of Electrochemistry, v.42, n.9, p.915-925. 2006a.

Roginskaya, Y. E., F. K. Chibirova, T. L. Kulova e A. M. Skundin. Products of lithium interaction with nanostructured oxides SnO₂-TiO₂ and mechanism of charge-discharge of electrodes in a lithium-ion battery. Russian Journal of Electrochemistry, v.42, n.4, p.355-362. 2006b.

Rosenthal, I., P. Peretz e K. A. Muszkat. Thermochromic and Hyperchromic Effects in Rhodamine-B Solutions. Journal of Physical Chemistry, v.83, n.3, p.350-353. 1979.

Sambrano, J. R., G. F. Nobrega, C. A. Taft, J. Andres e A. Beltran. A theoretical analysis of the TiO₂/Sn doped (110) surface properties. Surface Science, v.580, n.1-3, p.71-79. 2005.

Sambrano, J. R., L. A. Vasconcellos, J. B. L. Martins, M. R. C. Santos, E. Longo e A. Beltran. A theoretical analysis on electronic structure of the (110) surface of TiO₂-SnO₂ mixed oxide. Journal of Molecular Structure-Theochem, v.629, p.307-314. 2003.

Santos, C. M. R. S., V.C.; Oliveira, M.M.; Bueno, P.R.; Bacelar, W.K.; Orlandi, M.O.; Barrado, C.M.; Gomes, J.W.; Longo, E.; Leite, E.R.; Varela, J.A. . Cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂ e TiO₂. Cerâmica, v.47, n.303, p.136-143. 2001.

Santos, M. R. C., P. R. Bueno, E. Longo e J. A. Varela. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. Journal of the European Ceramic Society, v.21, n.2, p.161-167. 2001.

Schneider, I. A. H. P., T.M.; Machado, E.L.; Carissimi, E. Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de águas. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental., 2000. I-028 p.

Schultz, A. H. e V. S. Stubican. Separation of Phases by Spinodal Decomposition in Systems Al₂O₃-Cr₂O₃ and Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃. Journal of the American Ceramic Society, v.53, n.11, p.613-&. 1970.

Sensato, F. R., R. Custodio, E. Longo, A. Beltran e J. Andres. Electronic and structural properties of Sn_xTi_{1-x}O₂ solid solutions: a periodic DFT study. Catalysis Today, v.85, n.2-4, p.145-152. 2003.

Sensato, F. R., O. T. Filho, E. Longo, J. R. Sambrano e J. Andres. Theoretical analysis of the energy levels induced by oxygen vacancies and the doping process

(Co, Cu and Zn) on SnO₂ (110) surface models. Journal of Molecular Structure-Theochem, v.541, p.69-79. 2001.

Shi, L. Y., C. Z. Li, H. C. Gu e D. Y. Fang. Morphology and properties of ultrafine SnO₂-TiO₂ coupled semiconductor particles. Materials Chemistry and Physics, v.62, n.1, p.62-67. 2000.

Shintaku, S. D. F. (Dissertação de Mestrado). Universidade de Brasília, 2005.

Shintaku, S. F. I., D.; Guaritá-Santos, A. J. M. . Processo Oxidativos Avançados e tratamento de correntes sintéticos. Resumos do XLIV Congresso Brasileiro de Química. Fortaleza, 2004. p.

Silly, F. e M. R. Castell. Formation of single-domain anatase TiO₂(001)-(1 x 4) islands on SrTiO₃(001) after thermal annealing. Applied Physics Letters, v.85, n.15, p.3223-3225. 2004.

Spackman, M. A. e A. S. Mitchell. Basis set choice and basis set superposition error (BSSE) in periodic Hartree-Fock calculations on molecular crystals. Physical Chemistry Chemical Physics, v.3, n.8, p.1518-1523. 2001.

Stubican, V. S. e A. H. Schultz. Phase Separation by Spinodal Decomposition in Tetragonal System. Journal of the American Ceramic Society, v.53, n.4, p.211-&. 1970.

Sun, B. J., Q. L. Liu, J. K. Liang, J. B. Li, L. N. Ji, J. Y. Zhang, Y. Liu e G. H. Rao. Subsolidus phase relations in the ternary system SnO₂-TiO₂-Y₂O₃. Journal of Alloys and Compounds, v.455, n.1-2, p.265-268. 2008.

Takahashi, J., M. Kuwayama, H. Kamiya, M. Takatsu, T. Oota e I. Yamai. Decomposition Behaviors of Dopant-Free and Doped Solid-Solutions in the TiO₂-SnO₂ System. Journal of Materials Science, v.23, n.1, p.337-342. 1988.

Tanner, R. E., I. Goldfarb, M. R. Castell e G. A. D. Briggs. The evolution of Ni nanoislands on the rutile TiO₂ (110) surface with coverage, heating and oxygen treatment. Surface Science, v.486, n.3, p.167-184. 2001.

Tebcherani, S. M., S. Cava, J. A. Varela, E. R. Leite e E. Longo. Surface equilibrium angle for anisotropic grain growth in SnO₂ systems. Journal of Materials Science, v.42, n.19, p.8088-8092. 2007.

Trobajo, C., M. L. Rodriguez, M. Suarez, J. R. Garcia, J. Rodriguez, J. B. Parra, M. A. Salvado, P. Pertierra e S. Garcia-Granda. Layered mixed tin-titanium phosphates. Journal of Materials Research, v.13, n.3, p.754-759. 1998.

Uematsu, K., Z. Kato, N. Uchida e K. Saito. Electrical-Conductivity of Antimony-Doped Tin Dioxide Prepared by Hot Isostatic Pressing. Journal of the American Ceramic Society, v.70, n.7, p.C142-C143. 1987.

Varela, J. A., O. J. Whittemore e E. Longo. Pore-Size Evolution During Sintering of Ceramic Oxides. Ceramics International, v.16, n.3, p.177-189. 1990.

Varela, J. A. L., E.; Barelli, N.; Tanaka, A.S.; Mariano, W.A. . Sinterização de óxido de estanho em várias atmosferas. Cerâmica, v.31, n.191, p.241-246. 1985.

Vijayakumar, M. e M. S. Gopinathan. Pair-Correlation Energy and Successive Ionization-Potentials of Atoms He-Zn. Journal of Chemical Physics, v.97, n.9, p.6639-6643. 1992.

Vinodgopal, K., I. Bedja e P. V. Kamat. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO₂/TiO₂ composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye. Chemistry of Materials, v.8, n.8, p.2180-2187. 1996.

Wang, B. Q., L. Q. Jing, Y. C. Qu, S. D. Li, B. J. Jiang, L. B. Yang, B. F. Xin e H. G. Fu. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by surface-capping DBS groups. Applied Surface Science, v.252, n.8, p.2817-2825. 2006.

Wang, C. e B. Q. Xu. Synthesis and optical absorption property of the Zn₂Ti_xSn_{1-x}O₄ (0 ≤ x ≤ 1) solid solutions. Journal of Solid State Chemistry, v.177, n.10, p.3448-3453. 2004.

West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. Chichester: John Wiley & Sons. 1984. 734 p.

Xin, B. F., D. D. Ding, Y. Gao, X. H. Jin, H. G. Fu e P. Wang. Preparation of nanocrystalline Sn-TiO₂-X via a rapid and simple stannous chemical reducing route. Applied Surface Science, v.255, n.11, p.5896-5901. 2009.

Yang, S. L. e J. M. Wu. Effects of Nb₂O₅ in (Ba,Bi,Nb)-Added TiO₂ Ceramic Varistors. Journal of Materials Research, v.10, n.2, p.345-352. 1995.

Yang, Y., H. Y. Wang, X. Li e C. Wang. Electrospun mesoporous W⁶⁺-doped TiO₂ thin films for efficient visible-light photocatalysis. Materials Letters, v.63, n.2, p.331-333. 2009.

Zakrzewska, K. Mixed oxides as gas sensors. Thin Solid Films, v.391, n.2, p.229-238. 2001.

Zakrzewska, K. e M. Radecka. TiO₂-SnO₂ system for gas sensing - Photodegradation of organic contaminants. Thin Solid Films, v.515, n.23, p.8332-8338. 2007.

Zakrzewska, K., M. Radecka e M. Rekas. Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ thin films. Thin Solid Films, v.310, n.1-2, p.161-166. 1997.

Zhang, F., N. Huang, P. Yang, X. L. Zeng, Y. J. Mao, Z. H. Zheng, Z. Y. Zhou e X.

H. Liu. Blood compatibility of titanium oxide prepared by ion-beam-enhanced deposition. Surface & Coatings Technology, v.84, n.1-3, p.476-479. 1996.

Zhang, G. e M. L. Liu. Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors. Sensors and Actuators B-Chemical, v.69, n.1-2, p.144-152. 2000.

Zhang, Z. L., H. R. Geng, L. S. Zheng e B. Du. Resistance to sulfidation and catalytic performance of titanium-tin solid solutions in SO(2)+ CO and NO+SO₂+CO reactions. Applied Catalysis a-General, v.284, n.1-2, p.231-237. 2005.

Zheng, R. B., X. W. Meng e F. Q. Tang. Synthesis, characterization and photodegradation study of mixed-phase titania hollow submicrospheres with rough surface. Applied Surface Science, v.255, n.11, p.5989-5994. 2009.

Zollinger, H. Interdisciplinary Aspects of Chemistry. Chimia, v.41, n.4, p.95-95. 1987.