

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Joelma Cristina de Sousa Breve

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO SnO₂/TiO₂
NANOESTRUTURADO**

Bauru

2014

Joelma Cristina de Sousa Breve

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO SnO₂/TiO₂
NANOESTRUTURADO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais sob orientação da Professora Doutora Dayse Iara dos Santos.

Bauru

2014

Breve, Joelma Cristina de Sousa.

Síntese e Caracterização do Compósito SnO₂/TiO₂
Nanoestruturado / Joelma Cristina de Sousa Breve, 2014

118 f.

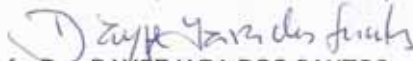
Orientadora: Dayse Iara dos Santos

Dissertação (Mestrado)—Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Ciências, Bauru, 2014

1. Dióxido de Titânio. 2. Dióxido de Estanho. 3. Nanocompósitos.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE JOELMA CRISTINA DE SOUSA BREVE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 26 dias do mês de junho do ano de 2014, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIA do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Londrina, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de JOELMA CRISTINA DE SOUSA BREVE, intitulada "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSITO SnO₂/TiO₂ NANOESTRUTURADO". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS


Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI


Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE DALL'ANTONIA

*Dedico este trabalho aos meus pais,
José Jorge e Rute, por todo amor,
carinho e apoio em minhas escolhas...*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Profa. Dra. Dayse, pela orientação, paciência e ensinamentos durante esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis Vicente pela grande ajuda na etapa de realização das medidas elétricas, por toda atenção dispensada nas análises dessas medidas, além das contribuições de melhoria dessa dissertação no Exame Geral de Qualificação e também na Defesa. Aos seus alunos Diego e Miguel que também muito me ajudaram nessa etapa final do trabalho.

Ao Prof. Dr. Humberto pelas contribuições no estudo das propriedades ópticas e ao seu aluno Carlos pela ajuda nas medidas de UV-Vis. Ao Prof. Dr. Fenelon e sua aluna Francini pela realização dos ensaios fotocatalíticos. À Larisa pelas medidas de FTIR e pela prontidão em ajudar em todos os aspectos.

Aos membros da banca de qualificação e Defesa: Prof. Dr. Marcelo Nalin e Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pelas enriquecedoras sugestões de melhoria dessa dissertação.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Química – Unesp, campus Araraquara pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Técnico Márcio que sempre se mostrou disposto a contribuir com o nosso trabalho. Ao pessoal do LMSCN, Anne, Natacha e Olayr pelas discussões sempre muito produtivas, e a todos os colegas “vizinhos” pelos bons momentos de convivência.

BREVE, J. C. S. “**Síntese e Caracterização do compósito SnO₂/TiO₂ nanoestruturado**”. 2014. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

RESUMO

O nanocompósito faz parte de um tipo de material o qual, apesar de ser obtido pela junção de dois ou mais materiais, não possui simplesmente a união das propriedades individuais de cada componente, mas possui novas propriedades resultantes da interação entre as fases, justificada pela enorme interface entre estes materiais. Neste trabalho o método Poliol foi utilizado para preparar nanocompósitos SnO₂/TiO₂, formados de óxidos semicondutores de grande interesse no cenário atual da tecnologia sendo ambos de grande versatilidade para aplicações. Estes óxidos podem apresentar-se com uma mesma estrutura cristalina, a tetragonal do tipo rutila. Porém, apresentam diferentes estruturas eletrônicas e *band gaps* de energia, conferindo propriedades diferenciadas relacionadas à absorção de luz e à aplicação como sensores de gás. O compósito nanoestruturado e os óxidos sintetizados isoladamente foram caracterizados estruturalmente (DRX, FEG-MEV), por meio de análises térmicas (TG/DTA) e por espectroscopia de absorção de luz na região do ultravioleta, visível e infravermelho. As análises térmicas aliadas à difração de raios X revelaram que a síntese conjunta dos óxidos modifica o precipitado reduzindo a proporção de compostos orgânicos e intermediários e antecipando a formação das fases cristalinas do dióxido de titânio. Na análise por FEG-MEV observou-se que o compósito formado no aquecimento a 500°C é constituído de nanopartículas de SnO₂ suportados por placas maiores de TiO₂ e esse material, quando submetido à espectroscopia na região UV-Vis, apresentou maior absorção na região do ultravioleta. Foram realizados ensaios fotocatalíticos de descoloração do corante Rodamina B, os quais indicaram que o nanocompósito possui atividade catalítica intermediária quando comparada aos óxidos isolados. Essa mesma amostra foi submetida a caracterizações elétricas que levaram à proposta de um modelo simplificado de transporte eletrônico no qual é suposto que a barreira existente entre as partículas TiO₂ é reduzida devido à presença de SnO₂ no seu contorno.

Palavras-chave: Dióxido de estanho, dióxido de titânio, nanocompósito SnO₂/TiO₂, método Poliol, nanomateriais, propriedades ópticas, transporte de elétrons.

BREVE, J. C. S. “**Synthesis and characterization of nanostructured SnO₂/TiO₂ composite**”. 2014. 118p. Dissertation (Master degree in Materials Science and Technology) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

ABSTRACT

The nanocomposite is part of a class of materials which, despite being obtained by joining two or more materials, it has not simply the sum of the individual properties of each component, but new properties resulting from the interaction between the phases, justified by the enormous interface between these materials. In the present work, Polyol method was used to prepare SnO₂/ TiO₂ nanocomposites, formed of semiconductor oxides of great interest in today's technology being of great versatility for applications. These oxides may present the same crystal structure, the tetragonal rutile type. However, they present different electronic structures and energy band gaps, giving different properties related to light absorption and application as gas sensors. The synthesized nanostructured composite as well as the isolate oxides were structurally characterized (XRD, FEG-SEM), using thermal analysis (TG/DTA), and light absorption spectroscopy within ultraviolet, visible and infrared regions. The combination of thermal analysis and X ray diffraction revealed that the simultaneous synthesis of two metals modifies the precipitate, reducing the proportion of organic and intermediates compounds and anticipating the formation of crystalline phases of titanium dioxide. By FEG-SEM analysis it was found that the composite treated at 500 °C consists of SnO₂ nanoparticles supported by large plates of TiO₂ and this material presented highest uptake in the ultraviolet region. Testing photocatalytic discoloration of the dye Rhodamine B indicated that the nanocomposite has an intermediate catalytic activity when compared to the isolate oxides. The same sample was subjected to electrical characterization which led to a simplified model of electron transport in which it is assumed that the existing barrier between TiO₂ particles is reduced due to the presence of SnO₂ on the their surfaces.

Keywords: Tin dioxide, titanium dioxide, SnO₂/TiO₂ nanocomposite, Polyol method, nanomaterials, optical properties, electron transport.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Classificação de nanocompósitos.	17
Figura 2: Estrutura cristalina tetragonal do tipo rutila do dióxido de estanho.	19
Figura 3: Estruturas cristalinas tetragonal do tipo rutila, ortorrômbica bruquita e tetragonal anatase, respectivamente..	20
Figura 4: Esquema dos possíveis arranjos do sistema SnO ₂ /TiO ₂ .	22
Figura 5: Mecanismo de recombinação de cargas foto geradas no dióxido de titânio.	24
Figura 6: Resposta do sensor de gás em função da proporção molar de TiO ₂ em concentrações de NH ₃ a 500 e 1200 ppm.	26
Figura 7: Esquema de difração de raios X.	30
Figura 8: Sistema de refluxo utilizado nas sínteses.	35
Figura 9: Fluxograma da síntese de dióxido de estanho pelo método Poliol.	38
Figura 10: Fluxograma da síntese de dióxido de titânio pelo método Poliol.	39
Figura 11: Fluxograma da síntese do composto SnO ₂ /TiO ₂ pelo método Poliol	40
Figura 12: Montagem das amostras para medidas de espectroscopia na região UV-Vis.	42
Figura 13: Amostra P500 preparada para ser submetida à caracterização elétrica.	44
Figura 14: Perfil de reação catalisada pela adição de íons OH ⁻	47
Figura 15: Difratoograma da amostra A6 sintetizada na presença de NH ₄ ⁺ .	49
Figura 16: Difratoogramas das amostras Sn0 e Sn650.	50
Figura 17: Estrutura do glicolato de titânio.	51
Figura 18: Difratoograma indicando o glicolato de titânio como produto da síntese poliol.	52
Figura 19: Difratoograma do material Ti500.	53
Figura 20: Difratoogramas das amostras P0, P200 e P300.	54
Figura 21: Difratoograma do composto tratado a 400°C.	56
Figura 22: Difratoograma do composto tratado a 500°C.	56
Figura 23: Difratoograma do composto tratado a 600°C.	57
Figura 24: Difratoograma do composto tratado a 700°C.	57
Figura 25: Difratoograma do composto tratado a 800°C.	58
Figura 26: Difratoograma do composto tratado a 1000°C.	58
Figura 27: Análises térmicas TGA/DTA do material Sn0.	62
Figura 28: Difratoograma do material pós-análises térmicas do Sn0.	62

Figura 29: Análises térmicas do material TiO ₂ , o glicolato de titânio.	63
Figura 30: Difratoograma pós-análise térmica do material TiO ₂ .	63
Figura 31: Análises térmicas do compósito P0.	65
Figura 32: Difratoograma pós-análise térmica do material P0.	65
Figura 33: Micrografias do material como sintetizado, SnO ₂ .	67
Figura 34: Micrografias da amostra TiO ₂ .	68
Figura 35: Micrografias do material Ti500.	69
Figura 36: Micrografias do compósito P0.	71
Figura 37: Micrografias do compósito P500.	72
Figura 38: Espectro na região do infravermelho da amostra SnO ₂ .	76
Figura 39: Espectro na região do infravermelho da amostra Sn650.	76
Figura 40: Espectro na região do infravermelho da amostra TiO ₂ .	77
Figura 41: Espectro na região do infravermelho da amostra Ti500.	77
Figura 42: Espectro na região do infravermelho do compósito P0.	78
Figura 43: Espectro na região do infravermelho do compósito P500.	78
Figura 44: Espectros de refletância para os materiais TiO ₂ , Ti500, SnO ₂ e Sn650.	80
Figura 45: Espectros de refletância para os compósitos submetidos a diferentes temperaturas de tratamento.	81
Figura 46: Coeficientes K/S para os materiais TiO ₂ , Ti500, SnO ₂ e Sn650.	83
Figura 47: Coeficientes K/S para os compósitos em diferentes tratamentos térmicos.	84
Figura 48: Comparação dos coeficientes K/S para os óxidos isolados e o compósito P500.	84
Figura 49: Gráficos para o cálculo do <i>gap</i> de energia das amostras (a) Ti500, (b) Sn650, (c) P500.	86
Figura 50: Estrutura do corante Rodamina B.	88
Figura 51: Espectros de absorção UV-Vis da descoloração do corante Rodamina B para as amostras (a) Ti500, (b) Sn650 e (c) P500.	89
Figura 52: Curva corrente em função da tensão aplicada obtida para P500 em temperatura ambiente e sob vácuo.	91
Figura 53: Resistividade em função da temperatura obtida para o compósito P500.	92
Figura 54: Gráfico de Arrhenius para cálculo da energia de ativação de P500.	93
Figura 55: Corrente em função da voltagem para diferentes temperaturas.	94

Figura 56: Curvas de $\ln J \times E^{1/2}$ obtidas a partir das curvas $I \times V$ obtidas para a amostra P500.	95
Figura 57: Modelo de transporte eletrônico para o nanocompósito.	97
Figura 58: Ficha cristalográfica 70-0252 para o material $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$.	110
Figura 59: Ficha cristalográfica 41-1445 para o material SnO_2 .	110
Figura 60: Ficha cristalográfica 04-0477 para o material TiO_2 na fase anatase.	111
Figura 61: Ficha cristalográfica para o TiO_2 na fase rutila.	111
Figura 62: Difratoograma do glicolato de titânio.	112
Figura 63: Mapeamento da amostra Sn0.	113
Figura 64: Mapeamento da amostra Ti500.	114
Figura 65: Mapeamento do compósito P0.	115
Figura 66: Mapeamento do compósito P500.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características das fases do dióxido de titânio e dióxido de estanho.	21
Tabela 2: Condições reacionais na síntese do dióxido de estanho.	37
Tabela 3: Potencial Padrão da Reação.	46
Tabela 4: Rendimento de massa na síntese das amostras A5 e A6.	48
Tabela 5: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos calculados para os materiais sintetizados isoladamente e para o compósito tratado a 500°C.	59
Tabela 6: Atribuição das bandas de absorção do infravermelho.	75
Tabela 7: Valores dos <i>gaps</i> de energia dos óxidos isolados e do compósito P500.	87
Tabela 8: Valores obtidos para barreira de potencial e coeficiente de emissão Schottky para a amostra P500.	96

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Compósitos e Nanocompósitos	16
2.2. Dióxido de Estanho	18
2.3. Dióxido de Titânio	19
2.4. Compósito SnO ₂ /TiO ₂	21
2.5. Método Poliol	26
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
3.1. Difração de raios X	30
3.1.2 Método do pó	31
3.2. Análises Térmicas	31
3.2.1. Análise Termogravimétrica	32
3.2.2. Análise Térmica Diferencial	32
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	33
3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho	33
3.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)	34
4. METODOLOGIA	35
4.1. Processamento das amostras	35
4.2. Caracterização e estudo das amostras	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1. Processamento das amostras e Difração de Raios X	45
5.1.1. Estimativa do tamanho médio dos cristalitos	59
5.2. Análises Térmicas	60
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV)	66
5.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho	73

5.5. Medidas de Refletância na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	79
5.6. Ensaio Fotocatalítico	87
5.7. Medidas Elétricas	90
6. CONCLUSÃO	99
BIBLIOGRAFIA	101
APÊNDICES	110
A1. Fichas cristalográficas	110
A2. Mapeamentos realizados por FEG-MEV	113
A3. EDS pontual da amostra P500	117

1. INTRODUÇÃO

O campo de estudo de materiais nanocompósitos tem sido considerado um dos mais promissores e rapidamente emergentes na área de desenvolvimento de materiais para fins tecnológicos (IRIMPAN *et al.*, 2008 a; SONG, DONG, 2011). O principal componente destes estudos tem sido o dióxido de titânio na sua forma nanoestruturada, em vista das evidências de aperfeiçoamento das propriedades comparadas com materiais macroscópicos. Este óxido semiconductor do tipo n possui propriedades ópticas e catalíticas interessantes, adequado para aplicações tais como células solares e fotocatalisadores. (TRIPATHY *et al.*, 2009). Entretanto, o foco principal nestas pesquisas tem sido a investigação das propriedades ópticas não lineares devido à elevada demanda do mercado de dispositivos optoeletrônicos (IRIMPAN, *et al.*, 2008 b; WANG, *et al.*, 2001).

Nanocompósitos formados de óxidos semicondutores tais como $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, $\text{TiO}_2\text{-ZnO-SiO}_2$ (IRIMPAN *et al.*, 2008a), ZnO-SnO_2 , (WANG, *et al.*, 2009), $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ (HWANG, KIM, JANG, 2011), tem sido sintetizados e testados quanto ao aperfeiçoamento das propriedades ópticas mas também catalíticas.

Particularmente, o dióxido de estanho tem se destacado pela aplicação em muitos campos graças a sua boa condutividade elétrica, alta transparência na região do visível e alta estabilidade térmica. Os campos de aplicação deste material incluem dispositivos opto-eletrônicos, células solares, *displays* de cristal líquido, catalisadores e sensores de gases. (MACIEL, LONGO, LEITE, 2003).

A combinação destes materiais, sobretudo na forma nanoestruturada, pode propiciar o aprimoramento dos dispositivos que são baseados apenas em um dos materiais. O nanocompósito combinando os óxidos SnO_2 e TiO_2 têm recebido especial atenção desde que Chun e colaboradores (1992) relataram potencial aplicação desse material para sensores de gás. A partir de então, este material tem sido preparado por diferentes métodos de síntese como sol-gel (ABDEL-MESSIH *et al.*, 2013), poliol (SASIKALA *et al.*, 2009) e ainda por rotas não químicas (SHIFU *et al.*, 2006). Outra aplicação amplamente estudada para esse sistema é a fotocatalise, os autores Sasikala *et al.*, (2009) e Abdel-Messih *et al.*, (2013) sintetizaram os

óxidos combinados e comprovaram a maior atividade fotocatalítica para o nanocompósito quando comparado aos óxidos isolados.

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar as propriedades do compósito $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ e os respectivos óxidos preparados por um procedimento adaptado do método Poliol. Esse método produz material nanoestruturado com certa facilidade e com baixo custo. As propriedades em foco foram as ópticas, fotocatalíticas e elétricas, porém foi necessário também caracterizar o material estruturalmente.

Apesar de haver na literatura relatos de estudos deste sistema, inclusive sintetizado pelo método Poliol, este trabalho faz um estudo comparativo das propriedades dos óxidos isolados preparados da mesma forma que o compósito. Neste é mostrado que o nanocompósito possui propriedades diferentes da simples soma das propriedades individuais de cada óxido, como é suposto ser para um compósito tradicional. Tal fato pode ser justificado pela interação entre as bandas de energia dos óxidos promovida pela alta superfície de contato entre os dois materiais. As medidas elétricas feitas em temperatura acima da ambiente sob campo elétrico aplicado também revelam novas perspectivas de estudo destes materiais.

A partir da Introdução, o texto seguirá no Capítulo 2 com uma breve revisão de literatura expondo algumas considerações sobre compósitos e nanocompósitos, dados dos óxidos de estanho e titânio, estudos anteriores deste compósito e sobre o método poliol utilizado na síntese dos materiais. O Capítulo 3 apresenta resumidamente as técnicas de caracterização empregadas, enquanto o Capítulo 4 detalha a parte experimental descrevendo a metodologia utilizada para a preparação, caracterização e estudo dos materiais. O Capítulo 5 apresenta os resultados das caracterizações realizadas bem como suas respectivas discussões. No Capítulo 6 são listadas algumas das conclusões alcançadas neste trabalho. Após as referências, nos Apêndices A1 – A3 são ainda apresentados dados cristalográficos dos materiais citados e micrografias e análises extras que podem complementar as análises feitas nos capítulos anteriores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compósitos e Nanocompósitos

Na Ciência dos Materiais há uma classificação dentre quatro tipos de materiais: metais, cerâmicas (e vidros), polímeros e compósitos. Essa última classe trata de reunir dois ou mais componentes pertencentes às classes anteriores. O compósito tradicional tem como característica unir as propriedades de cada componente. Com exceção dos gases, um compósito pode ser produzido a partir de qualquer elemento da tabela periódica. Porém, algumas condições precisam ser respeitadas, como a solubilidade e a afinidade de um componente com o outro. Entre os exemplos mais comuns de compósitos presentes no cotidiano temos: a manta de fibra de vidro, que é uma combinação de fibras de vidro de pequeno diâmetro embutidas em uma matriz polimérica de alta ductilidade, e o concreto, que tem como principais componentes o cimento e a sílica (areia). Em ambos os exemplos a combinação dos componentes fornece um material com propriedades melhoradas quando comparadas a seus componentes isoladamente (SHACKELFORD, 2008).

O termo “nano” é utilizado para descrever a escala de 10^{-9} de qualquer unidade. Os nanomateriais, definidos em 2011 pela Comissão Europeia como materiais produzidos que contenham 50% ou mais partículas no intervalo de 1-100 nm), têm suas propriedades fortemente dependentes do tamanho de suas partículas. Esse efeito é característico da matéria e é consequência da sua alta razão superfície/volume e também do fato dos portadores de carga estarem confinados nas dimensões reduzidas das partículas.

Um material pode ser definido como nanocompósito quando pelo menos um de seus componentes tem dimensão nanométrica, podendo apresentar propriedades diferenciadas daquelas que seus componentes exibiam quando isolados (CAMARGO, SATYANARAYANA, WYPYCH, 2009; IRIMPAN, *et al.*, 2008a).

Os nanocompósitos cerâmicos foram definidos por Niihara (1991) em quatro classificações: intragranular, intergranular, intra-intergranular e nano/nano compósito. As três primeiras classificações tratam da possibilidade de um material

nanométrico ser adicionado a uma matriz e depende da sua posição em relação aos grãos desta matriz: será intragranular ou intergranular caso as nanopartículas estiverem dentro ou no contorno dos grãos da matriz, respectivamente. O nanocompósito intra-intergranular apresenta as duas possibilidades. Enquanto que a última classificação trata da combinação de dois materiais de dimensões nanométricas que estão em contato físico (KOMARNENI, 1992). A Figura 1 ilustra esquematicamente as classificações citadas.

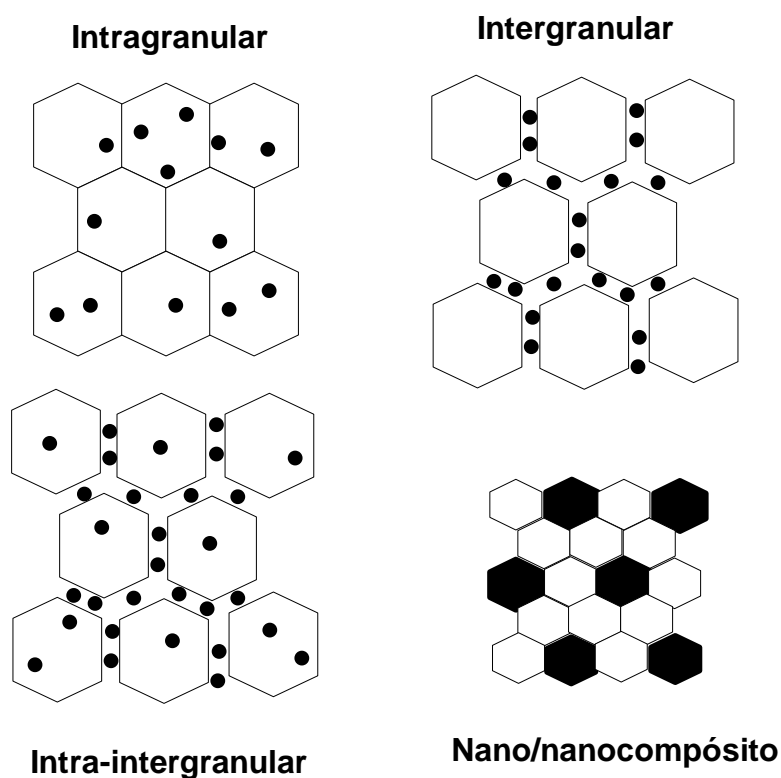


Figura 1: Classificação de nanocompósitos (Adaptado de KOMARNENI, 1992).

De acordo com as imagens obtidas por microscopia eletrônica, o nanocompósito produzido e investigado no presente trabalho se enquadra no tipo intergranular com uma das fases, SnO_2 , formada de nanopartículas.

2.2. Dióxido de Estanho

O dióxido de estanho, SnO_2 , é um óxido de grande interesse no cenário tecnológico por possuir, entre outras qualidades, características como a alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível e alta estabilidade térmica. É um semicondutor cujas principais aplicações estão na fabricação de células solares, dispositivos opto-eletrônicos e, mais amplamente em sensores de gás. (MACIEL, LONGO, LEITE, 2003)

As fases mais conhecidas do óxido de estanho são SnO_2 e SnO . Nestas o estanho difere em seus estados de oxidação: +4 e +2, respectivamente. A Cassiterita (SnO_2) é o óxido mais estável do estanho, é um semicondutor do tipo-n com vacâncias de oxigênio, intrínsecas à sua estrutura. Possui um *band gap* largo em temperatura ambiente, que pode variar de 3,6 a 4,0 eV. (SHANMUGASUNDARAM *et al.*, 2013; SERIN, *et al.*, 2006; AYESHMARIAN, *et al.*, 2004) Este atributo é de grande importância tecnológica, pois, é responsável por seu uso como eletrodos transparentes, anodos de bateria de lítio e outros. (NG *et al.*, 2007).

Com relação a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução do dióxido de estanho, alguns autores a consideram de maneira direta (SHANMUGASUNDARAM *et al.*, 2013; LIU, *et al.*, 2010), porém uma busca na literatura mostra que esse é um tópico controverso, pois há estudos que afirmam que essa transição também pode ser considerada do tipo indireta (ARLINGHAUS, 1973; SUNDARAM, BHAGAVAT, 1980; MULVANEY, GRIESER, MEISEL, 1990).

A boa condutividade elétrica do dióxido de estanho pode ser explicada justamente pelo fato desse material ser um óxido metálico não estequiométrico, que apresenta sítios doadores em sua estrutura, como vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais de estanho que proporcionam o aumento da densidade de elétrons no material (JARZEBSKI, MARTON, 1976).

Um esquema do arranjo do dióxido de estanho está representado na Figura 2. Sua estrutura cristalina é tetragonal do tipo rutila. Cada átomo de estanho está ao centro de seis átomos de oxigênio localizados aproximadamente nos vértices de um octaedro regular e cada átomo de oxigênio é rodeado por três átomos de estanho.

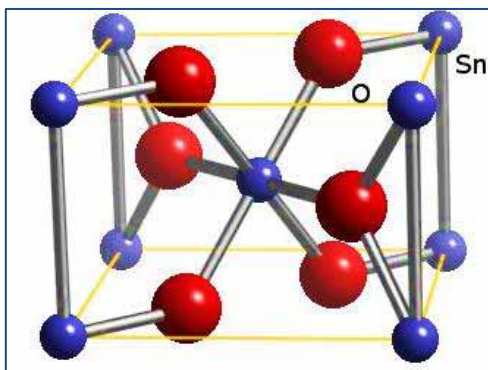


Figura 2: Estrutura cristalina tetragonal do tipo rutila do dióxido de estanho. Imagem disponível em: http://www.webelements.com/compounds/tin/tin_dioxide.html

O tamanho da partícula do óxido é um fator extremamente importante e determina a eficiência na aplicação. Por exemplo, Jiang X. *et al.* (2004) constataram sensibilidade exponencialmente maior, para detecção de CO, quando o sensor é baseado em SnO₂ nanoparticulado e a área específica deste material atinge valores extremamente altos. Os óxidos de estanho nanoparticulados têm sido sintetizados por métodos tais como o sol-gel, o hidrotermal, a redução carbotérmica, o poliol, por meio de precursores poliméricos (Pechini) e de síntese sonoquímica (AZIZ, ABBAS, BAHAROM, 2013; HE *et al.*, 1999; THANASANVORAKUN *et al.*, 2008; NG *et al.*, 2007; COURTEL *et al.*, 2009; MAJID *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2000).

2.3. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio, TiO₂, é um composto intensivamente estudado nos últimos anos devido a sua variedade de aplicações em dispositivos tais como fotocatalisadores e células solares (JIANG *et al.*, 2004). Os estudos referentes a esse óxido datam do século XIX. No cotidiano é utilizado como pigmento proporcionando opacidade e brancura para alguns produtos como tintas, plásticos, papel, alimentos e cosméticos. Outras vantagens a serem consideradas sobre o TiO₂ incluem a não toxicidade, biocompatibilidade, baixo custo e alta atividade fotocatalítica (QIU, ZHANG, ZHAO, 2011).

É um semicondutor do tipo n (QIU, ZHANG, ZHAO, 2011) que ainda tem como característica o polimorfismo, ou seja, pode se apresentar em qualquer das três fases dependendo das condições ambientes: anatase, bruquita e rutila. As fases anatase e rutila são de estrutura tetragonal e a bruquita, ortorrômbica. Suas estruturas estão ilustradas na Figura 3. Para cada íon Ti^{4+} há um octaedro de íons de oxigênio O^{2-} . A bruquita é a fase mais instável e de pouco interesse, enquanto a fase anatase é formada em temperaturas de $400^{\circ}C$ e a fase rutila em temperaturas altas ($700^{\circ}C$) (COSTA *et al.*, 2006). A ordem de estabilidade das fases pode ser apresentada da seguinte maneira: rutila > anatase > bruquita (MOELLMAN *et al.*, 2012).

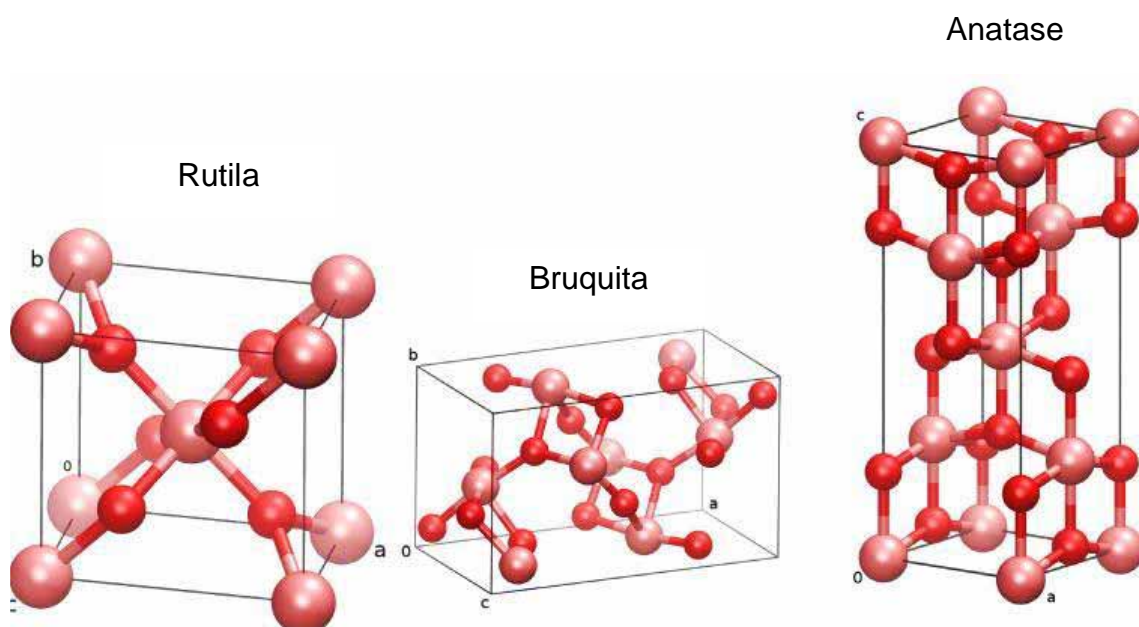


Figura 3: Estruturas cristalinas tetragonal do tipo rutila, ortorrômbica bruquita e tetragonal anatase, respectivamente. (MOELLMAN *et al.*, 2012).

A fase anatase é a de maior interesse em pesquisas em fotocatalise. Linsebigler *et al.* (1995) afirmam que a energia de *band gap* da fase anatase tem valor de 3,3 eV enquanto a fase rutila 3,1 eV. Os autores ainda propõem que, devido à suas diferentes estruturas cristalinas as estruturas de bandas das fases são diferentes, conferindo a anatase baixa velocidade de recombinação de cargas fotogeradas, o que produz uma maior atividade catalítica. Nesse óxido a transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução ocorre de maneira

indireta (VALENCIA, MARÍN, RESTREPO, 2010). A densidade e os parâmetros de rede das fases do dióxido de titânio e também do dióxido de estanho estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1: Características das fases do dióxido de titânio e dióxido de estanho.

	TiO ₂ Rutila	TiO ₂ Bruquita	TiO ₂ Anatase	SnO ₂ Rutila
Densidade (g/cm³)	4,250	4,132	3,899	6,994
Parâmetro de rede (Å)	a = 4,594	a = 9,174	a = 3,783	a = 4,738
	c = 2,958	c = 5,138	c = 9,51	c = 3,187

Fonte: Fichas cristalográficas: 04-0551, 76-1934, 04-0477, 41-1445.

Dentre seus métodos de síntese na forma nanoparticulada é possível citar: sol-gel, hidrotermal, evaporação térmica, deposição térmica e poliol. (LI, XU, FAN, 2013; ZHU, *et al.*, 2000; LI, *et al.*, 2009)

2.4. Compósito SnO₂/TiO₂

Na literatura, o interesse pelo sistema SnO₂/TiO₂ surgiu em 1992, quando Chung e colaboradores sintetizaram um sistema combinando esses dois óxidos e obtiveram pelo método de co-precipitação um material com potencial aplicação para sensores de gás, em especial para a detecção dos gases CH₄ e CO, que ocorre, segundo os autores, devido ao aumento da área superficial específica proporcionado pela adição de TiO₂ a filmes finos de SnO₂. Estes dois óxidos podem se apresentar com a mesma estrutura, a tetragonal do tipo rutila, porém apresentam diferentes estruturas eletrônicas e *gaps* de energia (*band gap*), conferindo propriedades diferenciadas relacionadas à absorção de luz e à aplicação como sensores de gás. (ZAKRZEWSKA *et al.*, 2005)

Esse sistema, quando em forma de pó nanoparticulado, pode se apresentar de duas formas. Uma delas é chamada solução sólida e tem como fórmula química

$Ti_xSn_{x-1}O_2$. Nas soluções sólidas, o cátion Sn^{4+} e o Ti^{4+} ocupam o mesmo sítio. Estas soluções são formadas em temperaturas altas, que variam de acordo com a proporção de cada óxido. Para uma mistura equimolares dos óxidos a formação ocorre em $1450^\circ C$. Porém, quando formam um compósito dos dois semicondutores, de dimensões nanoscópicas, os cristais de SnO_2 e de TiO_2 se apresentam intimamente ligados e podem interagir, formando um nanocompósito podendo exercer uma grande influência sobre o mecanismo de transporte de elétrons e buracos. Um esquema do sistema está ilustrado na Figura 4 (ZAKRZEWSKA, RADECKA, 2007).

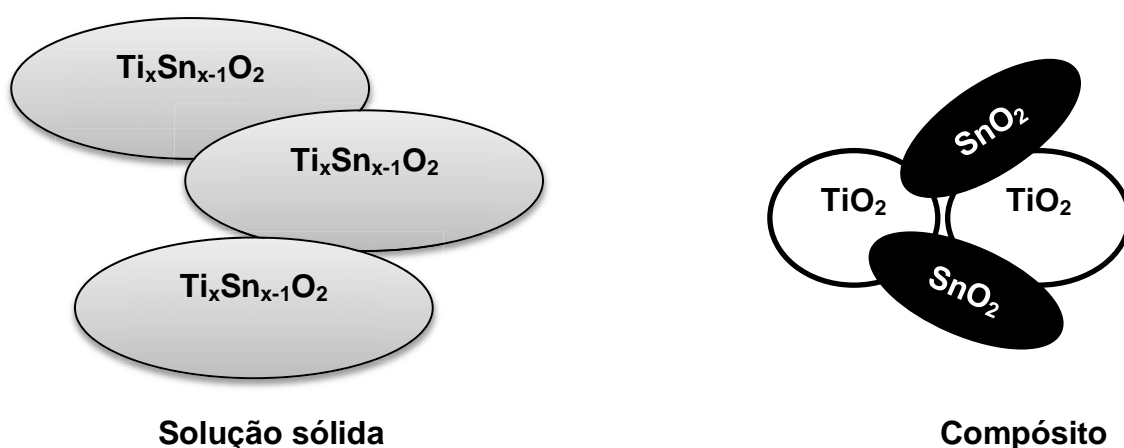


Figura 4: Esquema dos possíveis arranjos do sistema SnO_2/TiO_2 . (Adaptado de ZAKRZEWSKA, RADECKA, 2007).

Considerando apenas o dióxido de titânio, este tem sido dopado com diferentes ânions como N, S, Cl e Br ou cátions V, Cu, Sn, Fe, Cr como alternativas para reduzir o *band gap* e aumentar a absorção da luz visível. Porém, esses dopantes podem formar níveis isolados dentro do *band gap*, capturando os elétrons e levando a efeitos adversos nas propriedades fotocatalíticas. Outro meio de aperfeiçoar esta atividade seria aumentar a eficiência de separação entre elétrons e buracos, minimizando sua recombinação. Normalmente, a recombinação dos elétrons e buracos formados durante a fotoexcitação é muito rápida (aproximadamente 10 ns) e por isso apenas uma fração dessas cargas estariam disponíveis na fotoreação. Todavia na situação de contato direto entre uma partícula de TiO_2 e uma de outro semicondutor cuja banda de condução tem menor potencial,

os elétrons presentes na sua banda de condução poderiam ser transferidos para o segundo semiconductor reduzindo a taxa de recombinação. (SASIKALA *et al.*, 2009)

Sasikala e colaboradores (2009) fizeram um estudo da influência da combinação do SnO₂ em TiO₂ sintetizados pelo método poliol modificado. Neste foi observado que a atividade catalítica do TiO₂ diminui a partir de determinada concentração de SnO₂. Porém, a atividade da mistura dos óxidos em baixa proporção de SnO₂ é superior ao TiO₂ puro.

Embora o *band gap* do SnO₂ (3,6 eV) seja mais largo que a do TiO₂ (3,2 eV), a sua banda de condução fica em nível de energia mais abaixo e, de acordo com Sasikala *et al.* (2009), a proximidade das nanopartículas promovem a fácil migração dos elétrons fotoexcitados da banda de condução do TiO₂ para a do SnO₂, ampliando a atividade fotocatalítica.

A combinação desses óxidos mesmo por rotas não químicas apresentam resultados eficientes para a melhora da atividade fotocatalítica de TiO₂. Shifu e colaboradores (2006) sintetizaram um sistema de SnO₂/TiO₂ por meio de moinho de bolas, ou seja, por mecanossíntese. Os óxidos foram preparados separadamente por meio de decomposição térmica e, em seguida agitados em meio aquoso por 12 horas em moinho de bolas de ágata. A área superficial determinada para o material resultante da moagem ficou entre 46 e 50 m²/g. A investigação concluiu que a atividade fotocatalítica da mistura é maior que a do TiO₂ isolado, e que esta é máxima para a proporção de 5% em massa de SnO₂. Observou-se também que tal resultado não é atingido quando não misturado em moinho de bolas. O aumento da atividade fotocatalítica encontrado para o material acoplado foi atribuído à maior eficiência na separação das cargas e ao alargamento da faixa de fotoexcitação.

O pesquisador Abdel-Messih e colaboradores (2013) sintetizaram, pelo Processo Sol-gel modificado, nanopartículas mesoporosas do sistema SnO₂-TiO₂ de tamanho entre 5 e 52 nm com o objetivo de testar a eficiência do material na descoloração fotocatalítica do corante Rodamina-B. No estudo foram preparados géis com as proporções de 0, 5, 10, 15, 20 e 25 % em mol de dióxido de estanho. A partir dos resultados obtidos observa-se que a degradação do corante após 3 horas sob irradiação na região do ultravioleta aumenta à medida que cresce a proporção de SnO₂ até atingir 10%. Os autores analisam as razões para este comportamento, considerando as modificações estruturais observadas em função da proporção do óxido de estanho. De acordo com os dados encontrados o aumento na proporção

deste óxido reduz o tamanho das partículas do gel e altera a proporção da fase anatase do dióxido de titânio dentro do compósito. Entretanto, após determinado teor de óxido de estanho, este que tem estrutura rutila, passa a induzir a formação da mesma fase no dióxido de titânio, a qual é menos eficiente fotocataliticamente. Uma análise do mecanismo de aperfeiçoamento do efeito fotocatalítico ocorrido dentro da proporção de até 10% de SnO_2 aponta o esquema da Figura 5, no qual a posição relativa entre os níveis das bandas de condução destes óxidos atua retardando a recombinação das cargas foto geradas. No experimento foi verificado ainda um deslocamento da fotoexcitação para a região do visível, além do aumento do poder de oxidação comparado com o gel somente de titânio.

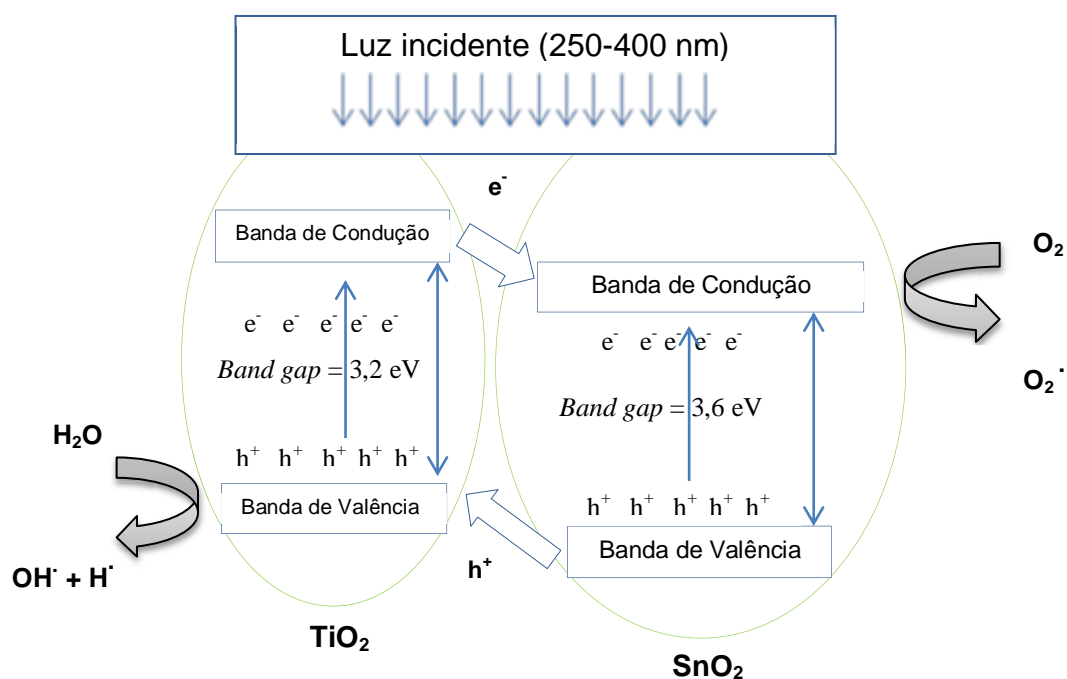


Figura 5: Mecanismo de recombinação de cargas foto geradas no dióxido de titânio. A recombinação é atrasada pela ponte criada entre as bandas de condução do TiO_2 e do SnO_2 . (Adaptado de ABDEL-MESSIH *et al.*, 2013).

O nanocompósito $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ foi também sintetizado a partir do TiCl_4 e $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pelo Processo Sol-gel combinado com a secagem de fluido supercrítico, produzindo o chamado aerogel. Zhang *et al.* (2006) atribuem o aumento da fotoatividade à criação de uma nova partícula ativa, o $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$, a qual é

comprovadamente melhor que as nanopartículas destes óxidos isolados. Entretanto, na calcinação a 700°C, quando há o favorecimento de uma reação no estado sólido e os átomos de Sn⁴⁺ entram na estrutura cristalina do TiO₂, observa-se a diminuição da atividade catalítica e também da área superficial do material.

Além dos estudos de fotocatalise, outra aplicação atribuída a esse sistema são os sensores de gás. Alguns autores caracterizaram os sistemas e avaliaram sua capacidade de atuar com este fim, como Kusior *et al.* (2013), Radecka *et al.* (2012) e concluíram o potencial desse material para essa aplicação. Enquanto Zakrzewska, Radecka (2007) fizeram experimentos com óleo de motor contaminado e afirmaram que o sistema teria sensibilidade para ser usado como sensores de H₂.

Radecka *et al.* (2012) fizeram um estudo das características do nanocompósito de SnO₂/TiO₂. Sua preparação partiu dos óxidos comerciais TiO₂ na fase rutila e SnO₂. Ambos os óxidos foram inseridos em um moinho de bolas e agitados durante 1 hora com etanol. As concentrações estudadas variaram de 100% de TiO₂ a 100% de SnO₂. Seu objetivo foi testar as amostras para sensores de NH₃ onde manteve-se a temperatura em 400°C numa concentração de 500-1200 ppm de NH₃. A Figura 6 mostra o estudo da resposta ao gás em função da variação da concentração de TiO₂ no compósito. A que apresenta maior resposta é aquela que contém a proporção de 1:1 dos óxidos. A influência da proporção SnO₂-TiO₂ na resposta ao gás amônia pode ser explicada por um mecanismo da interação do gás com a superfície dos óxidos. Há duas reações durante a oxidação de NH₃ na superfície do sensor. Uma está relacionada com a quimissorção de oxigênio, o que leva a uma diminuição da resistividade do sensor, enquanto que sua reação inversa com um gás oxidante, NO_x, o produto da oxidação de NH₃ aumenta a resistividade do sensor. Quando essas reações ocorrem ao mesmo tempo, ambos efeitos podem cancelar a resposta do sensor, o que parece ocorrer com os compósitos com alta proporção de TiO₂ e com o óxido puro, que são facilmente afetados por ambos NH₃ e NO_x. O SnO₂ é sensível a NH₃ provavelmente porque não é afetado por NO_x. Outro trabalho recente também relata a melhor resposta para detecção de gás hidrogênio que ocorre com a mesma proporção destes óxidos (LYSON-SYPIEN *et al.*, 2013).

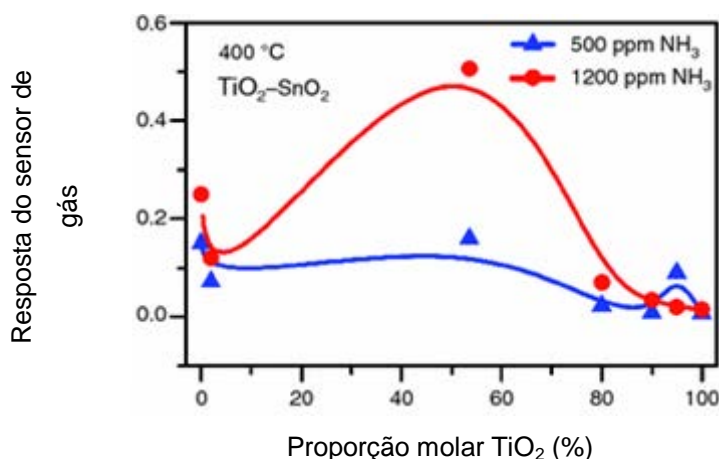
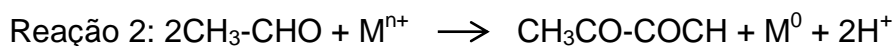
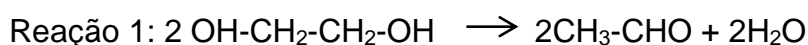


Figura 6: Resposta do sensor de gás em função da proporção molar de TiO₂ em concentrações de NH₃ a 500 e 1200 ppm. (RADECKA *et al*, 2012).

2.5. Método Poliol

Desde o registro da patente há 30 anos por Figlarz (1982), a síntese pelo método poliol tem sido empregada para obtenção de diferentes classes de compostos inorgânicos como metais, hidróxidos e óxidos. A metodologia proposta trata da redução de metais em um meio com polialcoóis, cujos produtos obtidos tendem a ter morfologia e tamanhos controlados. O processo é de fácil execução: (i) um sal precursor do metal de interesse é dissolvido em um poliálcool e, (ii) mantido em refluxo por algum tempo, normalmente em temperatura de ebulição do poliálcool. (iii) As partículas do material desejado precipitam na solução. (iv) A próxima etapa é de lavagem e centrifugação da solução para retirada das partículas.

Um poliol, ou poliálcool é um composto orgânico que contém em sua estrutura dois ou mais grupos hidroxila (-OH). Alguns exemplos são: etilenoglicol, glicerol, decanodiol. Esses compostos apresentam alta polaridade, levando a uma capacidade elevada de dissolução de sais inorgânicos. O crescimento e nucleação das partículas ocorrem na temperatura de ebulição do poliálcool (FELDMANN, 2005). Abaixo seguem as reações ocorridas no meio reacional:



Na reação 1, o etilenoglicol forma um aldeído que por sua vez reage com um íon do sal precursor dissociado (Reação 2), produzindo assim outro composto de

grupamento funcional cetona e o elemento metálico além de liberar dois íons H^+ . Para a obtenção de óxidos, a presença de água no meio reacional resulta em uma reação de hidrólise, formando o material desejado por meio de polimerização inorgânica.

Feldmann (2001) afirma que o método poli-ol é vantajoso para a preparação de óxidos com partículas esféricas de 30-250 nm e os materiais obtidos ao final do refluxo seguido da lavagem são, em geral, altamente cristalinos. Em alguns casos sua cristalinidade é alcançada após aquecimento em temperatura relativamente baixa. Nesta via ainda é possível controlar e orientar o tamanho da partícula resultante. O produto obtido depende de vários parâmetros: temperatura, solvente (poliálcool) utilizado, sal precursor, presença de água no meio reacional, tempo de reação e pH (FIGLARZ, 1982; JIANG, *et al.*, 2005).

A temperatura foi parâmetro estudado por Silvert, Elhsissen (1995) na síntese de nanopartículas de ouro, e verificaram que em temperaturas abaixo do ponto de ebulição do etilenoglicol (100°C), as partículas precipitadas se apresentaram polidispersas e polimórficas. A 196 °C, no ponto de ebulição do poliálcool, as etapas de nucleação e crescimento ocorreram separadamente, formando um número de núcleos que originaram nanopartículas menores. Como regra geral, Fievet *et al.* (1989) afirmam que a diminuição do tamanho de partícula ocorre com o aumento da temperatura.

Na síntese de nanopartículas de CdSe, realizada por Palchik *et al.* (2001), dois solventes foram testados. O etilenoglicol e o trietilenoglicol. Como há mudança na estrutura do solvente, há mudança em seu ponto de ebulição, onde o trietilenoglicol tem PE = 285 °C e o etilenoglicol 198 °C, sendo assim as morfologias encontradas nas nanopartículas foram diferentes, o etilenoglicol favoreceu a formação da estrutura na fase hexagonal, enquanto o trietilenoglicol favoreceu a fase cúbica. Com a mudança de solvente, as fases podem ser ou não favorecidas por temperaturas altas.

Poul *et al.* (2003) mostraram que a formação do composto inorgânico depende da natureza do ânion presente no sal precursor. Foram testados sais de Zn e Co, com ânions cloreto, sulfato e acetato. Após o refluxo, o que apresentou precipitação foi aquele com acetato, porém houve a formação de um intermediário, o hidróxiacetato em temperaturas menores que 130 °C e acima disso a formação do

óxido é favorecida.

Jiang *et al.* (2005) afirmam que o diâmetro da partícula obtida está diretamente ligado ao tempo de reação. Mantendo os mesmos parâmetros, amostras contendo SnCl₂ em etilenoglicol, produziram partículas de SnO₂ com 1,2 nm quando submetidas a refluxo de 40 minutos e 12 nm em 360 minutos.

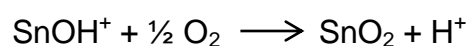
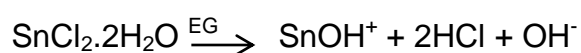
A presença de água no meio reacional do processo poliol é um parâmetro de extrema relevância pois, é responsável por dois tipos de reações: a redução e a hidrólise. A competição entre elas pode ser controlada pelo ajuste da taxa de hidrólise, que é definida como a razão entre a o número de mol de água pelo número de mol do metal, $h = nH_2O/nM$. A ausência de água no meio reacional favorece a reação de redução, levando a formação de partículas metálicas. Entretanto, a presença de água inibe a redução e realça a hidrólise, levando a formação de óxidos (POUL, JOUINI, FIEVET, 2000). Enquanto Jiang *et al.* (2005) relatam também o efeito da água na síntese de nanopartículas SnO₂, porém descrevem a proporção em função da quantidade do solvente. Quando se utilizou solvente (etilenoglicol) isento de água, a solução não apresentou a formação de nanopartículas, mesmo quando submetida a refluxo a 190 °C durante algumas horas. Assim, encontrou-se a proporção mínima necessária para a formação de nanopartículas que é: $[H_2O]/[EG] = 0,01$. Com o aumento dessa proporção, o tamanho de partícula aumenta.

A inserção de íons OH⁻ no sistema, segundo Ying *et al.* (2005), favorece o aumento do potencial de redução das reações ocorridas no processo, onde a reação pode tornar-se mais espontânea, levando a formação de partículas menores, devido a um número maior de núcleos gerados. No estudo realizado por Yang *et al.* (2004) para obtenção de nanopartículas de Ru e Pt, ao adicionar NaOH no meio reacional as partículas obtidas apresentavam maior estabilidade quando comparadas àquelas na ausência da hidroxila, corroborando com o fato que os ânions OH⁻ são responsáveis pela estabilidade dos precipitados.

Algumas propostas foram apresentadas para as reações ocorridas na síntese de SnO₂. Mais recentemente, Courtel *et al.* (2009), afirmaram que os íons Sn²⁺ provenientes do sal precursor, sofrem redução a Sn⁰, e como a reação ocorre em ar, o metal é facilmente oxidado a SnO₂. Entretanto, como comentado por Joseyphus *et al.* (2007) a redução pelo método poliol de metais como Sn, Ni, Co, Fe, Cr e Mn é

mais complexa. De acordo com experimentos citados pelo autor, o íon Sn^{+2} estaria no limite do potencial redutor do etilenoglicol, sendo de difícil redução para o estado metálico, o que explicaria a taxa de redução muito baixa obtida para esta reação, entre 5 e 10%.

Por outro lado, Ng *et al.* (2007) propuseram que no processo de redução do estanho ocorreriam reações intermediárias de hidrólise e condensação transformando o sal inicial, SnCl_2 , primeiramente em SnOH^+ , que seria em seguida oxidado a SnO_2 , como demonstrado nas reações abaixo:



Porém, nenhuma das propostas citadas considera as possíveis transformações do meio reacional, ou seja, as interações entre o etilenoglicol e o metal de interesse.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1. Difração de raios X

No estudo de materiais, os átomos são centros de espalhamento de raios X. O mecanismo específico de espalhamento é a interação de um fóton de radiação eletromagnética com um elétron orbital no átomo. Para que haja difração, os feixes de raios espalhados por átomos nos planos cristalinos adjacentes precisam estar em fase. Caso contrário, ocorre interferência destrutiva de ondas e basicamente nenhuma intensidade espalhada é observada. A condição para que ocorra interferência construtiva foi proposta por Bragg e é demonstrada na equação (1) (SHACKELFORD, 2008):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância entre planos cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de incidência, como mostra o esquema na Figura 7.

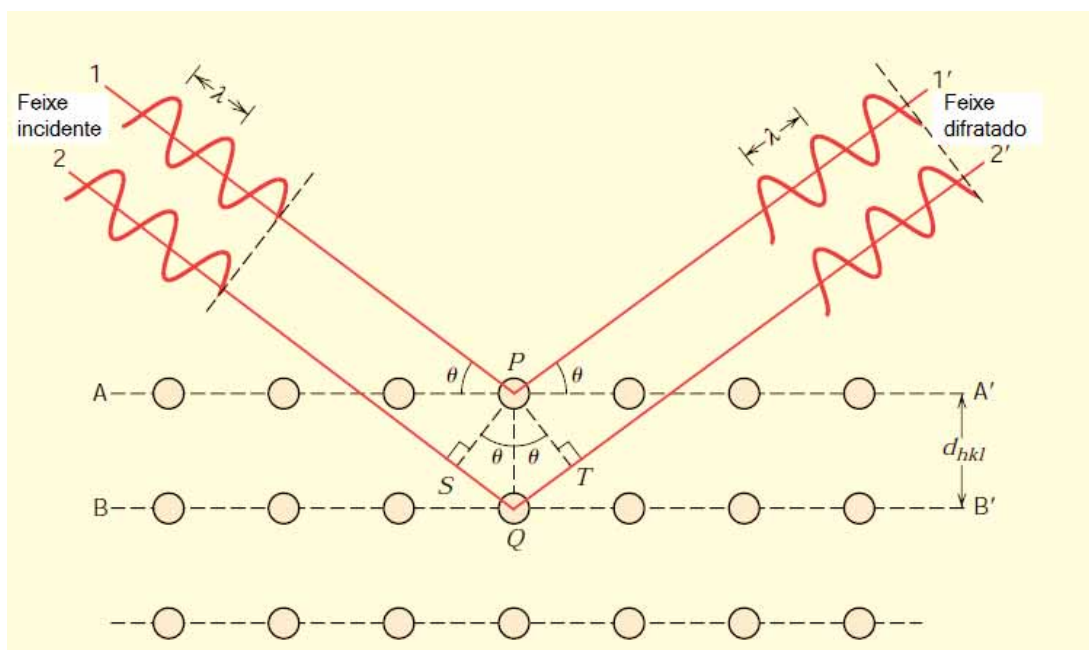


Figura 7: Esquema de difração de raios X. (CALLISTER JR., 2001).

3.1.2 Método do pó

Desenvolvida por Peter Debye e Paul Scherrer e Albert Hull, essa técnica permite a análise de amostras em pó, por difração de raios X. As técnicas de difração pelo pó são usadas para identificar amostras de substâncias sólidas comparando-se as posições e intensidades das linhas de difração com as de um grande número de dados devidamente registrados (ATKINS, 1999).

A amostra em pó consiste em muitos grãos cristalinos pequenos orientados aleatoriamente, um único comprimento de onda de radiação é usado para manter o número de picos de difração em um padrão pequeno e operacional (SHACKELFORD, 2008).

A amostra ideal para análise por difração consiste em um grande número de partículas pequenas e organizadas. Se o número de partículas for suficientemente grande haverá cristalitos suficientes para reprodução dos padrões de difração.

A partir dos picos de difração obtidos pelo método do pó é possível também estimar o tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra. Este cálculo é feito utilizando a largura a meia altura do pico (β) correspondente a cada um dos planos cristalinos na equação de Scherrer (CULLITY, STOCK, 2001):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito em angstroms (Å), K é uma constante relacionada à forma da partícula (esféricas $K = 0,9$), λ é o comprimento de onda da radiação (Å) e β é a largura a meia altura do pico (radianos).

3.2. Análises Térmicas

As análises térmicas podem ser consideradas como um conjunto de técnicas que têm como característica a investigação das propriedades de uma amostra quando esta é submetida a um aquecimento programado. Existem diversos tipos de análises térmicas, porém, serão aqui detalhados apenas a análise termogravimétrica (TGA) e a diferencial (DTA) as quais foram empregadas na caracterização dos materiais estudados no presente trabalho.

3.2.1. Análise Termogravimétrica

Em uma análise termogravimétrica (TGA), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é controlada. (geralmente linearmente com o tempo) (BROWN, 2004).

Esse tipo de análise é quantitativa e pode indicar reações de decomposição, oxidação ou outros processos físicos ou químicos que ocorrem durante o aquecimento da amostra. Portanto, para uma boa interpretação dos dados, é interessante que se conheça a composição da amostra em análise. A termobalança é de alta precisão e suporta normalmente até 100mg. Os suportes (cadinhos) utilizados são de materiais inertes e de fácil limpeza. Estes podem ser de platina, alumínio ou alumina (SKOOG *et al.*, 2009).

3.2.2. Análise Térmica Diferencial

Na análise térmica diferencial (DTA) é registrada a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência (termicamente inerte) enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada em um mesmo forno. Esta é uma técnica mais qualitativa capaz de indicar pontos de mudanças de fase estruturais ou de instabilidades da amostra (DENARI, CAVALHEIRO, 2012).

O gráfico de DTA apresenta picos relativos a reações exotérmicas ou endotérmicas. Os picos endotérmicos podem se referir a processos físicos como fusão, vaporização, sublimação, absorção e dessorção; ou ainda a reações químicas do tipo desidratação, redução e decomposição. Os picos exotérmicos são característicos de adsorção, oxidação, polimerização e reações catalíticas (SKOOG *et al.*, 2009).

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Um equipamento de microscopia eletrônica de varredura consiste basicamente de um canhão de elétrons, porta-amostras, detectores e um sistema de visualização de imagens. A fonte de elétrons, normalmente é um filamento de tungstênio. Os elétrons são acelerados a uma energia entre 1 e 30 keV, o sistema de lentes reduz o tamanho do feixe a um diâmetro de 2-10 nm quando atinge a amostra (SKOOG *et al.*, 2009).

Com a interação entre o feixe e a superfície da amostra, elétrons e fótons são produzidos e detectados para visualização ou análise. Como são os casos do feixe de elétrons secundários ou retroespalhados e da emissão de raios X, a qual permite a análise química qualitativa da superfície do material. Estes sinais podem ser detectados por dispersão de energia, o chamado EDS. (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007)

O equipamento de FEG trabalha com o fenômeno de emissão de campo (*Field Emission Electron Gun*) e é utilizado para microscopia de alta resolução (>10000X) necessária na microeletrônica e no estudo de nanoestruturas. Porém requer o emprego de ultravácuo ($<10^{-9}$ torr) (KAHN).

3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para absorver radiação na região do infravermelho uma molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Se a frequência da radiação incidente for exatamente a frequência de vibração natural da molécula ocorrerá a absorção causando uma variação na amplitude da vibração molecular (SKOOG *et al.*, 2009).

Os espectrômetros modernos trabalham com a transformada de Fourier (FTIR), que consistem em um interferômetro de Michelson que contam com uma fonte de radiação infravermelho, um divisor de feixes, de espelhos e de um fotodetector (VIVAS, 2007).

Para obtenção do espectro de absorção no infravermelho realiza-se uma

medida com uma referência, que usualmente é o ar, e, em seguida, a amostra é colocada no percurso da radiação. A diferença entre estas curvas fornece a transmitância na faixa de frequência analisada (SKOOG *et al.*, 2009).

3.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Ao incidir radiação eletromagnética sobre um material, três tipos de interação podem ocorrer simultaneamente: a transmissão, a absorção e a reflexão. Porém, o grau em que cada uma destas interações acontece depende das características da oscilação eletromagnética e das propriedades do material (composição, estrutura cristalina, etc). Particularmente a absorção de energia na região do UV-Vis depende da estrutura eletrônica do material a ser analisado. Por esse motivo, a absorção de luz nessa região é de extrema importância para a caracterização óptica do material (CASTRO, 2003).

As amostras preparadas neste trabalho foram caracterizadas por refletância difusa, considerada como distribuída uniformemente em todas as direções independente da colimação da radiação incidente (CASTRO, 2003).

As análises aqui realizadas estão em acordo com Skoog *et al.*, que relaciona os dados de espectroscopia de luz de uma amostra segundo a equação (3):

$$A + R + T = 1 \quad (3)$$

Onde **A** é absorbância; **R** é a refletância e **T** a transmitância da amostra. Ou seja, supõe-se que a radiação que não foi refletida pela amostra, foi absorvida ou transmitida.

4. METODOLOGIA

4.1. Processamento das amostras

Todos os pós foram preparados pelo Método Poliol, o qual requer um sistema de refluxo como o mostrado na Figura 8. A montagem consiste de uma placa de aquecimento/agitação sobre a qual se encontra um erlenmeyer conectado a um condensador. Este último evita a perda do solvente no qual os reagentes são dispersos. Este sistema foi usado em todas as sínteses realizadas neste trabalho.



Figura 8: Sistema de refluxo utilizado nas sínteses.

Cabe aqui informar a notação utilizada ao longo do relato dos experimentos realizados, com exceção dos experimentos com modificadores de basicidade. A denominação da amostra será feita pelo símbolo do metal constituinte do material seguido da temperatura de tratamento térmico normalmente feito em ar por 30 minutos. Para a amostra que foi obtida diretamente da síntese adotou-se o número 0 (zero) na sequência do símbolo. Por exemplo, Sn0 corresponde ao material coletado na síntese feita com o cloreto de estanho. E Sn650 corresponde àquela submetida a tratamento térmico em 650°C por 30 min. No caso do compósito substituiu-se o símbolo dos metais pela letra P.

Síntese do Dióxido de Estanho

Nesta síntese foram utilizados como solvente e como sal, 100 mL de etilenoglicol e 11,2g (0,05 mols) de cloreto de estanho (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), (ECIBRA; Estanho Cloreto OSO), respectivamente. O sal foi adicionado ao sistema enquanto o solvente se encontrava em aquecimento e sob agitação constante. A partir de então, o refluxo foi mantido à temperatura de ebulição ($\sim 198^\circ\text{C}$) por 8 horas. Após o resfriamento natural, a próxima etapa foi feita com a diluição da solução em acetona (300 mL) seguida de centrifugação a 12000 RPM por 1 hora. O líquido sobrenadante foi removido e nova lavagem do pó sedimentado foi iniciada com a adição de mais acetona, agitação e nova centrifugação em 12000 RPM por 30 minutos. Após a coleta, o pó foi seco em estufa a 100°C durante uma hora. A síntese de SnO_2 pode ser resumida no fluxograma da Figura 9.

Estudo dos modificadores de basicidade

Ao estudar a síntese mais detalhadamente, observou-se que a basicidade, a presença de íons OH^- no meio reacional, é um fator que influencia fortemente as reações que ocorrem no meio reacional. Por esta razão adicionou-se o hidróxido de amônio (NH_4OH) a um volume de 100 mL de etilenoglicol em aquecimento, usando diferentes concentrações: $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$. Após a adição do hidróxido, o sistema foi mantido aberto permitindo a evaporação do gás amônia do sistema, e só então o sal de estanho foi adicionado e o sistema foi colocado em refluxo pelo tempo citado. Um teste com a adição de água foi também realizado. A interferência do gás amônia residual presente na solução foi também investigada.

Na Tabela 2 são resumidas as condições reacionais e as denominações destas amostras.

Tabela 2: Condições reacionais na síntese do dióxido de estanho.

Amostra	Modificadores adicionados ao meio reacional
A1	-
A2	2 mL de H ₂ O
A3	0,07 M de NH ₄ OH
A4	0,1M de NH ₄ OH
A5	0,14 mol.L ⁻¹ de NH ₄ OH com evaporação de NH ₃
A6	0,14 mol.L ⁻¹ de NH ₄ OH sem evaporação de NH ₃

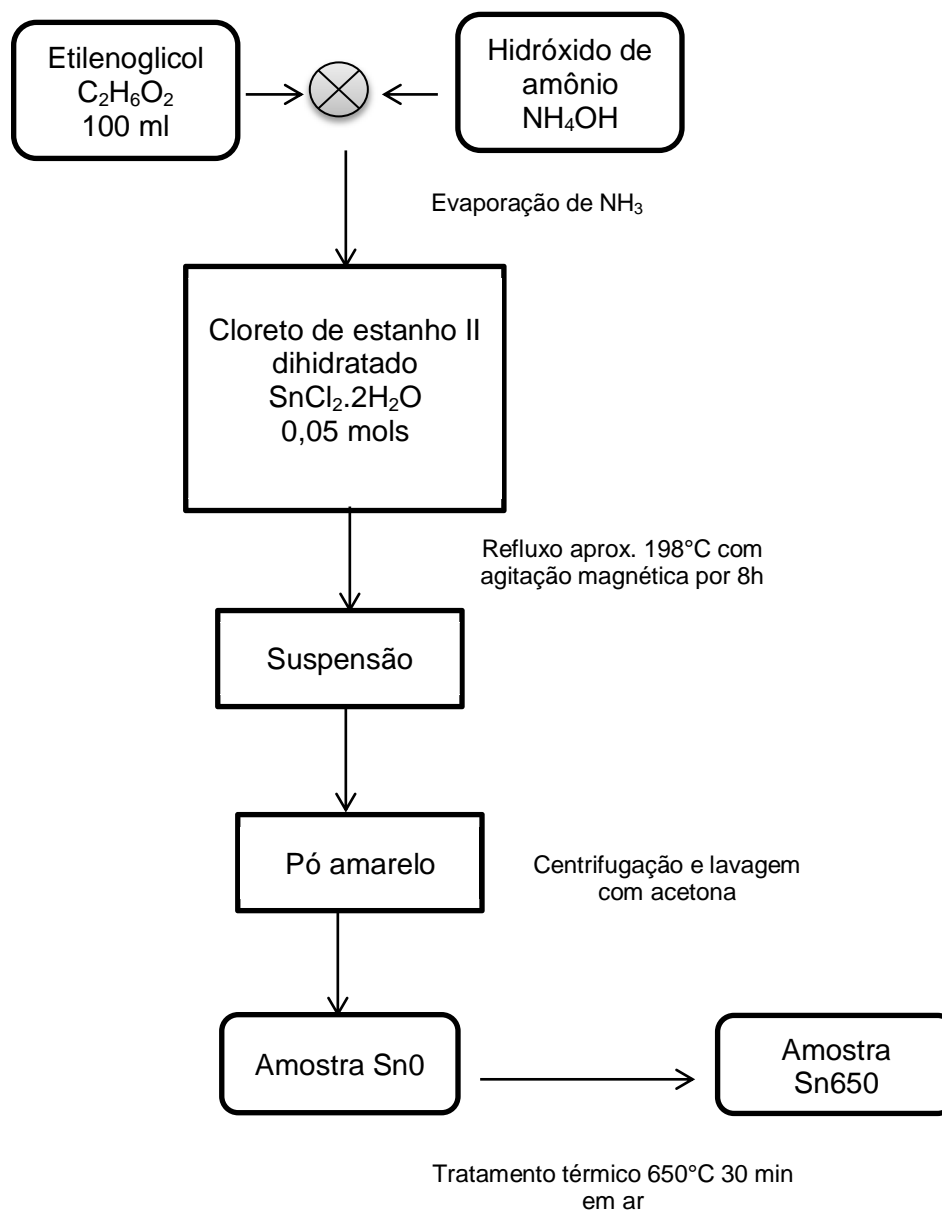


Figura 9: Fluxograma da síntese de dióxido de estanho pelo método Poliol.

Síntese do Dióxido de Titânio

Na síntese do material que tem como base somente o titânio foram utilizados 15 mL (0,05 mol) de isopropóxido de titânio (Ti (C₃H₇O)₄) diluído em 100 mL de etilenoglicol. O sistema foi mantido em refluxo aberto e em ebulição (~198°C)

durante uma hora. A lavagem foi feita com diluição em 300mL de acetona seguido de centrifugação a 5000 RPM por 30 minutos. O sobrenadante foi então retirado e o precipitado foi novamente lavado com acetona. Após a coleta, o material foi seco em estufa a 110°C por 4 horas, essa amostra foi nomeada como Ti0 (Ti zero). Para a obtenção do óxido, o pó foi ainda submetido a tratamento térmico a 500 °C por 30 minutos em ar (amostra Ti500). A rota de síntese é ilustrada na Figura 10.

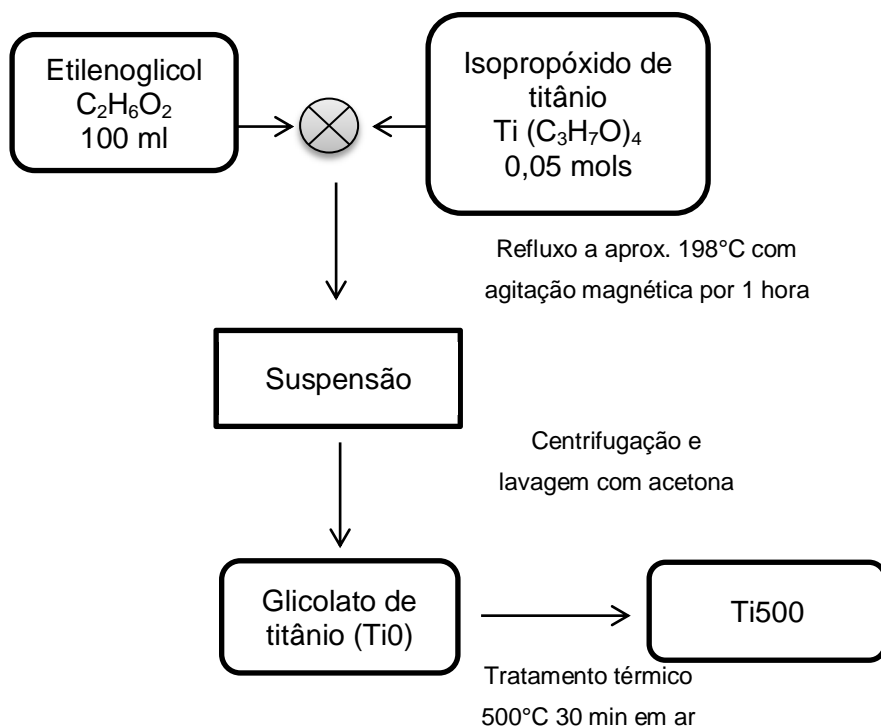


Figura 10: Fluxograma da síntese de dióxido de titânio pelo método Poliol.

Síntese do Compósito Dióxido de Estanho/Dióxido de Titânio

Na síntese do compósito adotou-se o procedimento descrito para o dióxido de estanho, porém 15mL de isopropóxido de titânio foram adicionados após a 7ª hora de refluxo. Após o resfriamento natural a solução foi diluída em 300 mL de acetona e submetida à centrifugação em 5000 RPM durante 30 minutos. Nova diluição em acetona e lavagem foi também efetuada. Para obtenção do dióxido de titânio o material foi submetido ainda a tratamento térmico a 500 °C por 30 min em ar. O fluxograma apresentado na Figura 11 resume as etapas do processo.

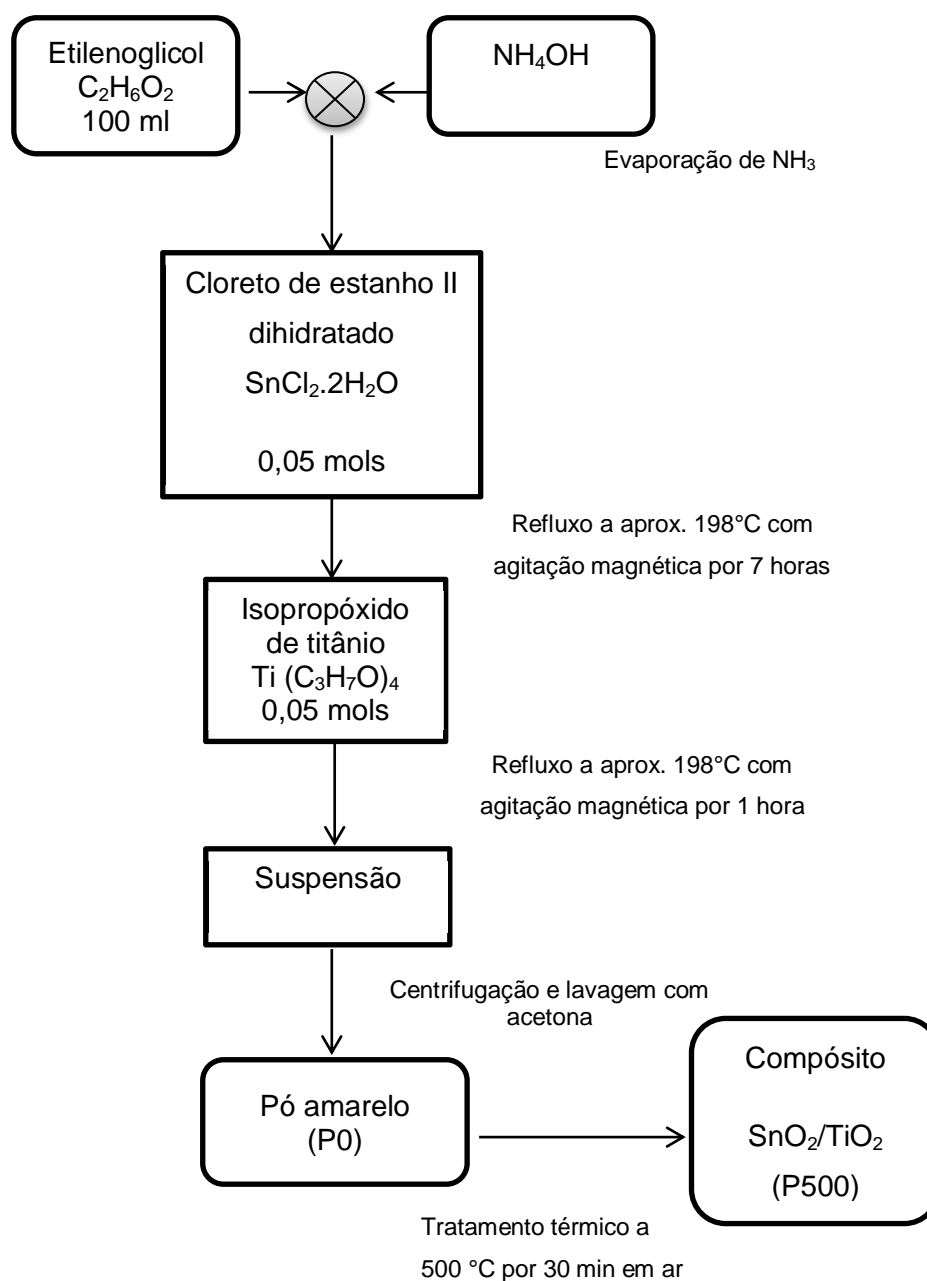


Figura 11: Fluxograma da síntese do composto SnO₂/TiO₂ pelo método Poliol

4.2. Caracterização e estudo das amostras

Difração de Raios X

As análises foram feitas em um difratômetro de raios X RIGAKU DMAX-PC

pertencente ao laboratório multiusuário do DF-FC, UNESP Campus Bauru, em temperatura ambiente ($\sim 22^{\circ}\text{C}$), utilizando fenda para pó, voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. A radiação usada foi a linha $K\alpha 1$ do cobre, com comprimento de onda 1,5406 Å. A varredura foi feita com passo de 0,02 graus, velocidade de varredura de 2 graus/min no modo contínuo e no intervalo de 10-90 graus.

Análises Térmicas

As análises de TG/DTA foram realizadas simultaneamente no equipamento multiusuário STA 409 NETZSCH, no Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados do DF-FC, Unesp, Campus Bauru. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura entre 50 e 1000°C . Ao longo do aquecimento foi utilizado fluxo de nitrogênio de 60 ml/min na câmara da termobalança e fluxo de ar sintético de 40 ml/min sobre o cadinho de alumina contendo 80mg da amostra em análise.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Neste trabalho as imagens foram obtidas pelo equipamento FEG-MEV multiusuário disponível do Instituto de Química, Unesp Campus Araraquara, modelo JEOL 7500F. A preparação para a visualização foi feita da seguinte maneira: a massa de 10 mg da amostra foi suspensa em 5ml de acetona e agitada em banho de ultrassom. Algumas gotas de cada suspensão foram transferidas para placas de silício fixadas sobre os suportes do FEG-MEV.

Espectroscopia na Região do Infravermelho

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Materiais Eletrônicos do Departamento de Física, Faculdade de

Ciências, Unesp Campus Bauru. As análises foram realizadas na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro Bruker modelo Vertex 70.

Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

As medidas de absorção de luz por refletância aqui apresentadas foram realizadas na região espectral entre 250 e 2500 nm, no espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 dotado de esfera integradora de InGaAs. Equipamento Multiusuário, Central de Laboratórios de Pesquisa da Faculdade de Ciências - Unesp Câmpus Bauru.

As análises foram feitas compactando o pó entre uma placa de vidro e uma placa de quartzo, e permitindo a passagem da luz somente através da amostra (Figura 12). O quartzo, por ser um material transparente à radiação UV-Vis, foi utilizado na superfície de incidência do feixe de luz.



Figura 12: Montagem das amostras para medidas de espectroscopia na região UV-Vis.

Ensaio Fotocatalítico

Para os ensaios, cerca de 100 mg de amostra foram pesados e adicionados à uma solução de Rodamina B, com concentração 10^{-2} g/L em um volume de 100 mL. As soluções foram sonicadas, no escuro, por cinco minutos. Em seguida, a solução

permaneceu em agitação no escuro por dez minutos, nesse ponto coletou-se e reservou-se uma alíquota da solução (aquela que se refere a 0 minuto). Após esse procedimento a solução foi submetida à excitação de luz com lâmpada UV com comprimento de onda 265 nm fabricada pela Philips.

A cada 15 minutos eram coletadas alíquotas da solução. Essas alíquotas eram então centrifugadas durante três minutos em velocidade de 10000 RPM, e em seguida coletava-se o sobrenadante, o qual foi submetido às análises de espectroscopias de UV-Vis. A partir desses dados foi possível calcular a taxa de descoloração do corante dada pela seguinte expressão:

$$\textit{Taxa de descoloração} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (4)$$

onde A_0 é a absorbância do corante sem irradiação e A é a absorbância da última alíquota submetida à irradiação. Os valores de absorbância considerados foram aqueles onde o corante apresentou máxima absorção, com comprimento de onda igual a 552 nm.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Condutores – LAMAC, do Departamento de Química, Faculdade de Ciências - Unesp Campus Bauru.

Medidas Elétricas

Foram realizadas medidas para investigação das propriedades elétricas da amostra do compósito P500 uma vez que esta apresenta as fases de ambos os óxidos bem consolidadas. O pó foi pastilhado, submetendo-se a uma massa de 100 mg à cargas graduais de 1, 2 e 3 toneladas, acrescidas a cada 3 min. A pastilha, de 8mm de diâmetro, foi então fixada com um adesivo epóxi (Araldite) em uma placa de um polímero isolante elétrico porém, com boa condutividade térmica. Para a confecção dos contatos foi realizada evaporação de alumínio (99,5%), e nestes *pads*, distantes de 4mm, foram conectados fios de cobre com tinta prata. A Figura 13 mostra a disposição dos eletrodos na amostra suportada na peça polimérica.

As investigações realizadas incluíram medidas preliminares da corrente em função da voltagem aplicada no material em temperatura ambiente e da resistência em função da temperatura sob vácuo de 8×10^{-3} mbar, na faixa entre 20 e 450K. Um estudo mais aprofundado foi realizado observando o comportamento da corrente em função da tensão em um conjunto de temperaturas entre 343 a 450K.

A partir das medidas de resistência em função da temperatura foi calculada a resistividade da amostra. Para o cálculo foi empregada a equação (5):

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (5)$$

Onde R é a resistência, ρ é a resistividade, l é a distância entre os contatos elétricos da pastilha (8 mm) e A é a área da seção transversal da pastilha cujo valor foi de 8 mm^2 (8 mm de diâmetro multiplicado pela espessura de 1 mm).

As medidas foram feitas no Laboratório de Fenômenos Eletro-ópticos (DF-FC/UNESP Câmpus Bauru) utilizando um criostato com circuito fechado de gás Hélio da CTI Cryogenics, um controlador de temperatura Lake Shore, modelo 331 e um eletrômetro Keithley, modelo 617. Todas as medidas foram realizadas no escuro, ou seja, sem foto-excitação.



Figura 13: Amostra P500 preparada para ser submetida à caracterização elétrica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Processamento das amostras e Difração de Raios X

Síntese do Dióxido de Estanho

A espontaneidade é sempre um importante fator na ocorrência de uma reação química. Uma forma de análise desse parâmetro seria a observação do potencial padrão de redução das espécies envolvidas nas reações redox (redução e oxidação). O potencial padrão da reação, ΔE^0_{red} da equação (6), é dado pela diferença entre o potencial padrão de redução da espécie a ser reduzida e o potencial padrão de redução da espécie a ser oxidada (BROWN, LEMAY, BURSTEN, 2005).

$$\Delta E^0_{red} = E^0_{red}(\text{redução}) - E^0_{red}(\text{oxidação}) \quad (6)$$

Mais especificamente seria dado por:

$$\Delta E^0_{red} = E^0_{red}(\text{redução do Sn}) - E^0_{red}(\text{oxidação do Etilenoglicol}) \quad (7)$$

Um valor positivo de ΔE^0_{red} indicaria um processo espontâneo; e um valor negativo, um processo não espontâneo. As reações ocorridas na síntese poliál dos materiais deste trabalho são do tipo redox, onde o poliálcool é oxidado e o metal é reduzido. Um estudo feito por Joseyphus *et al.* (2007) indicou que a adição de determinados compostos ao poliálcool é capaz de modificar o potencial de redução do etilenoglicol, tornando a reação mais espontânea. A adição destes compostos seria responsável pela geração de uma avalanche de núcleos formadores de partículas que, conseqüentemente, influenciaria a eficiência da reação e a distribuição de tamanhos das partículas. O potencial de redução padrão do estanho é -0,14V, enquanto o potencial padrão do etilenoglicol sem aditivos é -0,403V. Entretanto, com a adição dos íons OH⁻ este último passa a -0,447V. Com a alteração deste potencial, a reação se torna mais espontânea visto que o potencial padrão da reação, ΔE^0_{red} , passa de +0,263 para +0,307V. A Tabela 3 apresenta os

valores individuais e os calculados do potencial padrão da reação conforme a equação (5).

Tabela 3: Potencial Padrão da Reação.

Soma dos Potenciais Padrões	(ΔE^0_{red})
Reação sem íons OH⁻ $(-0,14)_{Sn} - (-0,403)_{EG}$	+0,263V
Reação com íons OH⁻ $(-0,14)_{Sn} - (-0,447)_{EG}$	+0,307 V

Obs.: Valores retirados de JOSEYPHUS *et al.*, (2007).

Assim, na primeira síntese, na qual não houve a adição de nenhum outro reagente ao meio, não foi possível observar a precipitação do óxido, apesar da utilização de um sal precursor hidratado. O teste adicionando 2 mL de H₂O à solução de reação, também não promoveu precipitação visível em 8 horas de refluxo. O próximo passo foi feito optando-se por adicionar uma base ao sistema. A base escolhida foi o hidróxido de amônio (NH₄OH), devido à facilidade de eliminação do cátion amônio (NH₄⁺). Nas sínteses adicionou-se NH₄OH ao sistema aberto, aguardando-se a evaporação de amônia. Seguiu-se, então, com o sal precursor, SnCl₂.2H₂O, que foi inserido aos poucos. Algumas concentrações de hidróxido foram testadas: 0,007 mols, 0,01mols, 0,014 mols. Essas concentrações foram escolhidas com base em estudos prévios realizados em nosso laboratório pelo aluno de Iniciação Científica Leonardo Barizon.

O potencial de redução do álcool não é alterado quando apenas água é adicionada ao meio reacional, pois a baixa ionização das moléculas de água restringe a quantidade de íons hidroxila (VOGEL, 1981). As concentrações baixas de base, também não favorecem a reação e, conseqüentemente, nem a precipitação.

Nesse ponto cabe explicitar a relação termodinâmica entre a energia livre de Gibbs (energia livre de reação) e a espontaneidade da reação. A equação (8) apresenta a energia de Gibbs (ΔG) em função do potencial padrão da reação (**E**):

$$\Delta G = -nFE \quad (8)$$

Onde: n é o número de mols de elétrons, F é a constante de Faraday. (ATKINS, JONES, 2006).

Na equação acima é possível notar que quando o potencial da reação (E) for positivo, a energia livre de Gibbs será negativa e a reação estudada terá tendência espontânea de ocorrer. Alteração no potencial padrão da reação proporcionada pela adição de íons OH^- no sistema afeta diretamente a energia livre de Gibbs da reação.

Outro parâmetro envolvido na reação é a energia de ativação, a energia cedida ao sistema para que uma reação química ocorra. Um catalisador pode reduzir a energia necessária para promover a precipitação de um composto em uma solução. Por exemplo, a adição de íons OH^- pode facilitar a precipitação do composto desejado gerando um caminho alternativo no qual ocorre a formação de um composto intermediário, o SnOH^+ , como na reação da página 29. Tal caminho de reação pode gerar um número maior de núcleos de SnO_2 ou promover o seu crescimento. O diagrama da Figura 14 resume os eventos com adição de íons OH^- ao sistema.

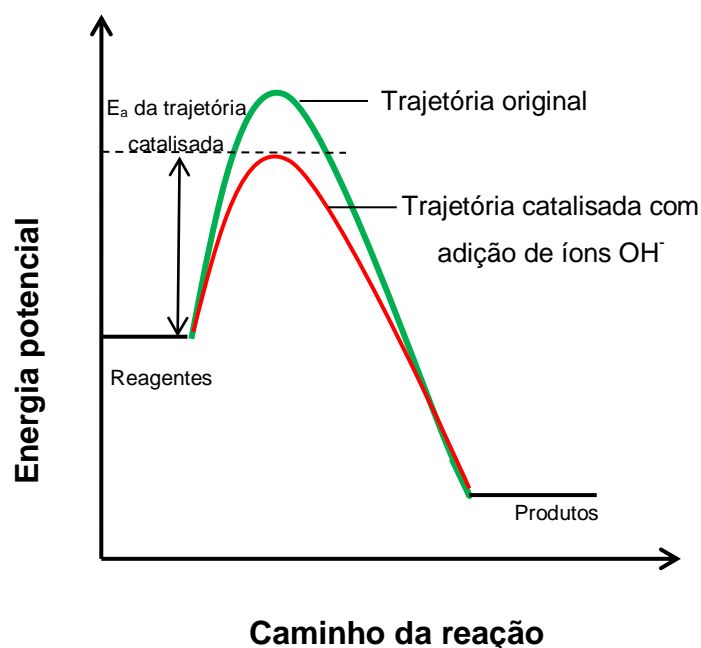
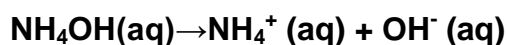


Figura 14: Perfil de reação catalisada pela adição de íons OH^- (Adaptado de ATKINS, JONES 2006).

Houve ainda o questionamento da influência do íon amônio, o que levou ao estudo comparativo entre os produtos finais das sínteses permitindo (A5) ou não

(A6) a saída do gás liberado pela dissociação do hidróxido de amônio em NH_4^+ e OH^- (reação abaixo) quando adicionado no etilenoglicol aquecido.



Como é observado na Tabela 4, na síntese da amostra A6, em que se preservou o NH_4^+ na forma gasosa, há o aparente aumento de 75% no rendimento da reação.

Tabela 4: Rendimento de massa na síntese das amostras A5 e A6.

Amostra	Massa coletada	% de rendimento de massa
A5	0,1740g	2,30
A6	0,3018g	4,03

Entretanto, o difratograma obtido para a amostra A6 (Figura 15) indicou que, além da formação do óxido, houve também a formação em grande quantidade de um sal complexo de fórmula molecular $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, o hexacloro estanato de amônio, que é advindo da reação entre o sal precursor e a amônia presente no sistema. A indexação dos picos foi baseada nas fichas cristalográficas 41-1445 (SnO_2) e 70-0252 ($(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$).

Em vista destes resultados, adotou-se o procedimento de síntese da amostra A5 como o padrão para a preparação do compósito. E a amostra A5, deste ponto em diante, será referida como Sn0.

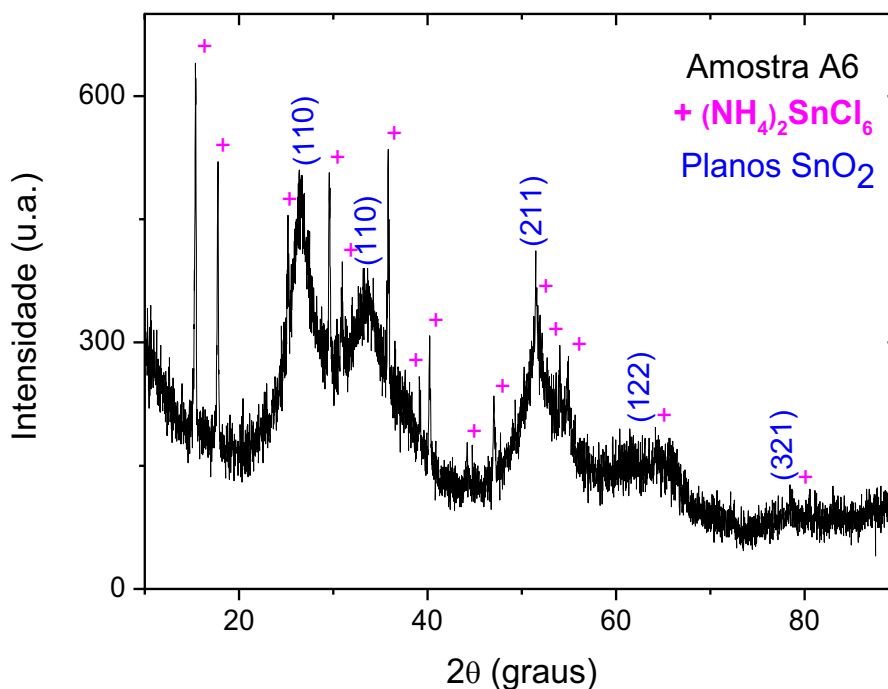


Figura 15: Difratograma da amostra A6 sintetizada na presença de NH_4^+ .

Os gráficos na Figura 16 (a) e (b) mostram respectivamente a cristalinidade do pó coletado após a síntese individual do óxido de estanho (SnO) e a sua evolução após o tratamento a 650°C . Os picos listados na ficha cristalográfica 41-1445 do SnO_2 são encontrados em ambos os difratogramas, mas apenas alguns planos estão formados no pó coletado diretamente da síntese. Neste a largura dos picos encontrados indica a característica nanoscópica dos cristalitos que formam o óxido (veja Tabela 5), permitindo inserir a formação de nanopartículas.

A amostra Sn650 apresenta um estágio de maior crescimento dos cristalitos, indicado pelos picos mais estreitos, e do seu aumento em número observado pela intensidade muito mais alta. No entanto, o cálculo pela equação de Scherrer ainda estima cristalitos nanométricos. Verifica-se também a redução quase total do *background* característico de material amorfo. Destaca-se ainda que não foi encontrado indicação da presença do sal precursor ou do composto de amônio.

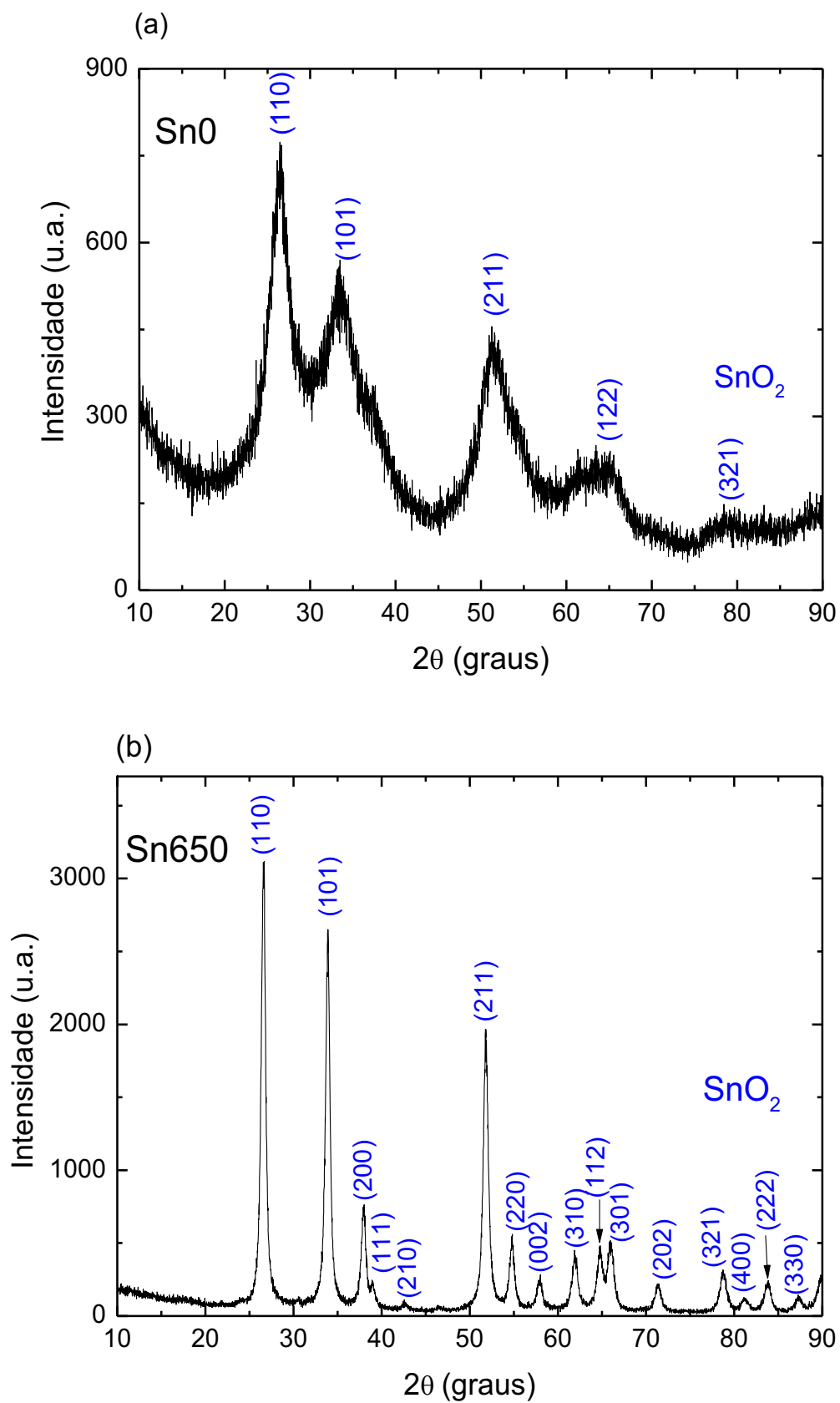


Figura 16: Difratogramas das amostras Sn0 e Sn650.

Síntese do Dióxido de Titânio

O procedimento utilizado com o propósito de obtenção do TiO_2 , a princípio não produziu diretamente o óxido desejado. A amostra TiO , produto obtido na precipitação, foi observado ser o glicolato de titânio. Aparentemente, o alcóxido metálico isopropóxido de titânio (IV), ao entrar em contato com o meio, reage com o grupo glicol levando à formação do glicolato de titânio, um complexo que apresenta uma cadeia polimérica como mostra a Figura 17 (JIANG *et al.*, 2004).

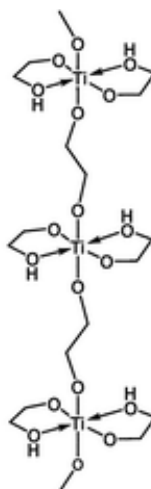


Figura 17: Estrutura do glicolato de titânio. (JIANG *et al.*, 2004).

O difratograma do TiO , mostrado na Figura 18, corresponde ao padrão encontrado na literatura e proposto por Krasil'nikov *et al.* (2008) em seu estudo sobre as propriedades do glicolato de titânio.

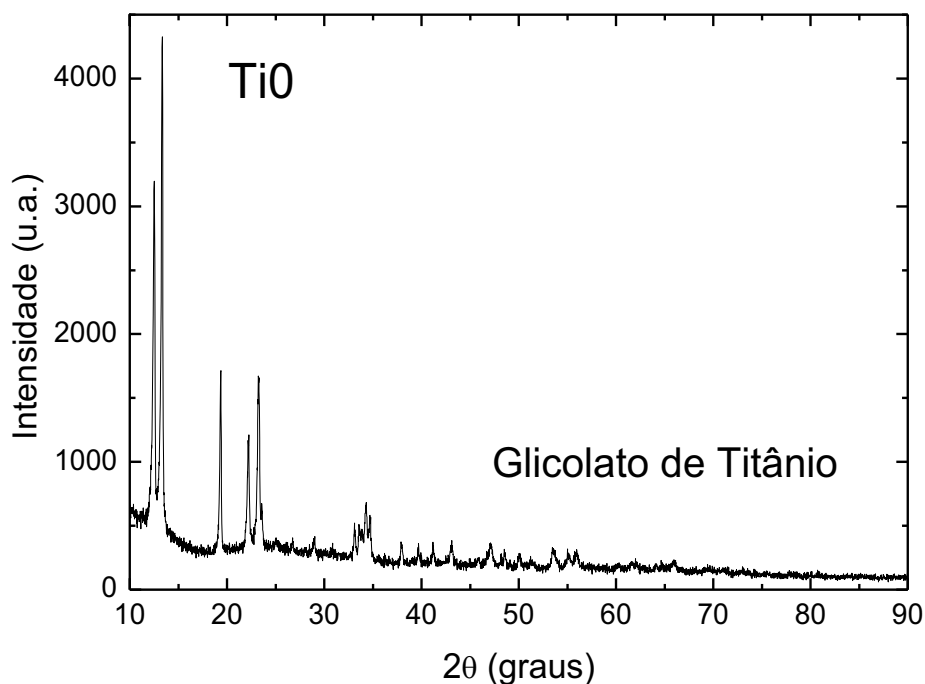


Figura 18: Difratograma indicando o glicolato de titânio como produto da síntese polioli.

No estudo do tratamento térmico do material sintetizado com o composto de titânio encontrou-se que o dióxido é formado com tratamento térmico a 500°C (30min), o que está em acordo com o reportado por Jiang *et al.* (2004) que os glicolatos de metais podem ser convertidos em seus respectivos óxidos após calcinação em temperatura apropriada.

O difratograma na Figura 19 mostra que nesta etapa o glicolato foi totalmente decomposto e as fases anatase e rutila estão formadas. Esta última é normalmente formada em alta temperatura no óxido sintetizado por reação no estado sólido. Estas fases não foram obtidas para tratamento em ar abaixo de 500°C. Por meio de uma rápida análise das intensidades dos picos presentes no difratograma, é possível afirmar que a fase anatase na amostra Ti500 está presente em maior proporção quando comparada à fase rutila.

Uma breve comparação entre as sínteses do SnO₂ e do TiO₂ leva a algumas vantagens da síntese deste último dióxido, tais como a precipitação rápida e com alto rendimento. Por outro lado, a síntese com o composto de estanho produz

diretamente nanopartículas do dióxido, a ser comprovado pelo FEG-MEV.

As desvantagens de cada um dos processos estão relacionadas ao tratamento térmico necessário à conversão do TiO_2 e ao longo tempo de refluxo necessário para a precipitação das nanopartículas de SnO_2 .

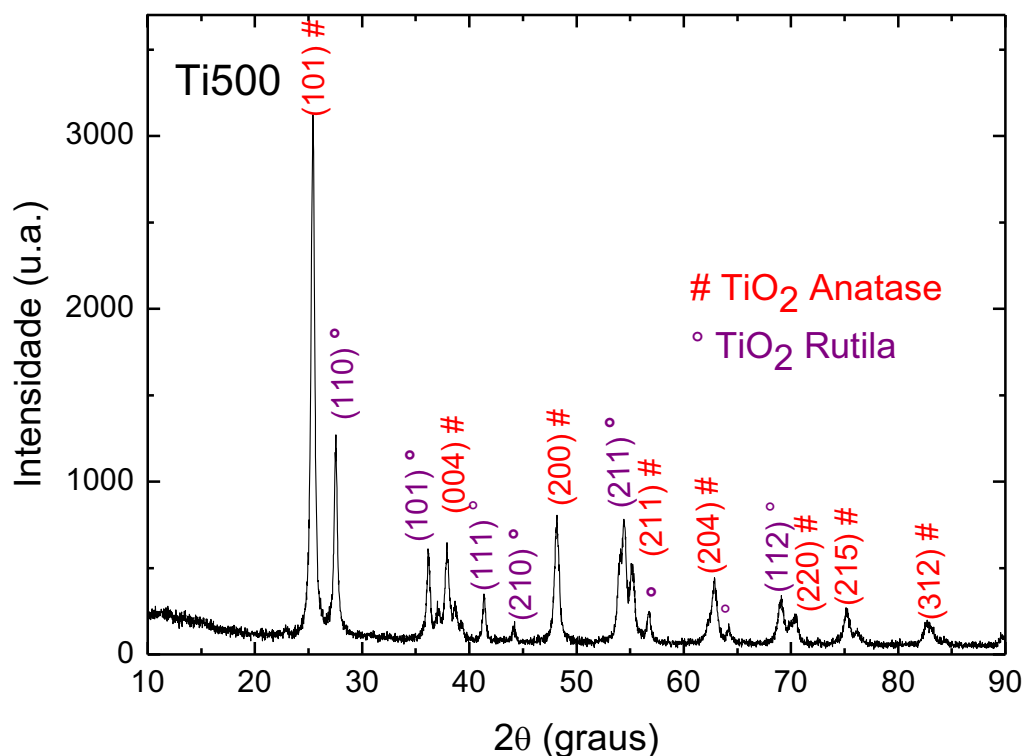


Figura 19: Difratoograma do material Ti500.

Síntese do Compósito

Curiosamente, a síntese conjunta para obtenção do compósito, utilizando os mesmos precursores e as mesmas proporções, não produziu diretamente nenhum dos dois óxidos desejados, mas um material praticamente amorfo. Foi então necessário realizar o estudo do tratamento térmico do material co-precipitado visando a formação das fases óxidas sem, entretanto, prejudicar uma possível nanoestrutura já construída neste material.

A Figura 20 mostra a evolução lenta dos cristais dos óxidos constituintes dos compósitos tratados P200 e P300 a partir do pó sintetizado P0. A característica amorfa é predominante, porém é visível a característica latente dos picos dos planos (110), (101) e (211), os quais são os três principais picos do dióxido de estanho (26,6°, 33,9° e 51,8°). A elevação abaixo de aproximadamente 18° é característica do glicolato de titânio que também está presente em pequena escala.

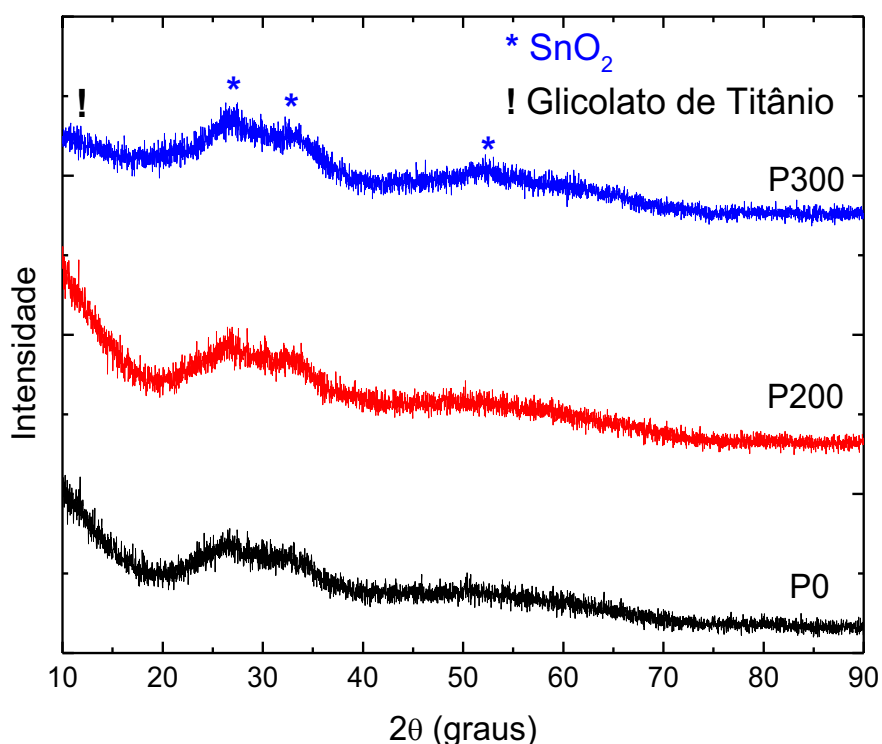


Figura 20: Difratogramas das amostras P0, P200 e P300.

As Figuras 21, 22 e 23 ilustram os difratogramas das amostras P400, P500 e P600, respectivamente. A partir de 400°C o material passou a apresentar maior ordenamento. A fim de obter maior resolução dos picos das fases presentes, estes difratogramas foram realizados com varredura mais lenta e dentro da faixa entre 20 e 60°, com coleta em tempo fixo de 4 segundos por ponto e passo de 0,20°.

Os picos dos óxidos de cada metal estão presentes a partir de 400°C, apresentando o dióxido de titânio as suas duas estruturas: anatase e rutila. À medida que a temperatura foi elevada ocorreu o desdobramento dos picos definindo

novos planos cristalinos das fases presentes. Porém, aos poucos a fase anatase do dióxido de titânio dá lugar a rutila, enquanto os picos do dióxido de estanho se intensificam e a fase se consolida. Uma breve comparação entre os picos de TiO_2 anatase e rutila nas amostras P400 e P500 mostra que os picos da fase rutila são melhor consolidados e indicam que esta é a fase mais ativa no compósito. Com o tratamento a 600°C o compósito é formado quase só da estrutura rutila do TiO_2 e do SnO_2 . É importante notar que mesmo nesta temperatura os picos permanecem alargados indicando que os cristalitos são ainda de dimensões nanoscópicas.

Os difratogramas dos compósitos P700, P800 e P1000 são mostrados nas Figuras 24, 25 e 26, respectivamente. Estes foram obtidos utilizando a rotina de varredura entre 10 e 90° , com velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,20^\circ$.

Nestas amostras, tratadas a 700°C , 800°C e 1000°C , a fase anatase do TiO_2 se encontra extinta do sistema. Porém, os dois óxidos estão presentes, sendo que os picos do dióxido de estanho se apresentaram com menor intensidade e maior largura. A indexação dos mesmos planos para ambos os óxidos reforça o fato de ambos possuírem a estrutura rutila, embora com parâmetros de rede diferentes.

Hirano, Kono (2011) em seu trabalho sobre soluções sólidas com estanho e titânio, afirma que estas podem ser formadas a partir destes óxidos devido às suas similaridades estruturais, pois ambos se cristalizam na estrutura rutila, possuem raios iônicos próximos - $0,68 \text{ \AA}$ para o Ti^{4+} e $0,71 \text{ \AA}$ para o Sn^{4+} - e mesma valência. No caso do material aqui estudado observou-se por meio de microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV), como será mostrado na seção 5.4, que em sua maioria o óxido de estanho se encontra disperso em torno das placas de dióxido de titânio, cujas dimensões são muito acima daquelas das partículas de SnO_2 .

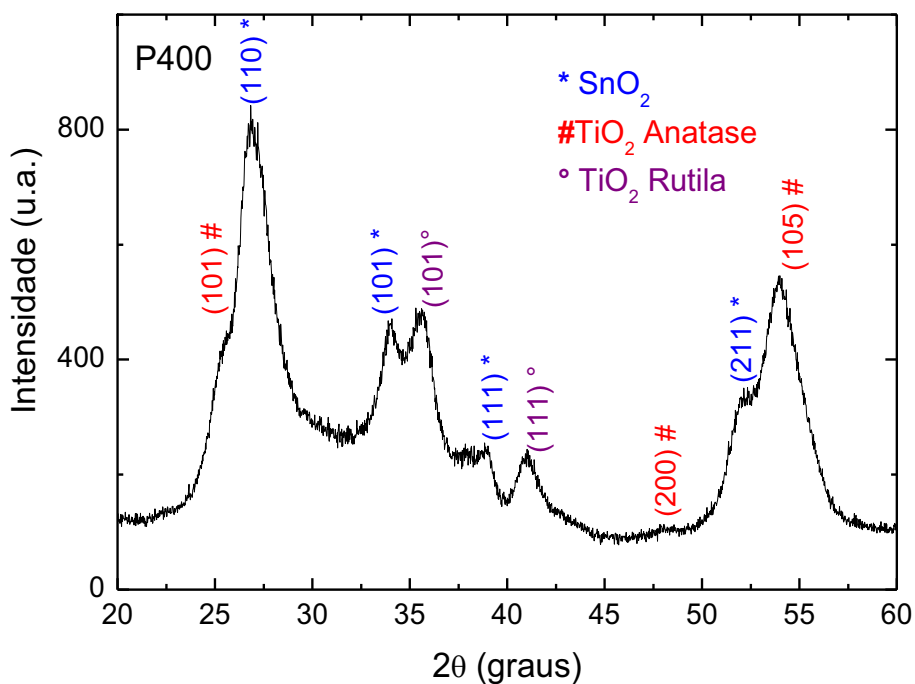


Figura 21: Difratoograma do compósito tratado a 400°C.

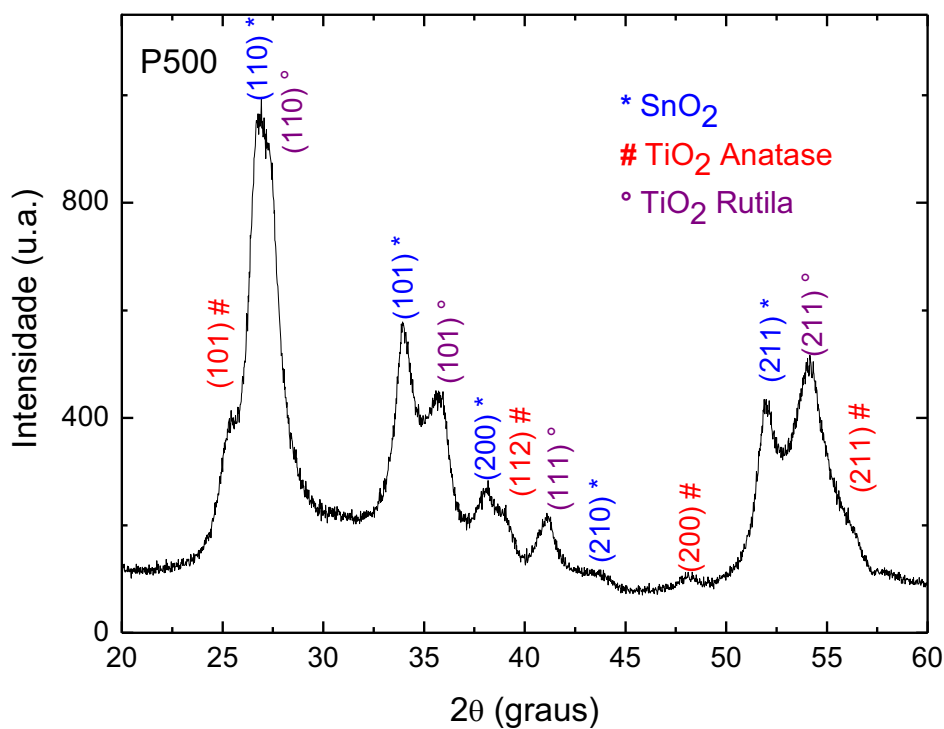


Figura 22: Difratoograma do compósito tratado a 500°C.

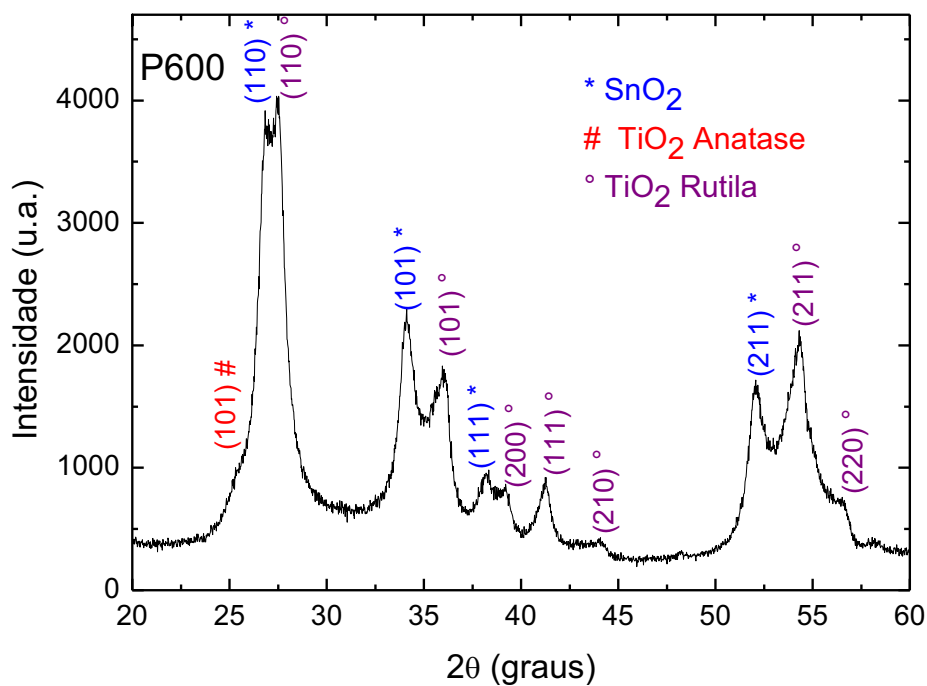


Figura 23: Difratoograma do compósito tratado a 600°C.

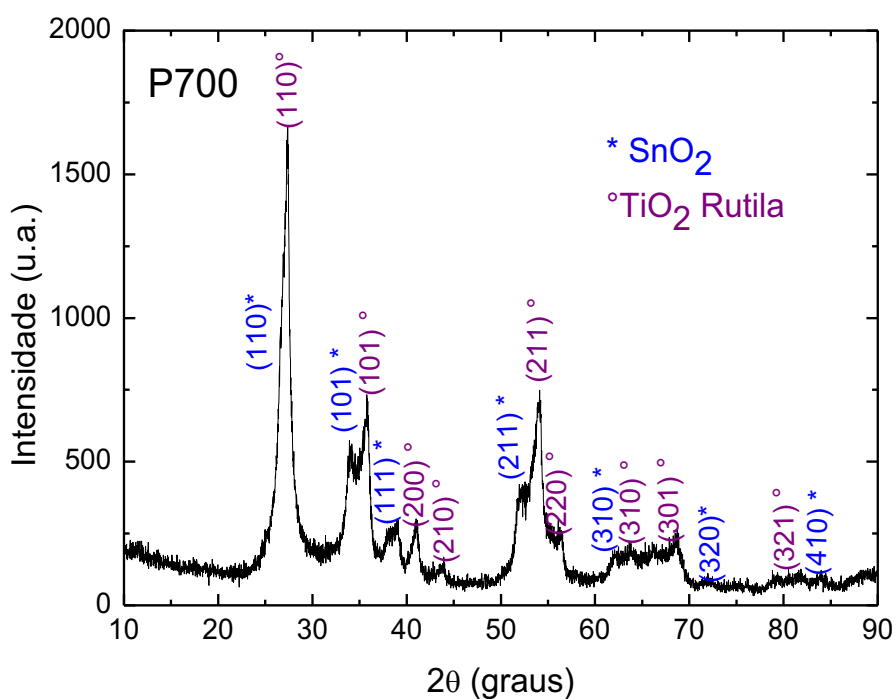


Figura 24: Difratoograma do compósito tratado a 700°C.

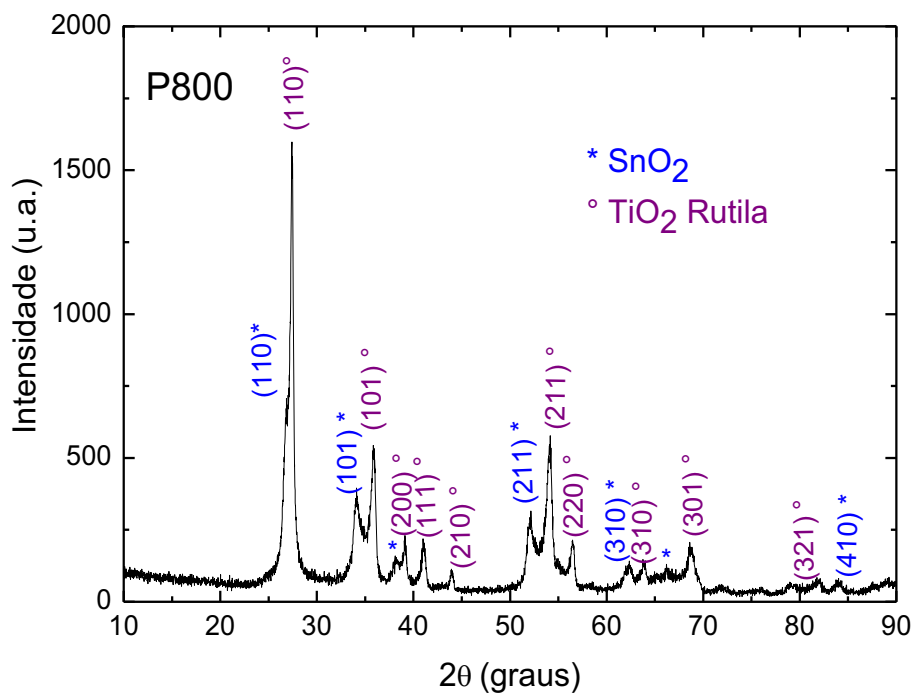


Figura 25: Difratoograma do compósito tratado a 800°C.

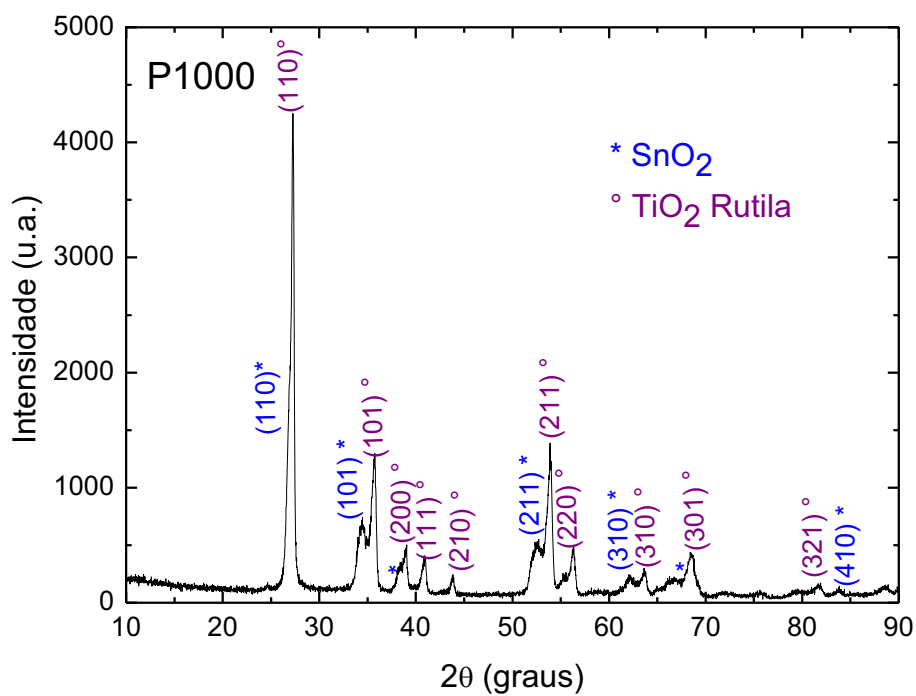


Figura 26: Difratoograma do compósito tratado a 1000°C.

5.1.1. Estimativa do tamanho médio dos cristalitos

A estimativa do tamanho de cristalito feita pela equação de Scherrer foi dificultada pelo fato dos picos não serem picos bem definidos. Ou seja, houve sempre proximidade ou sobreposição entre os picos. Um cálculo mais confiável foi possível de ser feito para as amostras dos óxidos isolados e para o compósito tratado a 500°C, o P500. Os valores encontrados são listados na Tabela 5. Para o dióxido de estanho utilizou-se o plano (211), apresentados nos difratogramas da Figura 16. E para o dióxido de titânio tomou-se o pico referente ao plano (200) da fase anatase e ao plano (111) da rutila para a amostra submetida a tratamento em 500°C por 30 minutos (Figura 19). Para a amostra P500, não foi possível calcular o cristalito da fase anatase do TiO₂. Então, a avaliação dos cristalitos foi feita para o plano (111) da rutila do TiO₂ e do plano (211) do SnO₂, ambos mostrados na Figura 22. Esses picos foram escolhidos em função de manter um padrão entre os óxidos isolados e o compósito e assim, avaliar o crescimento dos cristalitos entre as amostras. E de fato, o compósito apresenta cristalitos menores, reforçando que a síntese e o tratamento conjunto destes óxidos limita o crescimento dos respectivos cristalitos.

Tabela 5: Estimativa do tamanho médio dos cristalitos calculados para os materiais sintetizados isoladamente e para o compósito tratado a 500°C.

Material	Plano	2 θ (graus)	β (rad)	D (nm)
Sn0	(211)	51,70	0,123	2
Sn650	(211)	51,78	0,011	27
Ti500	(200) TiO ₂ Anatase	48,16	0,009	16
	(111) TiO ₂ Rutila	41,38	0,005	27
P500	(211) SnO ₂	52,02	0,019	9
	(111) TiO ₂ Rutila	41,05	0,014	11

β – largura do pico à meia altura

D = Tamanho médio do cristalito no plano indicado

5.2. Análises Térmicas

As análises TGA/DTA foram realizadas nos pós coletados da síntese e secos apenas a 100-110°C. A massa inicial e a taxa de aquecimento foram mantidas em 80mg e 10°C/min, respectivamente. Os gráficos com as curvas de análise térmica serão mostrados em seguida alternadamente com os difratogramas obtidos de cada material resultante das análises.

Nas análises térmicas do material SnO, mostradas na Figura 27, o primeiro evento observado foi o pico endotérmico (1) associado à dessorção física das moléculas de água e das moléculas de etilenoglicol ainda presentes na estrutura (JIANG *et al.*, 2004). Estas dessorções correspondem a perda de massa de cerca de 7,5% que são registradas na curva de TGA. Os picos exotérmicos (2) e (3) também registram perda de massa e, de acordo com Jiang *et al.* (2004), estão associados à remoção de unidades do etilenoglicol ligadas quimicamente ao complexo formado e à degradação de compostos orgânicos residuais. Estes eventos térmicos são comuns às outras análises e supõe-se que as mesmas atribuições são válidas quando relacionadas às suas respectivas perdas de massa.

No entanto, voltando ao gráfico da Figura 27 do material baseado apenas no estanho, observa-se que os máximos dos picos (2) e (3) ocorreram em 264°C e 370°C e correspondem às perdas de massa de cerca de 15% e 15,5%, respectivamente. Em temperatura mais alta ocorreu ainda um pico exotérmico largo, (4), entre 430°C e 670°C, que pode estar ligado à decomposição de sais inorgânicos (SONG, DONG, 2011) e correspondente a perda de mais 6% da massa inicial. Esta é a faixa de temperatura na qual o cloreto de estanho se decompõe, o que indica que este composto pode ainda estar presente em baixa proporção no produto da síntese. Ao longo deste evento térmico espera-se ainda que tenha ocorrido a formação de novos cristais da fase de SnO₂. A partir de 670°C a massa fica constante e nesta região, (5), a curvatura em DTA poderá apenas ser atribuída à consolidação dos cristais visto que o difratograma da Figura 28 revela apenas a presença do dióxido de estanho com alta cristalinidade.

Resumindo, o método polioliol produziu diretamente cristais muito pequenos de dióxido de estanho. Mas este material coletado consiste ainda de compostos

orgânicos e ânions provenientes do sal precursor que foram eliminados até 670°C e que corresponderam a 44% da massa inicial.

Agora considerando a Figura 29 cujo gráfico foi obtido para o material TiO₂, a dessorção de água e moléculas de etilenoglicol ocorreu em faixa mais larga de temperatura e correspondeu a 14,0% de perda de massa. Os picos (2) e (3), desta vez ocorreram em temperaturas menores, em 300°C e 330°C, e muito mais próximos. A maior perda de massa ocorreu na etapa (2), que pode ser interpretado como alta eliminação de unidades de etilenoglicol que estariam compondo o glicolato. Esta perda corresponde a 30% da massa inicial.

Para o evento exotérmico (4), localizado em 460°C, se observa perda de massa de 7,0% relacionada ainda à eliminação de resíduos orgânicos. A remoção destes compostos favorece a formação das fases anatase e rutila, como mostra o difratograma do Ti500 (Figura 20). A perda de massa total associada ao evento (4) é de 52%, esse percentual está muito próximo ao percentual de perda de massa atribuído à conversão de glicolato de titânio a dióxido de titânio que é de 48%. De acordo com Yang *et al.* (2012), o pico na temperatura próxima a 515°C, como o evento (5), seria associado à cristalização da fase anatase em decorrência da calcinação do glicolato. De fato, entre os eventos térmicos (4) e (5) não ocorre mudança de massa e estes picos devem estar então relacionados a rearranjos estruturais como a formação de mais núcleos cristalinos.

Na região entre (5) e (6), de 540 a 834°C, ocorre nova perda de massa, cerca de 9%, indicando a eliminação de compostos orgânicos mais estáveis. Ao fim desta região, no pico (6), todo o material é convertido em óxido predominantemente da fase rutila. Na região (7) apenas ocorre a consolidação e crescimento dos cristais de rutila, visto que somente esta fase é observada na Figura 30 no difratograma do pó resultante do aquecimento até 1000°C.

Enfim, o aquecimento do glicolato de titânio nesta taxa promoveu a combustão de componentes orgânicos (aproximadamente 61% da massa inicial) e a conversão do material em dióxido de titânio na estrutura rutila. A fase anatase foi obtida, porém, somente em temperatura até 500-600°C.

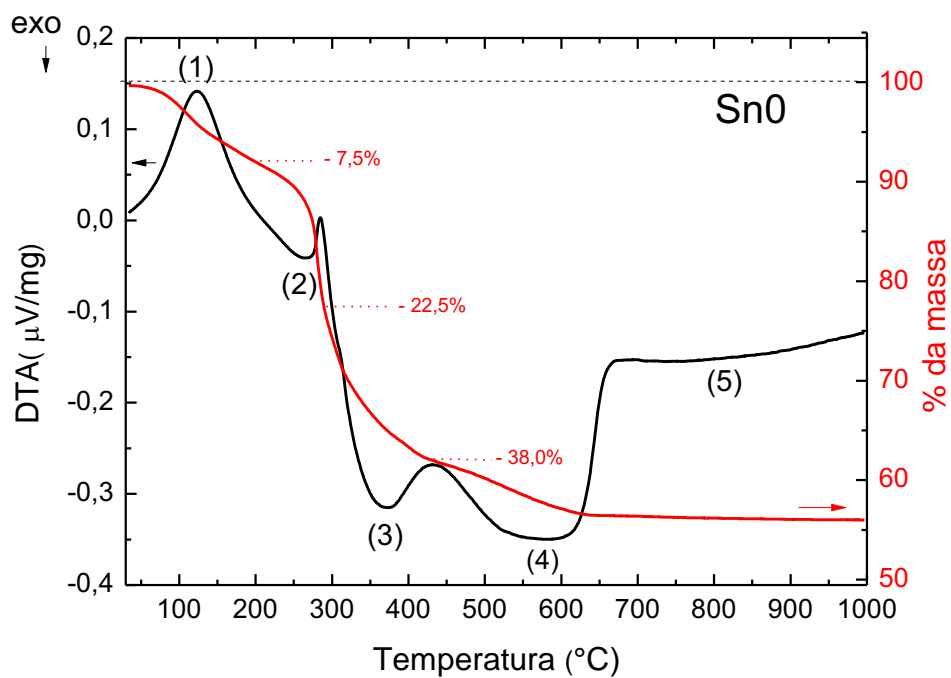


Figura 27: Análises térmicas TGA/DTA do material Sn0.

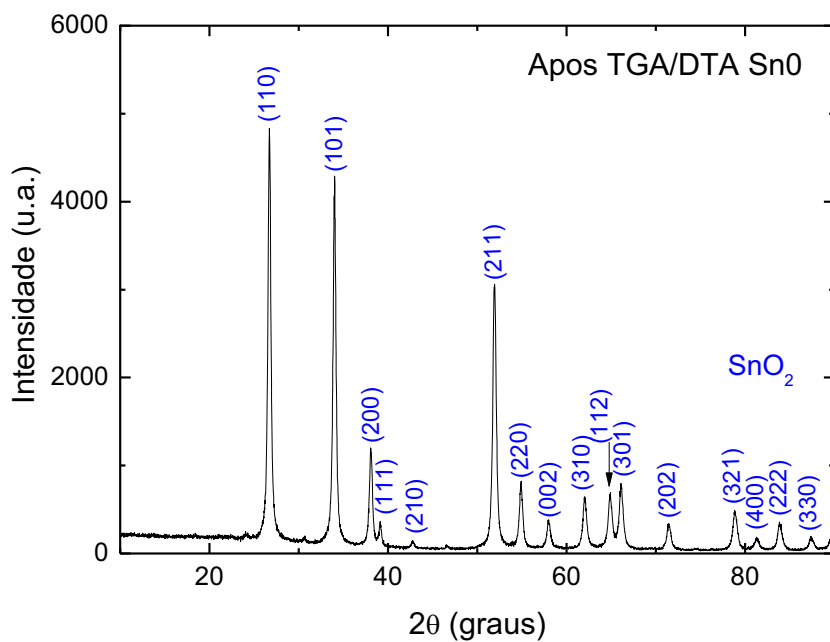


Figura 28: Difratograma do material pós-análises térmicas do Sn0.

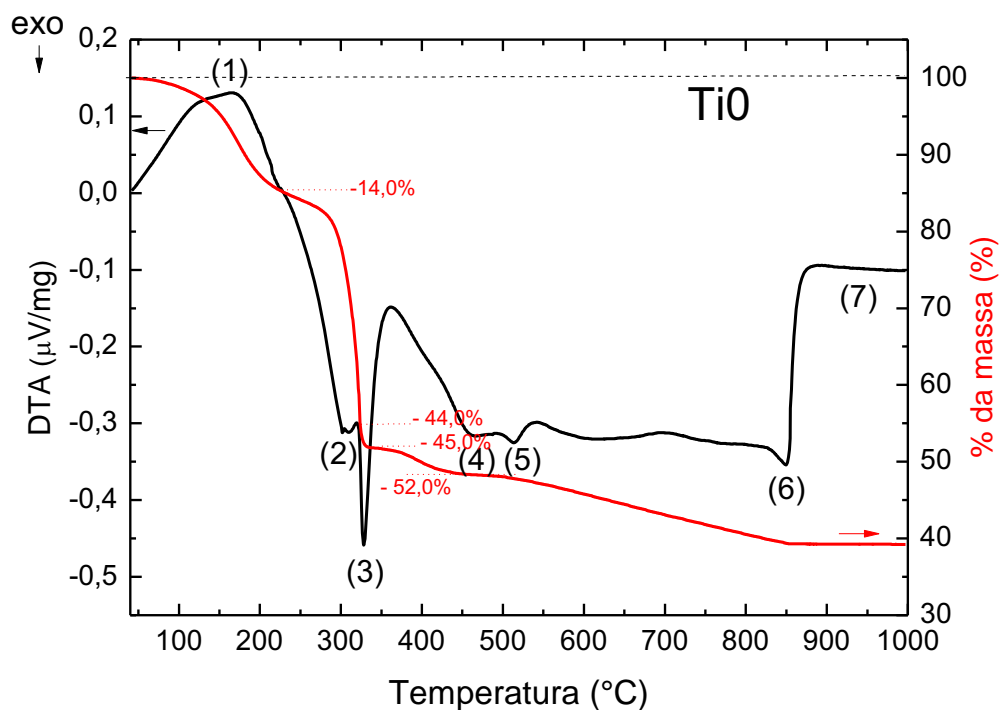


Figura 29: Análises térmicas do material TiO, o glicolato de titânio.

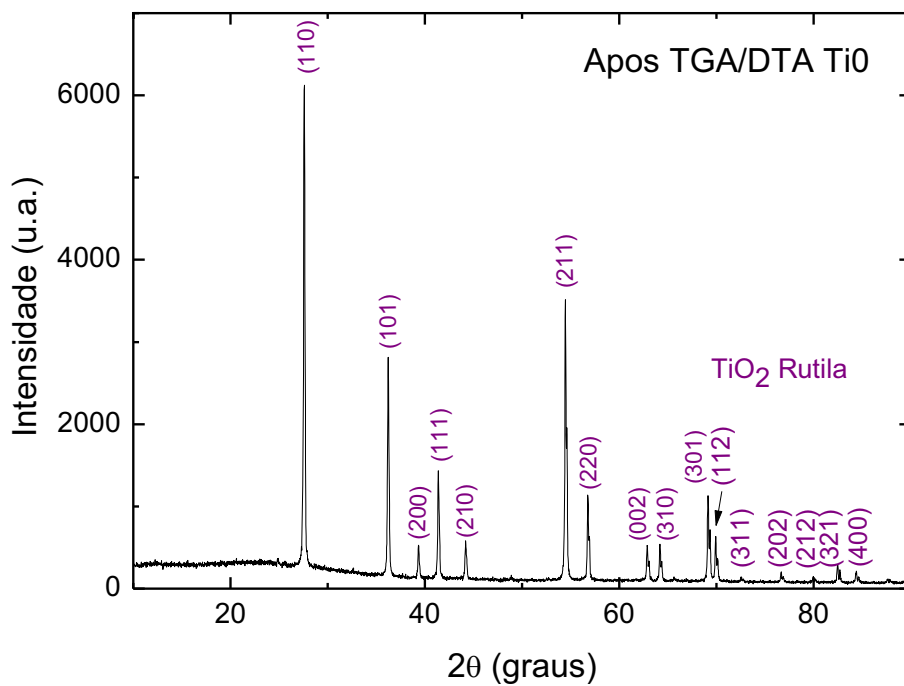


Figura 30: Difratoograma pós-análise térmica do material TiO.

Para o material sintetizado com os dois metais, chamado de P0, observou-se para a curva de DTA uma combinação das características individuais dos dois materiais anteriores. Os eventos iniciais, picos (1) e (2), são semelhantes aos observados para o material da síntese de SnO₂, porém deslocados para temperaturas mais altas próximas daquelas observadas para o titânio. O terceiro pico observado anteriormente para o material sintetizado para o titânio foi suprimido. E a forma da curva de DTA observada na região entre 450 e 850°C para o glicolato se repetiu para o P0, porém em menor temperatura, entre 350 e 700°C. O pico (3) na Figura 31 envolveu perda de massa de cerca de 4% devido à eliminação de compostos orgânicos, onde moléculas do álcool podem estar ligadas aos metais em questão. A formação da fase anatase não é visualizada claramente, e pode estar ocorrendo simultaneamente à eliminação de compostos inorgânicos, ou em seguida na região entre 350 e 420 °C. O pico anteriormente atribuído à conversão total para a fase rutila se encontra mais abaixo, em 700°C. E a partir de então apenas ocorre sua consolidação visto que não há mais perda de massa.

Estes resultados revelam que a síntese conjunta dos dois metais produz um produto final de comportamento térmico diferenciado. De alguma forma os compostos intermediários e orgânicos são reduzidos ou mais facilmente removidos pela lavagem, pois a curva de TGA aponta uma perda total de massa de 43%, enquanto para o SnO foi observado 44% e para o TiO foi observado 61%.

No difratograma do material resultante da análise térmica de P0, na Figura 32, são evidentes duas fases, o dióxido de estanho e o dióxido de titânio rutila, formando o compósito. Neste difratograma a presença do SnO₂ parece ser mais balanceada com o TiO₂ do que naquele da Figura 25, também obtido para tratamento a 1000°C. Esta diferença pode ter resultado das condições de aquecimento diferenciadas. Por exemplo, a análise térmica foi feita em fluxo de ar sintético, o que impediu a saturação da atmosfera acima do material em análise.

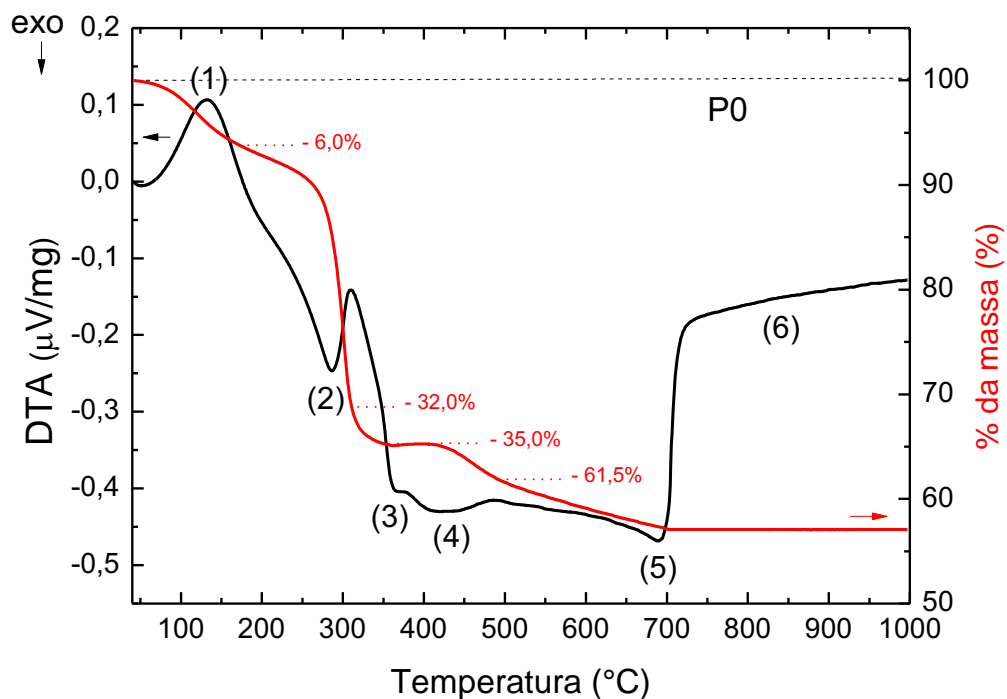


Figura 31: Análises térmicas do compósito P0.

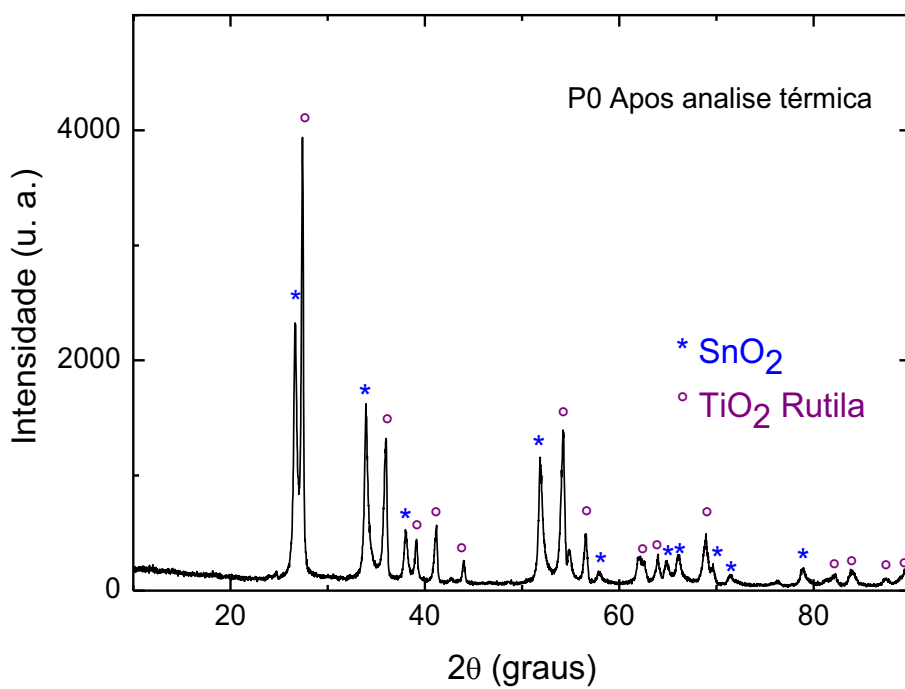


Figura 32: Difratograma pós-análise térmica do material P0.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada apenas nas amostras que julgamos mais relevantes a fim de investigar sua composição e morfologia. Foram observados os materiais obtidos para os óxidos isolados SnO, TiO, Ti500 e os compósitos P0 e P500.

A micrografia da amostra SnO (Figura 33) mostra uma pasta constituída de diversos compostos. Alguns estão aglomerados e por isso são visíveis. Outros não são claramente observáveis, tais como compostos orgânicos (glicóis) e inorgânicos. O EDS mostrou a presença de estanho e oxigênio. Porém, outro elemento presente em grande quantidade foi o cloro, que é proveniente do sal precursor da reação, mas que não foi detectado pela difração de raios X como visto na Figura 16(a).

A localização provável do dióxido foi obtida por mapeamento (Apêndice A2). E neste observou-se que a distribuição do estanho e do oxigênio está em toda a área da micrografia, e que o dióxido, conseqüentemente, está disperso como partículas coloidais não visíveis nesta resolução. Os aglomerados observados em pequenas ilhas são ricos em cloro. Logo, são partes do sal precursor (SnCl_2) adicionado no início da síntese que permaneceram intactos.

Uma confirmação do dióxido pode ser encontrada em trabalho anterior de Jiang *et al.* (2005), que reportou a visualização, por microscopia eletrônica de transmissão, de partículas coloidais monodispersas de SnO_2 , quando se utilizou do método poli-ol com adição de água para a obtenção deste mesmo óxido junto com a platina metálica.

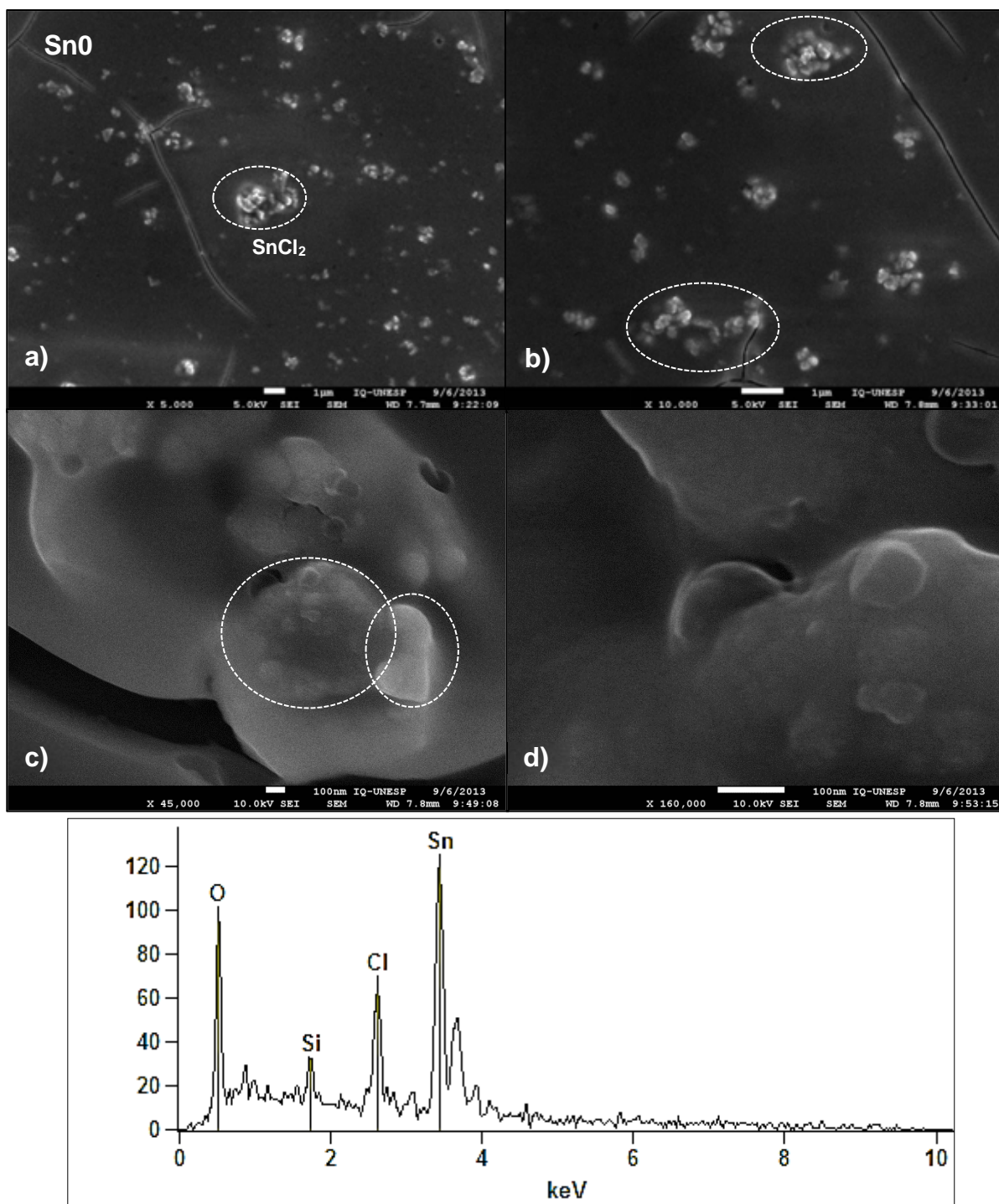


Figura 33: Micrografias do material como sintetizado, SnO. Ampliação de (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 45000x, (d) 160000x. O EDS indica a presença do estanho, do oxigênio e do cloro. O silício foi usado como substrato.

O material TiO₂, ainda como glicolato, mostrou-se na forma de densos aglomerados (Figura 34) dentro de uma larga faixa de tamanhos acima e abaixo de 1 μm .

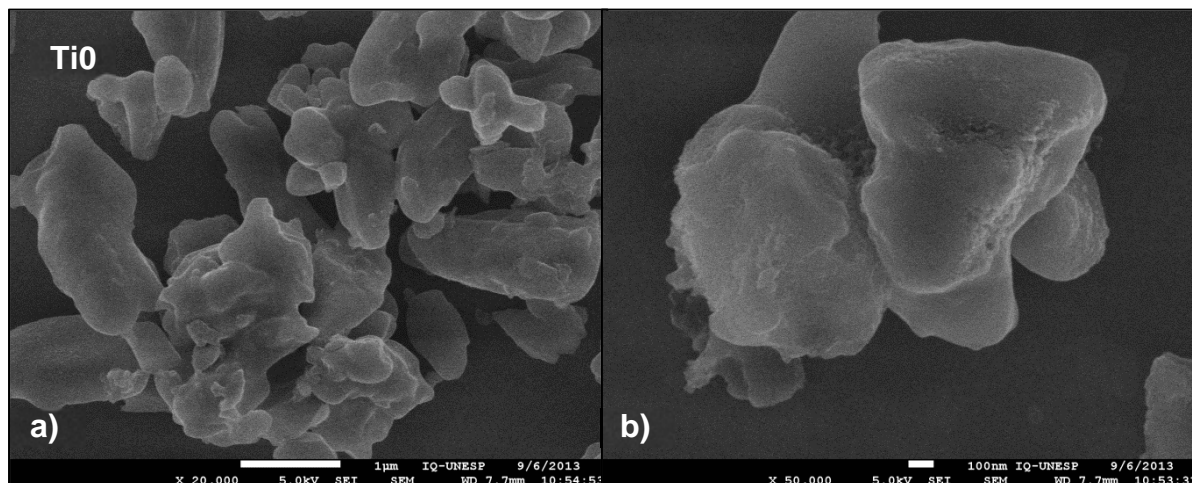


Figura 34: Micrografias da amostra TiO₂. Ampliação de (a) 20000x e (b) 50000x.

Enquanto o Ti500, composto basicamente de dióxido de titânio, mostrou-se na forma de placas alongadas de planos preferenciais, de comprimento próximo a 1 μm (Figura 35). No mapeamento (Apêndice A2) realizado para esta amostra foi observado apenas o composto de titânio, como esperado.

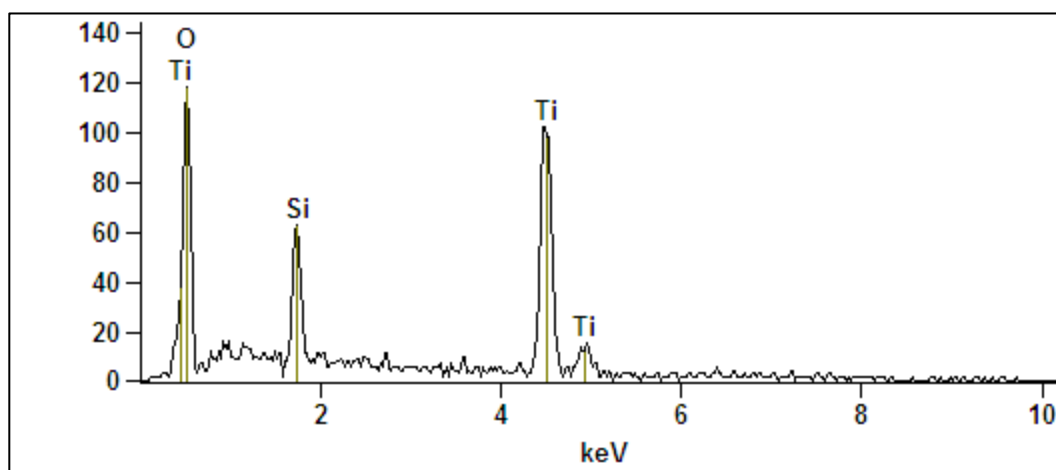
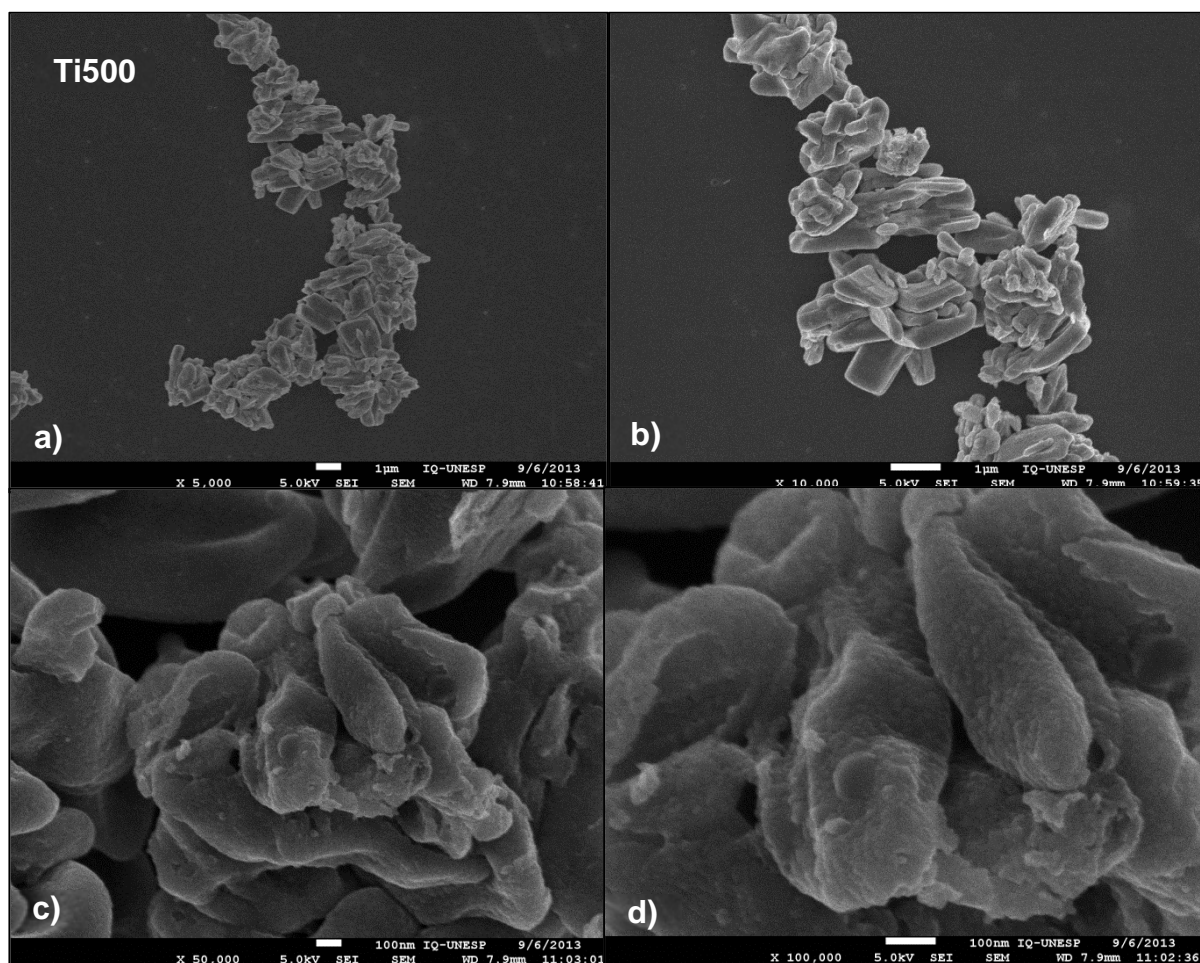


Figura 35: Micrografias do material Ti500. Ampliação de (a) 5000x, (b) 10000x, (c) 50000x, (d) 100000x. O EDS indica a presença somente do titânio e do oxigênio. O silício foi usado como substrato.

O compósito P0, o pó como sintetizado com os dois metais, é formado de placas micrométricas de formato arredondado (Figura 36). O mapeamento (Apêndice A2) indica que as placas são formadas do glicolato de titânio aparentemente envoltas em nanopartículas do composto de estanho. Neste ponto também houve a detecção de cloro no sistema.

A micrografia do compósito P500 exposta na Figura 37 mostra placas de dimensões médias menores quando comparado a P0. Com ampliação maior, (c) e (d), é possível notar que as placas, possivelmente formadas de TiO_2 , estão cobertas por aglomerados de nanopartículas de SnO_2 . A formação deste tipo de estrutura pode ser justificada pela estabilização das cargas das nanopartículas de SnO_2 pelas placas micrométricas de TiO_2 .

A análise de EDS desta amostra em alguns pontos das estruturas observadas corrobora com a ideia de que a base é feita de placas de TiO_2 e a camada externa é formada de nanopartículas de SnO_2 , pois a presença e a intensidade dos picos de titânio foram sempre maiores que a do estanho.

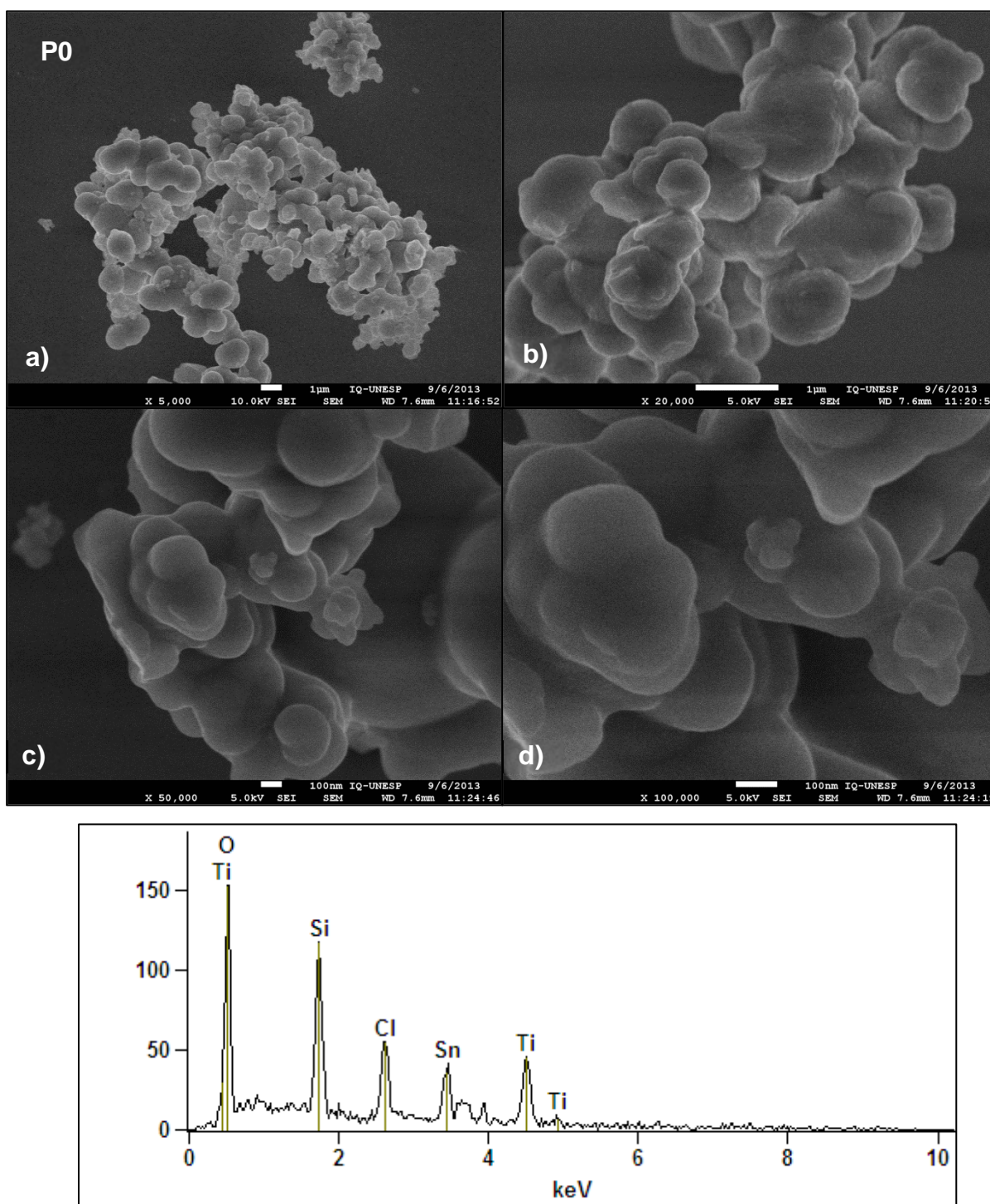


Figura 36: Micrografias do P0, material como sintetizado contendo os dois metais. Ampliação de (a) 5000x, (b) 20000x, (c) 50000x e (d) 100000x. O EDS indica a presença do cloro e dos dois metais. O silício foi usado como substrato.

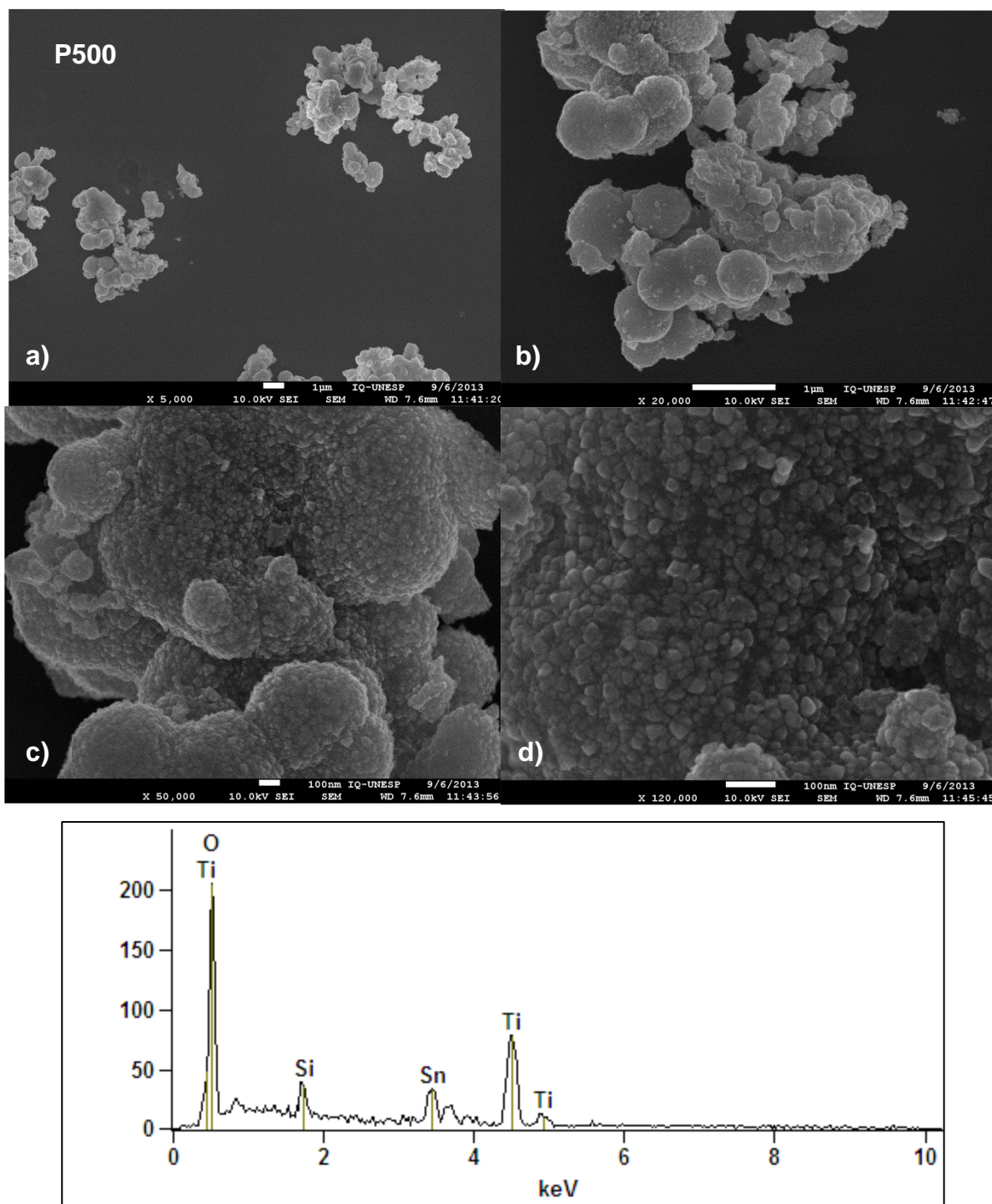


Figura 37: Micrografias do composto P500. Ampliação de (a) 5000x, (b) 20000x, (c) 50000x e (d) 100000. O EDS indica a presença dos dois metais. O silício foi usado como substrato.

5.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho para as amostras dos óxidos isolados e para os compósitos P0 e P500 são mostrados a seguir nas Figuras 38-43.

As medidas feitas com as amostras SnO, TiO e P0 mostraram largas bandas na região de 3400 e 3300 cm^{-1} que são referentes a presença de água, especificamente à vibração da ligação O-H, que é uma consequência da síntese ter sido realizada em meio aquoso. Nakamoto (1986) relata essa banda como resultado das vibrações de alongamento das ligações O-H e às vibrações de flexão de ligações H-O-H pertencentes à molécula de água. Entre essas amostras ainda é possível perceber bandas de absorção das ligações relacionadas aos compostos orgânicos residuais. Na região entre 2900 e 2850 cm^{-1} as bandas de absorção são produzidas por estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H que podem se referir a moléculas de álcool ainda presentes nas estruturas dos materiais (WANG *et al.*, 1999; KRISHNAN, KRISHNAN, 1966). A região entre 1600 a 1350 cm^{-1} se refere ainda a grupos orgânicos resultantes da presença de etilenoglicol do meio reacional. Estes são: C-H, C=O, CH-OH, CH₂-O-, todos esses grupamentos orgânicos estão denotados por “grupos EG” nestas figuras, essa região pode ainda se relacionar à deformação de moléculas de água. Outros compostos orgânicos oxigenados estão representados na região de 1200 a 1040 cm^{-1} , C-O- e C-C-O- também provenientes dos álcoois. Nos espectros com a presença de titânio, como o glicolato de titânio e o compósito P0, outra banda de absorção nessa mesma região, em 1130 cm^{-1} aproximadamente, pode estar relacionada com a presença de ligações entre carbono, oxigênio e titânio (C-O-Ti), resultante das ligações formadas na molécula do glicolato ou as moléculas do precursor isopropóxido de titânio que podem estar ainda presentes na estrutura dos pós. Outra ligação relacionada aos compostos orgânicos é evidenciada na região entre 900 a 700 cm^{-1} , que é resultante do estiramento das ligações entre carbonos C-C. (WANG, *et al.*, 1999; SKOOG *et al.*, 2009)

Na Figura 38, que ilustra o espectro de SnO, a banda de absorção na região de 520 cm^{-1} é consequência da vibração entre estanho e oxigênio como observado por Krishnakumar *et al.* (2009). Entretanto, na Figura 39, que mostra o espectro da amostra Sn650, há um pico em 615 cm^{-1} que também pode ser atribuído ao

estiramento das ligações Sn-O, nesse mesmo espectro há uma banda de absorção em 486 cm^{-1} que pode ser referente ao estiramento das ligações Sn-O-H. Outros autores em suas medidas de FTIR como Sasikala *et al.* (2009) e Ng *et al.* (2008) relatam essa vibração em 620 cm^{-1} , porém essas alterações espectrais também foram observadas por Zhu, J. *et al.* (2000), que comenta que devido à alterações na forma das partículas de SnO₂, os estiramentos simétricos e assimétricos Sn-O-Sn podem ser observados em diferentes números de onda. Como consequência do tratamento térmico aplicado a amostra Sn650 não apresenta nenhuma banda referente a compostos residuais da síntese.

Na Figura 40, o espectro referente à amostra Ti0, o glicolato de titânio, apresenta bandas de absorção na região entre 635 a 500 cm^{-1} , que correspondem a ligações entre titânio e oxigênio. Porém o pico em 635 cm^{-1} pode também ser atribuído a ligações do tipo C-O-Ti, característica do método poli-ol, durante o qual grupos relacionados ao etilenoglicol podem se ligar ao titânio. No espectro mostrado na Figura 41, obtido para o Ti500, apenas as ligações entre titânio e oxigênio estão presentes na região de 500 cm^{-1} , confirmando que o tratamento térmico aplicado é capaz de remover os compostos orgânicos residuais da síntese.

Nas Figuras 42 e 43, correspondentes aos compósitos P0 e P500, bandas características dos óxidos estão presentes. Para a amostra P0 a ligação entre Ti-O aparece em 628 cm^{-1} e para Sn-O em 572 cm^{-1} . Todas as outras bandas de absorção que aparecem nessa amostra se referem a compostos orgânicos, que na amostra P500 já não estão mais presentes. Neste material também é possível notar a presença das ligações dos óxidos, a vibração entre titânio e oxigênio ocorre em 617 cm^{-1} e a ligação Sn-O em 516 cm^{-1} .

Em todos os espectros foram observadas bandas na região entre 2360 a 2000 cm^{-1} que são referentes a estiramentos característicos das ligações da molécula de CO₂, presente no ambiente onde se realizou as medidas.

Para melhor compreensão, a Tabela 6 relaciona as bandas de absorção dos espectros e as ligações a que são atribuídas.

Tabela 6: Atribuição das bandas de absorção do infravermelho.

Bandas (cm⁻¹)	Atribuição
3400-3300	C-O-H, H-O-H
2927-2850	C-H
2360-2000	CO ₂
1600-1350	Grupos EG: C-H, C=O, HC-OH, CH ₂ -OH Deformação O-H
1410	C-O-H
1200-1040	C-O-, C-C-O-
1130	C-O-Ti
900-700	C-C
635	C-O-Ti
500, 620	TiO ₂
520	SnO ₂
486	Sn-O-H

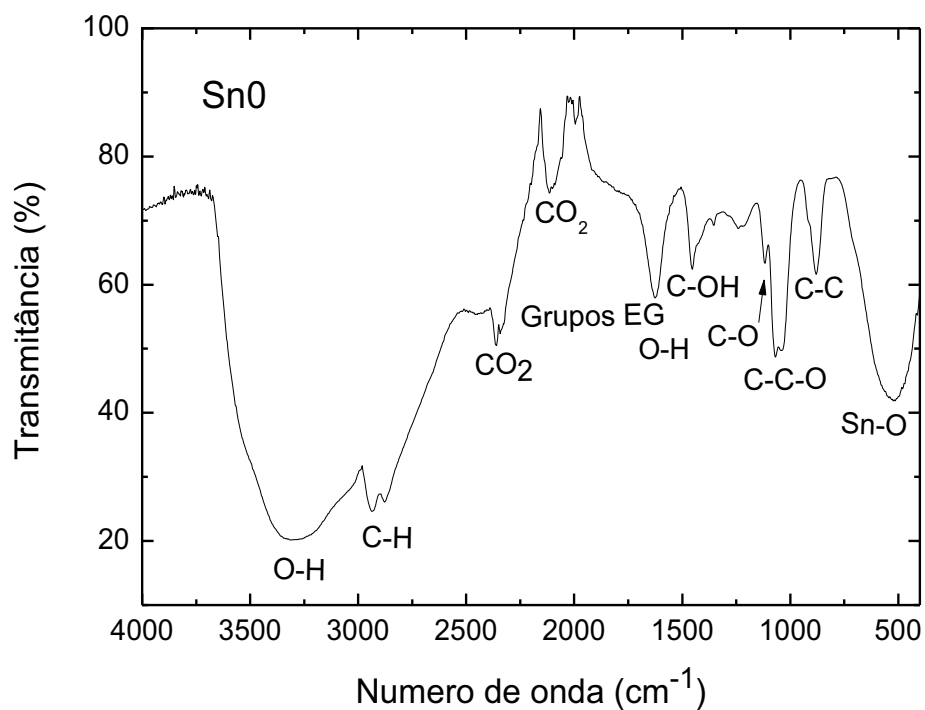


Figura 38: Espectro na região do infravermelho da amostra Sn0.

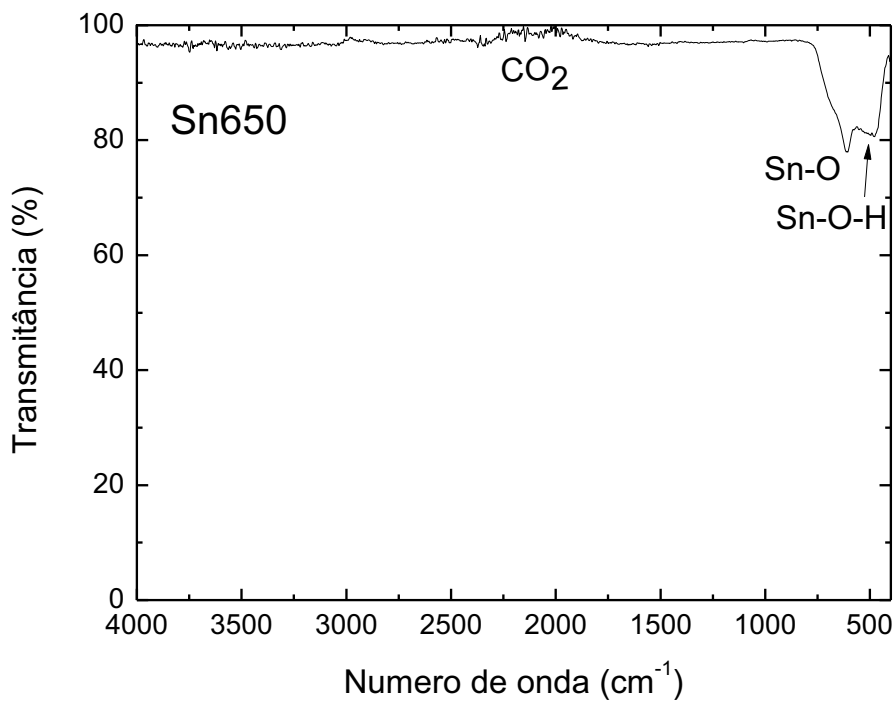


Figura 39: Espectro na região do infravermelho da amostra Sn650.

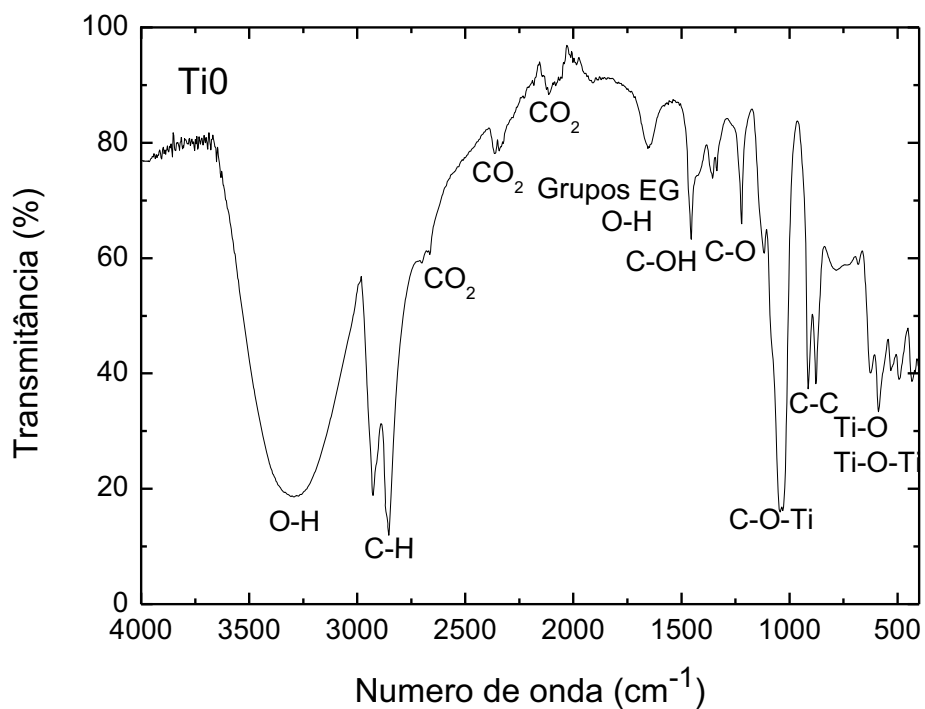


Figura 40: Espectro na região do infravermelho da amostra Ti0.

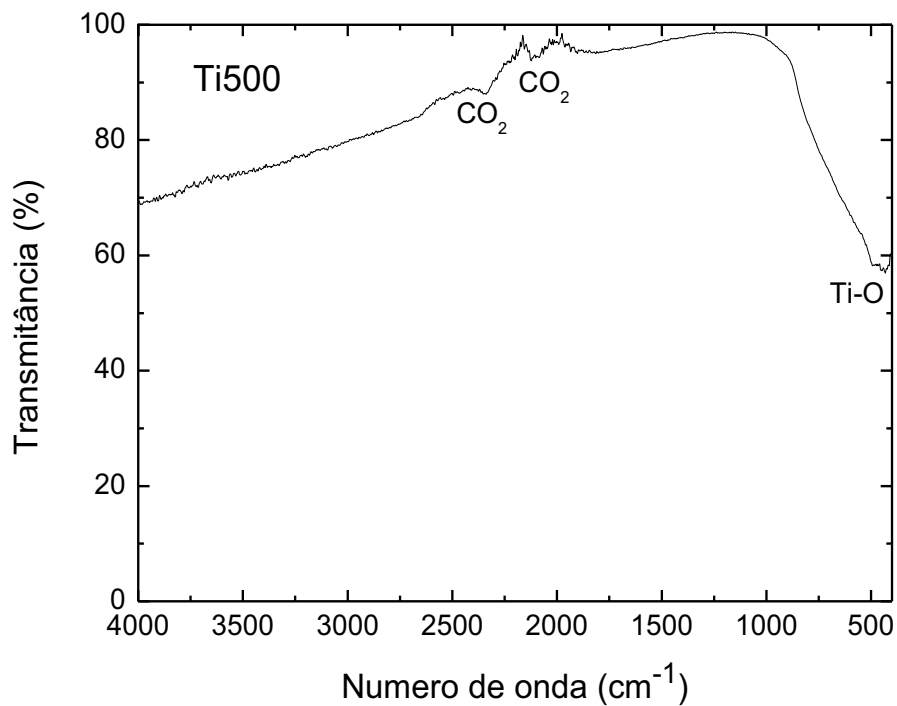


Figura 41: Espectro na região do infravermelho da amostra Ti500.

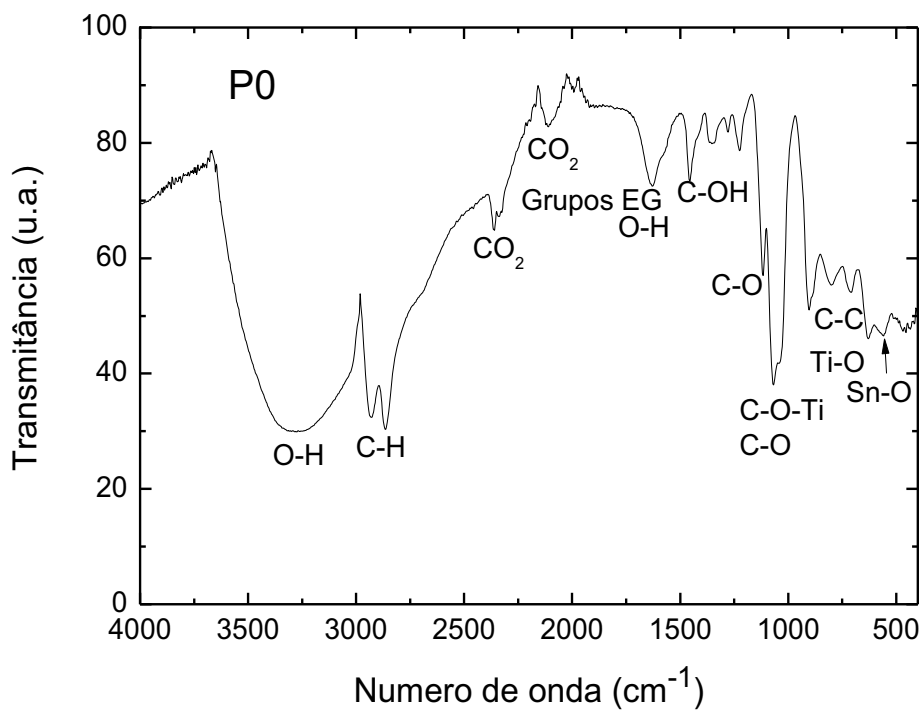


Figura 42: Espectro na região do infravermelho do compósito P0.

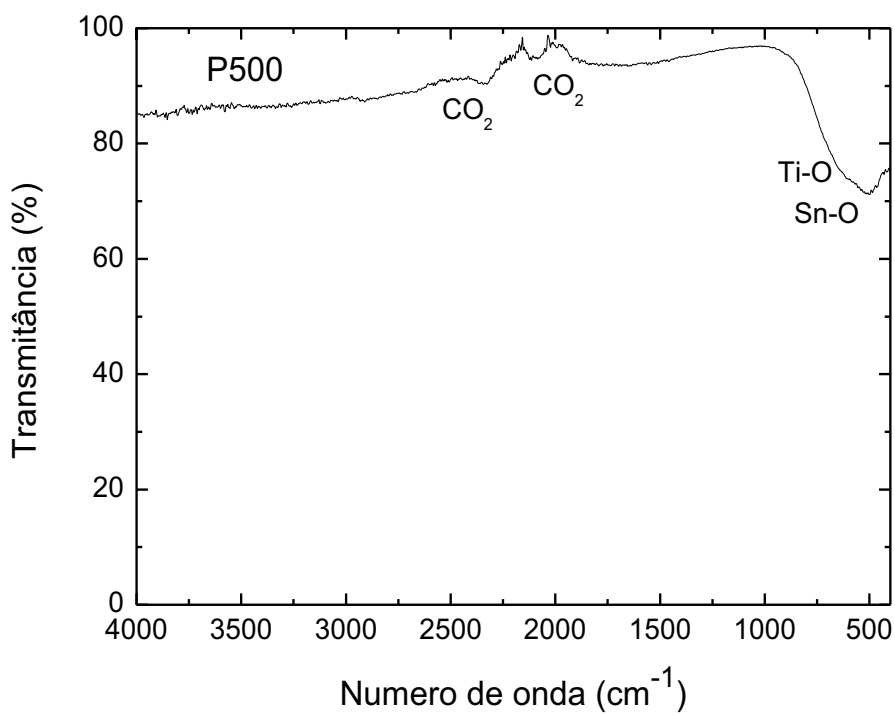


Figura 43: Espectro na região do infravermelho do compósito P500.

5.5. Medidas de Refletância na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Com o objetivo de analisar as alterações devido a combinação dos dois óxidos foram realizadas medidas de refletância para as amostras TiO, Ti500, Sn0, Sn650 e para os compósitos submetidos a diferentes temperaturas de tratamento. As curvas foram obtidas a partir do modo de refletância difusa nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo (250 a 2500 nm). A descontinuidade observada próximo de 850 nm é produzida pela mudança de fonte de luz e não está relacionada a amostra.

A refletância difusa é um processo no qual a radiação atinge a superfície de um pó finamente dividido, e sofre reflexão especular em cada plano das superfícies que estão orientadas aleatoriamente. Logo, a radiação é refletida em todas as direções (SKOOG *et al.*, 2009).

No gráfico apresentado na Figura 44, são apresentadas as curvas obtidas para os materiais sintetizados com um só metal, TiO e SnO, sendo também apresentada as curvas do materiais Ti500 e Sn650, os quais são constituídos primariamente de TiO₂ e SnO₂, respectivamente. As bandas que aparecem na faixa entre 1200 e 2300 nm são características da presença de moléculas de água nos materiais (LIU, *et al.*, 2010). No gráfico inserido pode-se observar que os materiais baseado no SnO₂, o Sn0 e Sn650, apresentam a menor refletância em toda a região do UV-Vis.

Nos espectros da Figura 45 as curvas de refletância são mostradas apenas na região do UV-Visível obtidas para os compósitos, desde o P0, até o submetido a 1000°C, P1000. Os pós P0 e P200 mostraram os mais altos percentuais de refletância no limite de comprimento de onda maior da região do visível, porém as curvas caem muito rapidamente conforme o comprimento de onda diminui. As curvas de refletância dos compósitos tratados a 800 e 1000°C apresentam-se com maiores percentuais dentro de toda a região do visível (400 – 855nm). No caso dos compósitos tratados em baixa temperatura podemos inferir que os resíduos orgânicos e/ou o glicolato de titânio são mais propícios à absorção do que à reflexão do feixe de luz. Os compósitos tratados, a partir de 800°C apresentam mais alta refletância, que deve ser promovida pela alta cristalinidade das fases rutila (dos dois

óxidos) e pela presença de partículas maiores. Os materiais tratados em temperaturas intermediárias, P500 e P600, apresentam uma evolução positiva na refletância à medida que cresce a temperatura de tratamento. O P300, que deve estar em uma fase transitória de decomposição dos materiais orgânicos e pouco ordenamento, apresenta apenas cerca de 40% de refletância na região do visível.

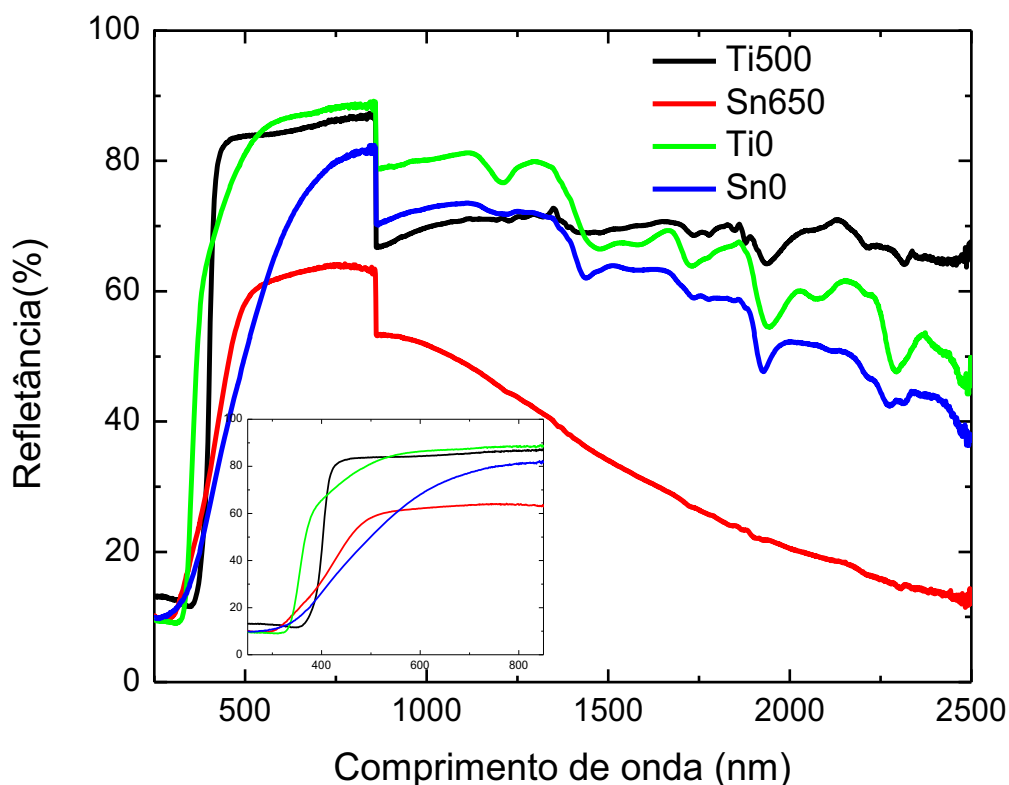


Figura 44: Espectros de refletância para os materiais Ti0, Ti500, Sn0 e Sn650. Inserida está a ampliação da região do UV-Vis.

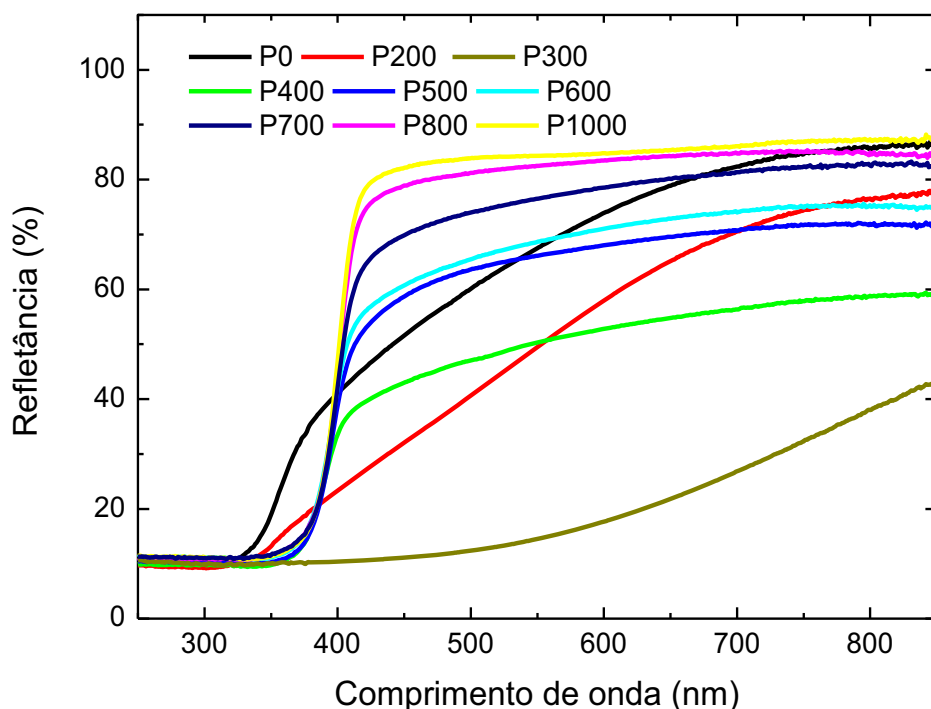


Figura 45: Espectros de refletância para os compósitos submetidos a diferentes temperaturas de tratamento.

Os gráficos de refletância difusa também podem ser apresentados em função da relação proposta por Paul Kubelka e Franz Munk em 1931. A equação de Kubelka-Munk para amostras com espessura infinita, onde a espessura e o suporte da amostra não tem influência no valor da refletância, é expressa por:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (9)$$

Onde K é o coeficiente de absorção, S é coeficiente de espalhamento e $F(R_{\infty})$ é chamado de função de Kubelka-Munk.

A partir do cálculo deste coeficiente é possível estimar o comportamento da absorção do material. Os materiais de superfície com refletância mais alta tendem a apresentar menor absorção uma vez que a luz incidente penetra em menor profundidade. Assim, quanto maior a intensidade da luz refletida menor será a luz absorvida.

Alguns fatores como distribuição do tamanho de partícula, porosidade, e

comprimento de onda incidente podem afetar o comportamento do material. Baseado nos gráficos de refletância anteriores, poderia-se afirmar que os materiais que ainda possuem compostos orgânicos residuais apresentam maior absorção na região UV-Vis do que os materiais mais cristalinos e puros.

As Figuras 46, 47 e 48 ilustram os coeficientes de Kubelka-Munk para os materiais, em função do comprimento de onda entre 250 e 800nm que compreende as regiões ultravioleta e visível.

A Figura 46 compara a absorção dos materiais isolados, TiO, SnO, Ti500 e Sn650. O TiO é o material que apresenta maior absorção na região do ultravioleta, que pode estar relacionada à natureza orgânica desse material. Contudo em 326 nm, a absorção cai abruptamente e seu comportamento se inverte sendo depois dessa região o material de menor absorção. Em relação aos dois óxidos, Sn650 apresentou maior absorção comparado ao óxido de titânio, Ti500, apenas invertendo esse comportamento na região entre 340 e 380 nm. Uma explicação para isto é baseada no fato que o SnO₂ pode ser excitado por comprimento de onda abaixo de 326 nm, e o dióxido de titânio pode ser excitado por comprimentos de onda abaixo de 387 nm produzindo pares de elétron-buraco foto gerados (SHIFU *et al.*, 2006).

Em relação aos compósitos tratados em diferentes temperaturas, estes tiveram alterações significativas como ilustrado na Figura 47. Na região do ultravioleta, os compósitos P0 e P200 apresentam maior absorção, sendo que P200 segue com vantagem até 700 nm. Dentre os compósitos que apresentam estrutura ordenada, o que apresenta maior absorção é o P500, constituído do dióxido de estanho e do dióxido de titânio com mais fase anatase. Os compósitos P0 e P200 tiveram sua absorção máxima em 320 nm predominando o comportamento óptico do dióxido de estanho, enquanto as outras amostras tiveram seu máximo em 340 nm, região onde também ocorre a máxima absorção do dióxido de titânio.

O espectro da Figura 48 facilita a comparação entre os óxidos isolados, Sn650 e Ti500, e o compósito P500. A absorção do compósito apresenta um aumento da absorção de cerca de 30% com relação à curva do Ti500 na região do ultravioleta mais baixo, e um avanço da mesma ordem com relação ao Sn650 na região do UV de mais alto comprimento de onda. Na região do visível o compósito P500 apresenta absorção intermediária entre os óxidos isolados, como mostrado no

gráfico inserido.

Estes resultados podem ser explicados pela redução da taxa de recombinação de cargas promovida pela combinação dos dois óxidos na mesma estrutura. Quando TiO_2 e SnO_2 são excitados simultaneamente, os elétrons fotogerados da banda de condução do TiO_2 podem ser transferidos para a banda de condução do SnO_2 . Uma vez que os buracos se movem no sentido oposto a dos elétrons, seu movimento pode ocorrer da banda de valência do SnO_2 para a banda de valência do TiO_2 . Sendo assim, a taxa de recombinação dos portadores de carga torna-se mais lenta, e o material absorve mais luz, o que pode influenciar diretamente em sua aplicação fotocatalítica (SHIFU, *et al.*, 2006; ABDEL-MESSIH, *et al.*, 2013).

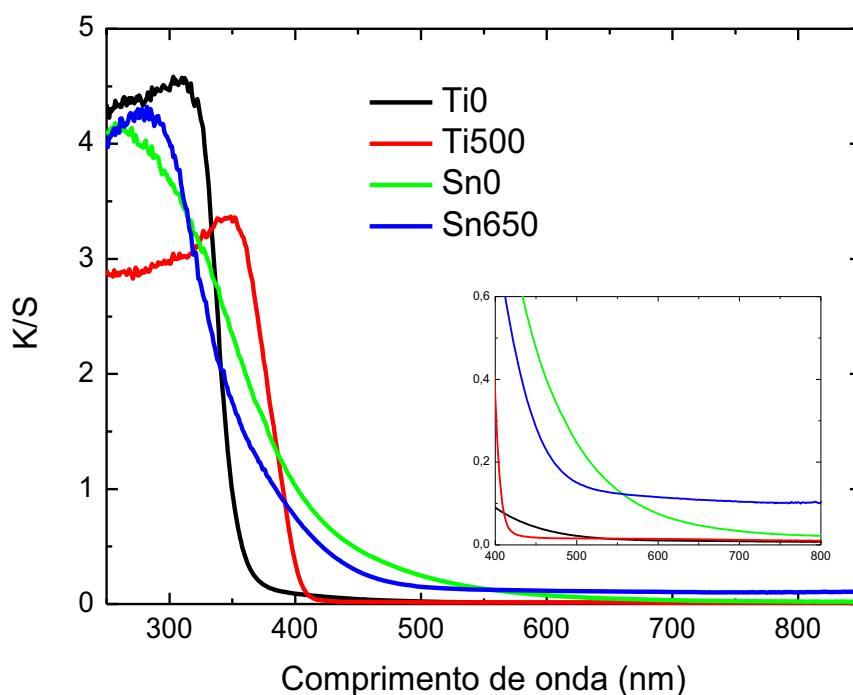
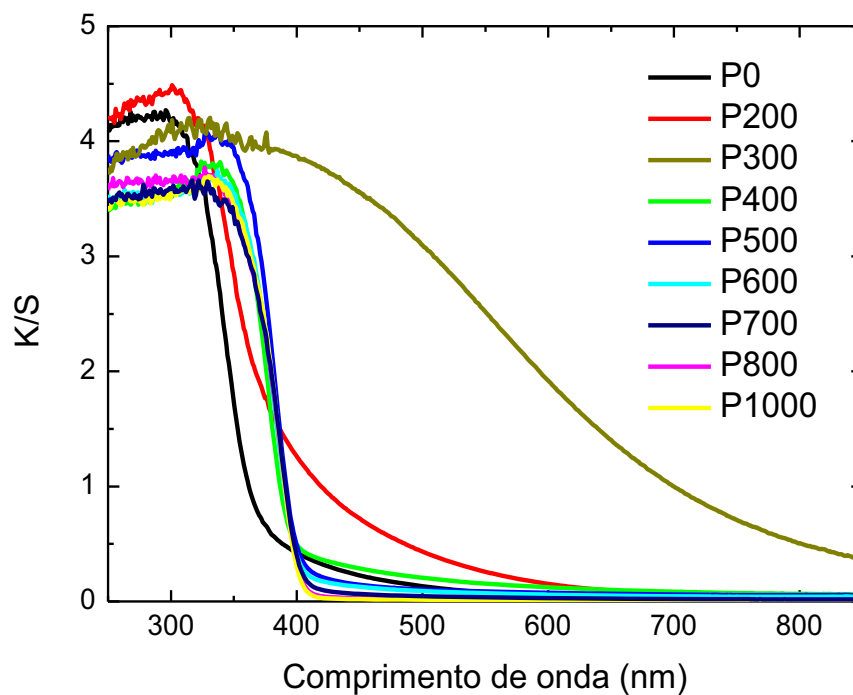
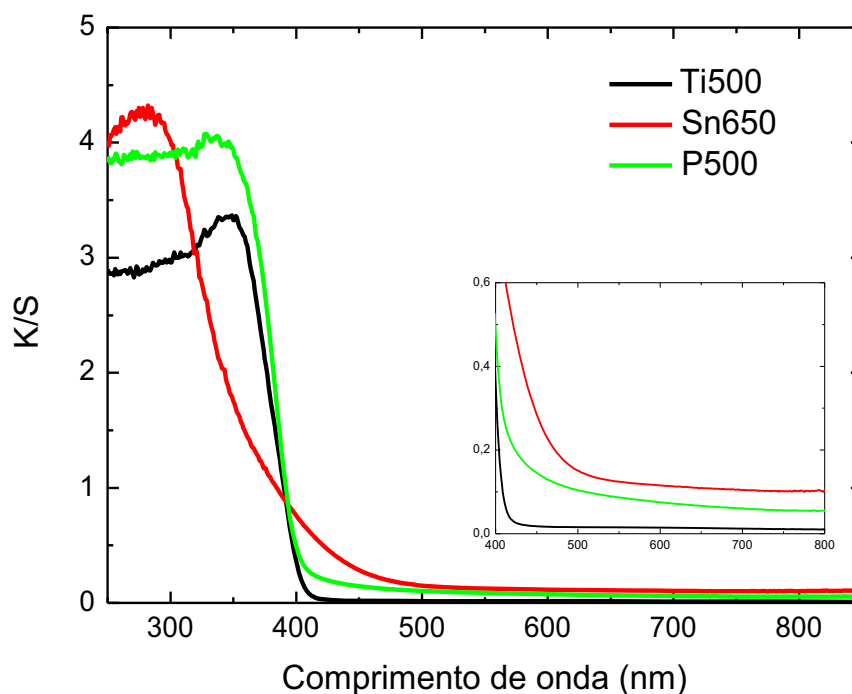


Figura 46: Coeficientes K/S para os materiais TiO, Ti500, Sn0 e Sn650.

Figura 47: Coeficientes K/S para os compósitos em diferentes tratamentos térmicos.Figura 48: Comparação dos coeficientes K/S para os óxidos isolados e o compósito P500.

O *gap* óptico (E_g) e o coeficiente de absorção linear (α) de um semicondutor são relacionados pela seguinte equação:

$$(\alpha h\nu)^y = C1 (h\nu - E_g) \quad (10)$$

Onde os termos $h\nu$ são relativos à energia do fóton, $C1$ é uma constante de proporcionalidade e y está relacionado ao tipo de transição do material. Quando a amostra é submetida à análise no modo de refletância difusa, o coeficiente de absorção de Kubelka-Munk pode substituir α . Assim tem-se a expressão (11) onde y assume valor igual a 2 quando o semicondutor apresenta transição direta e 1/2 para transição indireta.

$$[F(R_\infty)h\nu]^y = C1 (h\nu - E_g) \quad (11)$$

Assim, plotando um gráfico do termo $[F(R_\infty)h\nu]^y$ em função da energia, e extrapolando a tangente da curva na região de mais alta energia, é possível obter o valor do *gap* das amostras preparadas (MORALES, MORA, PAL, 2007).

Para a determinação do *band gap* do SnO₂ considerou-se transição do tipo direta e para o TiO₂, como esse óxido está presente em maior proporção em fase anatase, a transição é do tipo indireta. Para o compósito, onde os óxidos estão presentes como fases distintas, a absorção é determinada pelo óxido que é excitado em menor energia que nesse caso é o TiO₂. Portanto, supos-se a transição entre a banda de valência e a banda de condução na amostra P500 é do tipo indireta.

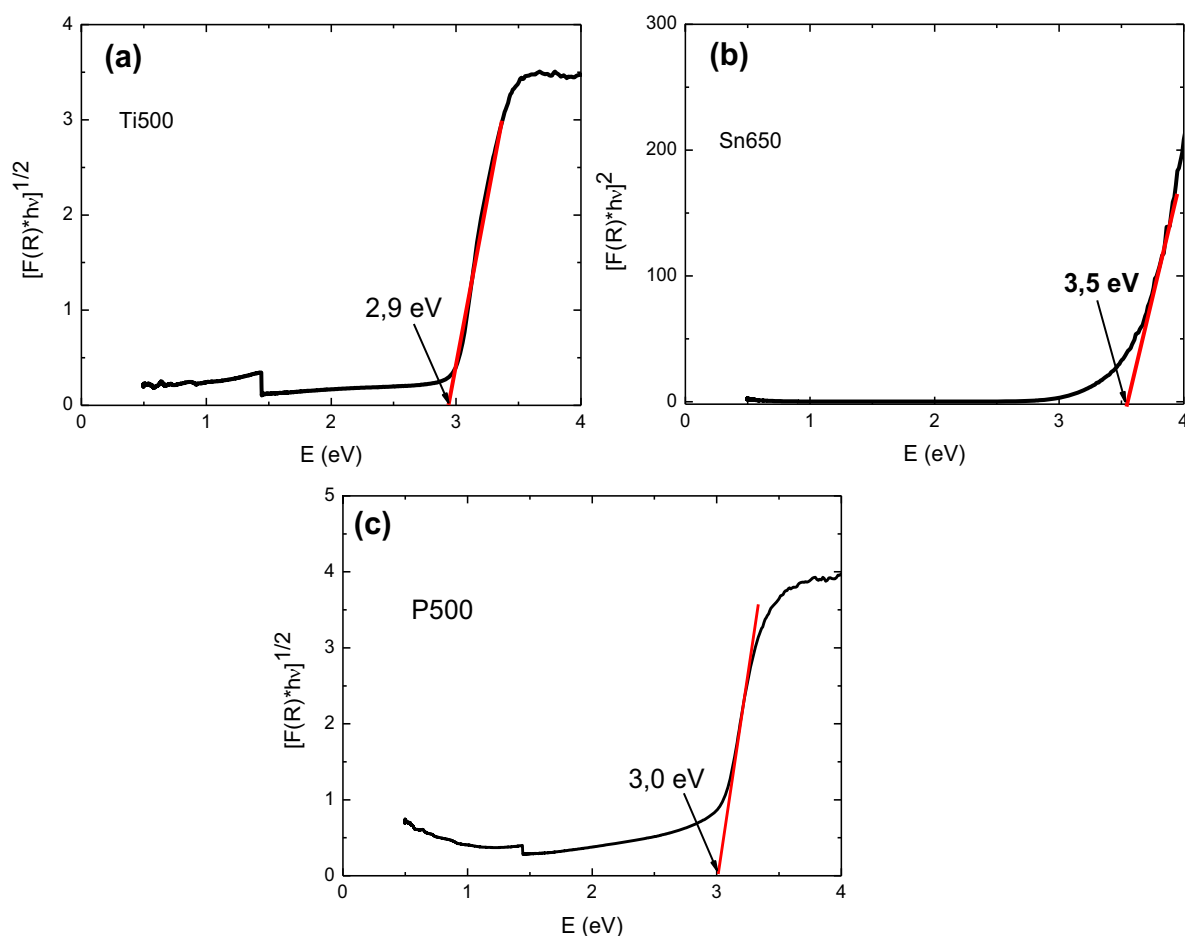


Figura 49: Gráficos para o cálculo do *gap* de energia das amostras (a)Ti500, (b) Sn650, (c) P500.

O *band gap* esperado é de 3,3 eV para o dióxido de titânio na fase anatase e de 3,6 eV para o dióxido de estanho. Assim, o Ti500 apresenta valor um pouco abaixo do esperado para a estrutura eletrônica do TiO_2 , enquanto para a amostra Sn650 o valor encontrado está próximo ao esperado.

O P500 apresentou o menor *gap* de energia calculado, cujo mecanismo de absorção é determinado pelo TiO_2 que apresenta menor *band gap*. Entretanto, embora os *band gaps* do dióxido de titânio e do compósito P500 estejam próximos, o compósito apresentou absorção superior na região ultravioleta.

Tabela 7: Valores dos *gaps* de energia dos óxidos isolados e do compósito P500.

Amostra	Gap de Energia (eV)
Sn650	3,5
Ti500	3,20
P500	3,2 (transição direta)

5.6. Ensaio Fotocatalítico

Tendo em vista a grande aplicabilidade do dióxido de titânio em fotocatalise e o grande interesse em aumentar sua eficiência, foram realizados ensaios fotocatalíticos a fim de avaliar se houve aperfeiçoamento desta propriedade na amostra P500.

A fotocatalise é uma técnica que tem como foco promover a oxidação de compostos orgânicos complexos transformando-os em produtos de mais fácil degradação por via biológica. Nos ensaios, foi utilizado o conceito de fotocatalise heterogênea, cujo objetivo é a degradação de moléculas complexas com óxidos semicondutores a partir da incidência de radiação sob esses catalisadores fotossensíveis.

O composto utilizado nesse experimento foi o corante rodamina B, muito utilizado pela indústria têxtil. Sua estrutura está ilustrada na Figura 50, e conta com anéis aromáticos, funções amina, éter e ácido carboxílico.

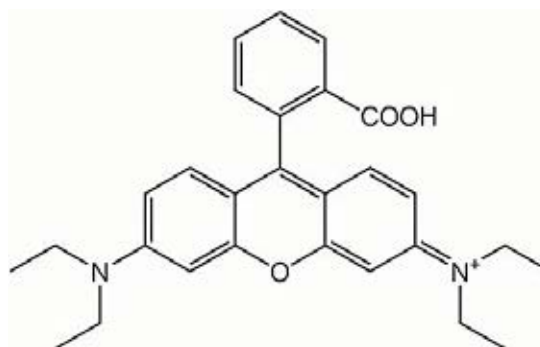


Figura 50: Estrutura do corante rodamina B. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ARhodamine_B.png.

O tempo de descoloração de referência escolhido foi com base no material TiO_2 , óxido já conhecido na literatura por apresentar amplo uso na degradação de poluentes. Nosso objetivo foi então comparar o desempenho dos óxidos isolados e do material compósito. Na Figura 51 estão ilustrados os espectros de absorção UV-Vis das amostras submetidas aos ensaios.

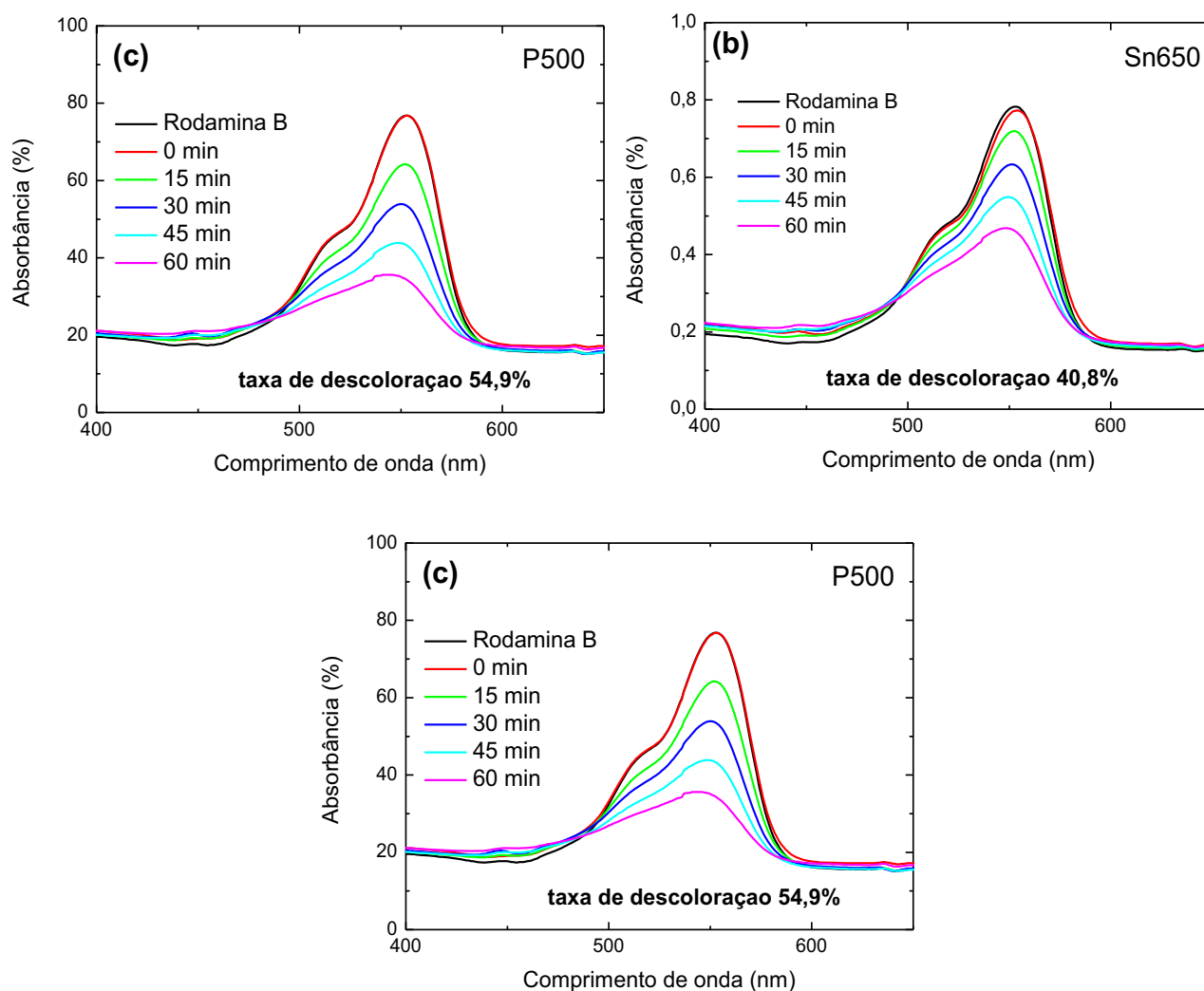


Figura 51: Espectros de absorção UV-Vis da decoloração do corante rodamina B para as amostras (a) Ti500, (b) Sn650 e (c) P500.

A degradação do composto orgânico ocorre ao irradiar luz sobre um material semicondutor com energia suficiente para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução ocasionando a formação de um portador com carga positiva, o buraco. Este buraco, pode reagir com moléculas de água adsorvidas na superfície do material, produzindo um radical hidroxila (OH^\bullet). Já os elétrons fotogerados podem reagir com elementos aceitadores como o O_2 adsorvido na superfície do semicondutor gerando o superóxido (O_2^\bullet). Esses radicais produzidos são capazes de promover a oxidação da molécula orgânica. O esquema ilustrado na Figura 5 (página 24) resume os processos envolvidos na fotocatalise.

As taxas de descoloração do corante para o dióxido de titânio, como já esperado, foram altas, cerca de 80%. Enquanto para o dióxido de estanho essa taxa foi de 40%. Contrário ao que se esperava, a taxa de descoloração apresentada pelo compósito P500 foi intermediária entre os dois óxidos em cerca de 55%, apesar dessa amostra apresentar absorção de luz maior na região ultravioleta.

A menor taxa atribuída ao compósito pode estar relacionada à proporção de cada óxido no compósito. Os autores Sasikala *et al.* (2009) e Abdel-Messih *et al.* (2013) reportaram que a atividade fotocatalítica do TiO_2 é ampliada com a adição de SnO_2 , porém apenas quando o óxido de estanho está presente em pequenas proporções. Os autores afirmam ainda que a atividade fotocatalítica desse sistema decresce à medida que a concentração de SnO_2 aumenta no sistema. O material sintetizado neste trabalho teria nominalmente a proporção 1:1 dos óxidos. Não obstante, tudo indica que a proporção de SnO_2 é significativamente menor que a de TiO_2 . Mesmo assim, ainda seria maior que o recomendado pelos autores, pois a maior proporção testada com bons resultados em fotocatalise foi de 10% de SnO_2 no sistema.

Cabe aqui um comentário sobre a proporção de cada uma das fases anatase e rutila presentes nas amostras Ti500 e P500. A amostra Ti500 é composta majoritariamente da fase anatase, que é a fase do TiO_2 mais ativa fotocataliticamente. Enquanto a amostra P500 apresenta maior proporção da fase rutila, fase cuja propriedade fotocatalítica é depreciada. Assim, embora a amostra P500 tenha apresentado taxa de descoloração intermediária entre as amostras, deve-se considerar que o material pode representar um avanço nesta propriedade para a fase rutila do TiO_2 .

Vale considerar ainda, que a amostra Ti500 pode apresentar maior área superficial disponível para oxidação do que a P500.

5.7. Medidas Elétricas

A fim de investigar o comportamento elétrico do compósito preparado foram realizadas medidas elétricas em diferentes situações. As medidas foram realizadas

na amostra P500, a qual possui as duas fases TiO_2 e a fase SnO_2 aparentemente balanceadas e formadas de cristalitos ainda nanoscópicos (difratograma da Figura 22 e Tabela 5). Esta amostra foi visualizada ao FEG-MEV e mostrou uma estrutura clara de nanopartículas de SnO_2 depositadas sobre placas de TiO_2 (Figura 37).

A primeira curva levantada foi o da corrente em função da voltagem aplicada, em temperatura ambiente (300 K) e sob vácuo (8×10^{-3} mbar). O gráfico, mostrado na Figura 52, mostra um comportamento não inteiramente linear. Essa foi uma medida preliminar na qual objetivou-se testar o comportamento da amostra em tensão limitada.

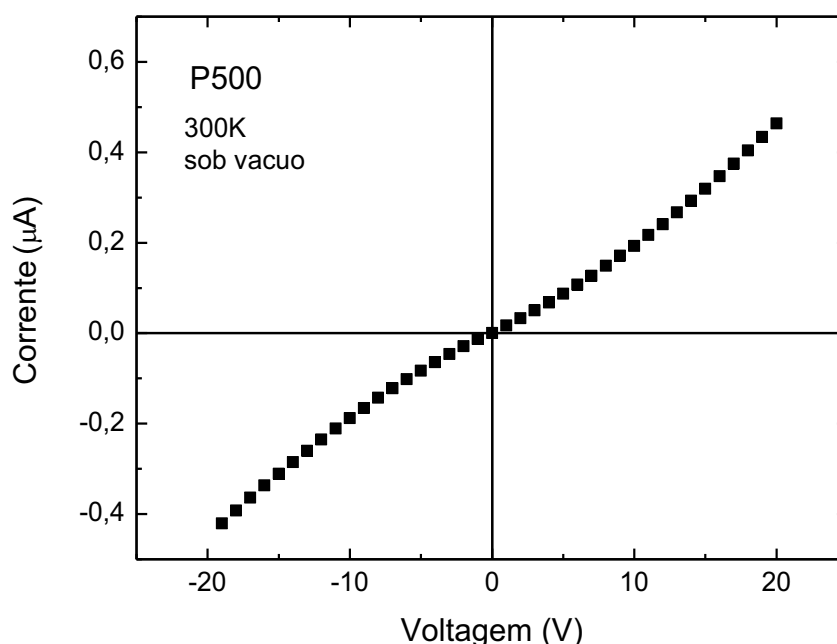


Figura 52: Curva corrente em função da tensão aplicada obtida para P500 em temperatura ambiente e sob vácuo.

A curva da resistividade em função da temperatura na faixa entre 20 a 450 K em condições de vácuo, mostrada na Figura 53, foi também levantada para esta mesma amostra. A resistividade encontrada entre 20 e 150 K, e até mesmo em temperatura ambiente, é significativamente elevada. Este fato pode estar relacionado à preparação das pastilhas pelo simples processo de prensagem do pó sintetizado e tratado. Na região entre 150 K e 250 K são observadas diversas quedas abruptas de resistividade que normalmente são associadas a remoção do

oxigênio que contribui com o aumento da densidade de elétrons livres (Samson, Fonstad; 1973). A queda gradual que ocorre até próximo de 440 K ainda foi associada a esta ocorrência. Entretanto, em 440 K ocorreu uma queda abrupta que pode ser interpretada como originado por efeito termoativado.

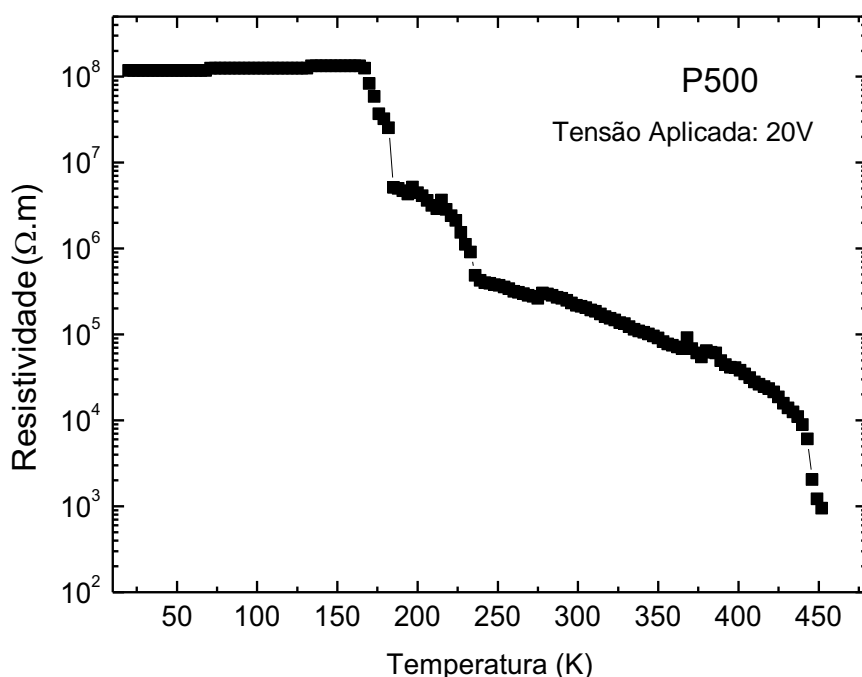


Figura 53: Curva da resistividade em função da temperatura obtida para o compósito P500.

Ainda a partir dos dados obtidos na medida de resistividade em função da temperatura foi possível fazer o gráfico de Arrhenius de $\ln(1/qR)$ versus $1000/T$, onde q é carga do elétron, R é resistividade da amostra e T é a temperatura na qual a amostra se encontra. O gráfico feito com T entre 450 K e 100 K é mostrado na Figura 54. A curva indica mais de um nível de energia na região de altas temperaturas. Dois níveis foram considerados: um ionizado em temperatura mais alta que se refere ao nível mais profundo; e em seguida, em temperatura mais baixa, encontra-se um nível mais raso de ionização.

Cada inclinação, $\text{tg } \alpha$, na região de alta temperatura pode estar relacionada a uma energia de ativação por $-\mathbf{E}_a/k$, onde \mathbf{E}_a é a energia de ativação do defeito, k é

a constante de Boltzmann. O cálculo de E_a é feito segundo a equação (12) (SZE, 1985):

$$E_a = -tg\alpha \cdot 10^3 \cdot k \quad (12)$$

Para a região que representa o nível mais profundo o valor encontrado de E_a foi de 1,11 eV, e para o mais raso encontrou-se 123 meV.

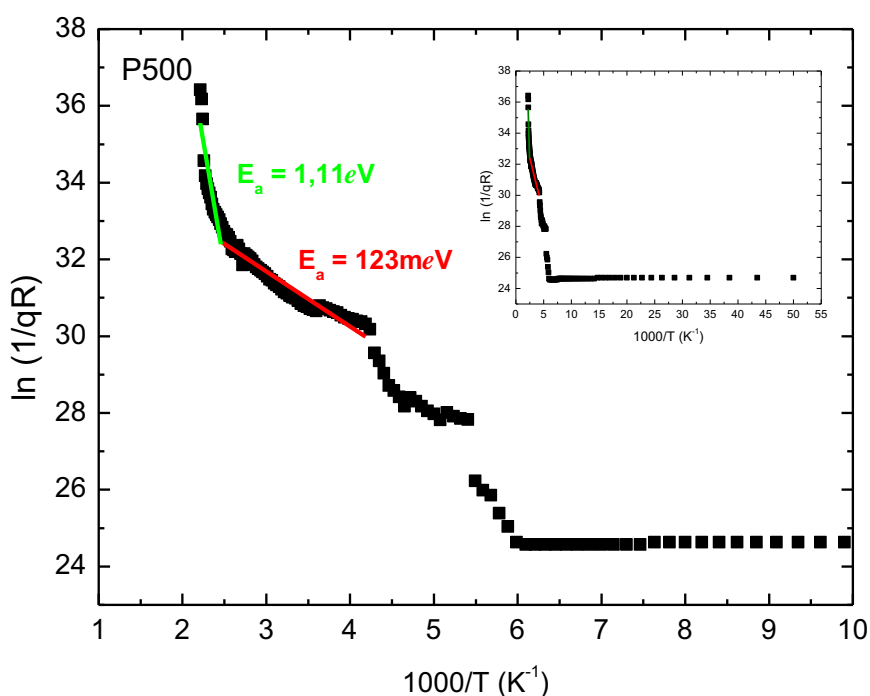


Figura 54: Gráfico de Arrhenius para cálculo da energia de ativação de P500.

Com o formato da curva obtida e os valores encontrados para a energia de ativação, foi possível obter informações relevantes para as propriedades elétricas do material combinado. O nível mais profundo está relacionado ao dióxido de titânio. O valor obtido de 1,11 eV está próximo aos relatados por Nowotny *et al.*, (2006), para o segundo nível de ionização de vacância do oxigênio (1,17-1,18 eV) e para vacâncias de titânio (1,15 eV). Enquanto o valor mais baixo de 123 meV, relacionado ao nível mais raso, é associado ao segundo nível de ionização de vacância de oxigênio no dióxido de estanho, citado por Samson, Fonstad (1973). Estas são indicações de

que os elétrons do TiO_2 exigem maior energia para serem excitados, enquanto os do SnO_2 se ionizam mais facilmente. Logo, o mecanismo de condução no TiO_2 deve ser aquele que define a velocidade dos portadores de carga e consequentemente a emissão termoiônica.

A fim de investigar o mecanismo de transporte acima da temperatura ambiente foram realizados experimentos de medidas de corrente x tensão entre 340K e 450K, cujos resultados estão graficados na Figura 55.

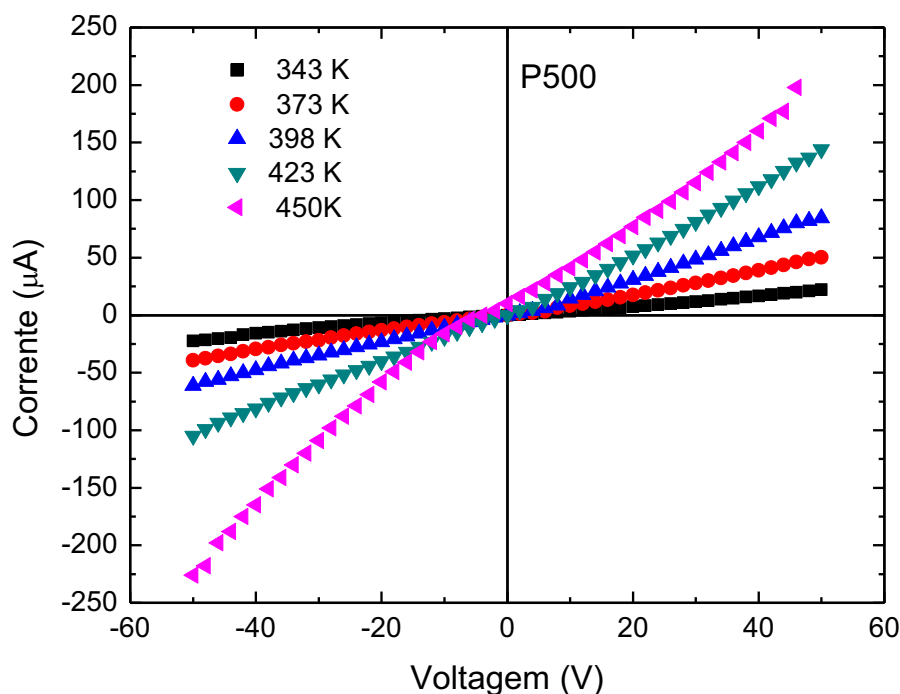


Figura 55: Corrente em função da voltagem para diferentes temperaturas.

De acordo com Pinheiro *et al.* (2008), no caso de filmes finos de SnO_2 , para um gráfico semelhante a este obtém-se uma região linear para a qual supõe-se um fluxo de corrente limitada pela taxa de elétrons termicamente excitados que ultrapassa uma barreira de potencial nos contornos de grãos. Este fenômeno seria identificado com um mecanismo de emissão termoiônica conhecido como Efeito Schottky. Na presença de um campo elétrico uniforme aplicado (E) ocorreria uma redução da barreira devido a interação entre eles.

Neste caso a equação descrevendo a densidade de corrente da emissão termoiônica é dada por Simmons (1971):

$$J_s = A_R T^2 e^{\frac{-(\phi - \beta_s E^{1/2})}{kT}} \quad (13)$$

onde A_R é a constante de Richardson, k é a constante de Boltzmann, ϕ é a energia potencial da barreira (eV) e β_s é o coeficiente de emissão Schottky. A constante de Richardson é dada pela equação (14):

$$A_R = \frac{4 \pi m^* q k^2}{h^3} \quad (12)$$

Nessa equação, h representa a constante de Planck e m^* é a massa efetiva do material a ser analisado.

Considerando a equação (13) foi elaborado o gráfico da Figura 56 de $\ln J_s$ em função $E^{1/2}$, o qual permitiu avaliar a barreira de potencial e a emissão Schottky para cada temperatura.

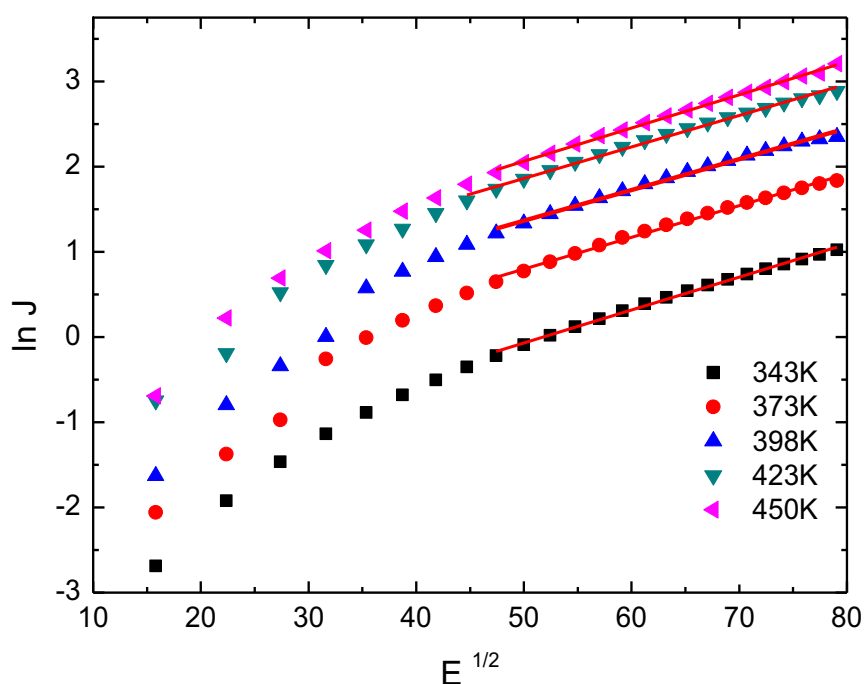


Figura 56: Curvas de $\ln J \times E^{1/2}$ obtidas a partir das curvas $I \times V$ obtidas para a amostra P500.

Supondo que na região de alto campo elétrico a inclinação pode ser tomada conforme as linhas traçadas no gráfico, a regressão linear fornece os coeficientes linear e angular relacionados à barreira de potencial (Φ) e ao coeficiente de emissão Schottky (β_s), respectivamente, pelas equações (15) e (16) abaixo:

$$\text{coeficiente linear} = \ln A_R T^2 - \frac{\Phi}{kT} \quad (15)$$

$$\text{coeficiente angular} = \frac{\beta_s}{kT} \quad (16)$$

Visto que o cálculo da barreira de potencial (Φ) depende da constante de Richardson (A_R), que, por sua vez, depende da massa efetiva do material considerado, foi necessário estabelecer qual o material responsável pelo mecanismo dominante no transporte de elétrons ao longo da estrutura do compósito em altos campos elétricos. E este foi definido como sendo o dióxido de titânio, tendo em vista a estrutura apresentada pela amostra por FEG-MEV onde as partículas de TiO_2 suporta nanopartículas de SnO_2 . A massa efetiva encontrada para este óxido é de $10 m_0$ (ENRIGHT, FITZMAURICE, 1996). Desta forma, foram obtidos os valores da Tabela 8.

Tabela 8: Valores obtidos para barreira de potencial e coeficiente de emissão Schottky para a amostra P500.

		343 K	373 K	398 K	423 K	450 K
TiO₂	Φ (eV)	0,89	0,93	0,98	1,03	1,10
	β_s (eV m ^{1/2} V ^{1/2}) x 10 ⁻³	1,14	1,19	1,24	1,34	1,51

A mesma tendência foi observada para a barreira de potencial e o coeficiente de emissão Schottky, os valores crescem à medida que a temperatura é elevada. O comportamento crescente de β_s verificado para temperaturas crescentes está de acordo com o esperado, pois temperaturas altas favorecem o aumento da energia cinética dos portadores. O comportamento crescente da barreira Schottky, entretanto, não pode ser explicado a não ser por um mecanismo definido pela nanoestrutura do compósito estudado.

No caso aqui apresentado e baseado na disposição das partículas do nanocompósito observada por microscopia eletrônica de varredura, onde partículas de TiO_2 são completamente recobertas por nanopartículas de SnO_2 , sugere-se um modelo de transporte linear, onde os elétrons de um cristal de TiO_2 migrariam para outro cristal de TiO_2 atravessando uma barreira de potencial (ϕ) modificada pela presença das nanopartículas de SnO_2 . Esta barreira seria menor que a barreira existente em um material formado somente de cristais de TiO_2 , porém ainda muito alta comparada com aquela observada para o SnO_2 (MORAIS et al.; 2005). Um esboço deste modelo é apresentado na Figura 57.

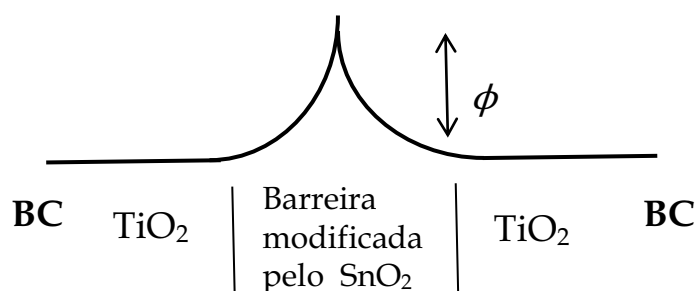


Figura 57: Modelo de transporte eletrônico para o nanocompósito. Os elétrons migrariam de uma partícula de TiO_2 a outra, atravessando uma barreira de potencial (ϕ) modificada pela presença do SnO_2 nanoparticulado.

A barreira de potencial relatada para o dióxido de titânio por Carotta *et al.* (2007) tem energia superior quando comparada ao dióxido de estanho. Além disso, Konenkamp (2000) em seu trabalho sobre filmes finos de TiO_2 relata uma barreira de potencial de 1,7 eV em altas temperaturas, o que é maior que a mais alta barreira encontrada no compósito. Este fato reforça a análise de que a presença de SnO_2 entre as partículas de TiO_2 pode estar reduzindo a barreira de potencial. Uma redução da barreira de potencial foi também observada por Lee, S. *et al.* (2004) em fotoeletrodos feitos de TiO_2 depositado em uma camada de filme ITO (óxido de índio e estanho). Deve-se levar em conta também que todos os valores citados foram obtidos para filmes, enquanto no presente trabalho trata-se de pó apenas prensado.

A investigação das propriedades elétricas do nanocompósito sintetizado neste trabalho evidencia que o material assim preparado apresenta barreira de potencial diferenciada da encontrada para cada um dos óxidos semicondutores isolados sob campo elétrico e temperatura acima da ambiente. O mecanismo de transporte eletrônico pode estar ainda relacionado a emissão Schottky, mas é controlado pelas propriedades do TiO_2 .

6. CONCLUSÃO

O método de síntese produziu diretamente o dióxido de estanho, porém o potencial de redução da reação teve de ser modificado com a presença de uma base ao meio tornando a reação de precipitação do óxido mais fácil (mais espontânea). No caso da síntese feita para a obtenção do óxido de titânio, esta foi de fácil precipitação e rápida execução, mas produziu o glicolato de titânio, o qual é totalmente convertido em óxido de estrutura anatase após tratamento térmico a 500°C por trinta minutos.

A síntese do composto teve como produto um material mais desordenado do que aquele obtido quando o procedimento é feito somente para um dos metais. Entretanto, com tratamento térmico a partir de 400°C passa a apresentar cristalização lenta dos óxidos desejados. Até este ponto a fase anatase predomina no TiO_2 , mas com tratamentos térmicos superiores a 700°C passa a predominar a fase rutila. Esta tendência pode ser justificada pela similaridade das estruturas dos dois dióxidos (rutila) ou pode estar relacionado com a formação de uma solução sólida, na qual íons de Sn^{4+} ocupam os sítios de Ti^{4+} ou vice-versa.

As análises térmicas aliadas à difração de raios X permitiram observar que a síntese conjunta dos dois metais modifica o precipitado, reduzindo a proporção de compostos orgânicos e intermediários e antecipando a formação das fases cristalinas do dióxido de titânio. Os resíduos orgânicos presentes nos materiais como sintetizado foram confirmados por espectroscopia na região do infravermelho. As análises de DRX mostraram que a evolução do tamanho médio de cristalito em função da temperatura de tratamento térmico é lenta, mantendo ainda características nanoscópicas após 700°C.

O difratograma de raios X do material sintetizado com os dois metais, P0, mostrou que a formação do óxido de estanho é dificultada quando, no procedimento de síntese, é introduzido o composto precursor do titânio. Porém, as fases cristalinas do titânio surgem em temperaturas mais baixas do que na síntese isolada ao longo do tratamento térmico.

A espectroscopia de luz UV-Vis comprovou que o composto apresenta maior

Conclusão

absorbância, o que reforça o modelo encontrado na literatura baseado no escoamento dos elétrons foto gerados para a banda de condução do SnO₂ retardando a recombinação das cargas.

Embora o *band gap* encontrado para o compósito P500 esteja próximo do esperado para o TiO₂, o compósito apresentou absorção superior àquele do dióxido de titânio na região ultravioleta. Contudo, não foi possível determinar o tipo de transição dominante no material compósito, mas seus componentes foram supostos ter transições direta, para o SnO₂, e indireta para o TiO₂.

Quanto aos ensaios fotocatalíticos, o dióxido de titânio apresentou 80% de descoloração do corante rodamina B após uma hora em radiação ultravioleta. Enquanto o dióxido de estanho teve taxa de 40%. O compósito, no entanto, apresentou taxa de descoloração intermediária, cerca de 55%, que pode estar relacionado à alta proporção de SnO₂ no compósito. Porém, essa taxa pode indicar o aperfeiçoamento dessa propriedade quando considera-se a alta proporção da fase rutila na amostra P500.

Com relação à caracterização elétrica, as medidas indicaram alta resistividade do compósito P500, com ocorrência de efeito aparentemente termoativado em torno de 440°C. A análise de energia de ativação mostrou que há pelo menos dois níveis de energia, um mais profundo relacionado à presença de TiO₂ e um nível mais raso, associado à presença de SnO₂. Um mecanismo de transporte eletrônico foi proposto supondo que a barreira é reduzida devido à presença do SnO₂ no contorno dos grãos de TiO₂.

BIBLIOGRAFIA

ABDEL-MESSIH, M.F., AHMED, M.A., EL-SAYED, A.S. Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel mesoporous SnO₂-TiO₂ nano mixed oxides prepared by sol-gel method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 260, p. 1-8, 2013.

ARLINGHAUS, F. J. Energy bands in stannic oxide (SnO₂). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, p. 931-935, 1973.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 1999.

ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

AYESHMARIAN, A., RAMALINGAM, S., BOUOUDINA, M., JAYACHANDRAN, M. Preparation and characterizations of SnO₂ nanopowder and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV-Visible and NMR) analysis using HF and DFT calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 1135-1143, 2004.

AZIZ, M., ABBAS, S.S., BAHAROM, W.R.W. Size-controlled synthesis of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method. **Materials Letters**, v. 91, p. 31-34, 2013.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.

BROWN, T. L., LEMAY, JR. H. E., BURSTEN, B. E. **Química, a ciência central**. 9ª edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CALLISTER JR., W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. Fifth Edition. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

CAMARGO, P. H. C., SATYANARAYANA, K. G., WYPYCH, F. Nanocomposites: Syntehsis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, p. 1-39, 2009.

CASTRO, Cap. M. S. B., **Produção de filmes finos de dióxido de vanádio por pulverização catódica**. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais. Exército Brasileiro, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2003.

CHUNG, W-Y., LEE, D-D., BYUNG-KI, S. Effects of Added TiO₂ on the characteristic of SnO₂-based thick film gas sensors. **Thin Solid Films**, v. 221, p. 304-310, 1992.

COSTA, A.C.F.M., VILAR, M.A., LIRA H.L., KIMINAMI R.H.G.A., GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.

COURTEL, F. M., BARANOVA, E. A., ABU-LEBDEH, Y., DAVIDSON, I. J. In Situ Polyol-Assisted Synthesis of nano-SnO₂/Carbon composite Materials as anodes for Lithium-ion Batteries. **Journal of Power Sources**, 2009.

CULLITY, B. D., STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.

ENRIGHT, B., FITZMAURICE, D. Spectroscopic Determination of Electron and Hole Effective Masses in a Nanocrystalline Semiconductor Film. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 1027-1035, 1996.

EUROPÉIA, U. **União Européia**. União Européia, 2011. Disponível em: <http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-1202_pt.htm>. Acesso em: 16 Fevereiro 2014.

FELDMANN, C. Polyol Mediated Synthesis of oxide particle suspensions and their application. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 2193-2196, 2001.

FELDMANN, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. **Solid State Sciences**, v. 7, p. 868-873, 2005.

FIEVET, F., LAGIER, J.P., BLIN, B., BEAUDOIN, B., FIGLARZ, M. Homogeneous

and Heterogeneous Nucleations in the Polyol Process for the Preparation of Micron and Submicron Size metal Particles. **Solid State Ionics**, v. 32/33, p. 198-205, 1989.

HE, Y., LI, Y., YU, J., QIAN, Y. Chemical control synthesis of nanocrystalline SnO₂ by hydrothermal reaction. **Materials Letters**, v. 40, p. 23-26, 1999.

HIRANO, M., KONO, T. Hydrothermal Synthesis of Rutile-Type Complete Solid Solution Nanoparticles in the TiO₂-SnO₂ System under Acidic Conditions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 3319-3326, 2011.

HWANG, S. H., KIM, C., JANG, J. SnO₂ nanoparticle embedded TiO₂ nanofibers — Highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 1037-1041, 2011.

IRIMPAN, L., KRISHNAN, B., NAMPOORI, V. P. N. Nonlinear Optical Characteristics of Nanocomposite of ZnO/TiO₂/SiO₂. **Optical Materials**, v. 31, p. 361-365, 2008. (a)

IRIMPAN, L., KRISHNAM, B., NAMPOORI, V. P. N., RADHAKRISHNAN, P. Luminescence tuning and enhanced nonlinear optical properties of nanocomposites of ZnO-TiO₂ **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 324, p. 99-104, 2008.(b)

JARZEBSKI, Z. M., MARTON, J. D. Physical Properties of SnO₂ Materials. **Journal of Electrochemical Society**, v. 123, p. 199-205, 1976.

JIANG, L., SUN, G., ZHOU, Z., SUN, S., WANG, Q., YAN, S., LI, H., TIAN, J., GUO, J., ZHOU, B., XIN, Q. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 8774-8778, 2005.

JIANG, X., WANG, Y., HERRICKS, T., XIA, Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 695-703, 2004.

JOSEYPHUS, R. J., MATSUMOTO, T., TAKAHASHI, H., KODAMA, D., TOHJI, K., JEYADEVAN, B. Designed Synthesis of Cobalt and its Alloys by Polyol Method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 3008-3018, 2007.

KAHN, H. Microscopia Eletrônica de Varredura. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_4_MEV_PMI-

2201.pdf>. Acesso em: 14 Fevereiro 2014.

KOMARNENI, S. Nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, p. 1219-1230, 1992.

KONENKAMP, R. Carrier transport in nanoporous TiO₂ films. **Physical Review B**, v. 61, p. 11057-11064, 2000.

KRASIL'NIKOV, V. N., SHTIN, A. P., GYRDASOVA, O. I., POLYAKOV, E. V., SHVEIKIN, G. P. Synthesis and Properties of Titanium Glycolate Ti(OCH₂CH₂O)₂. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 1065-1069, 2008.

KRISHNAKUMAR, T., JAYAPRAKASH, R., PARTHIBAVARMAN, M., PHANI, A. R., SINGH, V. N., MEHTA, B. R. Microwave-assisted synthesis and investigation of SnO₂ nanoparticles. **Materials Letters**, v. 63, p. 896-898, 2009.

KRISHNAN, K., KRISHNAN, R. S. Raman and infrared spectra of ethylene glycol. **The Bangalore Press**, v. 397-66, p. 112-120, 1966.

KUBELKA, P., MUNK, F. **An article on optics of point layers.**, p. 1-16, 1931. Disponivel em: <<http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>>. Acesso em: 09 Fevereiro 2014.

KUSIOR, A., KLICH-KAFEL, J., TRENCZEK-ZAJAC, A., SWIERCZEK, K., RADECKA, M., ZAKRZEWSKA, M. TiO₂-SnO₂ nanomaterials for gas sensing and photocatalysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2285-2290, 2013.

LEE, S., NOH, J. H., BAE, S., CHO, I., KIM, J. Y., SHIN, H., LEE, J., JUNG, H. S., HONG, K. S. Indium-Tin-Oxide-Based Transparent Conducting Layers for Highly Efficient Photovoltaic Devices. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 4158-4160, 2004.

LI, H., XU, B., FAN, Y. Dramatic activity of mixed-phase TiO₂ photocatalyst synthesized by hydrothermal method. **Chemical Physics Letters**, v. 558, p. 66-71, 2013.

LI, Q., LIU, B., LI, Y., LIU, R., LI, X., LI, D., YU, S., LIU, D., WANG, P., LI, B., ZOU, B., CUI, T., ZOU, G. Ethylene glycol-mediated synthesis of nanoporous anatase TiO₂ rods and rutile TiO₂ self-assembly chrysanthemums. **Journal of Alloys and**

Compounds, v. 471, p. 477-480, 2009.

LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES JR, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

LIU, J., LU, Y., LIU, J., YANG, X., YU, X.. Investigation of near infrared reflectance by tuning the shape of SnO₂ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds** , v. 496, p. 261-264, 2010.

LYSON-SYPIEN, B., CZAPLA, A., LUBECKA, M., KUSIOR, E., ZAKRZEWSKA, K., RADECKA, M., KUSIOR, A., BALOGH, A.G., LAUTERBACH, S., KLEEBE, H-J. Gas Sensing Properties of TiO₂-SnO₂ **Nanomaterials. Sensors and Actuators B: Chemical**, 2013.

M. FIGLARZ, F. F. J. P. L. **Process for the reduction of metallic compounds by polyols, and metallic powders obtained by this process.** US4539041 A, dez. 1982.

MACIEL, A.P., LONGO, E., LEITE E.R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, p. 855-862, 2003.

MAJID, A., TUNNEY, J., ARGUE, S., KINGSTON, D., POST, M., MARGESON, J., GARDNER, G.J. Characterization of CuO Phase in SnO₂-CuO Prepared by the Modified Pechini Method. **Journal of Sol-Gel Science And Technology**, v. 53, p. 390-398, 2010.

MOELLMAN, J., EHRLICH, S., TONNER, R., GRIMMES, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, 2012.

MORALES, A. E., MORA, E. S., PAL, U. Use of diffuse spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física** , v. 53, p. 18-22, 2007.

MULVANEY, P., GRIESER, F., MEISEL, D. Electron Transfer in Aqueous Colloidal SnO₂ Solutions. **Langmuir**, v. 6, p. 567-572, 1990.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4^a. ed. New York: John Wiley & Son, 1986.

NG, S. H., CHEW, S. Y., SANTOS, D. I., CHEN, J., WANG, J. Z., DOU, S.X., LIU, H.K. Hexagonal-Shaped Tin Glycolate Particles: A Preliminary Study of Their Suitability as Li-Ion Insertion Electrodes. **Chemistry an Asian Journal**, v. 3, p. 854-861, 2008.

NG, S.H., DOS SANTOS, D.I., CHEW, S.Y., WEXLER, D., WANG, J., DOU, S.X., LIU, H.K. Polyol-mediated synthesis of ultrafine tin oxide nanoparticles for reversible Li-ion storage. **Electrochemistry communications**, v. 9, p. 915-919, 2007.

NIIHARA, K. New Design Concept of Structural Ceramics Ceramic Nanocomposites. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 10, p. 974-982, 1991.

NOWOTNY, J., BAK, T., NOWOTNY, M. K., SHEPPARD, L. R. TiO₂ surface active sites for water splitting. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 18492-18495, 2006.

PALCHIK, O., KERNER, R., GEDANKEN, A., WEISS, A.M., SLIFKIN, M.A., PALCHIK, V. Microwave-assisted Polyol Method for the Preparation of CdSe "nanoballs". **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 874-878, 2001.

PINHEIRO, M. A. L., PINEIZ, T. F., MORAIS, E. A., SCALVI, L. V. A., SAEKI, M. J., CAVALHEIRO, A. A. Schottky emission in nanoscopically crystallized Ce-doped SnO₂ thin films deposited by sol-gel-dip-coating. **Thin Solid Films**, v. 517, p. 976-981, 2008.

POUL, L., AMMAR, S., JOUINI, N., FIEVET, F. Syntehsis of Inorganic Compound (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 261-265, 2003.

POUL, L., JOUINI, N., FIEVET, F. Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal = Zinc, Cobalt and Nickel): Elaboration via hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 3123-3132, 2000.

QIU, J., ZHANG, S., ZHAO, H. Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. **Sensors and Actuators B**, v. 160, p. 875-890, 2011.

RADECKA, M., KUSIOR, A., LAEZ, A., TRENCZEK-ZAJAC, A., LYSON-SYPIEN, B., ZAKRZEWSKA, K. Nanocrystalline TiO₂/SnO₂ composite for gas sensors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, p. 1079-1084, 2012.

SAMSON, S., FONSTAD, C. G. Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. **Journal Applied Physics**, v. 44, p. 4618-4621, 1973.

SASIKALA, R., SHIROLE A., SUDARSAN V., SAKUNTALA T., SUDAKAR, C., NAIK, R., BHARADWAJ, S.R. Highly dispersed phase of SnO₂ on TiO₂ nanoparticles synthesized by polyol-mediated route: Photocatalytic activity for hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3621-3630, 2009.

SERIN, T., SERIN, N., KARADENIZ, S., SARI, H., TUGLUOGLU, N., PAKMA, O. Electrical, structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 209-215, 2006.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6^a. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SHANMUGASUNDARAM, A., BASAK, P., SATYANARAYANA, L., MANORAMA, S.V. Hierarchical SnO/SnO₂ nanocomposites: Formation of in situ p-n junctions and enhanced H₂ sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 185, p. 265-273, 2013.

SHIFU, C., LEI, C., SHEN, G., GENGYU, C. The Preparation of Coupled SnO₂/TiO₂ photocatalyst by ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p. 116-120, 2006.

SILVERT, P., ELHSISSEN, K. T. Synthesis of Monodisperse Submicronic Gold Particles by Polyol Process. **Solid State Ionics**, v. 82, p. 53-60, 1995.

SIMMONS, J. G. Conduction in thin dielectric films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 4, p. 613-657, 1971.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., CROUNCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SONG, C., DONG, X. Synthesis and formation mechanism of TiO₂/SnO₂ composite nanobelts by electrospinning. **Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 5, p. 1296-1300, 2011.

SUNDARAM, K. B., BHAGAVAT, G.K. Optical absorption studies o tin oxide films. **Journal of Physics D: Applied Physics** , v. 14, p. 921-925, 1980.

SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. New York: John Wiley & Sons, 1985.

THANASANVORAKUN, S., MANGKORNTONG, P., CHOOPUN, S., MANGKORNTONG, N. Characterization of SnO₂ nanowires synthesized from SnO by carbothermal reduction process. **Ceramics International**, v. 34, p. 1127-1130, 2008.

TRIPATHY, S. K.; SAHOO, T.; MOHAPATRA, M.; ANAND, S.; YU, Y. T. Polyol-assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles in a semi-aqueous solvent. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 147–152, 2009.

VALENCIA, S., MARÍN, J.M., RESTREPO, G. Study of Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, p. 9-14, 2010.

VIVAS, M. G., **Utilização da espectroscopia de ressonância de plásmon de superfície na investigação das propriedades hemo compatíveis do dendrímero pamam**, Dissertação de mestrado em Ciência dos Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2007.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5^a. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WANG, D., YU, R., KUMADA, N., KINOMURA, N. Hydrothermal Synthesis and Characterization of a Novel One-Dimensional Titanium Glycolate Complex Single Crystal: Ti(OCH₂CH₂O)₂. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 2008-2012, 1999.

WANG, S. X., ZHANG, L. D., SU, H., ZHANG, Z. P., LI, G. H., MENG, G. W., ZHANG, J., WANG, Y. W., FAN J. C., GAO, T. Two-photon absorption and optical limiting in poly(styrene maleic anhydride)/TiO₂ nanocomposites. **Physics Letters A**, v. 281, p. 59-63, 2001.

WANG, Z., LI, Z., ZHANG, H., WANG, C. Improved photocatalytic activity of mesoporous ZnO–SnO₂ coupled nanofibers. **Catalysis Communications**, v. 11, p. 257-260, 2009.

YANG, J., DEIVARAJ, T.C., TOO, HENG-PHON, LEE, JIM YANG.. Acetate Stabilization of Metal Nanoparticles and Its Role in the Preparation of Metal Nanoparticles in Ethylene Glycol. **Langmuir**, v. 20, p. 4241-4245, 2004.

YANG, X., FU, H., YU, A., JIANG, X. Large-surface mesoporous TiO₂ nanoparticles: Synthesis, growth and photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 387, p. 74-83, 2012.

YING, Z., SHENGMING, J., GUANZHOU, Q., MIN, Y. Preparation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product. **Materials Science and Engineering B**, v. 122, p. 222-225, 2005.

ZAKRZEWSKA, K., RADECKA, M. TiO₂-SnO₂ System for Gas sensing - Photodegradation of organic contaminants. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 8332-8338, 2007.

ZAKRZEWSKA, K., RADECKA, M., PRZEWOZNIK, J., KOWALSKI, K., CZUBA, P. Microstructure and photoelectrochemical characterization of the TiO₂-SnO₂ system. **Thin Solid Films**, v. 490, p. 101-107, 2005.

ZHANG, J., WEI, J., GUO, X., CAO, W. Synthesis of SnO₂/TiO₂ nanocomposite photocatalysts by supercritical fluid combination technology. **Chinese Science Bulletin**, v. 51, p. 2050-2054, 2006.

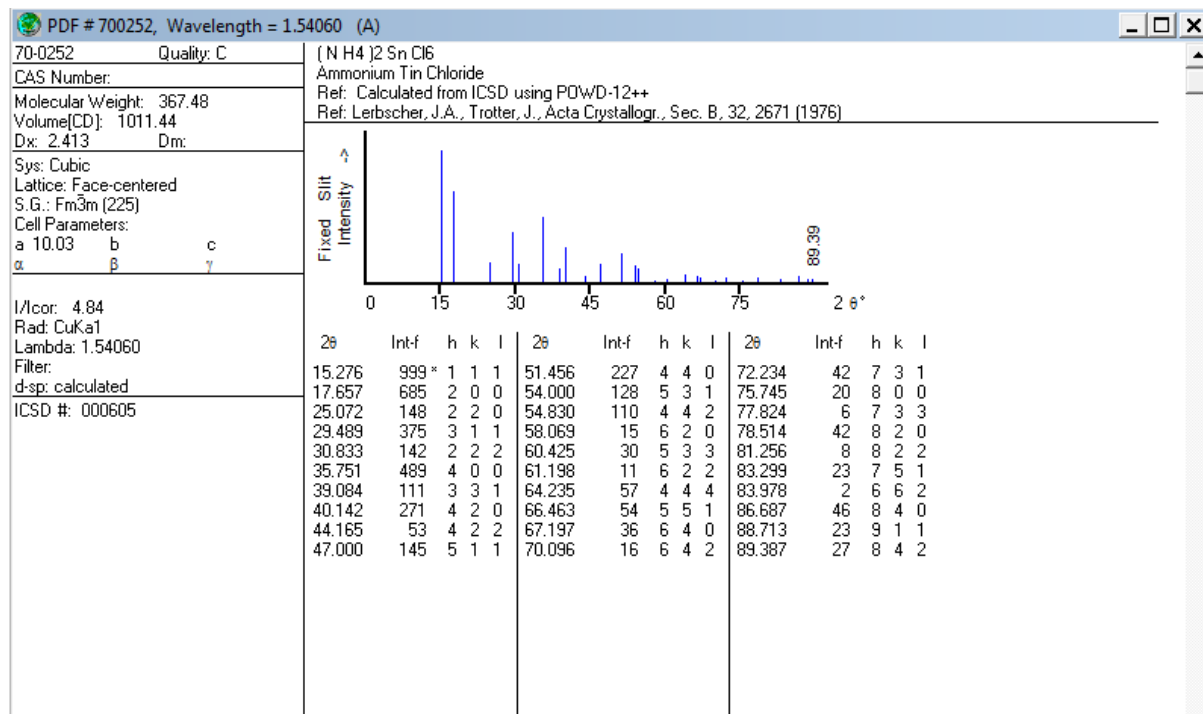
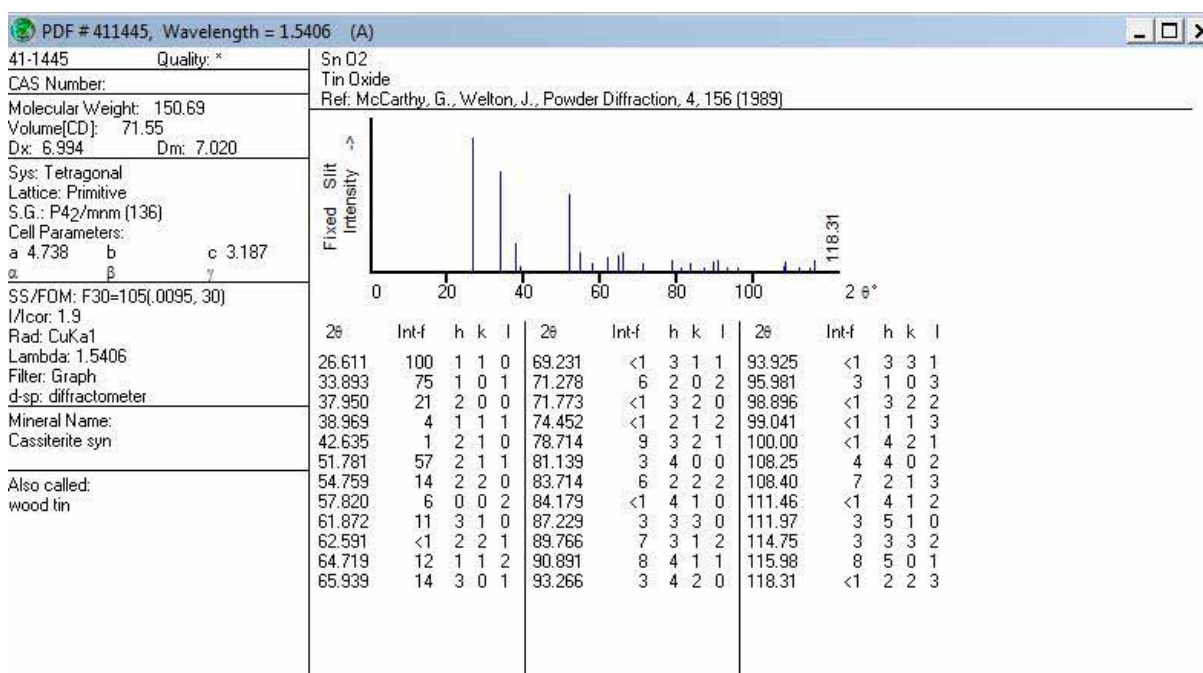
ZHU, J., LU, Z., ARUNA, S.T., AURBACH, D., GEDANKEN, A. Sonochemical Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and Their Preliminary Study as Li Insertion Electrodes. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 2557-2566, 2000.

ZHU, Y., ZHANG, L., GAO, C., CAO, L. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 4049-4054, 2000.

Apêndices

APÊNDICES

A1. Fichas cristalográficas

Figura 58: Ficha cristalográfica 70-0252 para o material (NH₄)₂SnCl₆.Figura 59: Ficha cristalográfica 41-1445 para o material SnO₂.

Apêndices

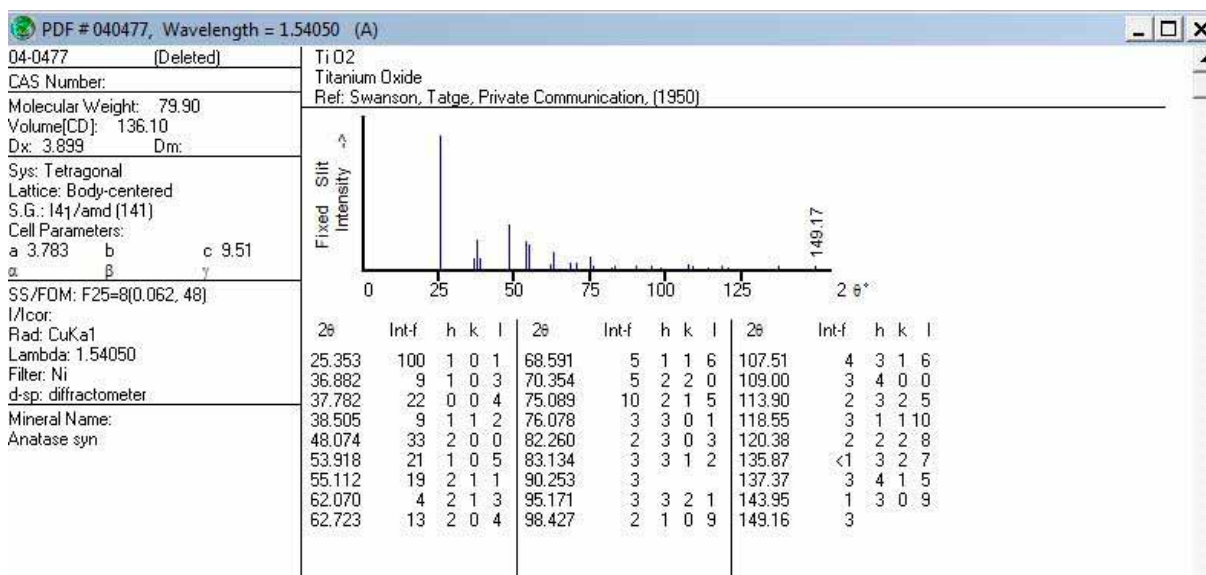


Figura 60: Ficha cristalográfica 04-0477 para o material TiO₂ na fase anatase.

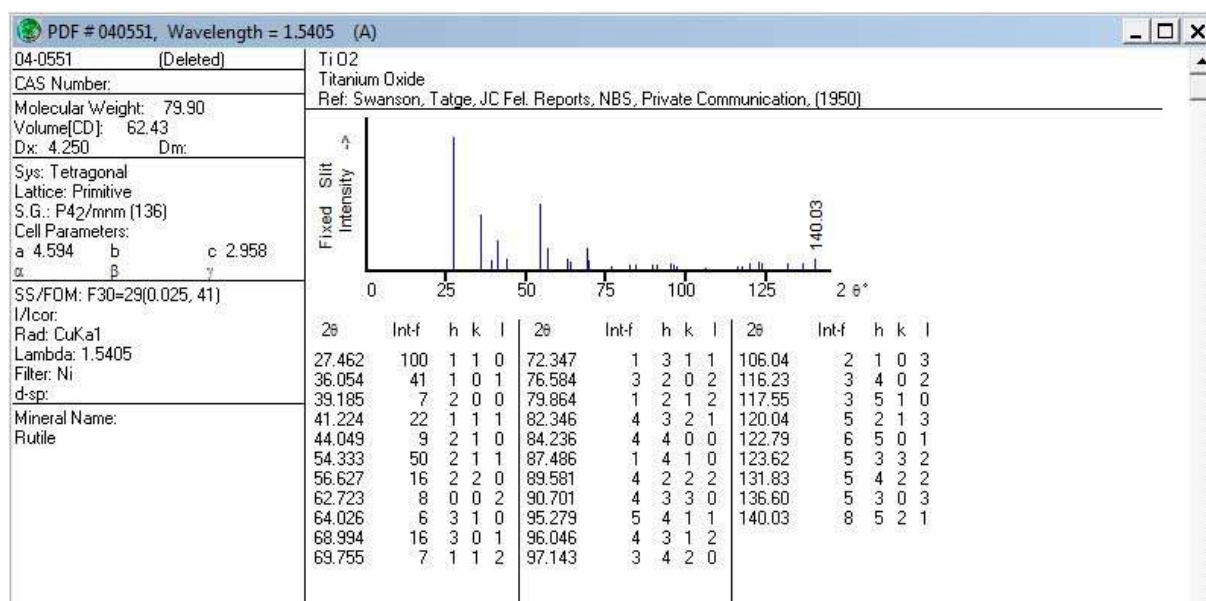


Figura 61: Ficha cristalográfica para o TiO₂ na fase rutila.

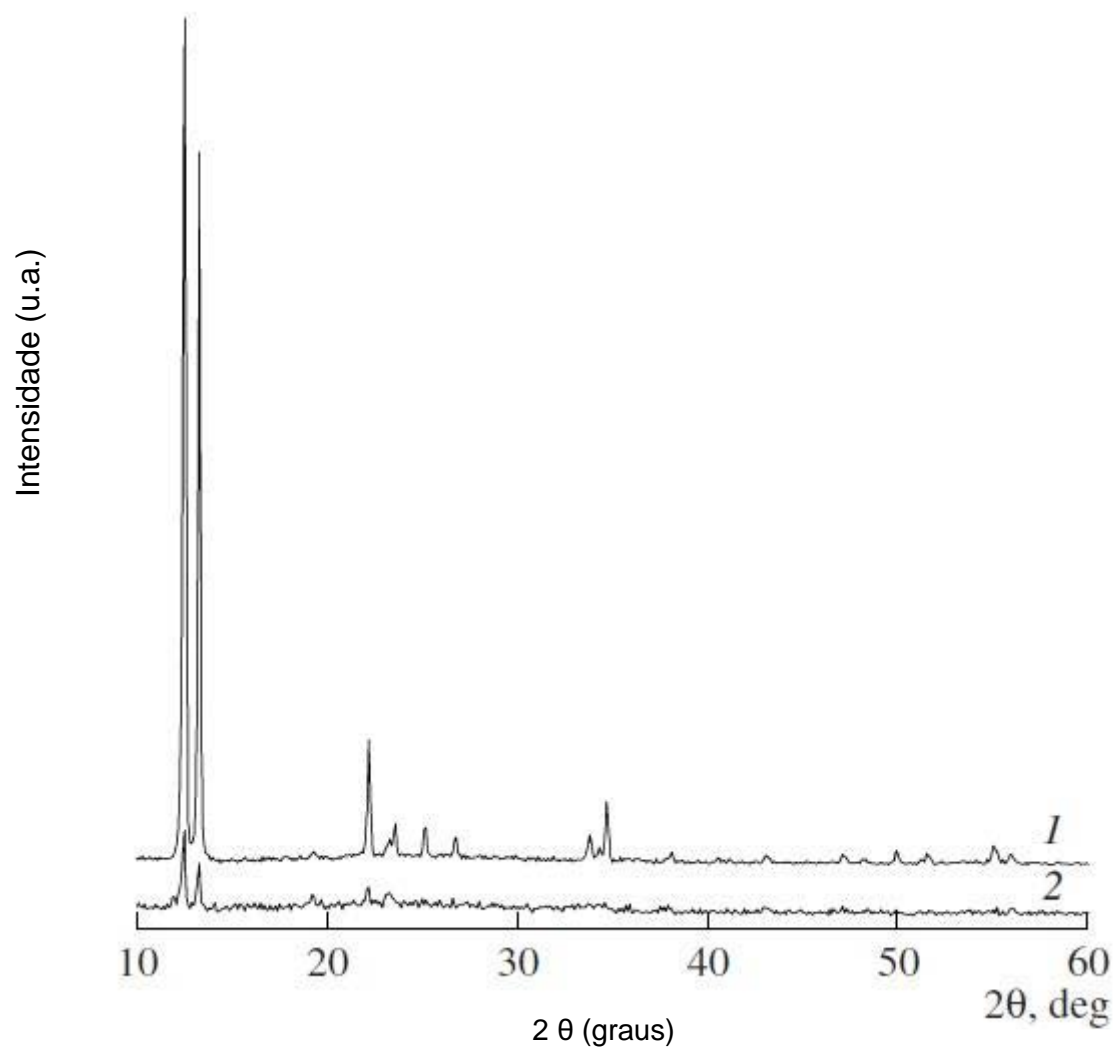


Figura 62: Difratoograma do glicolato de titânio. (KRASIL'NIKOV *et al*, 2008).

A2. Mapeamentos realizados por FEG-MEV

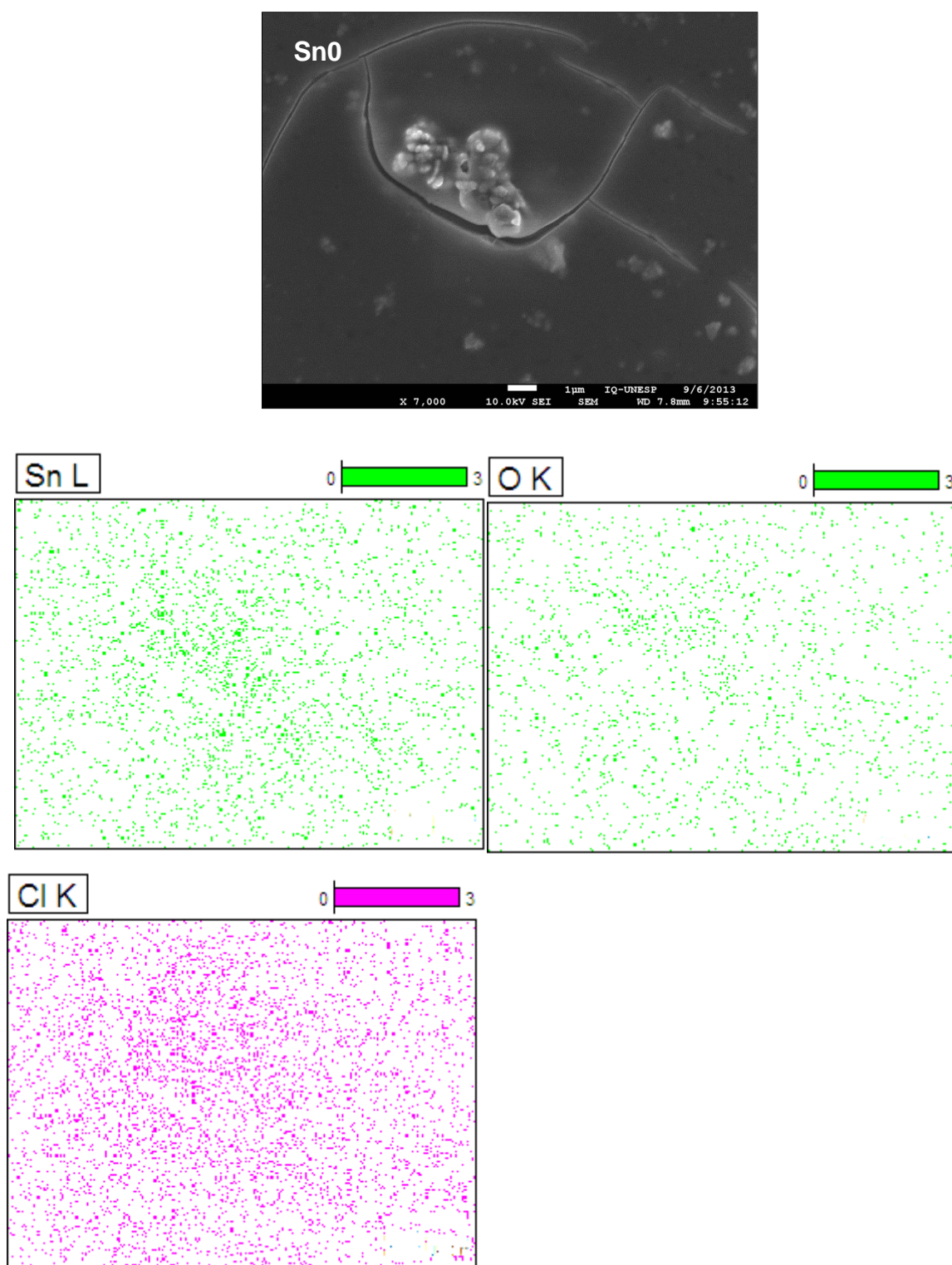


Figura 63: Mapeamento da amostra Sn0.

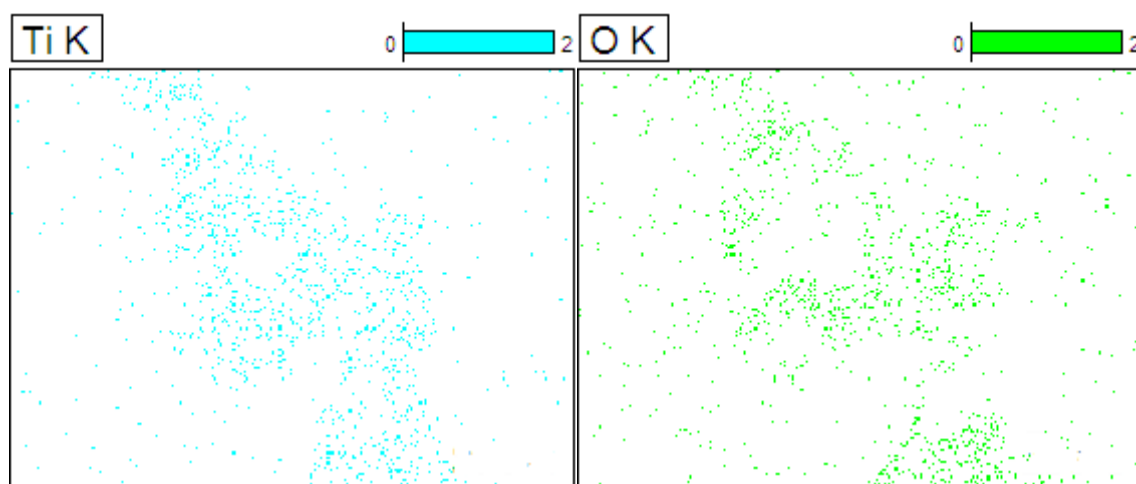
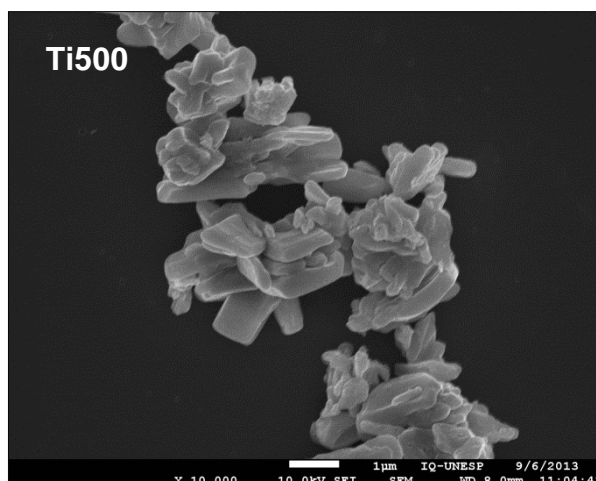


Figura 64: Mapeamento da amostra Ti500.

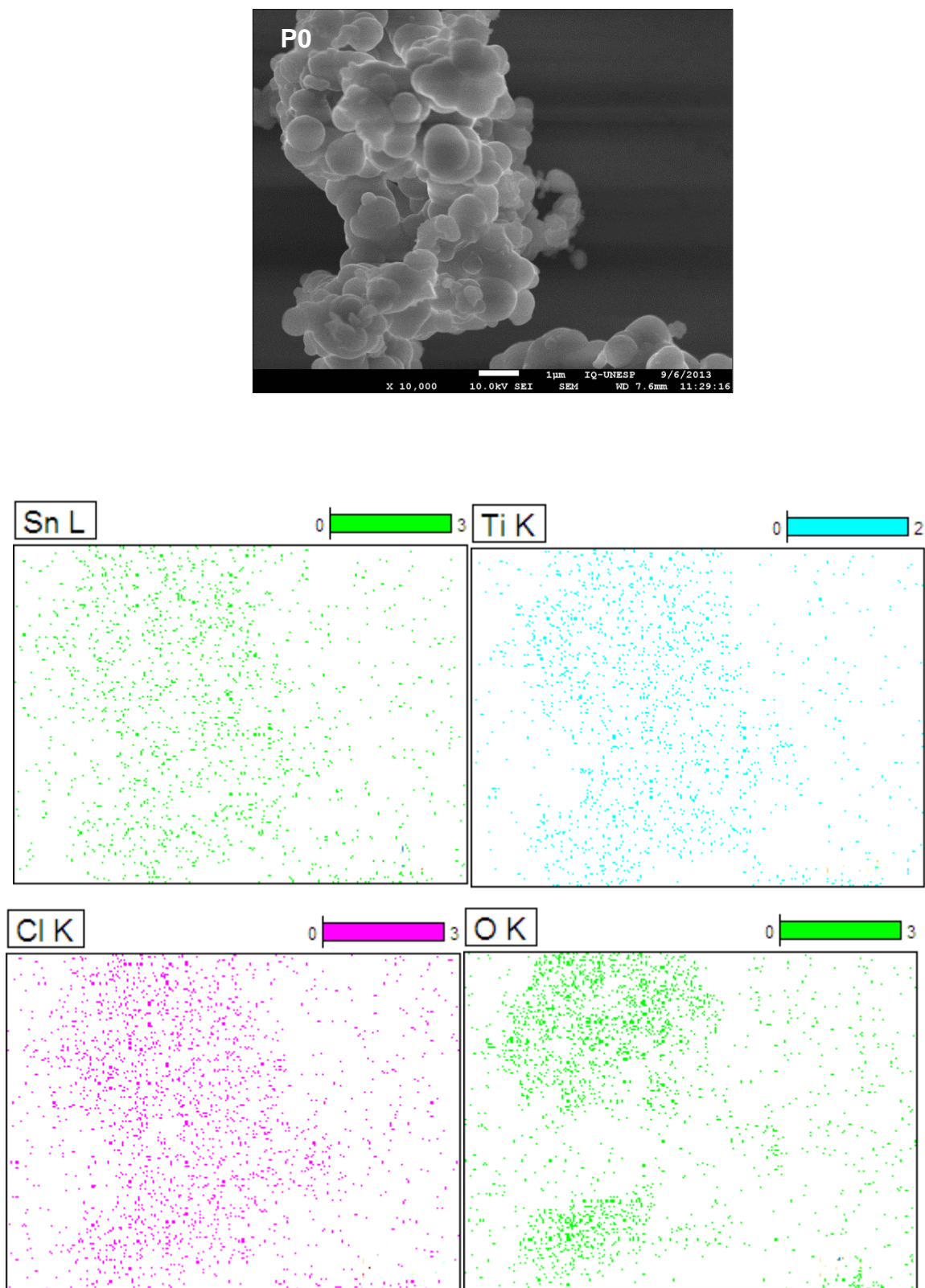


Figura 65: Mapeamento do compósito P0.

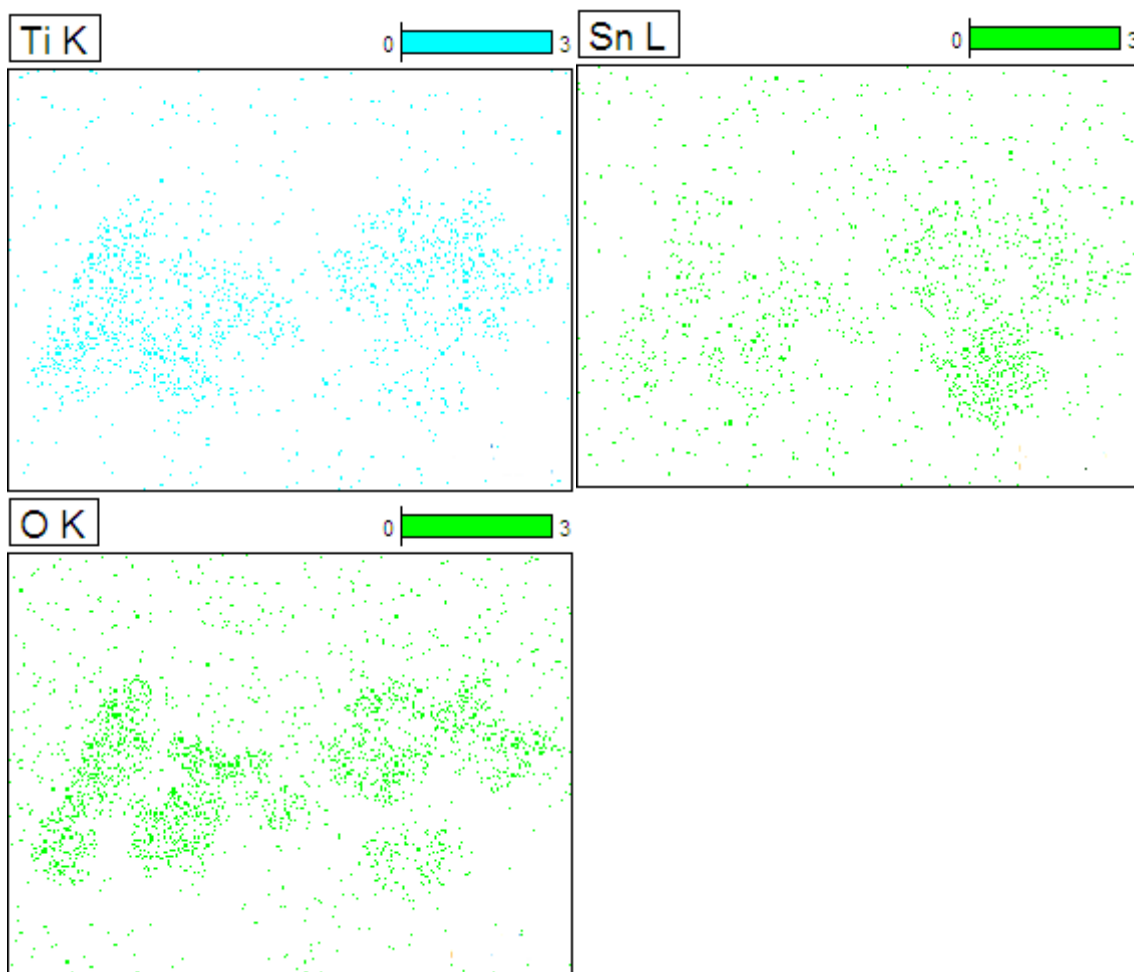
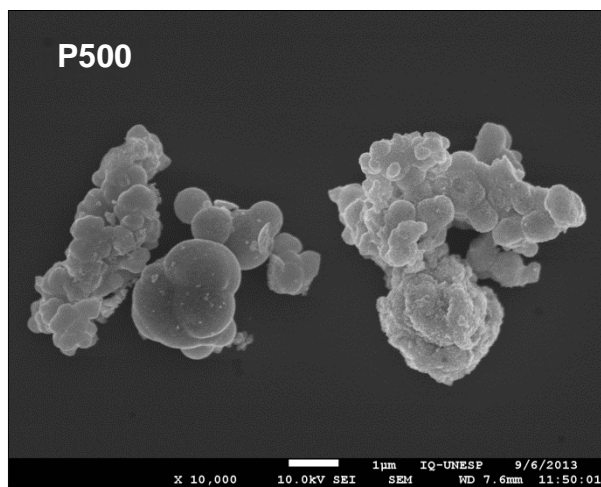
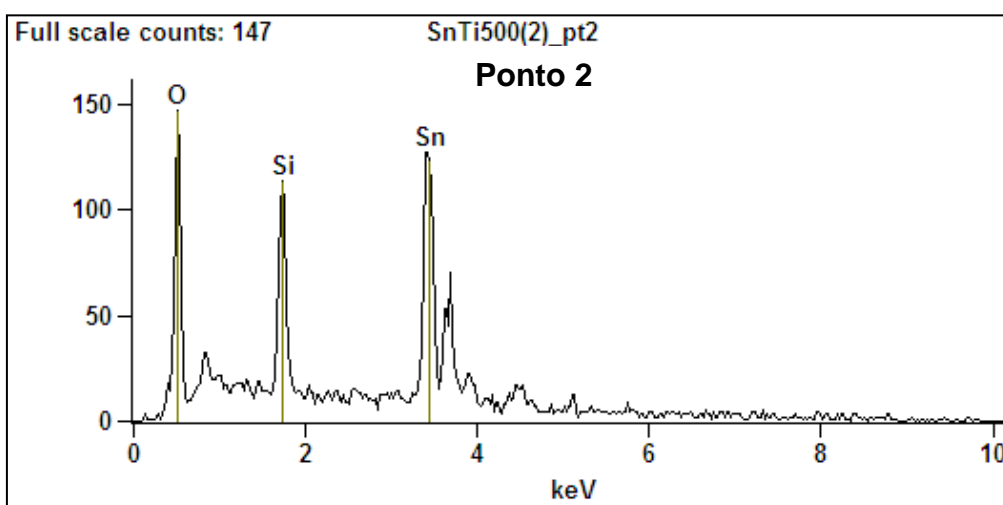
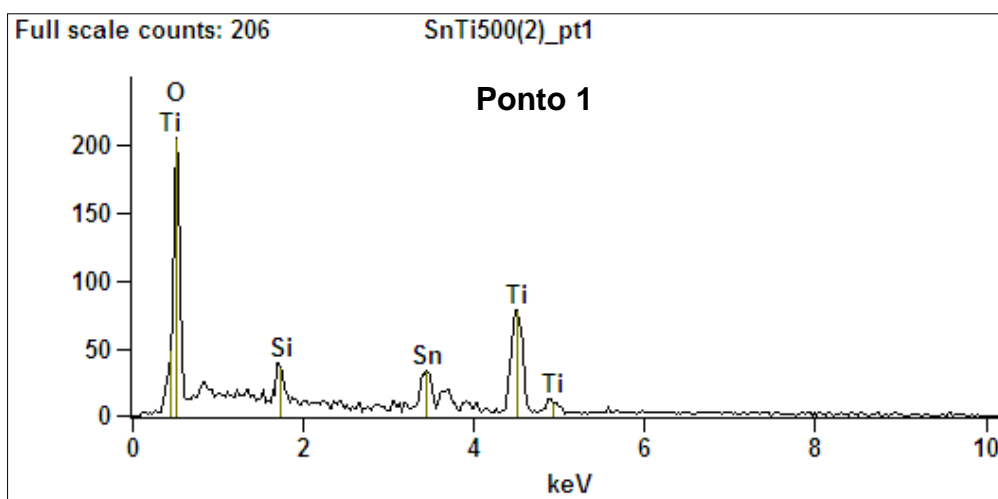
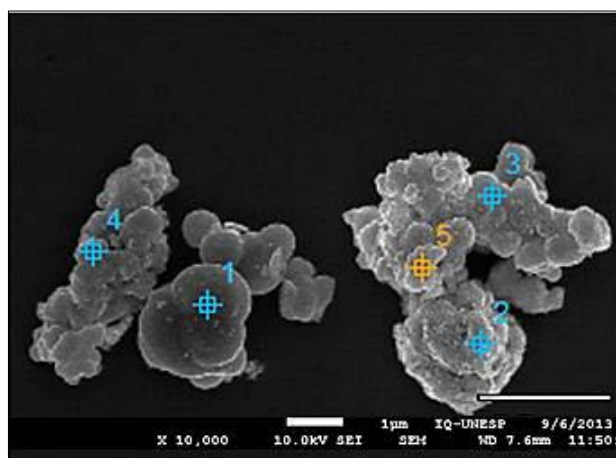


Figura 66: Mapeamento do compósito P500.

A3. EDS pontual da amostra P500



Apêndices

