



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Nelson Emanuel Salgado Teixeira

Nanoestruturas de mistas contendo *perovskite*

**BaSnO₃ e pontos quânticos de CdTe para
fotoconversão de água em hidrogénio usando
modelo como dadores sacrificiais.**

poluentes

Tese de Mestrado

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente

Ramo da Energia

Trabalho efetuado sob a orientação do

Professor Doutor Paulo José Gomes Coutinho

Julho de 2017

Declaração

Nome: Nelson Emanuel Salgado Teixeira

Endereço eletrónico: emanuel.nelson@gmail.com

Número do Cartão de Cidadão: 14030058 8 ZY6

Titulo dissertação: Nanoestruturas mistas contendo perovskite BaSnO₃ e pontos quânticos de CdTe para fotoconversão de água em hidrogénio usando poluentes modelo como dadores sacrificiais.

Orientador: Professor Doutor Paulo José Gomes Coutinho

Ano de conclusão: 2017

Designação do Mestrado: Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente – Ramo Energia

È AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO. MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO; QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ___ / ___ / _____

Assinatura: _____

"I believe that water will one day be employed as fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light, of an intensity of which coal is not capable."

Jules Verne, in *The Mysterious Island* (1874)

I. Agradecimentos

A realização desta tese resultou dum trabalho intenso, pois, foram necessárias muitas horas de pesquisa, leitura e conseqüente escrita. Sedo que todas essas horas perdidas permitiram-me atingir os objetivos estipulados no início do trabalho. Para a execução deste trabalho, houveram muitas pessoas extremamente importante para a sua conclusão.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador o Professor Doutor Paulo José Gomes Coutinho, por aceitar a orientação deste projeto, todo o seu tempo disponibilizado para partilhar o seu conhecimento científico, para que o trabalho decorresse sem problemas.

A professora Doutora Teresa Valente, pela sua disponibilidade e acompanhamento ao longo do decurso do Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente.

A todos os meus colegas que me ajudaram e incentivaram ao longo desta caminhada. Principalmente o Jorge Mendes, Jacinto João, Diogo Teixeira entre muito outros.

Aos meus pais e irmã, Faustino, Maria e Sara, por toda a força, sacrificios e dedicação que sempre mostraram ao longo da minha vida académica. E por fim agradecer a todos os meus amigos, colegas e família que permitiram e ajudaram a ser a pessoa que sou hoje. Um grande louvor ao meu primo Doutor Rui Salgado por toda a ajuda prestada.

II. Resumo

O crescente incremento e complicação dos problemas climáticos levou à necessidade de pensar em novas formas de obtenção e armazenamento de energia, tendo como principal fator a diminuição do nível de poluição existe. Para tal as novas formas de obtenção de energia necessitam de apresentar índices de poluição reduzidos. Devido a esse fator a comunidade científica tem vindo a desenvolver um esforço para diversificar as fontes de produção energéticas. Esta diversificação engloba diversas energias como a solar, hídrica, biomassa, geotérmica, hidrogénio entre outras.

Este projeto relaciona-se com a obtenção de hidrogénio a partir da fotoconversão da água usando como modelo a fotoredução do metilviologénio sensibilizada por pares eletrão-lacuna fotogerados em nanopartículas semicondutoras. Para evitar a recombinação da espécie reduzida do metilviologénio com a lacuna resultante no semicondutor e permitir a sua regeneração é necessário utilizar um dador sacrificial para impedir essa recombinação. A utilização de modelos poluentes como dadores sacrificiais resulta num proceso de produção de energia limpa, renovável e que ajuda a purificar o ambiente. Para tal, optou-se por construir uma célula fotoconversora de água em hidrogénio utilizando como dadores sacrificiais os poluentes modelo EDTA e azul metileno. Na sua construção escolheu-se utilizar nanopartículas de estanato de bário ou de titanato de bário fotosensibilizadas por pontos quânticos de CdTe@CdS de modo a estender a atividade fotocatalítica dos sistemas em estudo para a zona visível do espectro eletromagnético.

Na criação da célula fotoconversora foram variados os elementos fotocatalíticos envolvidos através da quantidade e tipo de nanopartículas e da presença de pontos quânticos, tendo-se realizado em acoplamento entre nanopartículas e pontos quânticos.

Os resultados obtidos permitiram concluir que o fotocatalisador que resultou do acoplamento das nanopartículas de estanato de bário com os pontos quânticos CdTe@CdS apresenta a maior atividade. O rendimento quântico da formação da espécie reduzida do metilviologénio foi de 5% a que corresponde uma taxa de produção de hidrogénio na ordem dos 30000 $\mu\text{mol/h/g}$ de catalisador.

Palavras-Chave: Nanopartículas, Pontos Quânticos, CdTe@CdS, Estanato de Bário, BaSnO₃, Titanato de Bário, BaTiO₃, Fotoconversão, Hidrogénio

III. Abstract

The increasing increase and complication of the climatic problems led to the need to think about new ways of obtaining and storing energy, having as main factor the decrease of the level of pollution exists. To this end, new forms of energy production need to have reduced pollution levels. Due to this factor the scientific community has been developing an effort to diversify the sources of energy production. This diversification encompasses several energies such as solar, hydro, biomass, geothermal, hydrogen, among others.

This project is related to obtaining hydrogen from photoconversion of water using as a model the photorejuvenation of the sensitized methyl viologue by electron-gap pairs photogenerated in semiconductor nanoparticles. In order to avoid recombination of the reduced methylglycogen species with the resulting gap in the semiconductor and to allow its regeneration it is necessary to use a sacrificial donor to prevent such recombination. The use of polluting models as sacrificial donors results in a process of production of clean, renewable energy that helps to purify the environment. To do so, it was decided to build a water photoconverter cell in hydrogen using EDTA and methylene blue pollutants as the sacrificial donors. In its construction it was chosen to use barium stannate or barium titanate nanoparticles photosensitized by CdTe @ CdS quantum dots in order to extend the photocatalytic activity of the systems under study to the visible zone of the electromagnetic spectrum.

In the creation of the photoconverter cell were varied the photocatalytic elements involved through the quantity and type of nanoparticles and the presence of quantum dots, being realized in coupling between nanoparticles and quantum dots.

The results showed that the photocatalyst that resulted from the coupling of the barium stannate nanoparticles with the CdTe @ CdS quantum dots shows the highest activity. The quantum yield of the formation of the reduced methylviogene species was 5% corresponding to a hydrogen production rate in the order of 30000 $\mu\text{mol} / \text{hr} / \text{g}$ of catalyst.

Keywords: Nanoparticles, Quantum Dots, CdTe @ CdS, Barium Estanate, BaSnO₃, Barium Titanate, BaTiO₃, Photoconversion, Hydrogen

IV. Índice

I. Agradecimentos.....	V
II. Resumo.....	VI
III. Abstract.....	IX
IV. Índice.....	XI
V. Índice Figuras.....	XIII
VI. Índice Tabelas.....	XVI
VII. Índice Histogramas.....	XVI
VIII. Lista de abreviaturas e símbolos.....	XVII
1. Introdução.....	1
1.1. Nanotecnologia no Ambiente.....	1
1.2. Hidrogénio.....	1
1.2.1. Historia do hidrogénio.....	1
1.2.2. Produção de hidrogénio.....	2
1.2.3. Processo eletrão – lacuna.....	3
1.3. Nanopartículas baseadas em Bário.....	3
1.3.1. Estanato de Bário.....	4
1.3.2. Titanato de Bário.....	4
1.4. Pontos Quânticos.....	4
2. Técnicas de Caraterização.....	5
2.1. Espectroscopia de absorção UV-Visível.....	5
2.2. Espectroscopia de Fluorescência.....	6
2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV).....	6
2.4. Difração de Raios-X (XRD).....	7
2.5. Fotocatálise.....	8
3. Procedimento Experimental.....	8
3.1. Preparação de pontos quânticos de CdTe@CdS.....	9
3.2. Preparação de Titanato de Bário.....	10
3.3. Preparação de Estanato de Bário.....	10
3.3.1. Método da Autocombustão.....	10
3.3.2. Método de Síntese através de Micelas Invertidas.....	10

3.4. Constituição das soluções.....	11
4. Resultados e Discussão.....	14
4.1. Caracterização Estrutural.....	14
4.1.1. Difração de Raios-X.....	14
4.1.2. Imagens Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV).....	16
4.2. Caracterização Fotofísica.....	27
4.3. Irradiação.....	29
4.3.1. Irradiação das nanopartículas.....	32
4.3.2. Irradiações dos Pontos Quânticos.....	34
4.3.3. Irradiação das nanopartículas compósitas.....	35
4.3.4. Estudo da influência das concentrações de Mv^{2+} e do Na_2CO_3	38
4.3.5. Irradiações usando azul metileno como doador sacrificial.....	38
4.4. Estudo Quantitativo das irradiações.....	41
5. Conclusão.....	46
6. Perspetivas Futuras.....	47
7. Bibliografia.....	48

V. Índice Figuras

Figura 1: Esquema ilustrativo da divisão da água em H^+ e O_2 sobre um semiconductor de fotocatalise [43].....	2
Figura 2: Excitação de um letrão e consequente criação duma lacuna na banda de valência.....	3
Figura 3:A banda de emissão depende do tamanho dos pontos quânticos.....	5
Figura 4: Esquema da montagem da irradiação usado para obtenção produção de hidrogénio e fotodegradação dos poluentes.....	8
Figura 5: Esquema de preparação de pontos quânticos CdTe@CdS.....	9
Figura 6: Difratoograma das nanopartículas de $BaTiO^3$	14
Figura 7: Difratoograma das nanopartículas de estanato de bário obtidas pelo método de autocombustão.....	15
Figura 8: Difratoograma das nanopartículas de estanto de bário obtidas pelo método de síntese em micelas invertidas.....	15
Figura 9: Imagens de MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das nanopartículas de titanato de bário.....	16
Figura 10: Análise elementar as partículas de titanto de bário. O círculo azul indica os principais elementos que procurávamos na amostra.....	17
Figura 11: Imagens MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das perovkiste de estanato de bário obtidas por síntese em micelas invertidas.....	17
Figura 12: Análise elementar das perovskites de estanato de bário obtidas por síntese em micelas invertidas. O círculo azul indica os principais elementos que procurávamos na amostra.....	18
Figura 13: Imagens de MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das perovskites de estanato de bário obtidas pelo processo de autocombustão.....	18
Figura 14: Análise elementar das perovskites de estanato de bário obtidas pelo processo de autocombustão.O círculo azul indica os principais elementos que procurávamos na amostra.....	19
Figura 15: Imagens MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das nanoestruturas acopladas aos pontos quânticos numa proporção de 1:2.....	19
Figura 16: Análise elementar das nanopartículas compósitas de estanato de bário com pontos quânticos da proporção 1:2. A azul estão realçados os elementos mais importantes.....	20
Figura 17: Imagens de MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das nanopartículas compósitas de estanato de bário (método autocombustão) acopladas a pontos quânticos de CdTe@CdS na proporção 1:5.	20

Figura 18: Análise elementar das partículas compósitas de estanato de bário, método de autocombustão, acopladas a pontos quânticos CdTe@CdS na proporção 1:5. A azul estão realçados os elementos mais importantes.....	21
Figura 19: Imagens MEV em modo de transmissão (a) e topografia (b) das nanopartículas compósitas de titanato de bário com pontos quânticos CdTe@CdS na proporção 1:2.....	22
Figura 20: Análise elementar das partículas compósitas de titanato de bário e pontos quânticos de CdTe@CdS na proporção de 1:2.....	22
Figura 21: MEV das nanopartículas de estanato de bário (a) e as nanopartículas compósitas (b) derivadas da solução mãe representadas na imagem (a).....	24
Figura 22: MEV das nanopartículas de estanato de bário (c) e as nanopartículas compósitas (d) derivadas da solução mãe representadas na imagem (c).....	25
Figura 23: MEV das nanopartículas de titanato de bário (e) e as nanopartículas compósitas (f) derivadas da solução mãe representadas na imagem (e).....	26
Figura 24: Espectros de absorção, excitação e emissão (normalizados) dos pontos quânticos CdTe.....	27
Figura 25: Espectros de absorção, excitação e emissão (normalizados) dos pontos quânticos dos CdTe@CdS.	28
Figura 26: Espectros de absorção, excitação e emissão (normalizados) dos pontos quânticos de CdTe@CdS, após lavagem dos pontos quânticos.....	28
Figura 27: Espectros de absorção da irradiação, ao longo do tempo, de nanopartículas (BaSnO ₃) em suspensão na presença de Mv ²⁺ com uma concentração inicial de 0,01 mol.dm ⁻³ irradia a 360, 450 e 500 nm.....	30
Figura 28: Espectro da variação da absorvância ao longo da irradiação das nanopartículas (BaSnO ₃) em suspensão na presença de Mv ²⁺ e EDTA subtraindo-se a banda t=0.....	31
Figura 29: Espectro da variação da absorvância ao longo da irradiação das nanopartículas (BaSnO ₃) em suspensão na presença de Mv ²⁺ e EDTA e o respetivo ajuste.....	32
Figura 30: Comparação entre os métodos de sintetização de nanopartículas de BaSnO ₃ , solução A (micelas invertidas) e solução B (autocombustão) nas irradiações 360, 450 e 500 nm.....	33
Figura 31: Absorvância das nanopartículas de BaTiO ₃ a 360 nm, solução G.....	33
Figura 32: Comparação entre as solução A,B e G. Onde estão presentes as nanopartículas BaSnO ₃ (método de micelas invertidas), as nanopartículas BaSnO ₃ (método da autocombustão e nanopartículas BaTiO ₃ respetivamente.....	34
Figura 33: Absorvância dos pontos quânticos (Solução E) aos filtros de 360, 450 e 500 nm.....	35

Figura 34: Comparação da absorvância das soluções com as nanopartículas compósitas, na irradiação de 360, 450 e 500 nm.....	35
Figura 35: Comparação entre todas as nanopartículas e compósitas na irradiação de 360 nm.....	36
Figura 36: Comparação entre as soluções A, B, C, D e F a uma irradiação de 450 nm.....	37
Figura 37: Comparação entre as soluções A, B, C e F a um irradiação de 500 nm.....	37
Figura 38: Absorvância a 360 nm das nanopartículas de BaSnO ₃ , p1, variando as concentrações de Na ₂ CO ₃ e EDTA.....	38
Figura 39: Espectro da variação da absorvância ao longo da irradiação das nanopartículas (BaSnO ₃) em suspensão na presença de Mv ²⁺ e Azul metileno e o respetivo ajuste.....	39
Figura 40: Irradiação usando o azul metileno como dador sacrificial e fotodegradção do metil viologénio, com as nanopartículas de BaSnO ₃ (solução H) aos 500 nm.....	40
Figura 41: Irradiação usando o azul metileno como dador sacrificial e fotodegradção do metil viologénio, com as nanopartículas de BaTiO ₃ (solução J) aos 500 nm.....	40
Figura 42: Mecanismo da reação química presendo no estudo.....	41
Figura 43: Aplicação das formulas 6 até a 8 as soluções usadas no estudo da influencia das concentrações de Mv ²⁺ , Na ₂ CO ₃ e EDTA.....	43

VI. Índice Tabelas

Tabela 1: Tabela com as soluções mãe utilizadas nos ensaios.....	11
Tabela 2: Tabela com as soluções e quantidades usadas nos acoplamentos dos pontos quânticos com as nanopartículas.....	12
Tabela 3: Tabela com as soluções usadas no estudo quantitativo, variando o metil violeta, o carbonato de sódio e o poluente modelo (EDTA).....	12
Tabela 4: Tabela com as soluções usadas nos ensaios combinados de fotodegradação e fotocatalise.....	12
Tabela 5: Tabela com a descrição das soluções usadas nos ensaios de fotocatalise.....	13
Tabela 6: Tabela com a percentagem atômica experimental e calculada das nanopartículas de estanho derivadas das micelas invertidas (p1) e da autocombustão (m).....	23
Tabela 7: Tabela com os resultados do rendimento quântico ao longo do processo de formação de CdTe@CdS.....	29
Tabela 8: Rendimento quântico das nanopartículas de BaSnO ₃ e a velocidade de conversão do H ₂	44
Tabela 9: Rendimento quântico das nanopartículas de BaTiO ₃ (solução G), nanopartículas compósitas (solução C,D e F) e da reação combinada (H e J) e a velocidade da taxa de conversão do H ₂ para todas.....	45

VII. Índice Histogramas

Índice de ilustrações

Histograma 1: Histograma das nanopartículas de estanho derivadas do método de micelas invertidas (p1).....	24
Histograma 2: Histograma das nanopartículas compósitas de estanho de bário (p1) com pontos quânticos acoplados.....	24
Histograma 3: Histograma das nanopartículas de estanho de bário derivadas do método de autocombustão (m).....	25
Histograma 4: Histograma das nanopartículas compósitas de estanho de bário (m) com pontos quânticos acoplados.....	25
Histograma 5: Histograma das nanopartículas de titanato de bário (tb).....	26
Histograma 6: Histograma das nanopartículas compósitas de titanato de bário (tb) com pontos quânticos acoplados.....	26

VIII. Lista de abreviaturas e símbolos

BaSnO ₃	Estanato de Bário
BaTiO ₃	Titanato de Bário
CdTe	Telureto de Cádmió
CdS	Sulfureto de Cádmió
DSSCs	<i>Dye Sensitized Solar Cells</i>
QD's	<i>Quantum Dots</i>
Mv ²⁺	Metil Viologénio
EDC	<i>1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimid</i>
EDTA	<i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sódio

1. Introdução

1.1. Nanotecnologia no Ambiente

A nanotecnologia é hoje, parte integrante e fundamental do nosso quotidiano, esta encontra-se em muitos dos processos e equipamentos que utilizamos no nosso dia, tais como lâmpadas led, televisores, componentes de computadores, etc.

A nanotecnologia refere-se a tecnologia que consegue manipular matéria a uma escala atómica e molecular, com o objetivo de recriar materiais e otimizar processos mais antigos originando assim poupanças ao nível energético. [1]

Nesse sentido, têm sido inúmeras as áreas onde tem-se notado os seus benefícios. Sendo o ambiente uma dessas áreas, essa influência é facilmente verificada nas seguintes áreas [2]:

- Nanossensores (deteção e seguimento de poluentes)
- Limpeza ambiental (por exemplo, capturar e retenção do CO₂ presente na atmosfera)
- Energia Solar (células solares)
- Permitiu a otimização da produção de energia e armazenamento.

1.2. Hidrogénio

1.2.1. Historia do hidrogénio

Um das primeiras referências históricas do conhecimento sobre o hidrogénio data do século XVI quando o alquimista Paracelsus escreveu que, “quando o ferro atua sobre o ácido sulfúrico, surge um ar que é expulso como uma rajada de vento”. O hidrogénio foi caracterizado em 1766, por Henry Cavendish, depois de verificar que o gás era libertado na reação de metal de zinco com ácido clorídrico ou sulfúrico. A denominação “hidrogénio” foi estabelecida por Antoine Lavoiser em 1783.

O verdadeiro interesse neste elemento químico data de 1966, momento em que este começou a ser alvo dum estudo aprofundado, levando os cientistas a chegar à conclusão que poderia ser a fonte energética do futuro e assim começou a ser discutida a melhor forma para obter-se e armazenar-se [3].

1.2.2. Produção de hidrogénio

Atualmente a investigação para a produção de hidrogénio em Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC's) tem-se centrado essencialmente no estudo de sistemas multicolorante para aumentar o espectro de absorção da célula solar. Para além deste tipo de estudo, têm-se vindo a desenvolver esforços para aumentar a eficácia da injeção e recolha de carga fotogerada, usando-se nanoestruturas de óxidos ou camadas compactas [4].

As energias solar, eólica e hídrica são as principais fontes de energia renováveis existentes atualmente. Sendo possível obter hidrogénio a partir delas (eletrólise da água) ou com a ajuda delas. No entanto, atualmente, as energias renováveis contribuem apenas com cerca de 5% da produção de hidrogénio comercial, enquanto os outros 95% do hidrogénio provêm de derivados do combustível fóssil [5].

A produção de hidrogénio através da fotocatalise da água (figura 1a) assenta na fotoredução do H_2O em O_2 originando assim um radical livre do H^+ , este processo origina um eletrão-lacuna que apresenta uma recombinação molecular muito elevada. Para contornar este pequeno desafio utiliza-se dadores sacrificiais que neste caso vão-se combinar com o O_2 libertado permitindo assim a acumulação do H^+ [6]. O dador sacrificial pode ser obtido de várias formas, sendo uma delas através da fotodegradação de poluentes orgânicos, esta é mais eficaz, rentável e amiga do ambiente comparado com as técnicas utilizadas hoje em dia [6].

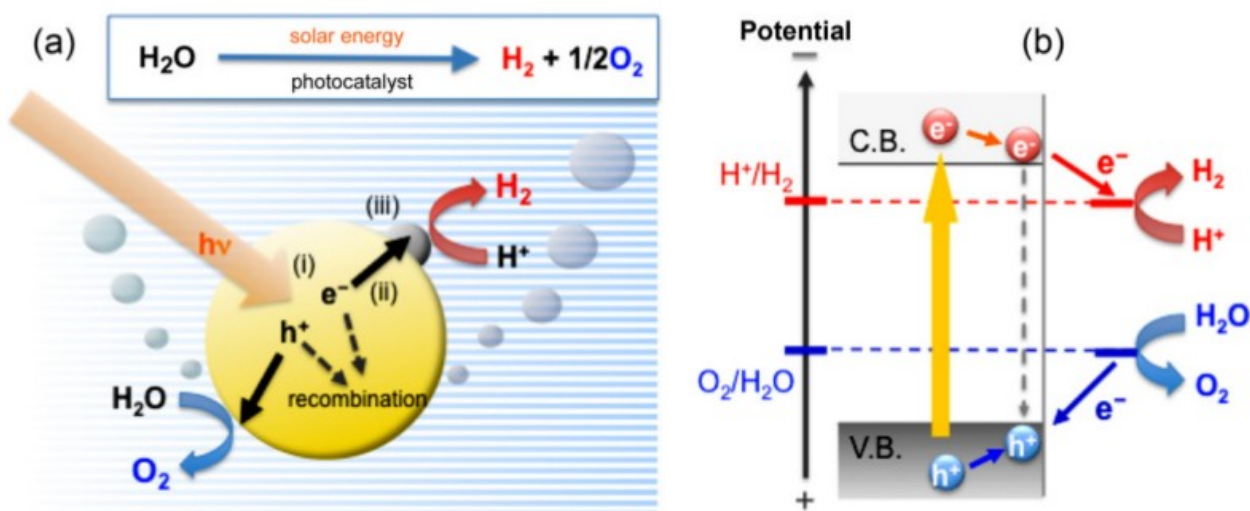


Figura 1: Esquema ilustrativo da divisão da água em H^+ e O_2 sobre um semiconductor de fotocatalise [43].

A figura 1b mostra um diagrama de potencial onde é possível ver que o fundo da banda de condução tem de ser mais negativo que o potencial de redução da água, para assim conseguir-se produzir H₂. O topo da banda de valência deve ser superior ao potencial de oxidação da água para produzir O₂ [43].

1.2.3. Processo elétron – lacuna

Num semiconductor, a diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução à temperatura de zero absoluto designa-se por zona proibida ou “bandgap” (de energia E_g). Quando o semiconductor é exposto a fótons de energia maiores ou iguais a E_g da sua zona proibida, os seus eletrões vão ser excitados, originando assim uma lacuna na banda de valência (Fig. 2).

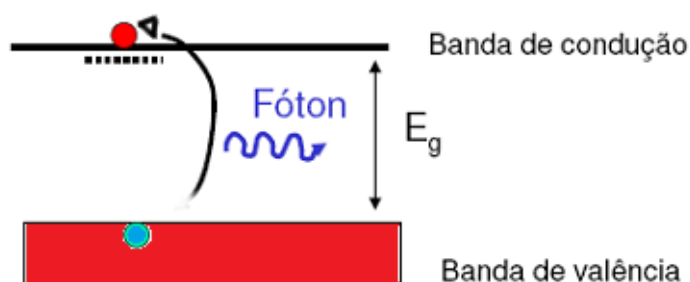


Figura 2: Excitação de um eletrão e conseqüente criação duma lacuna na banda de valência.

Para que a formação de pares elétron-lacuna tenha utilidade, deve a vida média desses portadores de carga ser suficientemente longa para que o efeito seja sentido. Num sistema deste tipo, a reação a constante criação de pares elétron-lacuna origina diversos processos de oxidação e redução. Sendo portanto uma solução a utilizar para ajudar na degradação de substâncias poluentes [7].

1.3. Nanopartículas baseadas em Bário

Este trabalho teve como um dos objetivos preparar nanoestruturas de nanopartículas baseadas em bário, com a finalidade de produzir hidrogénio. Como tal foram investigadas e preparadas dois tipos de nanopartículas as derivadas do titanato (titanato de bário, BaTiO₃) e estanho (estanoato de bário, BaSnO₃).

Estas nanopartículas foram selecionadas, porque apresentaram os melhores resultados na produção de hidrogénio, conforme reportado na literatura. É necessário fazer uma pequena menção ao estanato de bário, pois este demonstrou ter uma eficiência 5,2% superior ao dióxido de titânio, TiO_2 [4], quando usado em DSSC's.

1.3.1. Estanato de Bário

O estanato de bário ($BaSnO_3$) pertence ao grupo de materiais do tipo perovskite, este apresenta normalmente um estrutura cúbica. O estanato de bário tem-se utilizado em diversas aplicações como, por exemplo, dielétricos, sensores fotocatalisadores e em células solares fotovoltaicas [4]. Ultimamente tem sido muito utilizado sem sensores multifuncionais de sinal para detetar temperatura, humidade e gases [8] e usado como um foto - ânodo nas células solares sensibilizadas fotovoltaicas e de produção de hidrogénio [4, 9]. É um composto que apresenta uma baixa eletrólise da água, com isto teremos uma reduzida produção de hidrogénio [10]. Sendo que esta aumenta de forma gradual quando combinado com outros elementos como, por exemplo, o estrôncio (Sr) [11].

1.3.2. Titanato de Bário

O Titanato de bário ($BaTiO_3$) tem sido muito utilizado como base ferroelétrica, em camadas dielétricas, sensores e materiais luminescentes. Devido a este apresentar uma grande estabilidade, origina um aumento de eficiência nos diversos processos em que é inserido. Sendo que nos últimos anos tem-se estudado uma nova aplicação para o titanato de bário, que é a fotodegradação de materiais organoclorados e produção de hidrogénio através da eletrólise da água [12, 13].

1.4. Pontos Quânticos

Para conseguir-se estabilizar e sensibilizar os nanomateriais produzidos, foram testados diversos estabilizantes como, por exemplo, surfactantes, polímeros e agents de acoplamento. Os pontos quânticos (QD's) apresentam algumas características que chamam a atenção dos investigadores, estas particularidades são as propriedades óticas ímpares, que incluem a capacidade de absorção alargada na região do ultravioleta, forte fotoluminescência e uma grande fotoestabilidade, estas propriedades permitem utilizar os pontos quânticos numa variadíssima quantidade de situações [15]. O comprimento de onda, onde a emissão de luz

irá acontecer depende diretamente do tamanho da partícula (Fig. 3, este tamanho pode ser controlado no processo de síntese. Neste trabalho utilizaram-se pontos quânticos de telureto de cádmio (núcleo) com uma cora de sulfureto de cádmio (CdS), para sensibilizar as nanopartículas na região do visível.

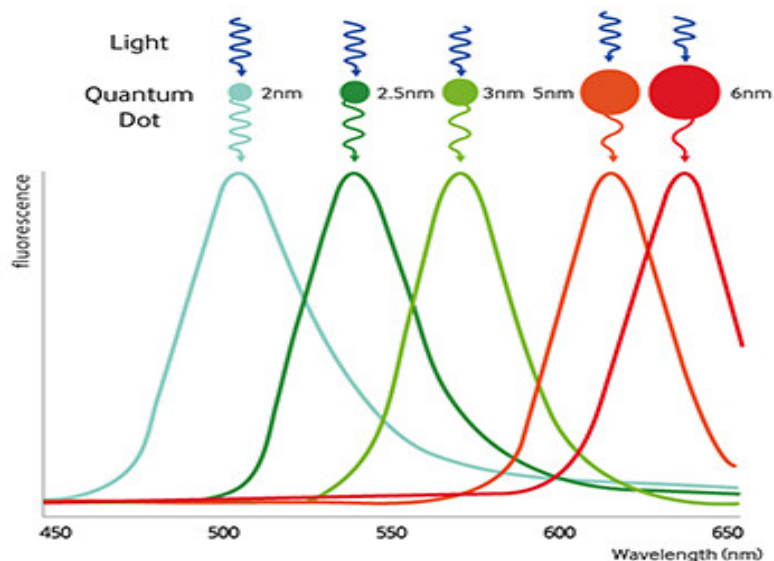


Figura 3: A banda de emissão depende do tamanho dos pontos quânticos

2. Técnicas de Caracterização

Este capítulo, terá como objetivo descrever todas as técnicas de caracterização aplicadas neste trabalho de investigação, sendo que foram elas que permitiram caracterizar e analisar todas as nanoestruturas e processos desenvolvidos neste trabalho.

2.1. Espectroscopia de absorção UV-Visível

Quando a luz atravessa um meio absorvente (sólido, líquido ou gasoso), algumas frequências são absorvidas fazendo com que a sua intensidade diminua. A este processo chamamos absorção, esta apresenta pequenas diferenças dependendo das características do material, da radiação incidente e das estruturas químicas das moléculas. A absorção ocorre devido a choques inelásticos (sem conservação da energia cinética) entre os fótons e os elétrões [16].

Para as soluções diluídas é válida a lei de Lambert-Beer que estabelece, que a absorvância (A) é diretamente proporcional à concentração (c) da espécie absorvente:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon bc \quad (1) \text{ sendo } I_0 \text{ a intensidade da}$$

radiação incidente, I a intensidade da radiação transmitida pela amostra, b é o comprimento do meio absorvente e o ϵ é o coeficiente de absorção molar.

2.2. Espectroscopia de Fluorescência

Luminescência é a denominação que se dá a capacidade que certas substâncias ostentam de emitir radiação eletromagnética. As técnicas espectroscópicas de luminescência dividem-se em dois tipos, fluorescência e fosforescência. A grande diferença que existe entre os dois processos é o tempo de vida do estado excitado (intervalo de tempo em que as moléculas permanecem excitadas). Sendo que o da fluorescência é de cerca de 10^{-9} s após a excitação, enquanto o da fosforescência é mais longo [16]. O processo de fluorescência acontece quando a transição por “spin” é permitida, enquanto o de fosforescência ocorre devido à libertação da energia liberta quando o primeiro estado de excitação decai para o estado fundamental [16].

2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)

O microscópio eletrónico de varrimento possui uma elevada resolução (na ordem de 1 a 5 nm), sendo que foi desenvolvido para estudar e caracterizar nanomateriais como, por exemplo, as nanopartículas. Esta técnica permite analisar as superfícies de amostras condutoras, semicondutoras e não condutoras. No caso de estarmos a estudar uma amostra biológica, estas necessitam de ser desidratadas para preservar-se a sua estrutura. O MEV utiliza um feixe de eletrões para interagir com a amostra. A sua principal forma de funcionamento é a quantificação de eletrões secundários (eletrões de baixa energia) emitidos pela amostra em resposta a excitação eletrónica incidente [17].

2.4. Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X é uma técnica analítica, utilizada principalmente para a identificação da fase e composição de um material cristalino. Fornecendo informações sobre as dimensões da célula unitária, para realizar esta análise é necessário moer finamente para obter-se uma homogeneização do material, como o objetivo de determinar a composição média da amostra. [18].

Max von Laue, em 1912, descobriu que as substâncias cristalinas atuam como redes de difração tridimensionais para comprimentos de onda dos raios-X, hoje em dia a difração de raios-X é uma técnica comum para o estudo de estruturas cristalinas e do espaçamento atômico. Este método baseia-se na interferência de raios-X monocromáticos numa amostra cristalina, estes são gerados por um tubo de raios catódicos, sendo filtrados para assim produzir uma radiação monocromática e direcionada à experiência [19]. O tubo de raios catódicos funciona da seguinte forma, aquecimento dum filamento que induz a produção de elétrões e provocando o seu aceleração através da aplicação dum pequena tensão, posteriormente bombardeia a amostra com elétrões. Quando estes possuem energia suficiente para excitar elétrões das diversas camadas de valência presentes no material analisado, originando assim um espectro de raios-X característicos. Um dos parâmetro-chave da difração é o ângulo entre o raio incidente e o raio difratado. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva (e um raio difratado) quando as condições satisfazem a Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin(\Theta) \quad (2) \quad \text{em que } \lambda \text{ é o}$$

comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e Θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado, n é um número inteiro.

Esta lei permite relacionar o comprimento de onda com a radiação eletromagnética para o ângulo de difração e o espaçamento da rede dum amostra cristalina. Ao digitalizar a amostra através dum ângulo de incidência 2Θ é possível identificar todas as direções dos raios de difração. A conversão dos picos de difração para distâncias, d , permite identificar o mineral presente na amostra, isto deve-se a cada mineral possuir um conjunto de espaçamentos únicos. Tipicamente esta análise é realizada com a comparação dos d com as referências padrão [20].

2.5. Fotocatálise

A execução dos ensaios de fotocatálise necessitou da criação duma montagem de irradiação (Fig. 4), esta dividiu-se em dois âmbitos: a fotoprodução de hidrogénio e a fotodegradação de poluentes. O sistema de fotocatálise elaborado neste projeto possui duas reações: a fotoxidação e a fotoredução. Estas reações foram comprovadas em dois momentos, na análise dos dados obtidos e visualmente quando o azul metileno fotodegradou e durante a acumulação do radical livre do metil viologénio (Mv^+), pois, este ganha uma ligeira tonalidade azul [21]. Ambos os ensaios foram realizados numa montagem de irradiação contínua, esta encontrar-se representada na figura 4. A lâmpada utilizada como fonte luminosa foi de xénon e a lâmpada para recolher o espectro de absorção foi de halogénio.

O aparelho usado para recolher os dados foi o Compact Fiber Spectrometer da ThorLabs e o programa utilizado para regista-los foi o “The spectrometer and Line Camera Control Software”.

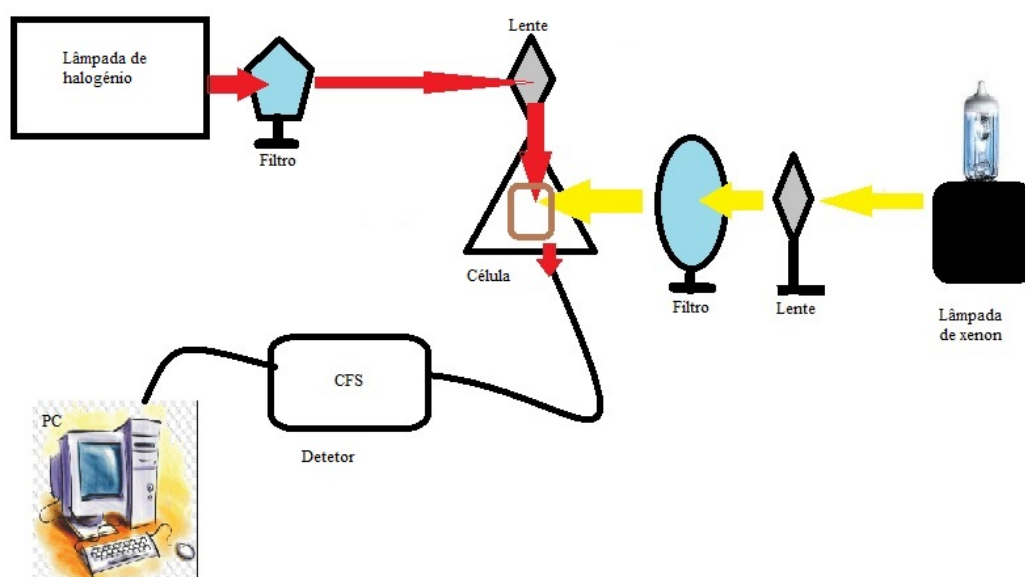


Figura 4: Esquema da montagem da irradiação usado para obtenção produção de hidrogénio e fotodegradação dos poluentes.

3. Procedimento Experimental

Neste capítulo irei descrever todos os procedimentos experimentais necessários na realização deste trabalho, desde preparação de soluções mãe até a composição das soluções de análise.

As medidas de absorção e fluorescência foram realizadas no Laboratório de Fotofísica do Centro de Física da Universidade do Minho. Os espectros de absorção foram determinados num espectrofotómetro UV-Visível NIR Shimadzu, modelo UV-31001Pc. Os espectros de emissão de fluorescência foram medidos num espectrofluorímetro Fluorolog 3. As medidas de absorção e fluorescência foram efetuadas em células de absorção e fluorescência de quartzo de 10 mm dum percurso ótico.

Os ensaios de fotodegradação e fotoredução foram realizados através da medição da luz transmitida por uma lâmpada de halogéneo durante vários intervalos de tempo, sendo que a amostra encontra-se em constante irradiação numa lâmpada de xénon de 200W.

As medidas de MEV foram obtidas no Serviço de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM), no Campus de Azurém. Tal esta técnica foi utilizado o NanoSEm – FEI Nova 200 (FEG/SEM) e EDAX – Pegasus X4M (EDS/EBSD).

3.1. Preparação de pontos quânticos de CdTe@CdS

O procedimento para sintetizar pontos quânticos (QD's) de telureto de cádmio foi o seguinte: num balão volumétrico, foram colocados 50 mL de água desionizada nesta foram adicionadas 160 μ L numa solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0,2 M. Para terminar esta primeira fase de sintetização foi necessário desarejar a solução com azoto durante 60 minutos. Durante este ultimo passo preparou-se uma solução de telúrio 0,2 M, contendo metóxido de sódio (solução a 25% de metanol) e hidrazina, nas proporções de 40% e 60%, respetivamente, esta solução foi aquecida em banho-maria até que todo o sólido tenha-se dissolvido. Enquanto o desarejamento acontecia, foram injetados sob vórtex ligeiro, 222 μ L de MPA 0,2 M, 80 μ L da solução de telúrio e 160 μ L de surfactante Brij 35 0,1 M. Para terminar este processo lacrou-se o balão volumétrico e aquecido em banho-maria a 80°C durante 30 minutos. Ao realizar este processo construímos o núcleo do ponto quântico, sendo necessário colocar um coroa de CdS para proteger o núcleo. Para tal foi necessário arrefecer a solução anteriormente criada e adicionou-se, sob vórtex, 160 μ L de tioureia 0,2 M, aquecendo-se novamente a solução em banho-maria a 80°C durante 30 minutos. Por fim efetuou-se a lavagem das partículas com água destilada e etanol, tendo sido este passo efetuado 3 vezes [15, 22].

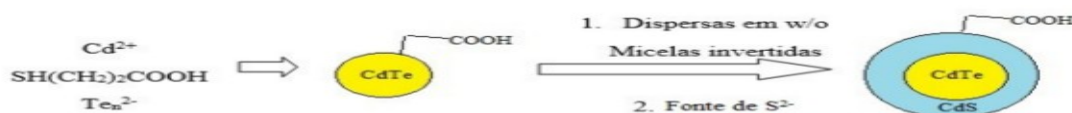


Figura 5: Esquema de preparação de pontos quânticos CdTe@CdS

3.2. Preparação de Titanato de Bário

Para sintetizar-se nanopartículas de titanato de bário (BaTiO_3), seguiu-se o procedimento descrito por Basantakumar *et al.* [23]. Seguindo o procedimento referido anteriormente, foi preparada uma solução de 0,3 M de carbonato de bário em ácido acético ocorreu uma ligeira libertação de CO_2 (dióxido de carbono) resultando numa solução de acetato de bário. Pegou-se em 30 mL dessa solução e adicionou-se 510 μL de TBOT (tetrabutilotitanato). Esta nova solução foi aquecida a 300 °C até ficar seca. Por fim colocou-se numa mufla a 700 °C durante uma hora, quando acabou a sua calcinação efetuou-se uma lavagem com água e ácido clorídico 6 M [24, 25].

3.3. Preparação de Estanato de Bário

Descrevem-se, em seguida, os dois procedimentos para sintetizar-se nanopartículas de bário, sendo eles o método de autocombustão e das micelas invertidas.

3.3.1. Método da Autocombustão

Na preparação de partículas estanato de bário através do método de autocombustão, usou-se 5 mL duma solução de cloreto de bário (BaCl_2) 0,3 M onde foram adicionados 5 mL duma solução de cloreto de estanho (IV) penta-hidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,3 M. Ao resultado da solução anterior juntaram-se 903 μL de ácido nítrico e 1,182 g de ácido cítrico. Por fim ajustou-se o pH a 7 adicionando 321 μL duma solução de hidrogénioóxido de sódio (NaOH) 2 M. Para a solução final entrar em autocombustão precisou ser aquecida a 250°C numa placa de aquecimento [18].

3.3.2. Método de Síntese através de Micelas Invertidas

O segundo método utilizado para preparar nanopartículas de bário foi através de micelas invertidas. Para tal preparou-se uma solução com 0,838g de surfactante CTAB (brometo de cetilteimetilamónio), 0,695g de 1-butanol, 2,97g de iso-octano em 50 mL de água destilada (solução A). A esta solução foi dividida em duas, sendo que em cada uma delas foi adicionado BaCl_2 0,1 M (A1) ou $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M (A2). Entretanto preparou-se uma segunda solução (B) com a seguintes constituição 0,838g de CTAb, 0,695g de 1-butanol, 2,97 g de iso.octano e 502 μL de amónia 5 M.

Posteriormente as soluções A1 e A2 foram injetadas (gota a gota) sobre a solução B, adicionando-se 250 μL de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,5 M à solução resultante. Em seguida efetuou-se uma lavagem da

solução com uma preparação de metanol:clorofórmio 1:1, sendo esta deixada a secar durante 2 horas a 80 °C. Por fim calcinou-se o precipitado a 650 °C durante 72 horas [26, 27].

3.4. Constituição das soluções

No final da síntese das nanopartículas e pontos quânticos necessários para a realização da experiência. Foram preparadas diversas soluções para estudar-se o comportamento das nanopartículas, pontos quânticos e o seu acoplamento.

Em primeiro lugar vamos mostrar as solução mãe a partir do qual desenvolvemos o trabalho.

Tabela 1: Tabela com as soluções mãe utilizadas nos ensaios

Constituinte	Nome da Solução	Composição
BaSnO ₃ Método de micelas invertidas	p1	1 g/L
BaSnO ₃ Método autocombustão	m	1 g/L
BaTiO ₃	tb1	1 g/L
Metil Violegénio	Mv	0,02 M
CdTe @ CdS	6c	
EDTA	EDTA	0,06 M
Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	0,01 M
Azul Metileno	Azul	0,0001 M

Para acoplar os pontos quânticos de CdTe@CdS às nanopartículas de BaSnO₃ e BaTiO₃, foi necessário usar um composto denominado EDC (etilcarbodimida) como agente de acoplamento. Foram produzidas três amostras (tabela 2). A primeira foi a U1 com nanopartículas de BaSnO₃ (derivada na síntese de micelas invertidas) com os pontos quânticos da solução 6c e numa proporção de 1 para 2. Noutro acoplamento (U3) manteve-se a proporção da primeira solução (U1), sendo alterado as nanopartículas BaSnO₃ para BaTiO₃. Por fim, foi criada a amostra U2 em que alterou-se a proporção das nanopartículas e os pontos quânticos para 1:5 respetivamente mantendo-se as nanopartículas de BaSnO₃. Este processo de acoplamento centrou-se na utilização de EDC.

Tabela 2: Tabela com as soluções e quantidades usadas nos acoplamentos dos pontos quânticos com as nanopartículas

Nome	Constituinte	Quantidade	Nome	Constituinte	Quantidade	Nome	Constituinte	Quantidade
U1	p1	0,0041g	U2	m	0,004g	U3	tb1	0,005g
	6c	519 µL		6c	2,5 mL		6c	449 µL
	EDC	10 mg		EDC	45 mg		EDC	5 mg
	H ₂ O	3,5 mL		H ₂ O	1,4 mL		H ₂ O	4,5 mL

Na tabela 3 estão descritas soluções utilizadas no ensaio para determinar o estudo quantitativo da fotoredução e fotodegradação do dador sacrificial. Para esse estudo variou-se a quantidade do metil viologénio, do dador sacrificial (EDTA) e dum agente sequestraste de lacunas o carbonato de sódio (Na₂CO₃) [5]. Na tabela 4 estão indicadas as soluções usadas nos testes dos processos de fotoredução do metil viologénio e do mecanismo regenerativo do fotocatalisador. Na tabela 5 iremos mostrar as soluções usadas nos ensaios de fotocatalise do metil de viologénio.

Tabela 3: Tabela com as soluções usados no estudo quantitativo. variando o metil viologénio, o carbonato de sódio e o poluente modelo (EDTA)

Nome solução → Constituinte ↓		t1	t2	t3	t4	t5
p1	V(µL)	600	600	600	490	600
	g/L	1,8E-1	2,2E-1	1,8E-1	1,6E-1	1,9E-1
Mv	V(µL)	300	300	300	490	300
	[(M)	1,8E-3	2,2E-3	1,8E-3	3,2E-3	1,9E-3
EDTA	V(µL)	2250	1575	2250	1937	2250
	[(M)	4,1E-2	3,4E-2	4,0E-2	3,7E-2	4,3E-2
H ₂ O	V(µL)		75			
Na ₂ CO ₃	V(µL)	150	225	225	184	
	[(M)	4,5E-4	8,1E-4	6,7E-4	5,9E-4	

Tabela 4: Tabela com as soluções usadas nos ensaios combinados de fotodegradação e fotocatalise

Nome solução → Constituinte ↓		H	I	J
Mv	V(µL)	600	600	600
	[(M)	4,0E-3	4,0E-3	4,0E-3
H ₂ O	V(µL)	1450	1750	1750
U1	V(µL)	600	600	
	g/L	8,2E-4	8,2E-4	
U3	V(µL)			600
	g/L			8,2E-4
Na ₂ CO ₃	V(µL)	150		
	[(M)	5,0E-4		
Azul	V(µL)	50	50	50
	[(M)	1,7E-6	1,7E-6	1,7E-6
pH		10	8,1	

Tabela 5: Tabela com a descrição das soluções usadas nos ensaios de fotocatalise

Nome solução → Constituinte ↓		A	B	B1	C	D	E	F	G
p1	V(μL)	600							
	g/L	2,0E-1							
6c	V(μL)						600		
	[(M)								
Mv	V(μL)	600	600	600	600	600	600	600	600
	[(M)	4,0E-3	4,0E-3	4,0E-3	4,0E-3	4,0E-3	4,0E-3	4,0E-3	4,0E-3
EDTA	V(μL)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	[(M)	3,0E-2	3,0E-2	3,0E-2	3,0E-2	3,0E-2	3,0E-2	3,0E-2	3,0E-2
H ₂ O	V(μL)	300	300	150	300	300	300		300
m	V(μL)		600	600					
	g/L		2,0E-1	2,0E-1					
U1	V(μL)				600				
	g/L				8,2E-4				
U2	V(μL)					600			
	g/L					8,2E-4			
U3	V(μL)							600	
	g/L							8,2E-4	
Na ₂ CO ₃	V(μL)			150					
	[(M)			5,0E-4					
tb1	V(μL)								600
	g/L								2,0E-1
pH					12			9	

4. Resultados e Discussão

Para uma melhor e facilitar a compreensão e leitura dos resultados e respetiva discussão este encontram-se divididos em três partes. Numa primeira fase irei mostrar a caracterização estrutural das nanopartículas, na segunda parte a caracterização fotofísica dos pontos quânticos e, por fim, os resultados da irradiação dos ensaios das soluções apresentadas no subcapítulo 3.4.

4.1. Caracterização Estrutural

4.1.1. Difração de Raios-X

A caracterização estrutural da nanopartículas foi realizada por difração de raios-X e MEV, sendo que os resultados da difração de raios-X foram analisados no programa Match! 3.

A figura 6 mostra o difratograma de raios-X das nanopartículas de titanato de bário, onde é possível verificar e confirmar a sua concentração. Neste caso podemos afirmar que a amostra analisada é 100% pura.

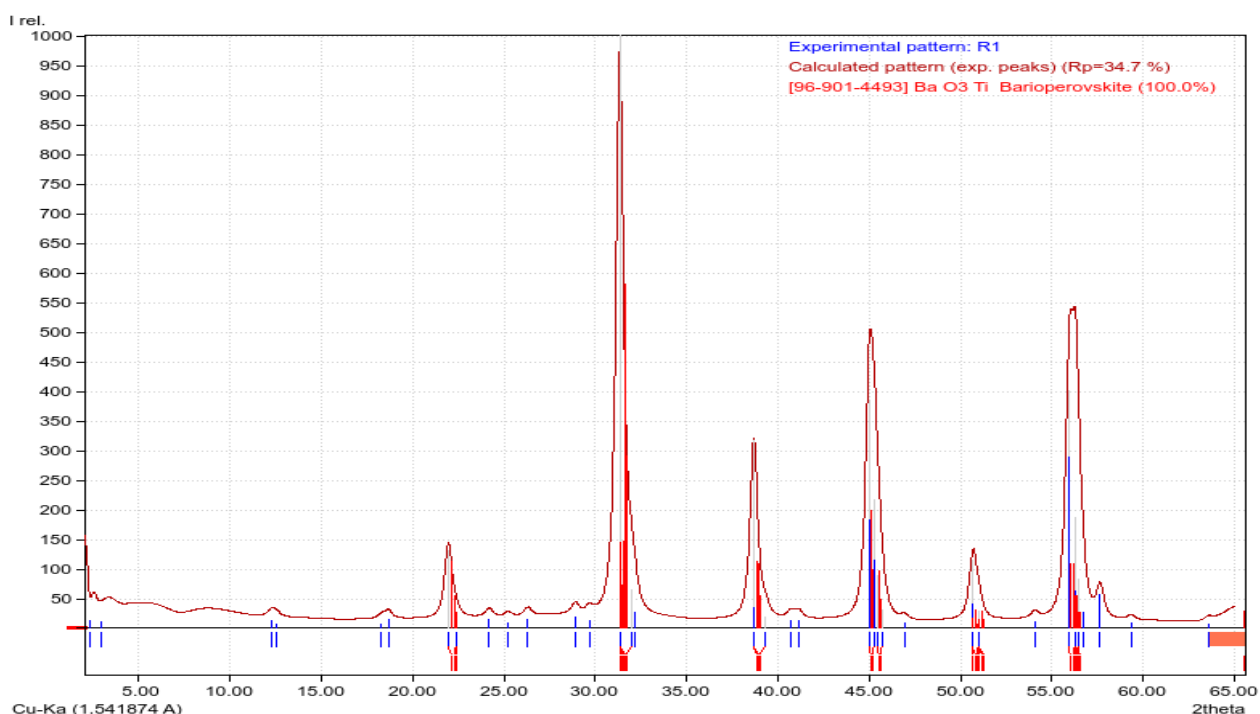


Figura 6: Difratograma das nanopartículas de BaTiO₃

Nas figuras 7 e 8 são apresentados os difratogramas dos raios-X das nanopartículas de estanato de bário. A figura 7 mostra as nanopartículas sintetizadas a partir do método de autocombustão, enquanto a figura 8 demonstra a síntese das micelas invertidas.

As partículas derivadas do método de autocombustão revelaram uma presença de 67% de BaSnO₃ (estannato de bário) e 32% de cassiterite (SnO₂). Para a amostra derivada das micelas invertidas obtivemos uma presença de 63% de BaSnO₃ e 36% de SnO₂ [20, 28].

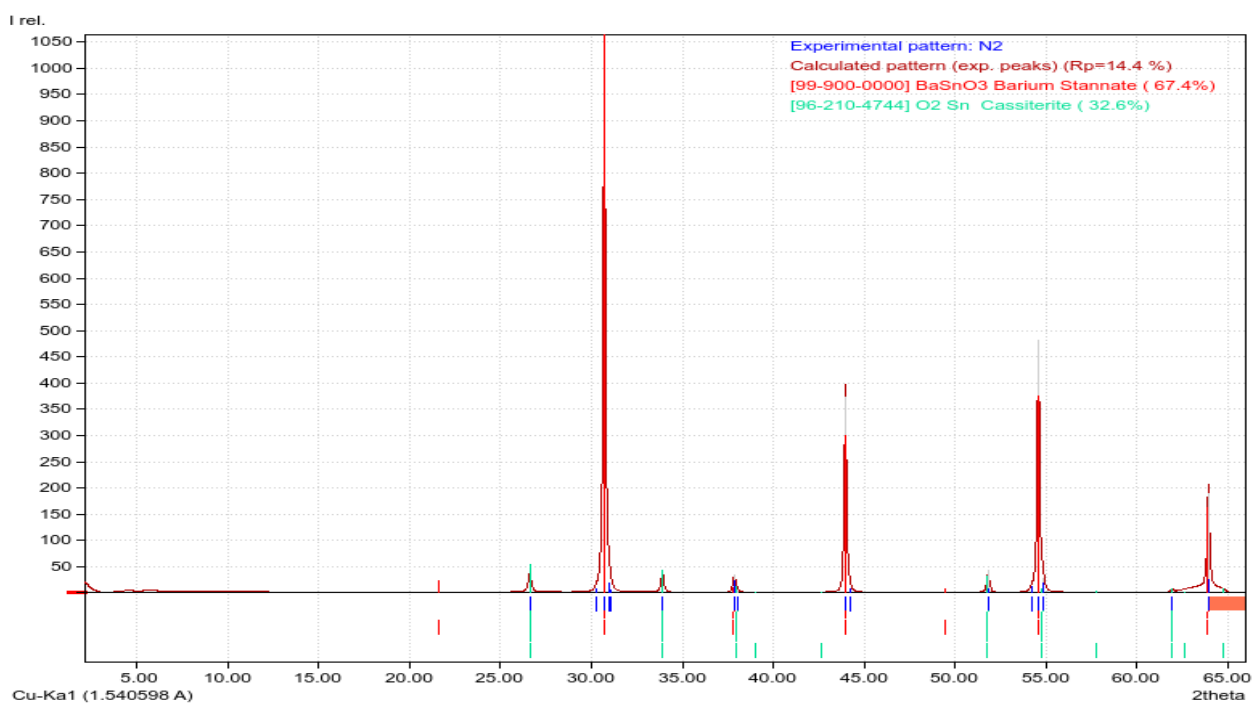


Figura 7: Difratograma das nanopartículas de estannato de bário obtidas pelo método de autocombustão.

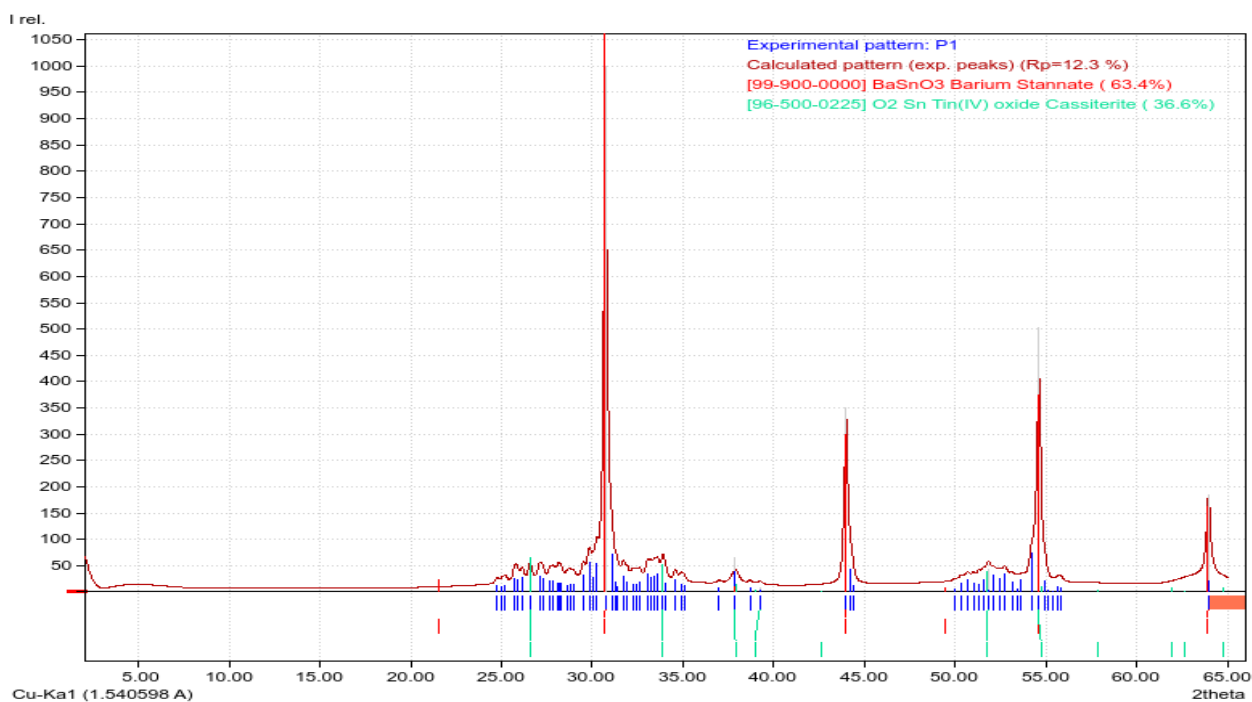


Figura 8: Difratograma das nanopartículas de estannato de bário obtidas pelo método de síntese em micelas invertidas.

Ao ler os difratogramas obtidos podemos concluir dois pormenores, o primeiro é as nanopartículas de titanato de bário possuem dimensões mais reduzidas, pois estas apresentam os picos mais largos. E como sabemos de antemão quando mais largo for o pico mais reduzidas serão as partículas. O segundo pormenor obtido, é que o método de síntese das micelas invertidas apresenta partículas de menores dimensões comparado com o da autocombustão.

4.1.2. Imagens Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)

Em seguida irei apresentar algumas imagens obtidas através do MEV das nanopartículas preparadas para a elaboração dos ensaios fotoquímicos. Esta caracterização vai repartir-se em três secções, o estudo dos MEV (microscopia eletrónica de varrimento por transmissão) e as topografias. A análise elementar das amostras e por fim um pequeno estudo aos possíveis acoplamentos nas nanopartículas com os pontos quânticos.

A primeira amostra a ser analisada, foi as nanopartículas de titanato de bário (Fig. 9). Nesta investigação foi possível verificar uma ligeira forma esférica e uma agregação entre elas. Sendo que as partículas parecem possuir dimensões reduzidas.

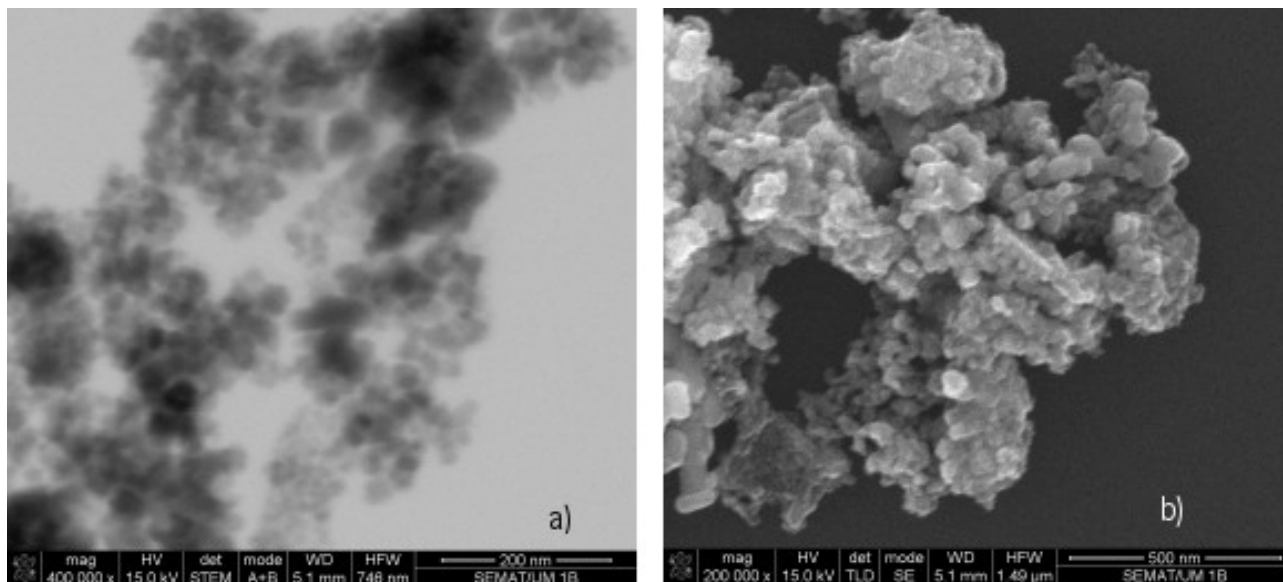


Figura 9: Imagens de MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das nanopartículas de titanato de bário

Na figura 10 mostra a análise elementar efetuada as nanopartículas de titanato de bário, onde é possível confirmar a existência dos elementos químicos presentes na nossa amostra. Neste caso identificamos o BaLa, TiKa e o OKa que são o bário, titânio e o oxigénio respetivamente.

As imagens das nanoestruturas de *perovskite* de estanho de bário, obtidas pelo método de síntese das micelas invertidas (Fig. 11) revelam partículas de diversos tamanhos. Apesar de possuírem uma dimensão menor que as nanopartículas de estanho de bário derivadas do processo de autocombustão (ver Fig. 7 e 8), as partículas provenientes do método de micelas invertidas exibem uma maior aptidão para gerar pequenas aglomerações [29].

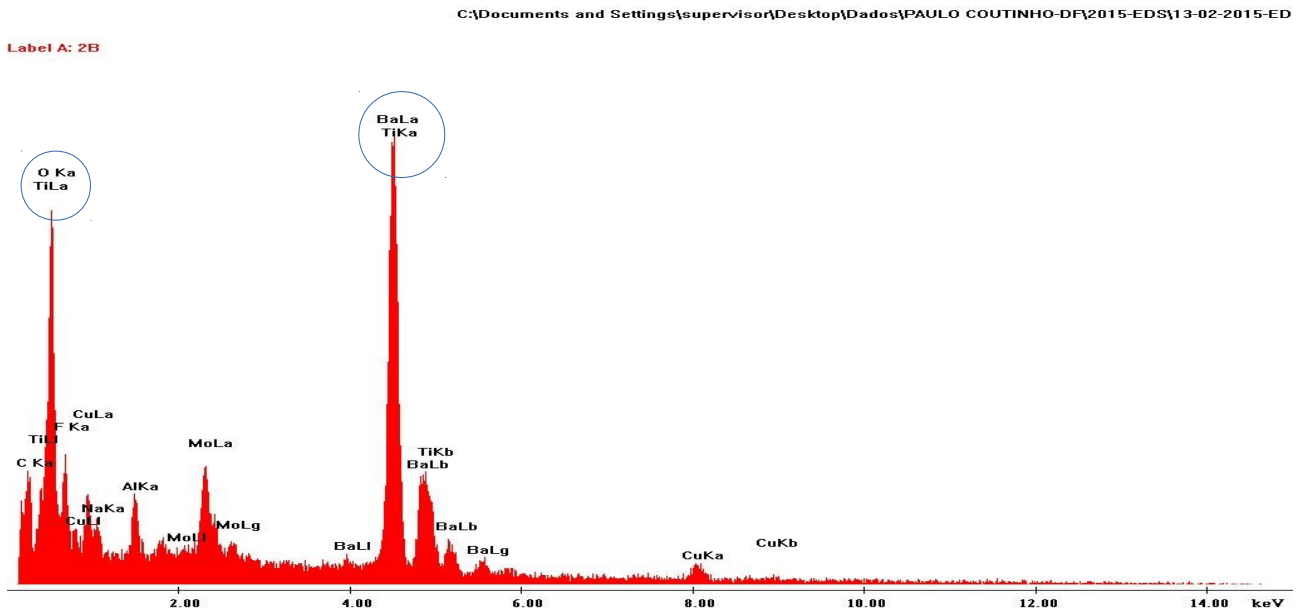


Figura 10: Análise elemental as partículas de titano de bário. O círculo azul indica os principais elementos que procurávamos na amostra.

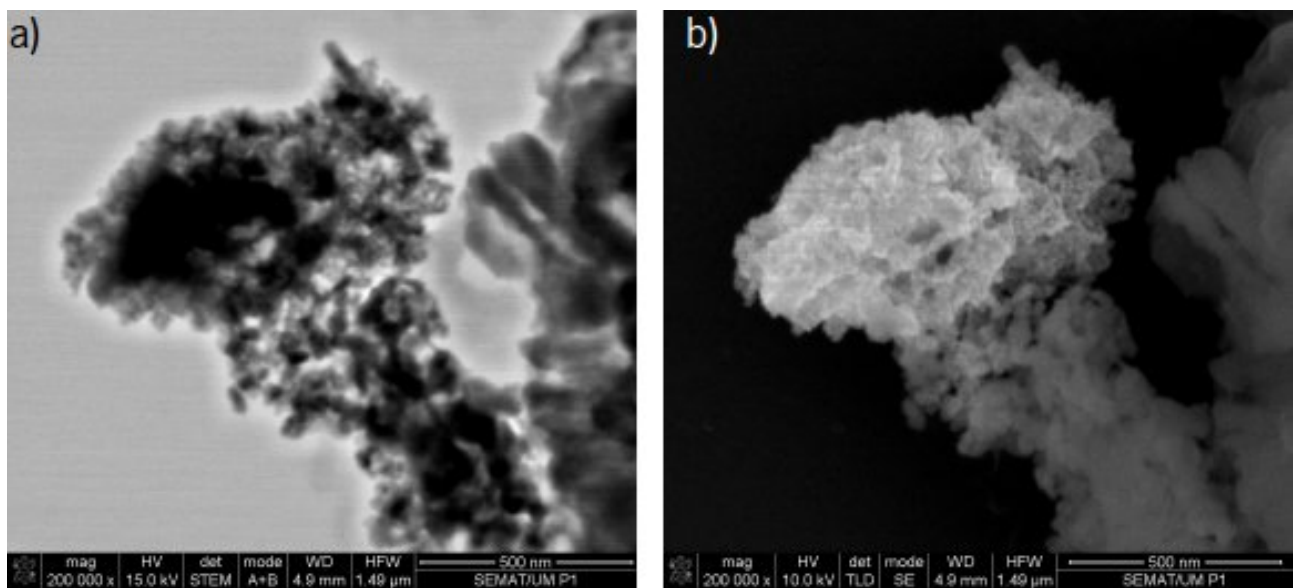


Figura 11: Imagens MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das perovskite de estanho de bário obtidas por síntese em micelas invertidas.

A análise elemental do estanato de bário derivado das micelas invertidas (Fig. 12), prova a existência dos elementos químicos de bário(Ba), estanho (Sn) e oxigênio (O).

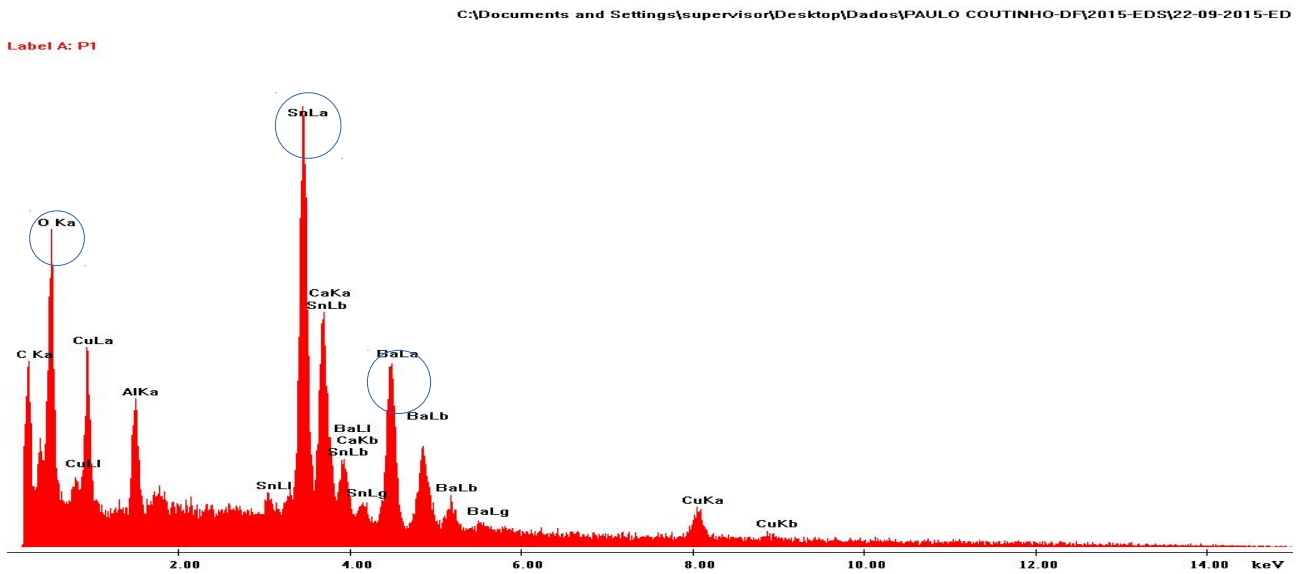


Figura 12: Análise elemental das perovskites de estanato de bário obtidas por síntese em micelas invertidas. O círculo azul indica os principais elementos que procurávamos na amostra.

As nanopartículas sintetizadas a partir do método de autocombustão (Fig. 13) apresentam uma maior porosidade (seta a vermelho na Fig. 13) comparadas com as nanopartículas do processo de síntese das micelas invertidas. A análise elemental (Fig. 14) conseguimos identificar os elementos químicos constituintes da amostra bário(Ba), estanho(Sn) e o oxigênio(O).

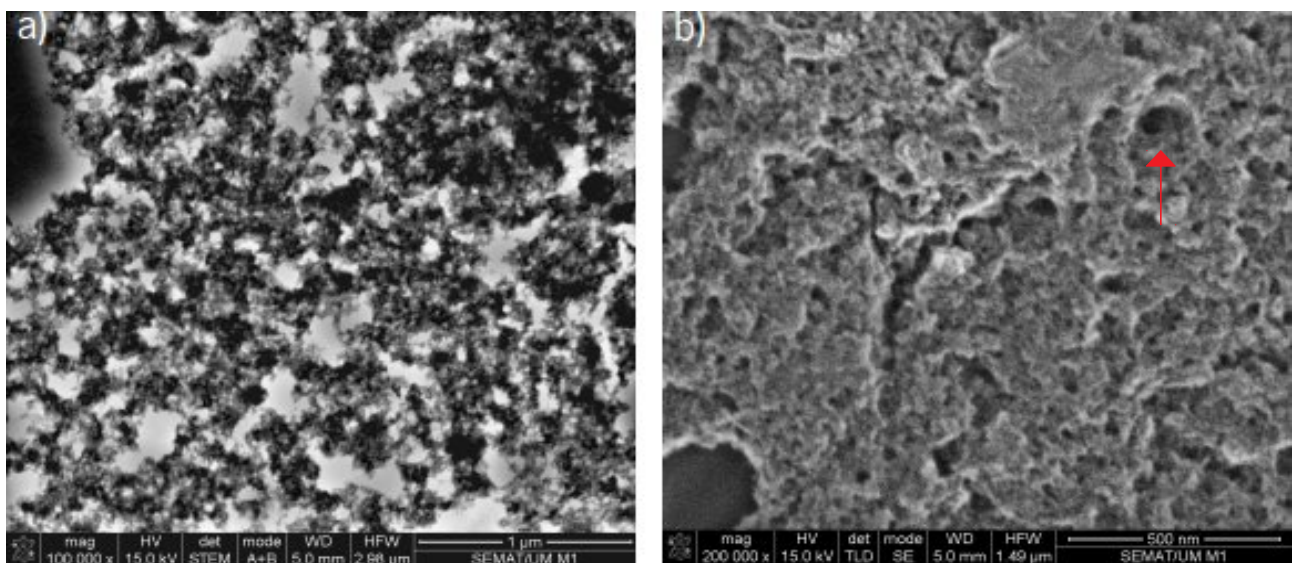


Figura 13: Imagens de MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das perovskites de estanato de bário obtidas pelo processo de autocombustão.

Label A: M1

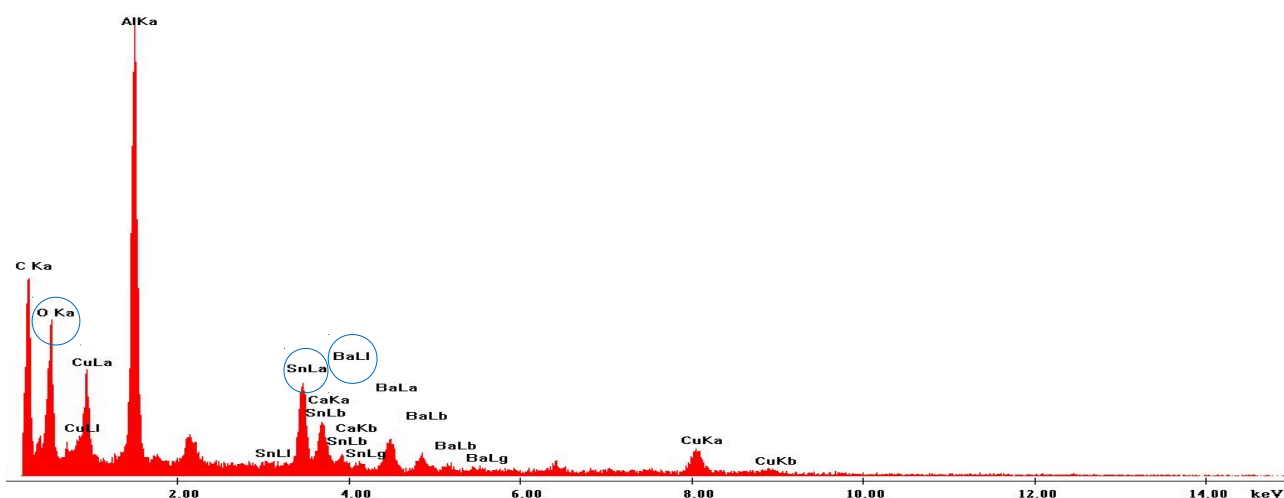


Figura 14: Análise elementar das perovskites de estanho de bário obtidas pelo processo de autocombustão. O círculo azul indica os principais elementos que procurávamos na amostra.

Em seguida irei mostrar os MEV das nanopartículas acopladas com pontos quânticos. A acoplação dos pontos quânticos com as nanopartículas aconteceu de três maneiras diferentes. A primeira acoplação foi estanho de bário, derivado das micelas invertidas, com pontos quânticos numa razão de 1:2. A segunda foi estanho de bário, derivada do método de autocombustão, com pontos quânticos numa proporção 1:5. O último acoplamento foi o titanato de bário com pontos quânticos na razão de 1:2.

Na figura 15 é possível ver a estrutura estabelecida na primeira acoplação realizada, é possível verificar uma reorganização das partículas e um ligeiro aumento do tamanho delas. Este dado é obtido comparando a figura 11 (solução mãe) com a figura 15 (nanopartículas acopladas) [30].

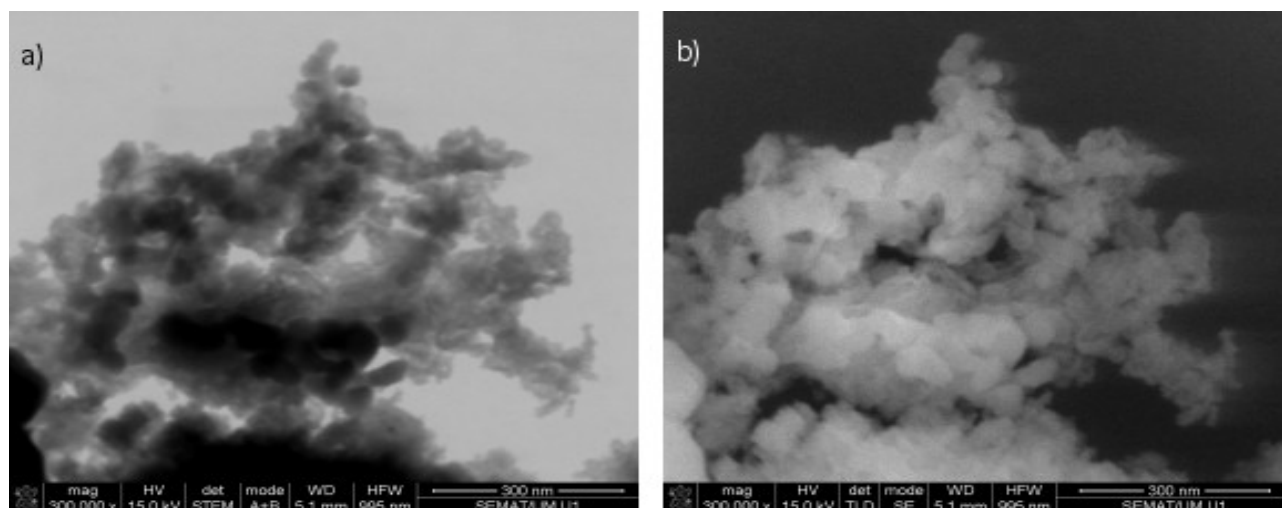


Figura 15: Imagens MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das nanoestruturas acopladas aos pontos quânticos numa proporção de 1:2.

Na análise elementar é possível verificar a presença dos elementos constituintes das nanopartículas e dos pontos quânticos. Sendo assim podemos afirmar que existe um acoplamento entre elas.

C:\Documents and Settings\supervisor\Desktop\Dados\PAULO COUTINHO-DF\2015-EDS\14-09-2015-ED

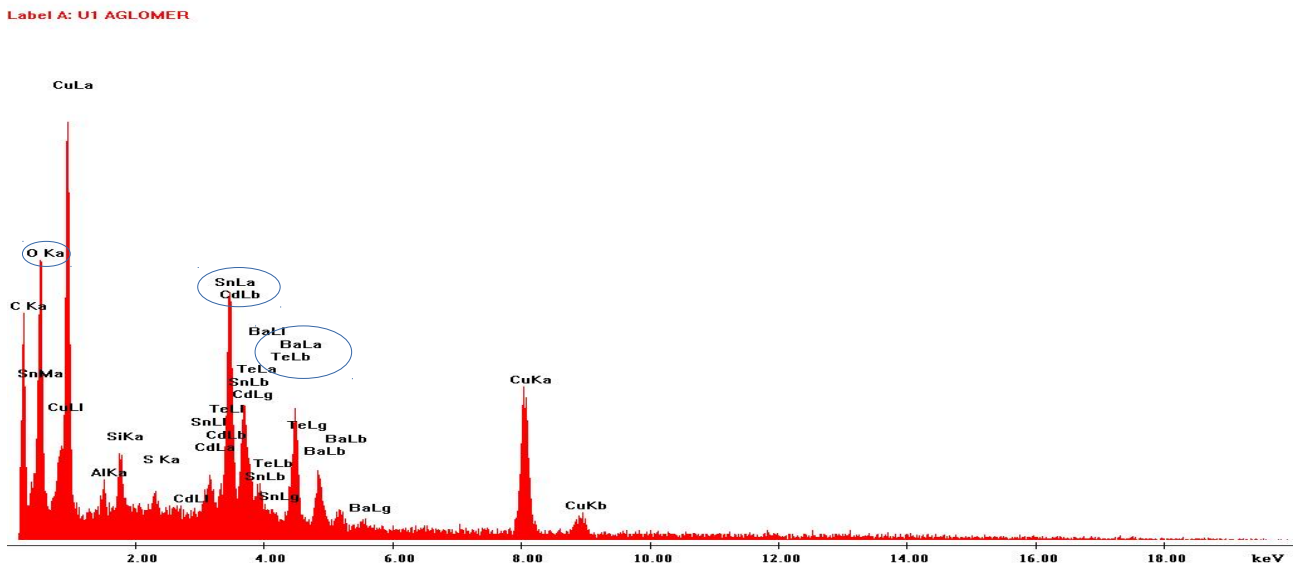


Figura 16: Análise elementar das nanopartículas compósitas de estanato de bário com pontos quânticos da proporção 1:2. A azul estão realçados os elementos mais importantes.

As nanopartículas compósitas de estanato de bário, método de autocombustão, com os pontos quânticos na proporção de 1:5 (Fig.17), aparentam possuir uma forma mais esférica (perfeita) comparativamente com as nanopartículas compósitas anteriores (Fig. 15) e denota-se um ligeiro aumento no tamanho das partículas.

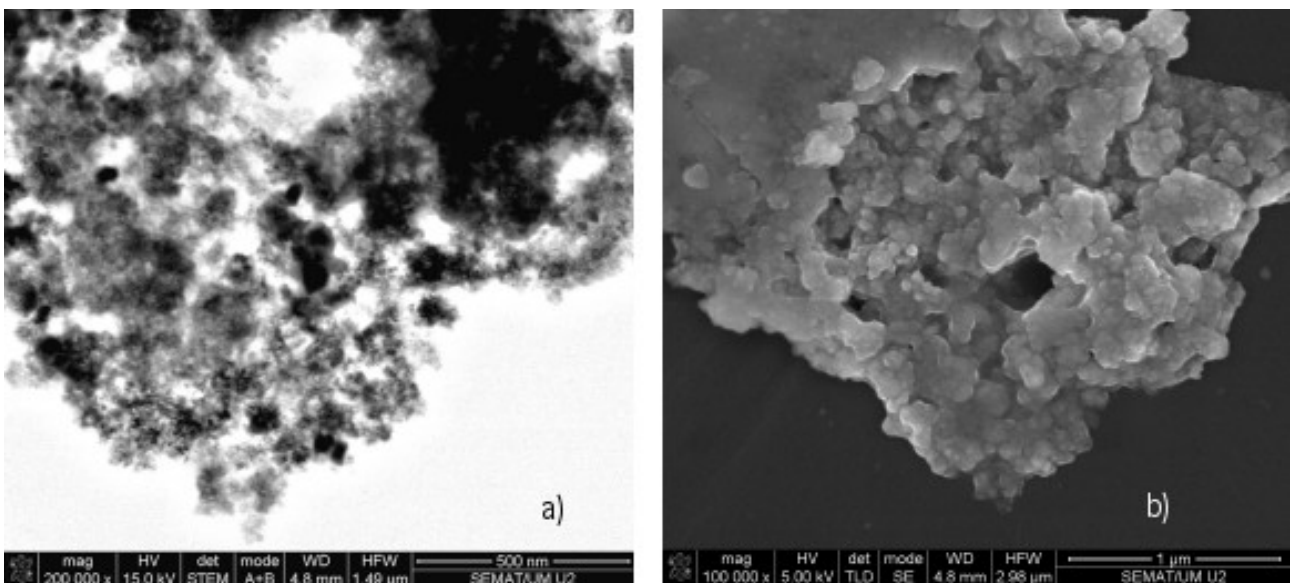


Figura 17: Imagens de MEV em modo transmissão (a) e topografia (b) das nanopartículas compósitas de estanato de bário (método autocombustão) acopladas a pontos quânticos de CdTe@CdS na proporção 1:5.

Na figura 18 irei expor a análise elementar das partículas compósitas referidas anteriormente. Onde é possível ver a existência de bário, oxigênio, estanho, cádmio, enxofre e telúrio.

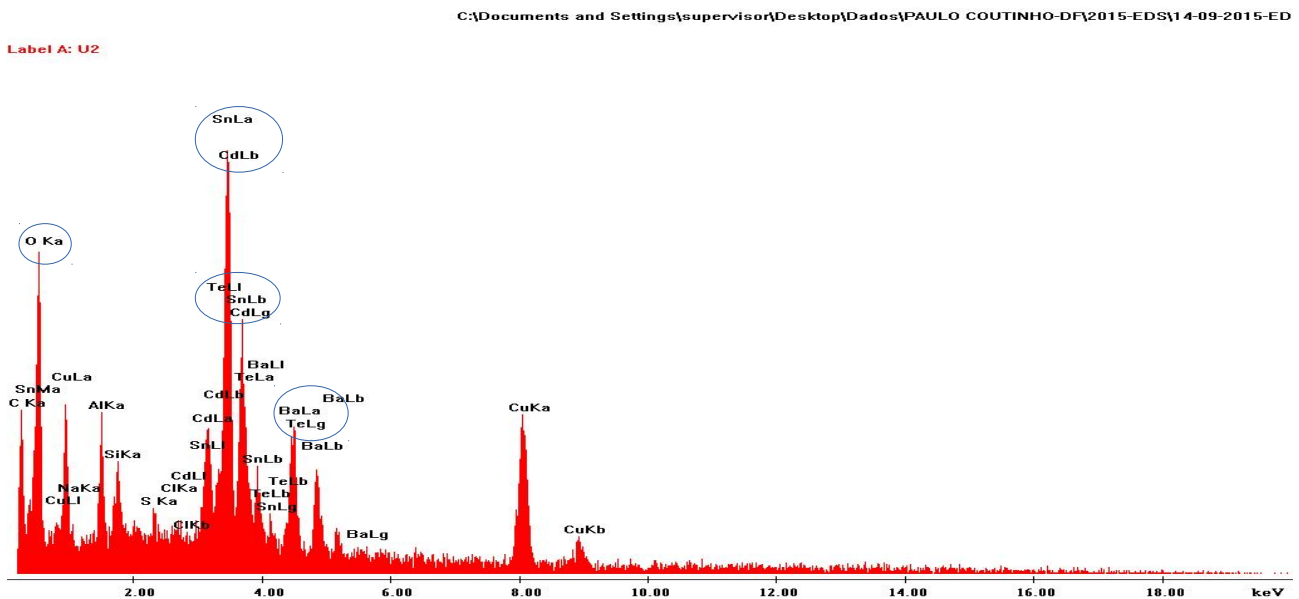


Figura 18: Análise elementar das partículas compósitas de estanato de bário, método de autocombustão, acopladas a pontos quânticos CdTe@CdS na proporção 1:5. A azul estão realçados os elementos mais importantes.

Em relação a todas as nanoestruturas analisadas neste estudo é possível afirmar que todas possuem características únicas, como por exemplo a grande agregação registrada nas p1 (estando de bário), o ligeiro efeito de “esponja” visto nas m (estanato de bário) e a criação de pequenas lacunas entre as partículas de também (titanato de bário).

Por fim iremos ver o MEV efetuado as nanopartículas compósitas de titanato de bário com os pontos quânticos de CdTe@CdS na proporção 1:2 (Fig 19). Na análise efetuada aos MEV é possível verificar-se um reagrupamento das partículas em relação à solução mãe de titanato de bário (Fig. 9) e um ligeiro aumento no tamanho.

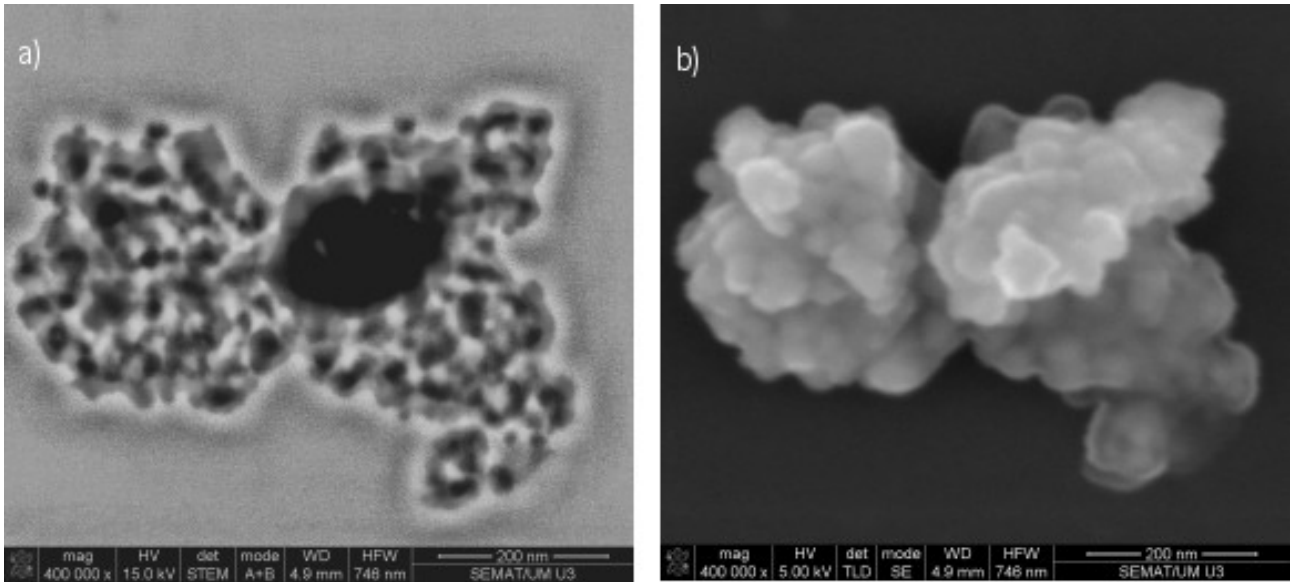


Figura 19: Imagens MEV em modo de transmissão (a) e topografia (b) das nanopartículas compósitas de titanato de bário com pontos quânticos CdTe@CdS na proporção 1:2.

Na análise elementar foram identificados os elementos químicos que constituem a nanopartículas compósitas de titanato de bário.

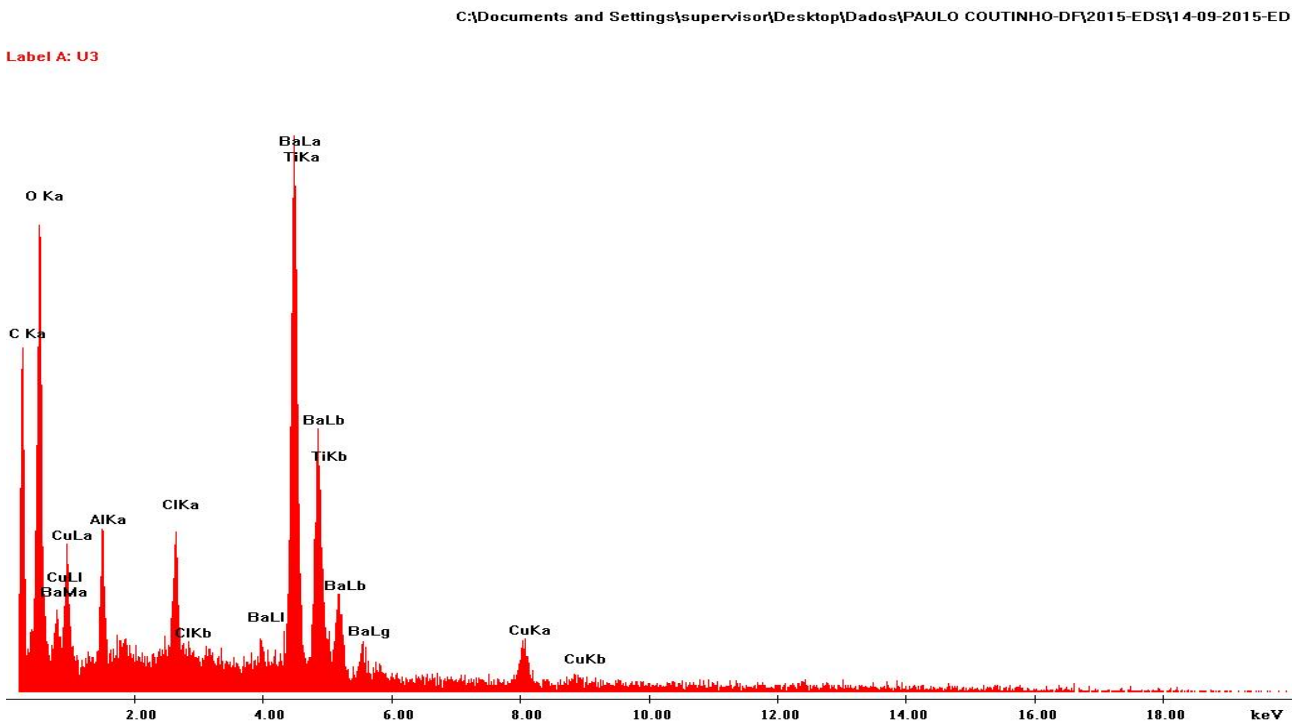


Figura 20: Análise elementar das partículas compósitas de titanato de bário e pontos quânticos de CdTe@CdS na proporção de 1:2.

A seguir a apresentação dos resultados obtidos no MEV e análises elementares das soluções utilizadas no processo de irradiação, foram efetuados dois tratamento de dados. O primeiro consistiu na análise da percentagem dos elementos químicos presentes nas soluções de estanato de bário e assim conseguir compara-los com os dados recolhidos na bibliografia. A segunda vertente assentou no estudo do tamanho das nanopartículas identificadas nos MEV e assim determinar se houve acoplamento do pontos quânticos com as nanopartículas, pois caso este se verifica-se as partículas compósitas irão apresentar dimensões maiores em relação as partículas normais.

O primeiro estudo assentou na análise da razão dos elementos químicos constituintes das partículas de estanato de bário, $BaSnO_3$. Como é possível ver na formula química referira anteriormente a proporção ideal seria de 1(Ba):1(Sn):3(O). O objetivo desta análise foi testar esta razão nas nossas amostras. Como foi possível ver na tabela 6 as nanopartículas derivadas das micelas invertidas (p1) apresentaram a razão correta enquanto as derivadas da autocombustão (m) exibiram mais moléculas de oxigénio, O, (0,07%) e menos moléculas de estanho, Sn, (0,06%).

Tabela 6: Tabela com a percentagem atômica experimental e calculada das nanopartículas estanato de bário derivadas das micelas invertidas (p1) e da autocombustão (m).

Elemento	$BaSnO_3$ (p1)		$BaSnO_3$ (m1)	
	%experimental	%calculada	%experimental	%calculada
Ba	0,16	0,16	0,14	0,15
Sn	0,24	0,23	0,17	0,23
O	0,6	0,61	0,69	0,62

O outro meio utilizado para analisar o tamanho das nanopartículas consistiu no tratamento de imagens obtidas através do MEV e dos dados obtidos desse tratamento. Sendo o objetivo desta análise determinar se houve acoplamento das nanopartículas com os pontos quânticos. A análise dos dados foi efetuada num programa chamado R, este estudo originou a criação dos histogramas onde é possível ver o a frequência dos tamanhos das nanopartículas e como estes se dividem, i. é, os tamanhos foram agrupados por classe de tamanho [22]. As figuras 21, 22 e 23 irão mostrar os MEV das partículas analisadas.

Nos histogramas é possível verificar-se a evolução dos tamanhos das nanoestruturas quando estas apenas possuem partículas sozinhas ou compósitas com pontos quânticos. Sendo assim podemos concluir que houve um acoplamento entre elas. Este estudo também permite ter uma ideia geral dos tamanhos das partículas, sendo que normalmente apresentam um aumento de 5 nm quando acoplados com os pontos quânticos.

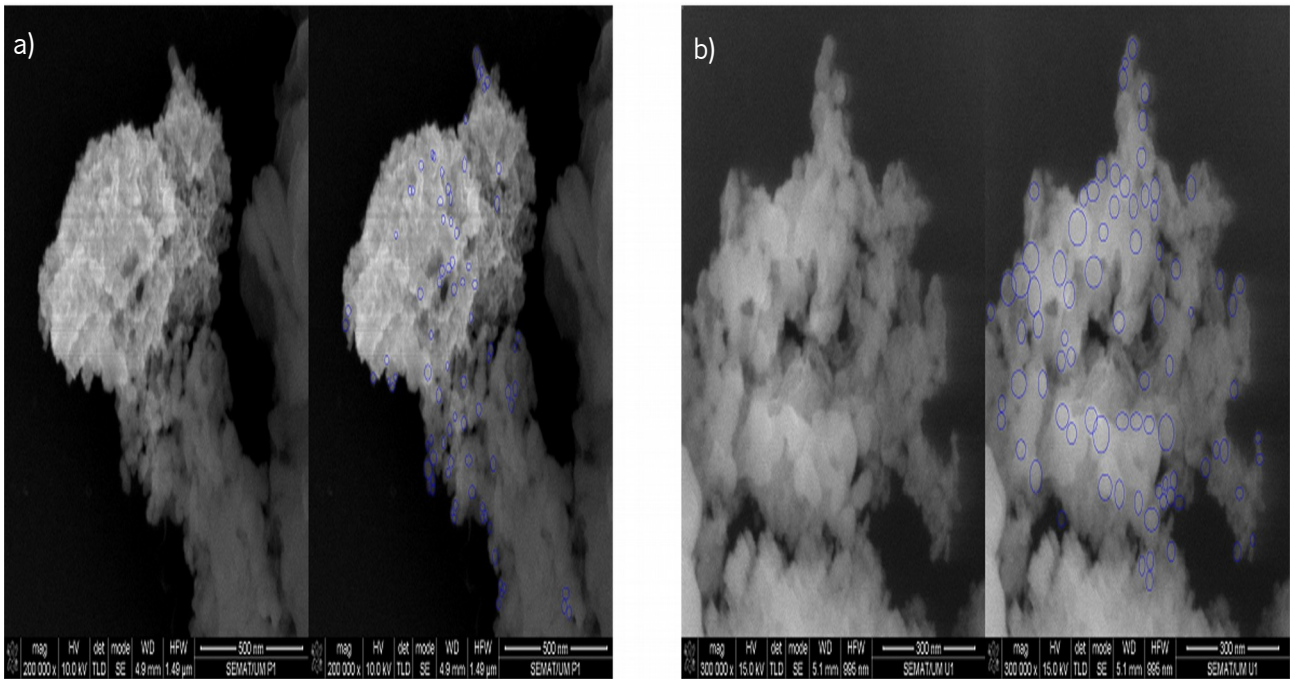
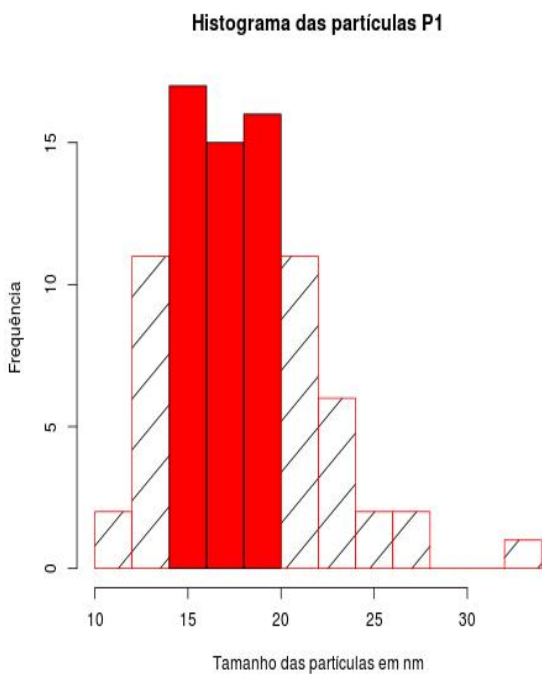
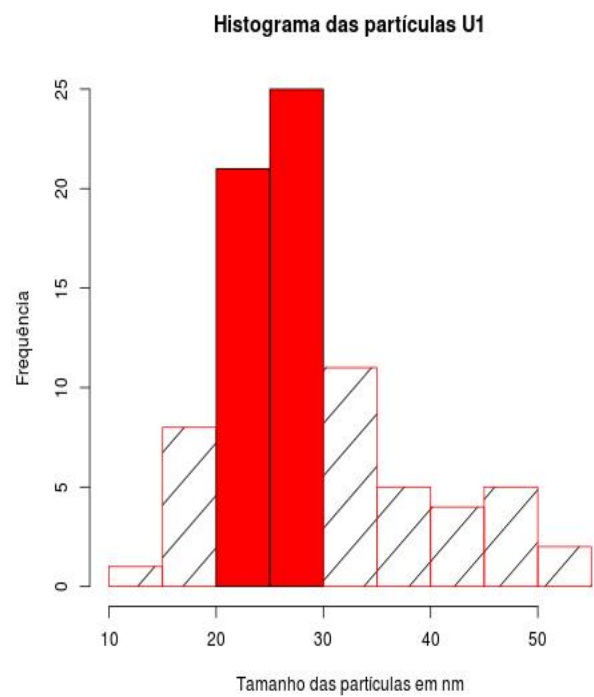


Figura 21: MEV das nanopartículas de estanato de bário (a) e as nanopartículas compósitas (b) derivadas da solução mãe representadas na imagem (a).



Histograma 1: Histograma das nanopartículas de estanato de bário derivadas do método de micelas invertidas (p1).



Histograma 2: Histograma das nanopartículas compósitas de estanato de bário (p1) com pontos quânticos acoplados.

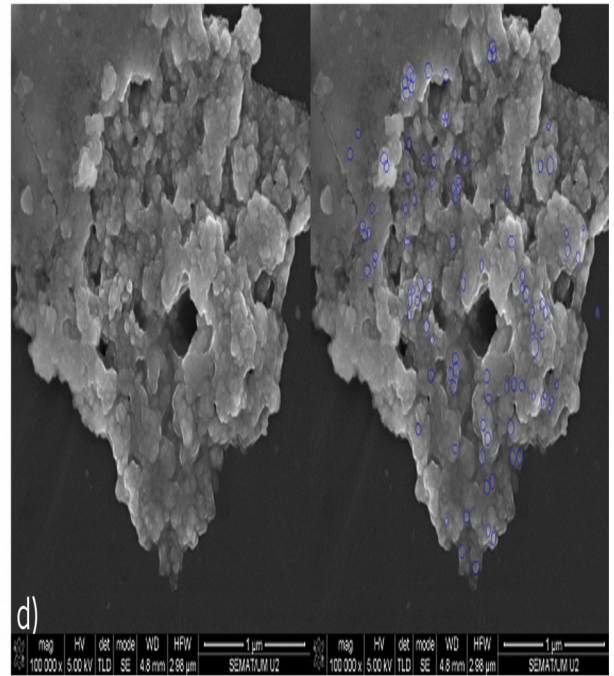
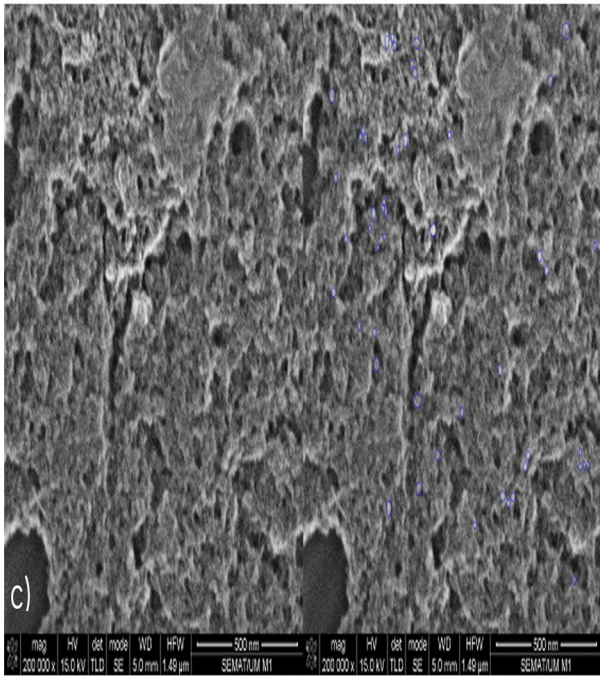
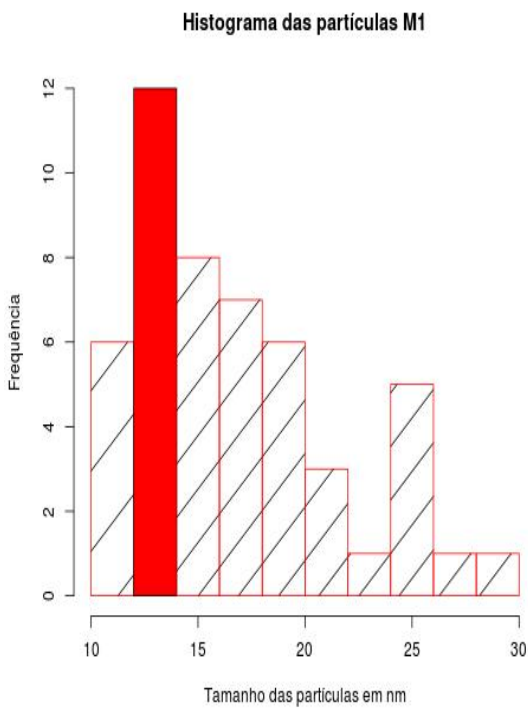
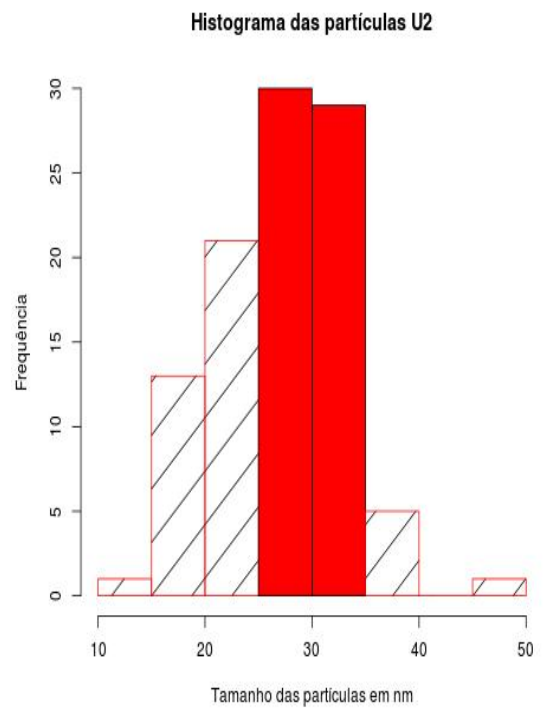


Figura 22: MEV das nanopartículas de estanato de bário (c) e as nanopartículas compósitas (d) derivadas da solução mãe representadas na imagem (c).



Histograma 3: Histograma das nanopartículas de estanato de bário derivadas do método de autocombustão (m).



Histograma 4: Histograma das nanopartículas compósitas de estanato de bário (m) com pontos quânticos acoplados.

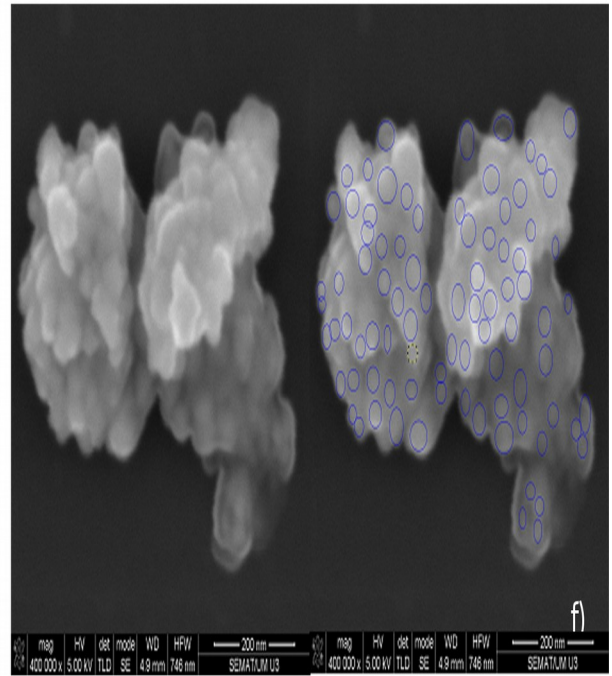
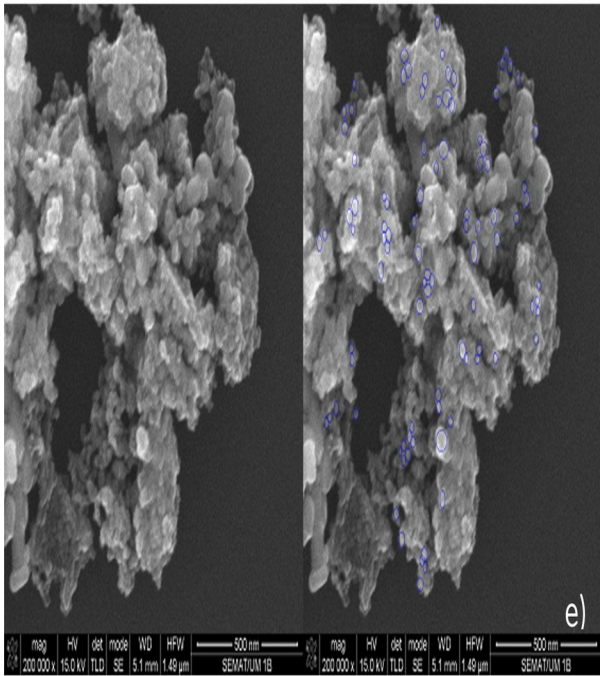
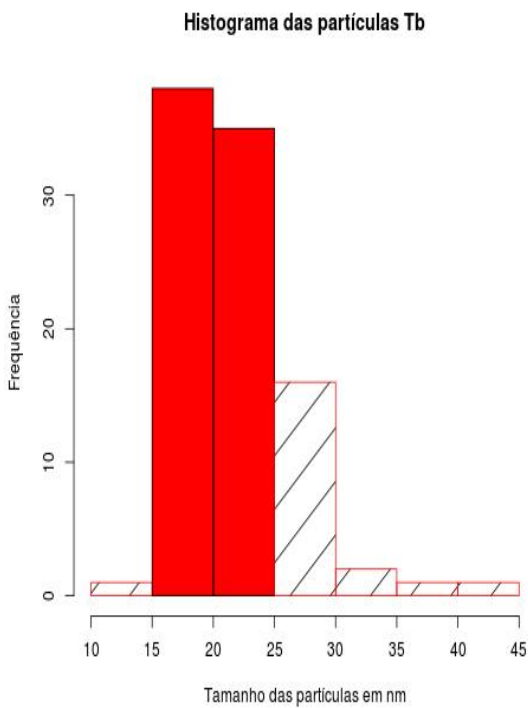
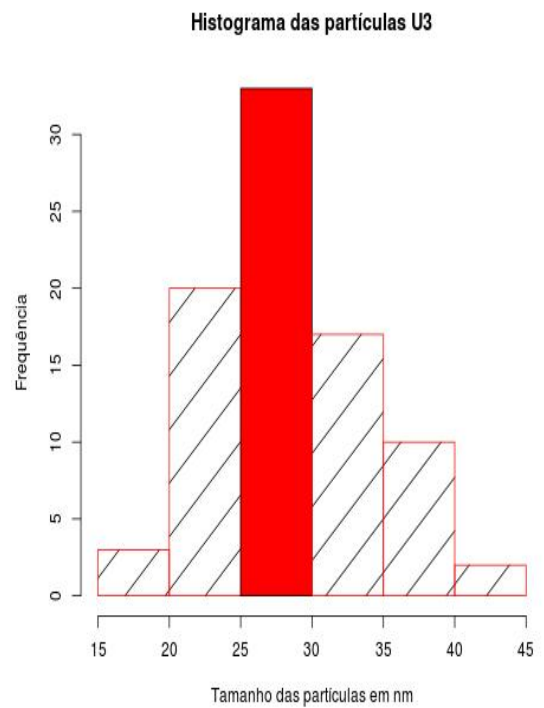


Figura 23: MEV das nanopartículas de titanato de bário (e) e as nanopartículas compósitas (f) derivadas da solução mãe representadas na imagem (e).



Histograma 5: Histograma das nanopartículas de titanato de bário (tb).



Histograma 6: Histograma das nanopartículas compósitas de titanato de bário (tb) com pontos quânticos acoplados.

4.2. Caracterização Fotofísica

Na figura 24, evidenciam-se os espectros de absorção, excitação (emissão fiz aos comprimentos de onda de 590 nm e 620 nm) e uma emissão (excitação a 400 nm) dos pontos quânticos de telureto de cádmio, CdTe, antes da colocação da roa de CdS [31].

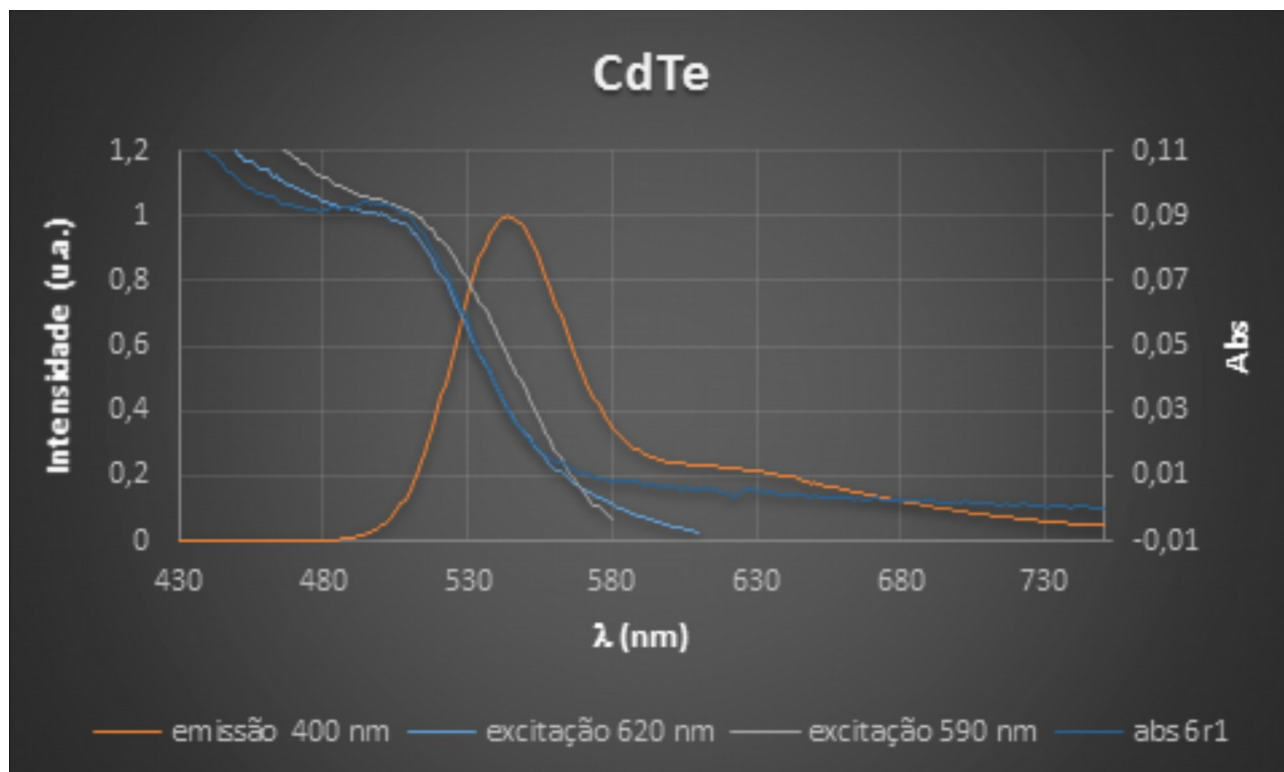


Figura 24: Espectros de absorção, excitação e emissão (normalizados) dos pontos quânticos CdTe.

Posteriormente colou-se uma coroa para proteger o núcleo de CdTe, verificou-se uma ligeira alteração na absorção e emissão dos pontos quânticos. O primeiro ponto a ser referido é o deslocamento para a zona do vermelho, passou dos 530 nm para o 570 nm (Fig. 25). O segundo ponto a referir é o espectro de excitação deixou de variar com o comprimento de onda.

A figura 26 mostra os espectros de absorção, emissão e excitação dos pontos quânticos depois deste sofrerem uma lavagem que originou um ligeiro melhoramento da emissão, passou de 570 para 585, e uma otimização das excitações e conseqüente absorção dos pontos quânticos.

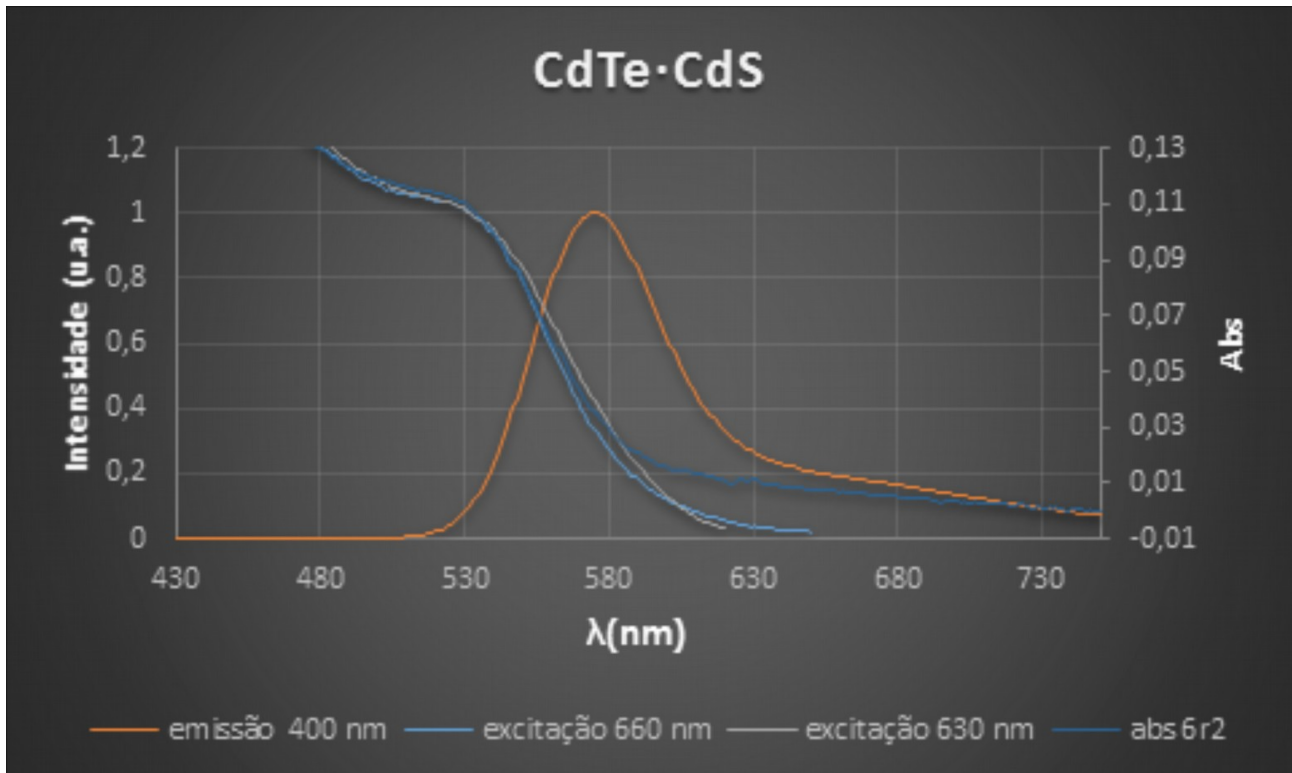


Figura 25: Espectros de absorção, excitação e emissão (normalizados) dos pontos quânticos dos CdTe@CdS.

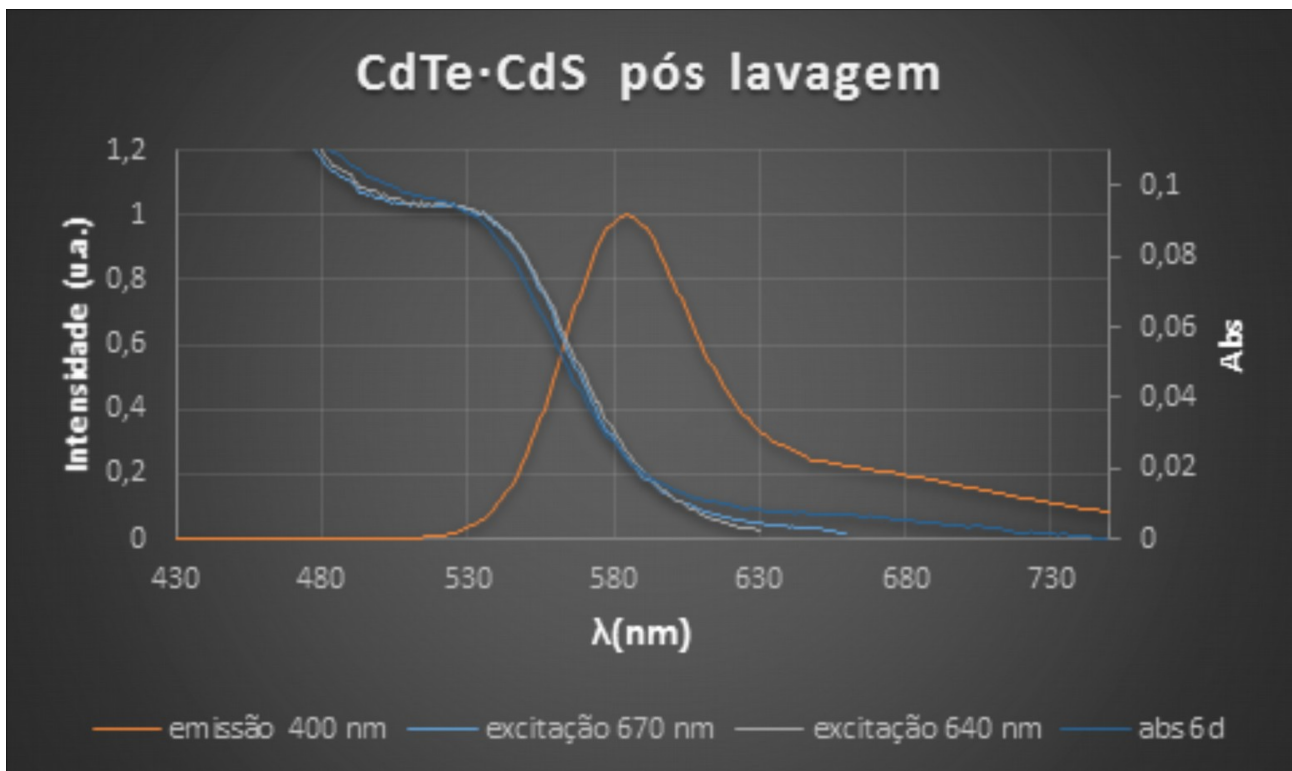


Figura 26: Espectros de absorção, excitação e emissão (normalizados) dos pontos quânticos de CdTe@CdS, após lavagem dos pontos quânticos.

Os rendimentos quânticos que se encontram representados na tabela 7, mostram a evolução do rendimento quântico dos pontos quânticos é possível verificar que após adicionar as coroas consegue-se ver um aumento de 3,4% no rendimento. Em seguida é efetuada uma pequena limpeza dos pontos quânticos que originou uma perda de rendimento, este facto pode ser explicado pela entrada de O₂ durante o processo de limpeza que provocou anomalias na estrutura dos pontos quânticos.

O rendimento quântico de fluorescência (Φ_f) foi calculado pelo método padrão [32, 33], usando a rodamina B em etanol como referência ($\Phi_r = 0,70$), através da seguinte equação:

$$\phi_s = \frac{A_r F_s n_s^2}{A_s F_r n_r^2} \phi_r \quad (3)$$

Sendo A a absorvância ao comprimento de onda de excitação, F a área de emissão integrada e n o índice de refração dos solventes usados. Os subscritos (r) e (s) referem-se a referencia e à amostra, respetivamente.

Tabela 7: Tabela com os resultados do rendimento quântico do longo do processo de formação de CdTe@CdS.

Amostra	Rendimento quântico (excitando a 400 nm)
CdTe	4,4%
CdS@CdTe	14,8%
CdS@CdTe após limpeza	6,8%

4.3. Irradiação

O procedimento de irradiação consistiu no desenvolvimento de três fases, caracterização das partículas análise e definir qual o grupo de nanopartículas apresentou melhores resultados.

Ao iniciar a análise dos dados recolhidos verificou-se uma melhor produção de metil viologénio na zona dos 360 nm (UV), este facto deve-se gama apresentar um maior nível energético em relação aos outras gamas estudadas. O próximo resultado a reter é que as partículas de BaSnO₃ (Fig. 30) apresentam uma melhor fotoprodução de metil viologénio que as BaTiO₃ (Fig. 31). Ao comparar as partículas p1 (método micelas invertidas) com as partículas m (método de autocombustão) averiguamos que as primeiras apresentam resultados gerais superiores, exceto na gama dos 450 nm onde a m possuem melhores resultados. Os pontos quânticos apresentam resultados completamente inconstantes ao longo da irradiação.

Por fim temos os ensaios de conjugação da fotoredução do metil viologénio com a fotodegradação do azul metileno, onde foi possível registar a evolução combinada dos processos referidos na frase anterior. Estes dados são confirmados nas figuras 39 e 40, onde é possível ver uma correlação entre o abrandamento do azul metileno e consequente aumento do radical do metil viologénio.

Durante a irradiação das partículas em suspensão conforme descrito anteriormente obtiveram-se espectros de absorção com o decorrer da irradiação ao longo do tempo. Nesta irradiação é possível observar a formação duma banda larga a 600 nm, como ilustra a figura seguinte.

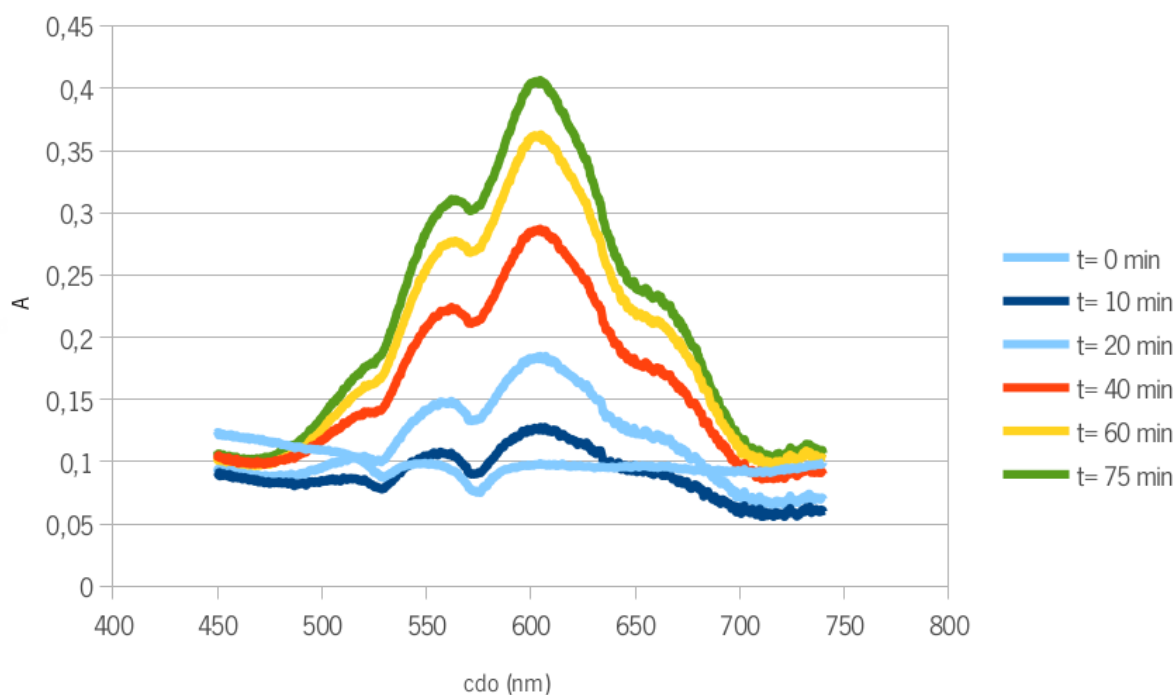


Figura 27: Espectros de absorção da irradiação, ao longo do tempo, de nanopartículas (BaSnO3) em suspensão na presença de Mv^{2+} com uma concentração inicial de $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ irradia a 360, 450 e 500 nm.

Na figura seguinte iremos apresentar os espectros que se obtiveram subtraindo a absorção inicial do processo. É possível verificar-se que ao longo da irradiação apenas se forma uma espécie, o radical livre do metil viologénio (Mv^+), pois, a banda que surge com a irradiação corresponde a esse radical. Assim podemos concluir que o metil de viologénio (Mv^{2+}) sofre uma redução (Mv^+) e existe uma acumulação do mesmo, o que indica que o sistema de par eletrão-lacuna está a ocorrer.

$$A - A(t=0) = A_0 + A_1 \left(\frac{\lambda}{100} \right)^4 + A_{Mv}(\lambda) ; \quad A_{Mv}(\lambda) = \sum_i (a_i e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{max,i}^{Mv})^2}{\sigma_i^2}}) \quad (4)(5)$$

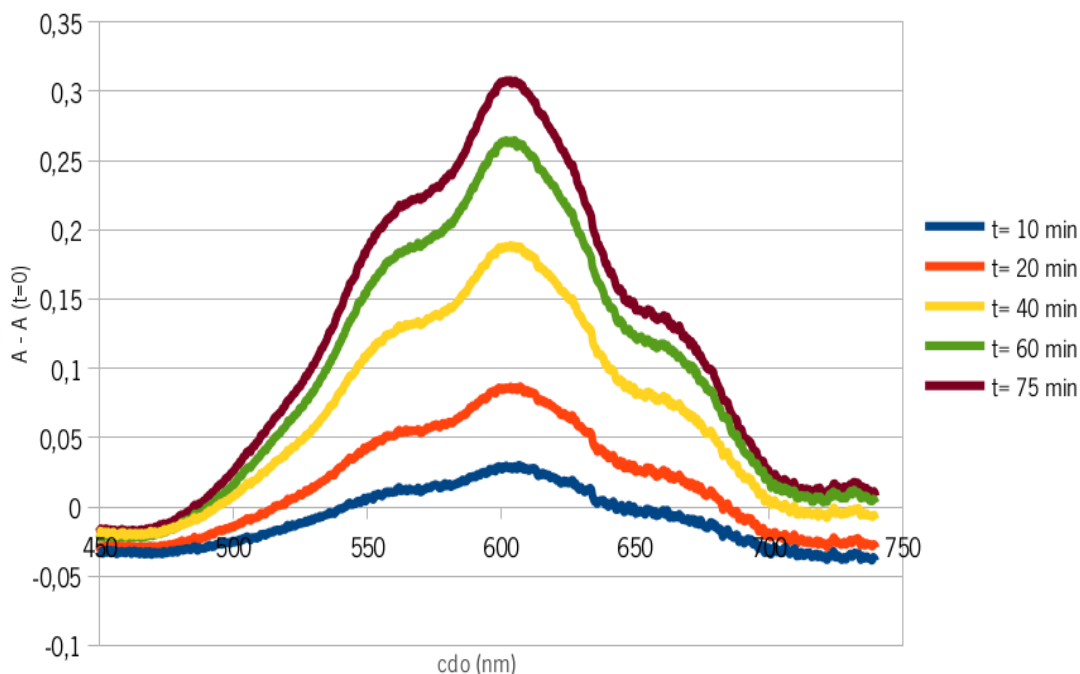


Figura 28: Espectro da variação da absorvância ao longo da irradiação das nanopartículas (BaSnO₃) em suspensão na presença de Mv²⁺ e EDTA subtraindo-se a banda t=0.

Verificou-se na figura 28 que o processo de subtração, resultaram alguns valores negativos (curva t=10 min perto do comprimento de onda de 700 nm), sendo que as diversas curva não possuem uma linha base semelhante (comparar as curvas t=10 e 20 com as t=40, 60 e 75). Este facto deve-se a ligeiras variações do fundo dispersivo provocado pelas partículas em suspensão.

Optou-se por ajustar os espectros à soma dum fundo dispersivo, com uma adição de funções de Gauss de largura e comprimento de onda a que ocorre o máximo de irradiação ($\lambda_{max,i}^{Mv}$) comum a todos os espectros (Eq. 4 e 5).

O resultado do ajuste (Fig. 29) resulta o valor máximo de absorvância do Mv.⁺ a 605 nm ($A_{mv}(605nm)$), em função do tempo de irradiação. É possível verificar-se uma pequena correção na banda 650 nm, principalmente nas curvas do t= 40, 60 e 75 min. Continua-se a conferir-se uma ligeira diferença nas linhas de base. A banda que se desenvolveu aos 550 nm não sofreu nenhum tipo de alteração.

Por fim temos a banda do radical livre do metil viologénio, forma-se aos 605 nm, que sofreu um pequeno ajuste aos t= 40, 60 e 75, sendo que o maior foi na curva do t=75 min.

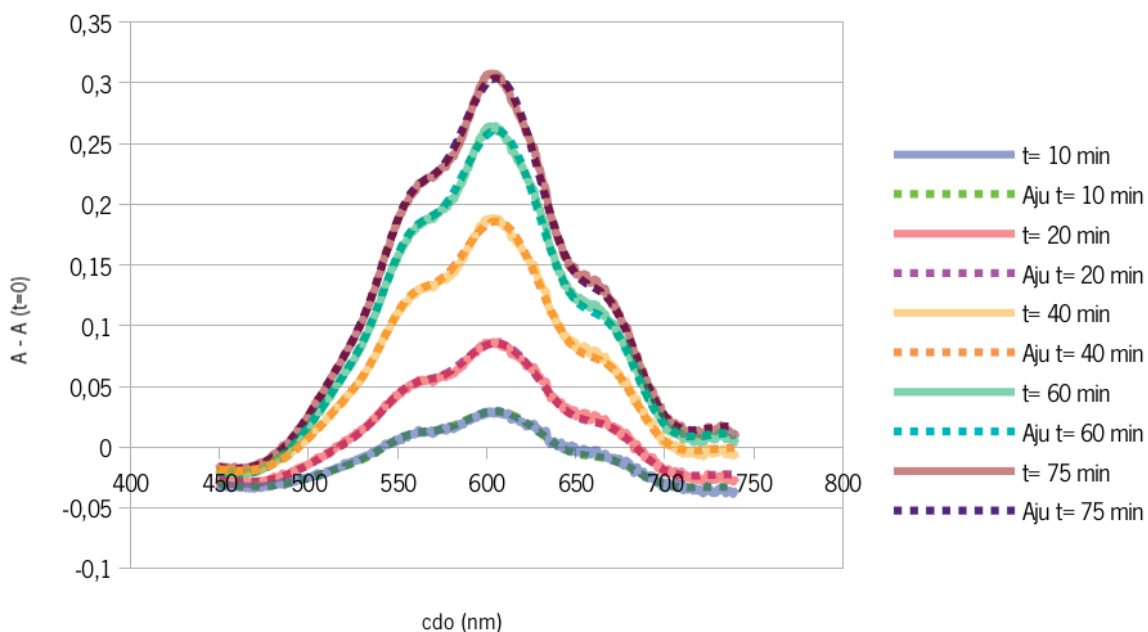


Figura 29: Espectro da variação da absorvância ao longo da irradiação das nanopartículas ($BaSnO_3$) em suspensão na presença de Mv^{2+} e EDTA e o respetivo ajuste.

4.3.1. Irradiação das nanopartículas

Neste subcapítulo irei mostrar a evolução da fotoprodução do metil viologénio pelas nanopartículas de estanato de bário e titanato de bário, quando expostas a irradiação. Em primeiro lugar irei mostrar uma comparação entre as nanopartículas de estanato de bário, onde vai ser possível verificar as diferenças existentes entre dois métodos de síntese. Posteriormente vamos ver as nanopartículas de titanato de bário e por fim iremos ter uma comparação entre todas.

Na figura 30 é possível ver a acumulação do Mv^+ fotogerado pelas nanopartículas de estanato de bário, preparadas por duas sínteses diferentes, micelas invertidas (A) e autocombustão (B). Consegue-se ver que ambas as soluções não apresentam grande variação quando expostas às radiações de menor energia (450 e 500 nm). Sendo que apenas a solução A derivada das micelas invertidas apresenta uma ligeira variação aos 500 nm e aos 450 nm as nanopartículas derivadas da autocombustão (solução B) possui uma pequena superioridade em relação a solução A.

Na figura seguinte (Fig. 30) iremos confirmar que a solução A derivada das nanopartículas p1 apresentam uma melhor absorvância que a solução B derivada das nanopartículas m. A solução A

apresentaram uma eficiência média 4,87% superior a solução B, sendo que em alguns momentos esta diferença pode chegar aos 12% (nos 50 min da irradiação).

A solução B derivada do método de autocombustão só apresentou uma pequena superioridade na irradiação aos 450 nm, essa vantagem foi cerca de 0,7%.

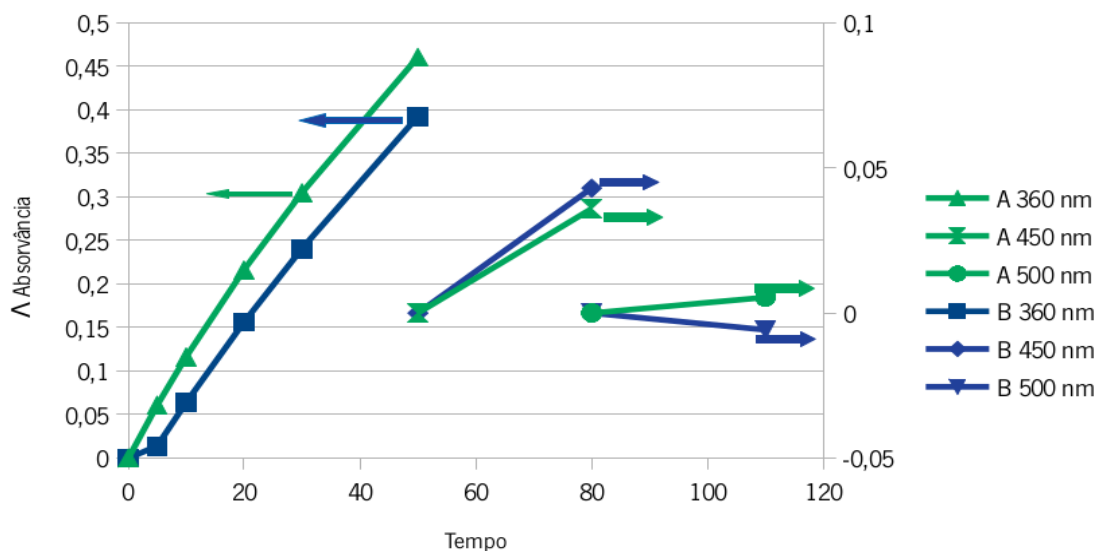


Figura 30: Comparação entre os métodos de síntese de nanopartículas de $BaSnO_3$, solução A (micelas invertidas) e solução B (autocombustão) nas irradiações 360, 450 e 500 nm.

Posteriormente foi efetuada uma curta irradiação das nanopartículas de titanato de bário ($BaTiO_3$), estas partículas apenas foram irradiadas a 360 nm.

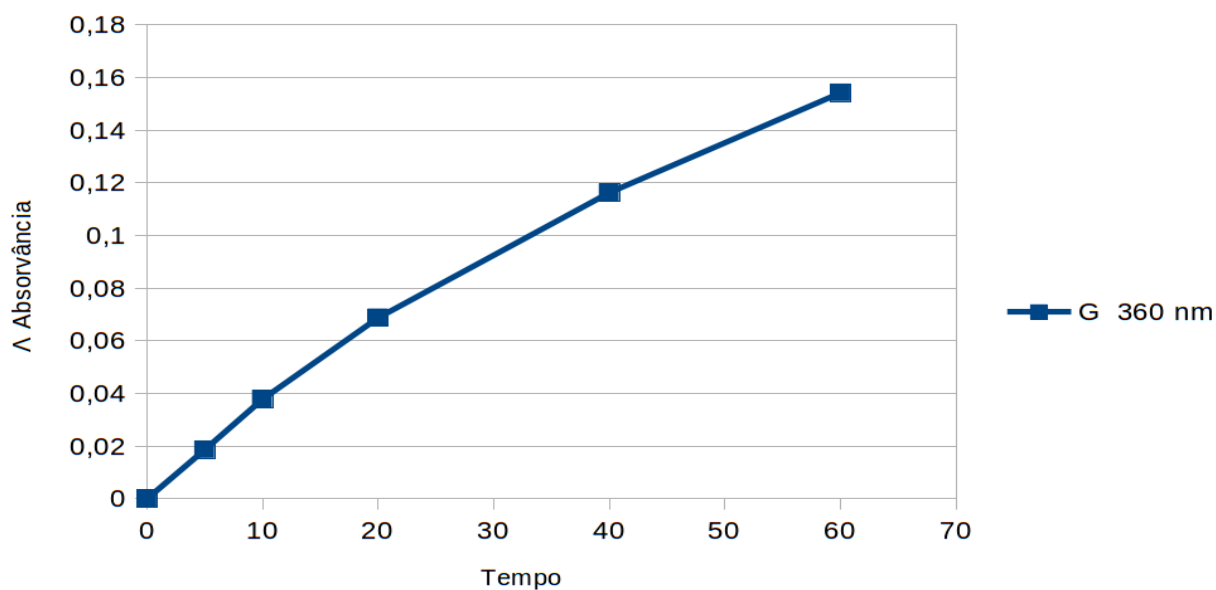


Figura 31: Absorvância das nanopartículas de $BaTiO_3$ a 360 nm, solução G.

Para encerrar o estudo das nanopartículas foi realizada uma comparação (Fig.32), irradiadas a 360 nm, entre as nanopartículas estudadas (solução A, B e G). Este teste permite-nos afirmar que as soluções que possuem estannato de bário mostram um resultado superior as de titanato.

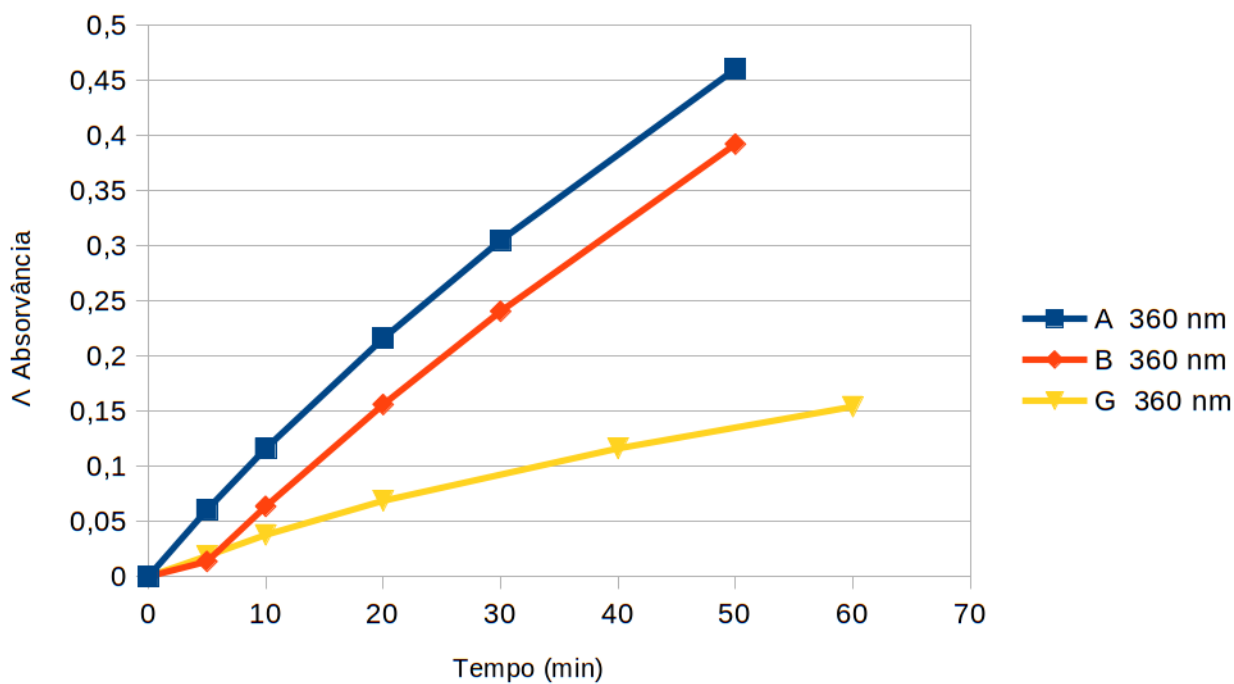


Figura 32: Comparação entre as solução A,B e G. Onde estão presentes as nanopartículas $BaSnO_3$ (método de micelas invertidas), as nanopartículas $BaSnO_3$ (método da autocombustão e nanopartículas $BaTiO_3$ respetivamente.

4.3.2. Irradiações dos Pontos Quânticos

Nesta secção irei mostrar a análise duma solução (E) possuindo apenas pontos quânticos. Ao analisar a figura em pormenor consegue-se declarar que os pontos quânticos apenas reagiram quando irradiados aos 450 nm (Fig. 33). A radiação necessária para excitar o CdS, segundo a bibliografia encontra-se entre os 360 nm e 500 nm, no nosso estudo este facto aconteceu aos 450 nm. Sendo que o CdS é um dos principais responsáveis para a redução do metil viologénio [35].

Esta baixa eficiência pode dever-se ao eletrão difundir-se para o núcleo de CdTe fazendo com que a transferência para o Mv^{2+} necessite de mais energia para ser reduzido [36].

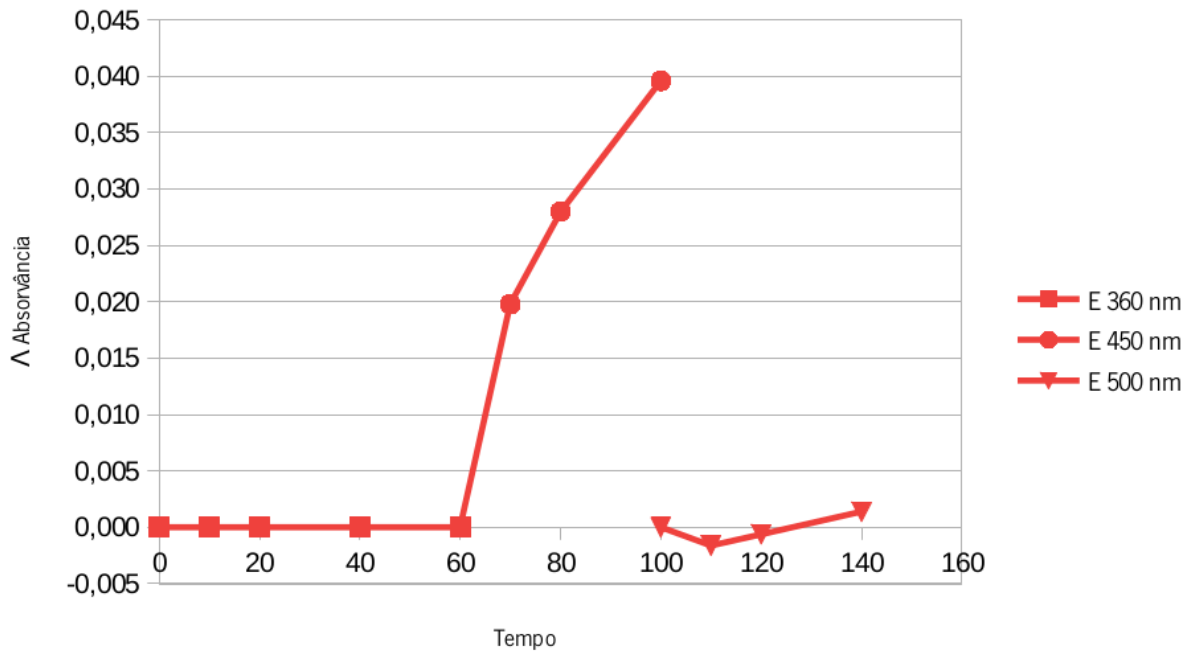


Figura 33: Absorvância dos pontos quânticos (Solução E) aos filtros de 360, 450 e 500 nm.

4.3.3. Irradiação das nanopartículas compósitas

Nesta fase do projeto irei mostrar os dados obtidos nas irradiações das soluções com nanopartículas de estanato de bário ou titanato de bário acopladas com pontos quânticos, nanopartículas compósitas. Estas soluções são: C, D e F, onde, na solução C estão presentes as nanopartículas de estanato de bário, p1 derivadas do método das micelas invertidas, na solução D foram usadas as nanopartículas de estanato de bário, m derivadas do método autocombustão, e na solução F foram utilizadas as nanopartículas de titanato de bário.

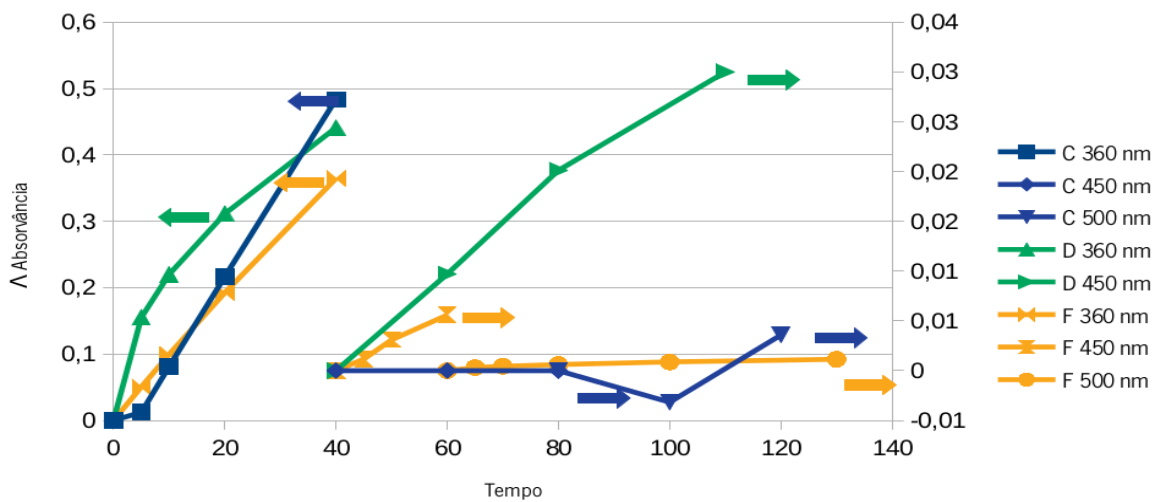


Figura 34: Comparação da absorvância das soluções com as nanopartículas compósitas, na irradiação de 360, 450 e 500 nm.

Ao analisarmos a figura 34 verificamos que as nanopartículas compósitas com estanato de bário presente são mais eficientes. Continua-se a visualizar as diferenças registadas na figura 30, entre as partículas de estanato de bário, sendo que as compósitas realçarem as diferenças. Como podemos aos 450 nm a solução D (partículas do método de autocombustão) mostra um aumento de cerca de 2%, comparando com os 0,7% registado na análise da figura temos um incremento de cerca de 1,3 pontos percentuais.

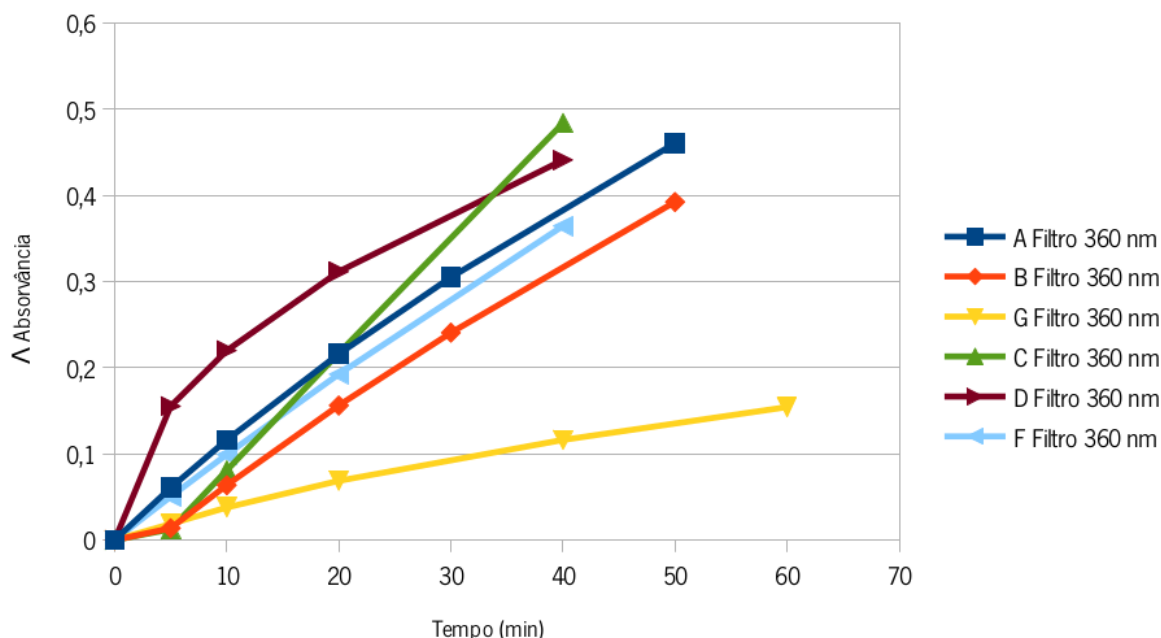


Figura 35: Comparação entre todas as nanopartículas e compósitas na irradiação de 360 nm.

Numa análise mais aprofundada é possível verificar que a solução C, baseada nas nanopartículas de estanato de bário derivadas do método de micelas invertidas e com pontos quânticos numa razão de 1:2 apresenta a maior absorvância ao fim de 40 minutos de irradiação, apesar de mostrar um péssimo início. Este facto deve-se a presença de oxigénio na solução irradiada que consome o radical de metil viologénio, isto é, acelera o processo de recombinação do radical.

O facto anteriormente referido explica o porquê da solução D, baseada nas nanopartículas de estanato de bário derivadas do método autocombustão e com pontos quânticos numa razão de 1:5 apresentar uma melhor absorvância até aos 20 minutos. Se efetuar-se uma comparação entre todas as nanopartículas compósitas e as normais as compósitas exibem um desempenho melhor. Sendo que as melhorias em média registadas são cerca de 0,22% para as solução C-A. Uma melhoria de 11,7% entre as soluções D e B e de 9,3% entre as soluções F e G.

Variando a radiação para os valores de 450 nm e 500 nm, não verificaram-se melhorias significativas ao acoplar-se os pontos quânticos as nanopartículas. Sendo que apenas as titanato de bário mantiveram uma

expressão significativa aos 500 nm. Nos 450 nm a solução D, mostrou uma maior consistência, apesar da solução B e A apresentarem melhores valores aos 30 minutos.

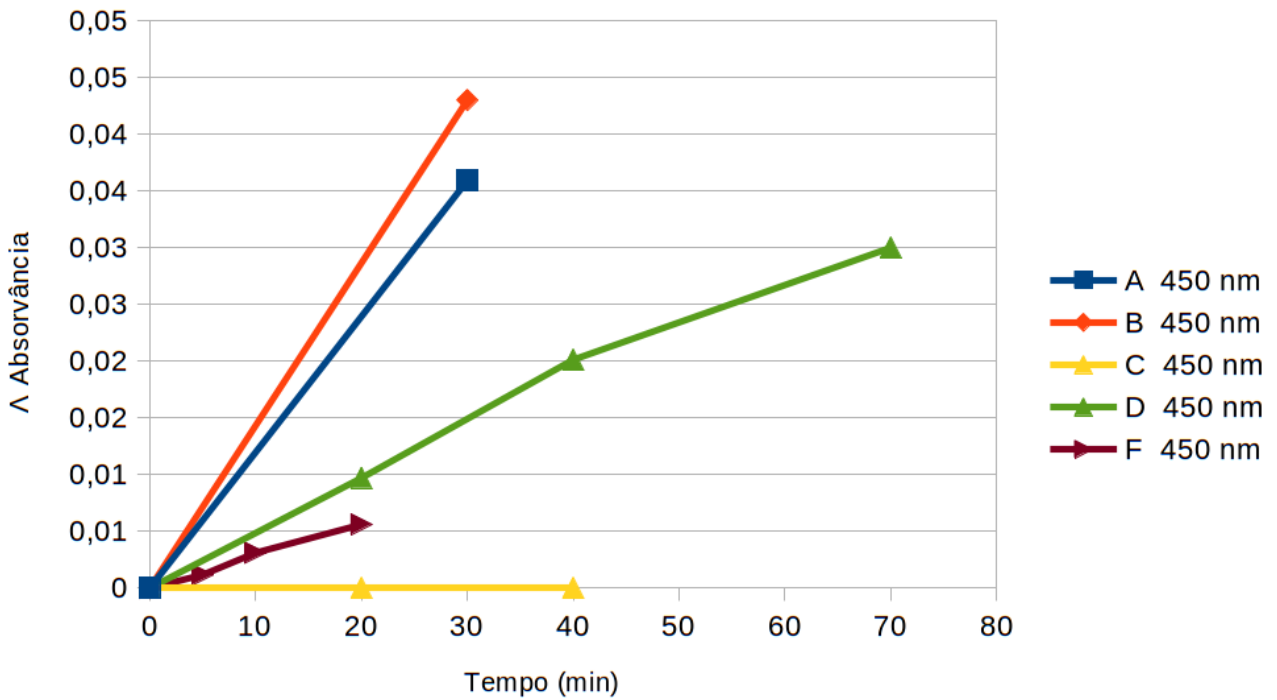


Figura 36: Comparação entre as soluções A, B, C, D e F a uma irradiação de 450 nm.

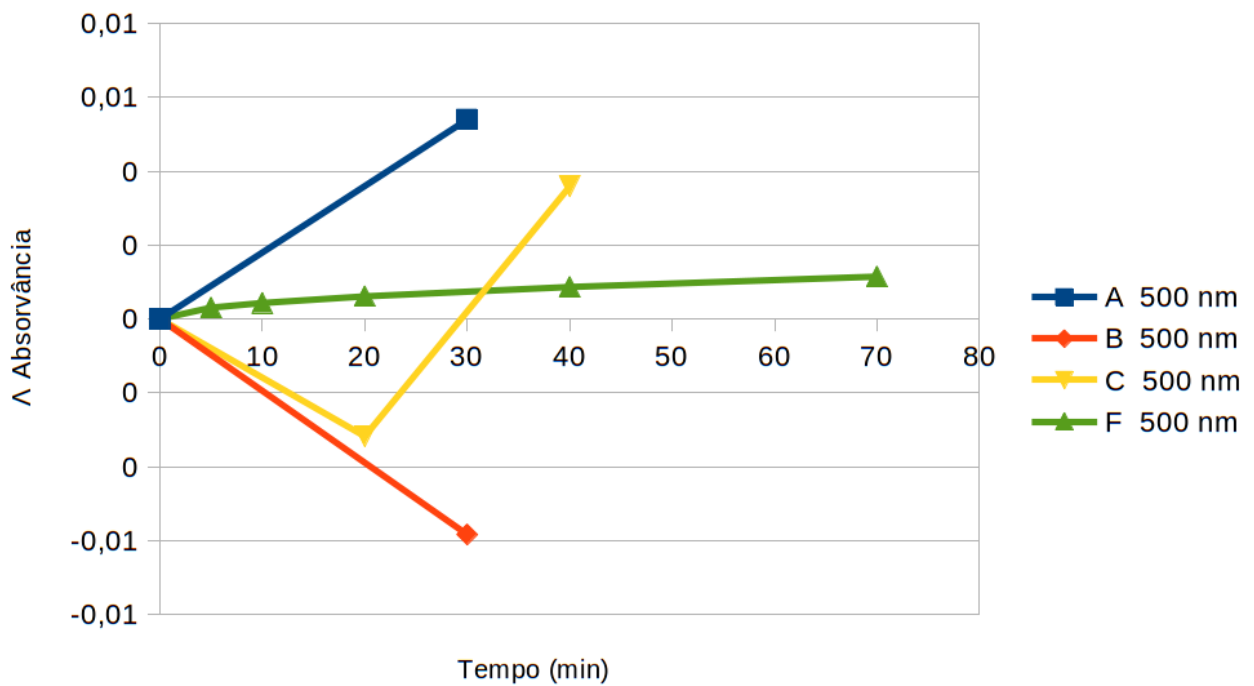


Figura 37: Comparação entre as soluções A, B, C e F a um irradiação de 500 nm.

4.3.4. Estudo da influência das concentrações de Mv^{2+} e do Na_2CO_3

Em seguida, irei mostrar o efeito da variação das concentrações do aceitante eletrônico (Mv^{2+}) e do sequestrador de lacunas (Na_2CO_3) na eficiência do processo de acumulação de metil viologénio promovido pela luz através do fotocatalizador. Para este estudo iremos usar as nanopartículas de estanato de bário, p1, e irradiá-las a 360 nm.

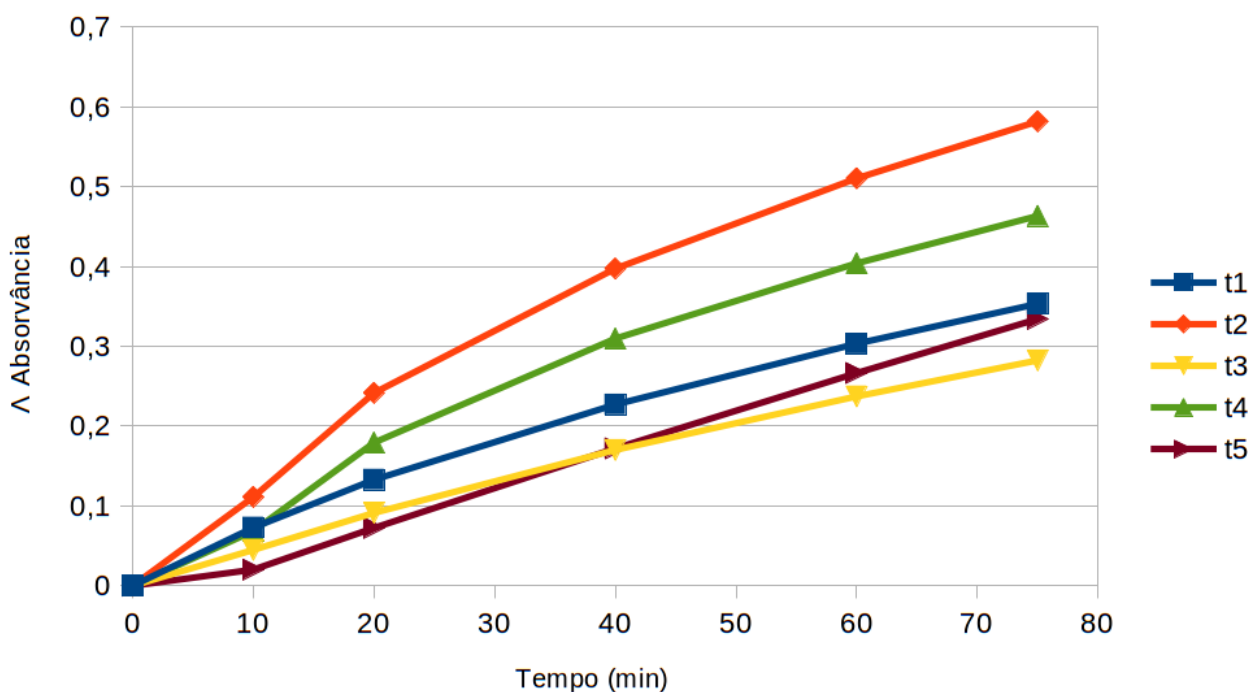


Figura 38: Absorvância a 360 nm das nanopartículas de $BaSnO_3$, p1, variando as concentrações de Na_2CO_3 e EDTA.

Na figura 38 verifica-se que, em geral, a eficiência aumenta com a concentrações de Na_2CO_3 cuja a ordem crescente é $t_2 > t_3 > t_4 > t_1 > t_5$. No entanto a eficiência da t3 é próxima da t5. Observa-se ainda um aumento de eficiência com a concentração do aceitante ao comparar-se as curvas t1 com t4. Através do comportamento da amostra t5, evidencia-se a importância do agente sequestrador de lacunas, o Na_2CO_3 , pois a sua ausência origina uma eficiência muito menor.

4.3.5. Irradiações usando azul metileno como doador sacrificial

Neste subcapítulo irei apresentar e discutir a combinação entre o “combustível” azul metileno (doador sacrificial, que é consumido) e o metil viologénio. Caso ocorra a acumulação na forma reduzida do metil

viologénio ($Mv.^+$) deverá observar-se simultaneamente o decréscimo da absorvância da solução do azul metileno.

Em primeiro lugar vou mostrar o espectro de absorção recolhido para tratamento de dados. Os espectros obtidos deverão possuir três componentes, a absorção do azul metileno, a do radical $Mv.^+$ e dispersão provocada pela nanopartículas em suspensão. Assim os espectros ao longo da irradiação foram ajustados as equações 4 e 5 (pag. 30), em que os parâmetros A_0 , A_1 , A_{Mv} e A_{AM} são ajustados a cada espectro sendo os parâmetros espectrais do $Mv.^+$ fixos aos obtidos anteriormente e os do azul metileno (AM) fixos aos obtidos através do ajuste a um espectro numa solução pura de AM à mesma concentração.

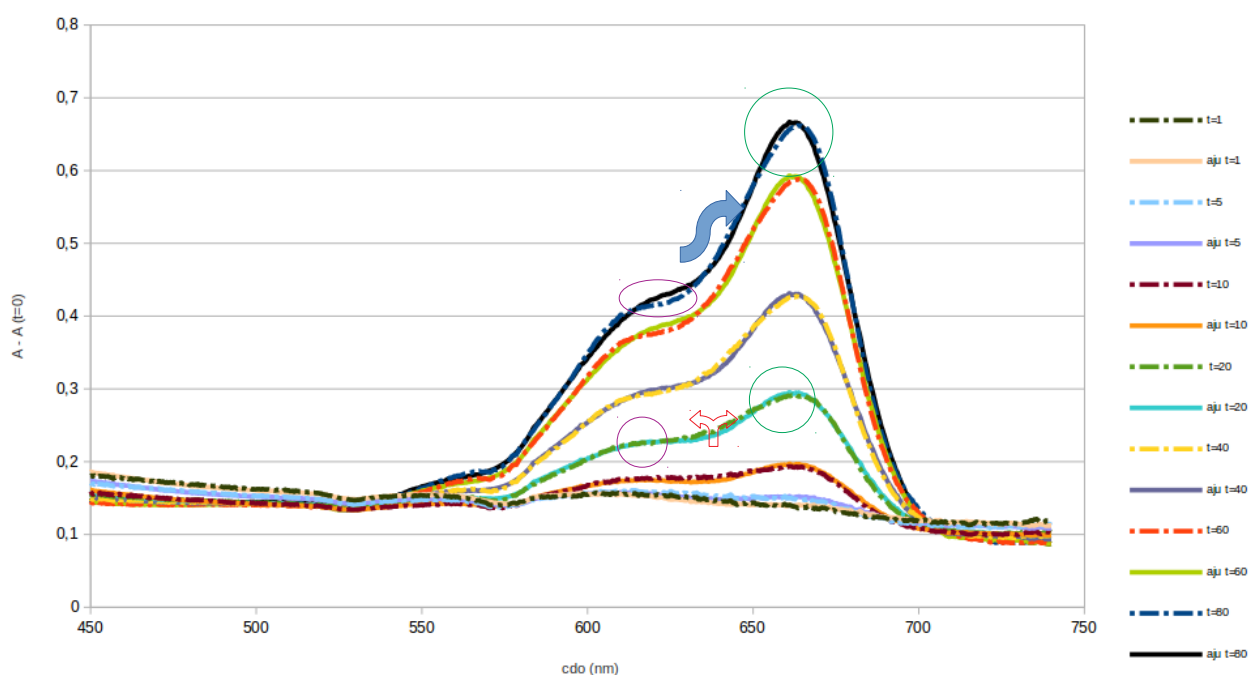


Figura 39: Espectro da variação da absorvância ao longo da irradiação das nanopartículas ($BaSnO_3$) em suspensão na presença de Mv^{2+} e Azul metileno e o respetivo ajuste.

Ao ver a figura 39 é possível confirmar que variação da razão entre as duas bandas assinaladas podemos afirmar que existe a acumulação do radical do metil viologénio (circulo verde aos 655 nm) e o consumo do azul metileno (circulo violeta aos 605 nm).

Nas figuras seguintes (40 e 41) apresentam-se os resultados da irradiação das soluções H e J, contento nanopartículas compósitas de estanho de bário e titanato de bário respetivamente, na presença de metil viologénio e azul metileno.

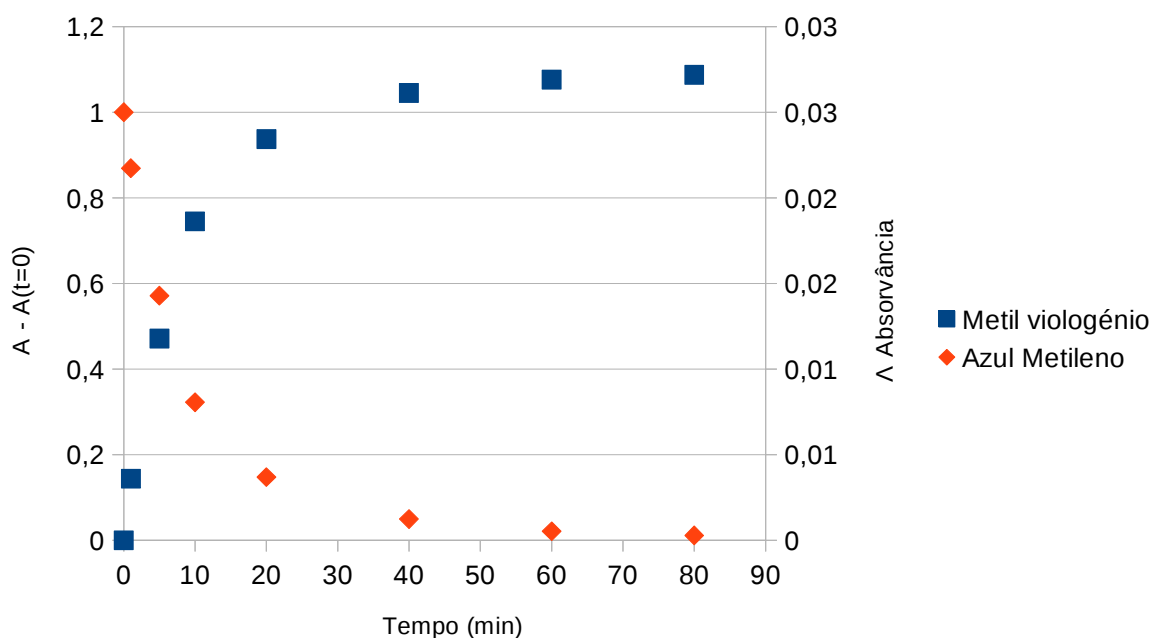


Figura 40: Irradiação usando o azul metileno como dador sacrificial e fotodegradação do metil viologénio, com as nanopartículas de $BaSnO_3$ (solução H) aos 500 nm.

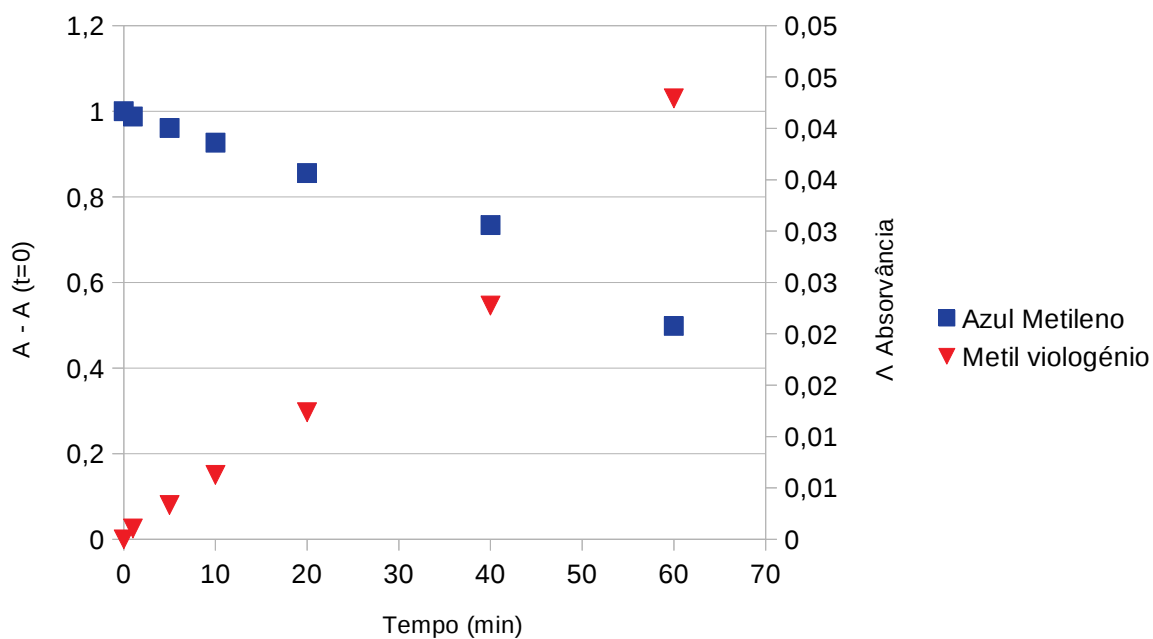


Figura 41: Irradiação usando o azul metileno como dador sacrificial e fotodegradação do metil viologénio, com as nanopartículas de $BaTiO_3$ (solução J) aos 500 nm.

Verifica-se que ao fim de 8 minutos usando as nanopartículas compósitas de BaSnO₃ como fotocatalizadores conseguiu-se alcançar uma degradação de 50% no azul metileno (AM), enquanto nas nanopartículas compósitas de BaTiO₃ apenas foi possível obter esse valor ao fim de 45 min de irradiação.

4.4. Estudo Quantitativo das irradiações

O mecanismo reacional indicado no esquema da figura 37 [5] determina, desprezando os passos reacionais com setas a tracejado, o sistema de equações diferenciais indicado nas equações (6) a (6.7) [37, 38].

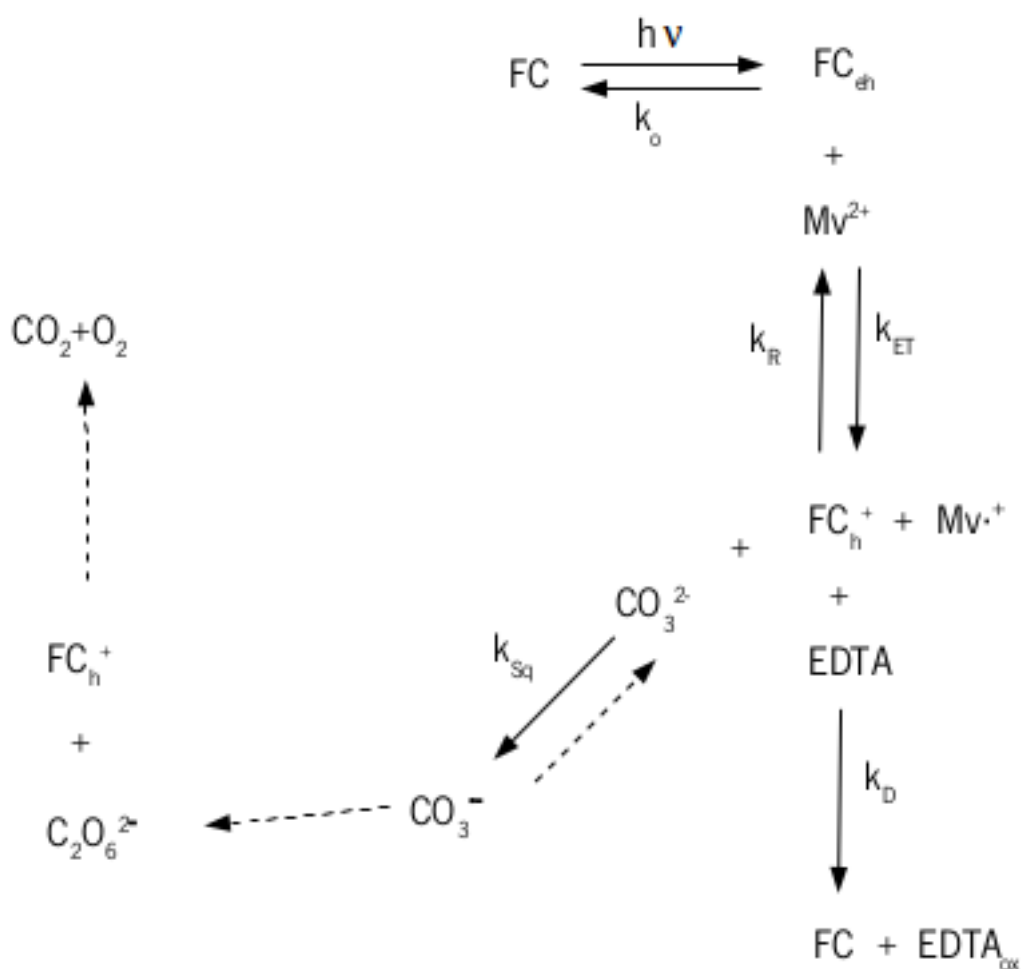


Figura 42: Mecanismo da reação química presente no estudo.

$$\frac{d[FC_{eh}]}{dt} = I_{abs} - k_o[FC_{eh}] - k_{ET}[FC_{eh}][Mv^{2+}] \approx 0 \quad (6)$$

$$\frac{d[FC_h^+]}{dt} = k_{ET}[FC_{eh}][Mv^{2+}] - k_R[FC_h^+][Mv^+] - k_D[FC_h^+][EDTA] - k_{Sq}[FC_h^+][CO_3^{2-}] \approx 0 \quad (6.1)$$

$$\frac{d[Mv^+]}{dt} = k_{ET}[FC_{eh}][Mv^{2+}] - k_R[FC_h^+][Mv^+] \quad (6.2)$$

Ao aplicar-se a aproximação do estado estacionário às espécies intermédias FC_{eh} e FC_h^+ pode chegar-se a que:

$$t = \frac{[Mv^+]^2}{2\alpha\beta} + \frac{[Mv^+]}{\alpha} \quad (6.3)$$

com

$$\alpha = \Phi_{Mv} I_{abs}, \quad \beta = \frac{k_D[EDTA] + k_{Sq}[CO_3^{2-}]}{k_R} \quad \text{e} \quad \Phi_{Mv} = \frac{k_{ET}[Mv^{2+}]}{k_o + k_{ET}[Mv^{2+}]} = \frac{1}{1 + \frac{k_o}{k_{ET}[Mv^{2+}]}} \quad (6.4, 6.5 \text{ e } 6.6)$$

Assim os dados experimentais de irradiação podem ser descritos pela equação:

$$Absorvância = -b + \sqrt{b^2 + 2ab(t - t_0)} \quad (6.7)$$

em que $a = \epsilon_{606nm}^{Mv^+} \alpha$ e $b = \epsilon_{606nm}^{Mv^+} \beta$, sendo $\epsilon_{606nm}^{Mv^+}$ a absorvidade molar do Mv^+ a 606 nm que é de $13700M^{-1}cm^{-1}$. O parâmetro t_0 foi introduzido para compensar o oxigénio residual que ainda existia na amostra após o processo de desarejamento por corrente de azoto. Dado o processo



ser muito eficiente, o radical Mv^+ só se acumula quando todo o oxigénio tenha sido consumido.

O parâmetro a é influenciado pela concentração de Mv^{2+} , através da parcela Φ_{Mv} , e pela concentração de partículas e sua absorvidade molar, ϵ , ao comprimento de onda de irradiação, através da intensidade de luz absorvida, I_{abs} :

$$I_{abs} = I_o (1 - 10^{-\epsilon b [partículas]}) \approx I_o \epsilon b [partículas] \quad (8)$$

O parâmetro b depende de ambas as concentrações de EDTA e de Na_2CO_3 .

Assim, dado que todas estas concentrações variam simultaneamente nos ensaios t1 a t5 (ver tabela 5), optou-se por fazer um ajuste global as todas as diferentes curvas experimentais. Desprezando o ensaio t3 pela razão que já foi exposta, obteve-se o resultado representado na figura 38 e que permitiu obter as seguintes razões de constantes cinéticas:

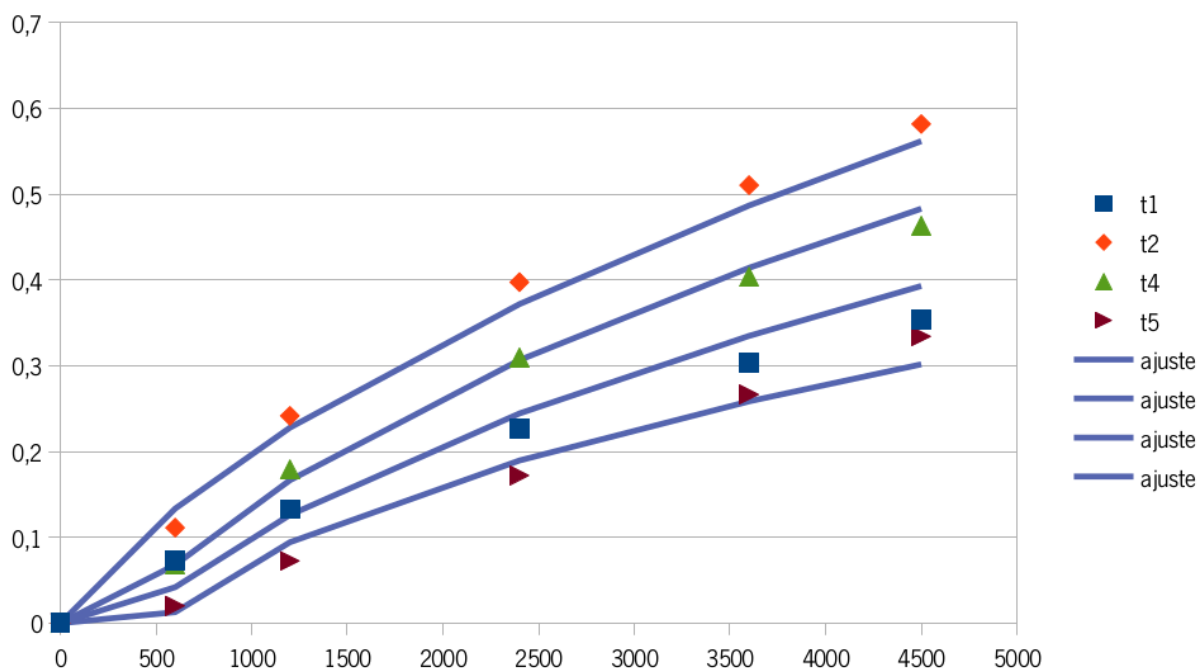


Figura 43: Aplicação das formulas 6 até a 8 as soluções usadas no estudo da influencia das concentrações de Mv^{2+} , Na_2CO_3 e EDTA.

$$I_{\text{abs}}/[partículas]=3,4 \times 10^{-7} (\text{mol fotões/mole partículas } s^{-1})$$

$$k_o/k_{ET}=0,0052 M \quad k_D/k_R=0,00012 \quad k_{sq}/k_R=0,014$$

Verifica-se que o processo de reposição da lacuna no fotocatalizador é muito mais rápido com o $Na_2 CO_3$ do que com o EDTA.

Os correspondentes valores de Φ_{Mv} estão entre 26% para t1 e 38% para t4. O que significa que, para a amostra t1, um em cada quatro fotões absorvidos permite a formação de Mv^+ , ao passo que, para a amostra t4 essa proporção é de 2 em 5.

A fração de Mv^{+} formado que consegue escapar ao processo de recombinação é dado por:

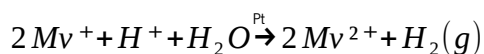
$$\frac{k_D[EDTA]+k_{Sq}[CO_3^{2-}]}{k_R[Mv^{+}]+k_D[EDTA]+k_{Sq}[CO_3^{2-}]} \quad (9)$$

Esta fração diminui ao longo da irradiação devido à acumulação de Mv^{+} ao longo do tempo, Considerando que o processo de recombinação de carga (k_R) não ocorre e que a regeneração do fotocatalizador (processos k_D e k_{Sq}) é suficientemente rápida, a quantidade de Mv^{+} acumulado seria $\alpha(t-t_0)$. Comparando este valor com o obtido pelo ajuste pode-se concluir qual a fração total de Mv^{+} que conseguiu escapar ao processo de recombinação. Essa fração foi de 43,6%, 42,3%, 41,6% e 32,1% respetivamente para os ensaio t1, t2, t4 e t5. De salientar o muito menor valor para o ensaio t5 em que não existe Na_2CO_3 .

A intensidade da lâmpada a 360nm, I_{lamp} , foi medida através do sensor S140C da thorlabs quando acoplado a um medidor de energia e potência ótica também da thorlabs e com a referência PM100USB. Obteve-se um valor 760uW que corresponde de $2,28 \times 10^{-9}$ mol fotões s^{-1} . Do valor de $I_{abs}/[partículas]$, obtido por ajuste, pode-se chegar a que a fração de luz absorvida pelas partículas esteve entre 4,6%, para a amostra t4, e 6.4%, para a amostra t2. Com o valor de intensidade da lâmpada é então possível estimar o rendimento quântico da produção de Mv^{+} , $\Phi_{Mv^{+}}$, pelas nanopartículas $BaSnO_3$ através da equação

$$\Phi_{Mv^{+}} = \frac{[Mv^{+}]V_{solução}}{t I_{lamp}} \quad (10)$$

Esse resultados encontram-se na tabela 8, juntamente com as taxas de hirogénio, v_{H_2} , que se obteriam caso o processo de conversão



ocorresse a uma velocidade muito superior à de acumulação de Mv^{+} , usando a equação:

$$v_{H_2} = \frac{[Mv^{+}]V_{solução}}{2t(1h/3600s)} \quad (11)$$

Tabela 8: Rendimento quântico das nanopartículas de $BaSnO_3$ e a velocidade de conversão do H_2 .

Amostra	$\Phi_{Mv^{+}}$		v_{H_2} $\mu\text{mol/h/(g catalizador)}$	
	Inicial	Final	Inicial	Final
t1 - Na_2CO_3	0,77%	0,50%	87,7	56,7
t2 - EDTA	1,20%	0,83%	112	78,6
t4 + Mv^{2+}	0,73%	0,66%	94,8	85,6
t5 Sem Na_2CO_3	0,21%	0,47%	23,2	51,1

Conclui-se que os baixos valores de rendimento quântico devem-se principalmente à baixa fração de luz que é absorvida pelo fotocatalizador e que foi estimada em cerca de 5%. Os correspondentes valores de taxa de produção de H₂ são comparáveis os valores obtidos por Zhang et al. [39] cerca de 72 μmol/h/g de catalizador, Chen et al. [40] e Reddy et al. [41].

Em seguida, aplicou-se as formulas 10 e 11 as soluções restantes e assim foi possível ver os resultados do rendimento quântico do metil de viologénio e a taxa do hidrogénio para as nanopartículas em estudo.

Tabela 9: Rendimento quântico das nanopartículas de BaTiO₃ (solução G), nanopartículas compósitas (solução C,D e F) e da reação combinada (H e J) e a velocidade da taxa de conversão do H₂ para todas.

Amostra	Φ_{Mv^+}		v_{H_2} μmol/h/(g catalizador)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
G (360 nm) BaTiO ₃	0,39%	0,27%	41	28
C (360 nm) BaSnO ₃ -CdTe@CdS	0,26%	1,28%	6600	33000
C (450 nm) BaSnO ₃ -CdTe@CdS	7,4E-12%	1,2E-11%	0	0
D (360 nm) BaSnO ₃ -CdTe @CdS	3,30%	1,17%	83000	29000
D (450 nm) BaSnO ₃ -CdTe @CdS	6E-3%	9E-3%	432	729
F (360 nm) BaTiO ₃ -CdTe @CdS	1,08%	0,97%	27000	24000
F (450 nm) BaTiO ₃ -CdTe @CdS	9E-4%	3,2E-3%	69	249
F (500 nm) BaTiO ₃ -CdTe @CdS	1,2E-4%	2,3E-4%	13	24
J (500 nm) BaSnO ₃ -CdTe @CdS+Azul metileno	0,09%	0,01%	9600	910
H (500 nm) BaTiO ₃ -CdTe @CdS+Azul metileno	0,02%	0,03%	2800	1900

Comparando com os resultados existentes no artigo do Zhang et al. [39], é possível afirmar que as nanopartículas compósitas apresentaram valores superiores na ordem das 450 vezes as nanopartículas simples com BaSnO₃. Continua-se a verificar que a solução D com nanopartículas derivadas do método da autocombustão apresentam os melhores resultados na irradiação nos 450 nm. Sendo que aos 500 nm as soluções que possuem titanato de bário apresentam os melhores resultados, como é possível ver ao comparar a solução H com a J. Para terminar a discussão dos estudo quantitativo das nanopartículas é necessário dizer que as compósitas apresentaram melhores resultados.

5. Conclusão

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível preparar um conjunto de nanoestruturas semicondutoras de BaSnO_3 e BaTiO_3 . As partículas nanométricas sintetizadas neste trabalho, apresentam algumas propriedades interessantes que podem vir a ser viabilizadas a nível tecnológico.

Podemos referir que conseguimos obter um rendimento quântico de cerca de 5%, este baixo rendimento deveu-se a baixa fração de luz que é absorvida pelo fotocatalizadores, a taxa de H_2 apresenta variações nas diversas nanopartículas estudadas, sendo que os melhores resultados são obtidos nas nanopartículas compóstias cerca de trinta mil $\mu\text{mol/h/g}$ de catalizador. Ao comparar este resultados com a literatura consultada consegue-se verificar que são valores muito bons para as partículas envolvidas, pois na consulta efetuada o Pt/TiO_2 apenas apresentou cerca de 800 $\mu\text{mol/h/g}$ de catalizador e o BaSnO_3 apenas possui resultados na ordem dos 72 $\mu\text{mol/h/g}$ de catalizador.

Os resultados permitiram estimar as diferenças que existem para nanoestruturas acopladas com nanopartículas e pontos quânticos e nanopartículas, devido a este fator podemos afirmar que ao adicionarmos os pontos quânticos as nanopartículas apresentam um aumento de capacidade de fotocatalise. É importante reforçar a ideia que na fotodegradação do azul metileno as partículas (BaSnO_3) envolvidas mostram valores de degradação na ordem dos 50% em apenas 8 minutos de irradiação, enquanto na literatura consultada, demoram cerca de 90 minutos para obter uma degradação semelhante com a utilização de sulfureto de zinco.

6. Perspetivas Futuras

Num futuro próximo, este trabalho pode ser melhorado em diversos aspetos. O primeiro aspeto a ser melhorado é a construção duma célula fotoconversora eficaz na conversão de água em hidrogénio e assim conseguir-se determinar a real conversão das nanoestruturas. Nunca esquecendo a contínua procura de novos elementos químicos com maior capacidade de rendimento, adicionando uma vertente na procura que é a sustentabilidade do ambiente.

Procurar novos processos e melhorar os métodos de síntese das nanopartículas, micelas invertidas e autocombustão, com o objetivo de aumentar a pureza destas e assim conseguir-se melhores resultados.

Por fim indicar a realização dum estudo focado das nanopartículas compósitas para analisar-se e perceber-se como podemos melhorar as mesmas. Sendo que pode-se testar variações na razão entre partículas e pontos quânticos e melhorar o seu processo de acoplamento.

7. Bibliografia

- [1] Fortunato, Elvira (2005) “As Metas da Nanotecnologia : Aplicações e Implicações,” *Cent. Inovação Mater* : 10.
- [2] Jones, Angela; Nye, Jeanne and Greenberg, Andrew, (2012) “Environment and Nanotechnology”, Wisconsin: The University Wisconsin-Madison.
- [3] Markowitz, Morry (2010), *History of Hydrogen Timeline*, National Hydrogen Association, disponível em http://windsohy.com/documents/h2/factSheet_history.pdf, data da consulta em 16-10-2016.
- [4] Kim, Dong Wook *et al.*, (2013) “BaSnO₃ Perovskite nanoparticles for high efficiency dye-sensitized solar cells,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 3, pp. 449–454.
- [5] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, 2007.
- [6] Y. Li, G. Lu, and S. Li, “Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy,” *Chemosphere*, vol. 52, no. 5, pp. 843–850, 2003.
- [7] N. Soltani *et al.*, “Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the,” vol. 4, pp. 12242–12258, 2012.
- [8] Z. Zhi-Gang, Z. Gang, W. Ming, and Z. Zhong-Tai, “Temperature-humidity-gas multifunctional sensitive ceramics,” *Sensors and Actuators*, vol. 19, no. 1, pp. 71–81, Aug. 1989.
- [9] H. B. Sales *et al.*, “Sr_{1-x}BaxSnO₃ system applied in the photocatalytic discoloration of an azo-dye,” *Solid State Sci.*, vol. 28, pp. 67–73, 2014.
- [10] Y. Yuan *et al.*, “Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 2007, pp. 3–6, 2007.
- [11] P. H. Borse *et al.*, “Band gap tuning of lead-substituted BaSnO₃ for visible light photocatalysis,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 3, p. 034103/1-034103/3, 2007.
- [12] A. M. Azad, L. L. W. Shyan, T. Y. Pang, and C. H. Nee, “Microstructural evolution in MSnO₃ ceramics derived via self-heat-sustained (SHS) reaction technique,” *Ceram. Int.*, vol. 26, pp. 685–692, 2000.
- [13] A.-M. Azad and N. C. Hon, “Characterization of BaSnO₃-based ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 270, no. 1–2, pp. 95–106, 1998.
- [14] D. A. East, D. P. Mulvihill, M. Todd, and I. J. Bruce, “QD-Antibody Conjugates via Carbodiimide-Mediated Coupling: A Detailed Study of the Variables Involved and a Possible New Mechanism for the Coupling Reaction under Basic Aqueous Conditions,” *Langmuir*, vol. 27, no. 22, pp. 13888–13896, Nov. 2011.

- [15] B. Suo, X. Su, J. Wu, D. Chen, A. Wang, and Z. Guo, "Poly (vinyl alcohol) thin film filled with CdSe-ZnS quantum dots: Fabrication, characterization and optical properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 237–242, 2010.
- [16] M. de L. S. S. GONÇALVES, *Métodos instrumentais para análise de soluções : Análise quantitativa*, 4ª Edição. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- [17] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, *MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre, 2007.
- [18] J. Cerdà, J. Arbiol, R. Diaz, G. Dezanneau, and J. R. Morante, "Synthesis of perovskite-type BaSnO₃ particles obtained by a new simple wet chemical route based on a sol-gel process," *Mater. Lett.*, vol. 56, no. October, pp. 131–136, 2002.
- [19] M. Eckert, "Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912," *Ann. Phys.*, vol. 524, no. 5, pp. 83–85, 2012.
- [20] a. S. Deepa, S. Vidya, P. C. Manu, S. Solomon, A. John, and J. K. Thomas, "Structural and optical characterization of BaSnO₃ nanopowder synthesized through a novel combustion technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 1830–1835, 2011.
- [21] S. a Elfeky and a a Al-Sherbini, "Photocatalytic decomposition of Trypan Blue over nanocomposite thin films," vol. 52, no. 3, pp. 391–396, 2011.
- [22] W. Ho and J. C. Yu, "Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ nanoparticles," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 247, no. 1–2, pp. 268–274, 2006.
- [23] H. Basantakumar Sharma, H. N. K. Sarma, and A. Mansingh, "Ferroelectric and dielectric properties of sol-gel processed barium titanate ceramics and thin films," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 6, pp. 1385–1390, 1999.
- [24] N. Golego, S. a Studenikin, and M. Cocivera, "Properties of Dielectric BaTiO₃ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis," vol. 4756, no. 98, pp. 2000–2005, 2005.
- [25] S. M. Wang, Z. S. Yang, G. J. Zhou, M. K. Lu, Y. Y. Zhou, and H. P. Zhang, "Combustion synthesis and luminescence characteristic of Eu³⁺-doped barium stannate nanocrystals," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 16, pp. 6819–6823, 2007.
- [26] C. Udawatte, "Preparation of pure perovskite-type BaSnO₃ powders by the polymerized complex method at reduced temperature," *Solid State Ionics*, vol. 108, pp. 23–30, 1998.
- [27] M. Leoni, M. Viviani, P. Nanni, and V. Buscaglia, "Low-temperature aqueous synthesis (LTAS) of ceramic powders with perovskite structure," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, no. 15, pp. 1302–1304, 1996.
- [28] W. S. Lu and H. Schmidt, "Lyothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO₃ powders," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 3, pp. 645–649, 2008.

- [29] C. Blanco, G. Fournalis, B. Rand, and F. L. Riley, "Characterization of Barium Titanate Powders : Barium Carbonate Identification," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 7, pp. 1777–1786, 1999.
- [30] M. Licheron, G. Jouan, and E. Husson, "Characterization of BaSnO₃ powder obtained by a modified sol-gel route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, no. 12, pp. 1453–1457, 1997.
- [31] M. a. Rauf and S. S. Ashraf, "Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 10–18, 2009.
- [32] G. A. Crosby and J. N. Demas, "Measurement of photoluminescence quantum yields. Review," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, no. 8, pp. 991–1024, Apr. 1971.
- [33] S. Fery-Forgues and D. Lavabre, "Are Fluorescence Quantum Yields So Tricky to Measure? A Demonstration Using Familiar Stationery Products," *J. Chem. Educ.*, vol. 76, no. 9, p. 1260, Sep. 1999.
- [34] Yu, Peter and Cardona, Manuel, (2010), "Effect of Quantum Confinement on Electrons and Phonons in Semiconductors" in *Fundamentals of the semiconductor*, Springer, 469-551-
- [35] Stroyuk, Olexandr *et al.*, (2010) *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 210, no. 2, pp. 209–214.
- [36] Dwoark, Lars *et al.*, (2011) "Ultrafast Charge Separation at the CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dot/Methylviologen Interface: Implications for Nanocrystal Solar Cells": *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 3949–3955.
- [37] S. S. Shin *et al.*, "Improved Quantum Efficiency of Highly Efficient Perovskite BaSnO₃-Based Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1027–1035, Feb. 2013.
- [38] É. Bévilion, A. Chesnaud, Y. Wang, G. Dezanneau, and G. Geneste, "Theoretical and experimental study of the structural, dynamical and dielectric properties of perovskite BaSnO₃," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 14, p. 145217, Apr. 2008.
- [39] Z. Zhang *et al.*, "Synthesis of cadmium sulfide quantum dot-decorated barium stannate nanowires for photoelectrochemical water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 24, pp. 12769–12776, 2015.
- [40] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, "Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6503–6570, 2010.
- [41] A. K. R. Police, S. Basavaraju, D. K. Valluri, S. Muthukonda V., S. Machiraju, and J. S. Lee, "CaFe₂O₄ sensitized hierarchical TiO₂ photo composite for hydrogen production under solar light irradiation," *Chem. Eng. J.*, vol. 247, pp. 152–160, 2014.
- [42] X. Michalet *et al.*, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics.," *Science*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–44, 2005.
- [43] R. Abe, "Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 11, no. 4, pp. 179–209, 2010.