

PABLO SAMUEL DE FREITAS CHAVES

**Síntese e caracterização de heterojunções cerâmicas ternárias de
(X)SnO₂/CuO/(1-X)TiO₂ (x=0%;25%;50%;75%;100%) visando aplicações elétricas**

Pablo Samuel de Freitas Chaves

**Síntese e caracterização de heterojunções cerâmicas ternárias de
(X)SnO₂/CuO/(1-X)TiO₂ (x=0%;25%;50%;75%;100%) visando aplicações elétricas**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil.

Guaratinguetá
2024

C512s	<p>Chaves, Pablo Samuel de Freitas</p> <p>Síntese e caracterização de heterojunções cerâmicas ternárias de (X)SnO₂ /CuO/(1-X)TiO₂ (x=0%;25%;50%;75%;100%) visando aplicações elétricas / Pablo Samuel de Freitas Chaves - Guaratinguetá, 2024.</p> <p>52 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 47-52</p> <p>Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2024.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil</p> <p>1. Óxido de cobre. 2. Material cerâmico. 3. Nanocompósitos (Materiais). I. Título.</p>
	CDU 620.1

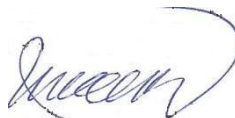
PABLO SAMUEL DE FREITAS CHAVES

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO(A) EM ENGENHARIA DE MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM NOME DO CURSO

Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
Coordenador(a)

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMÍREZ GIL
Orientador(a)/UNESP-FEG



Me. BRUNO DE VASCONCELLOS AVERALDO HANGAI
UNESP-FEG



Dr. HENRIQUE PICCOLI MORENO
Membro Externo

Janeiro, 2024



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

Dedico este trabalho àqueles que sempre me mostraram os estudos como uma forma de mobilidade social e na construção de um mundo melhor: mãe e pai obrigado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais por sempre acreditarem e apoiarem meus sonhos e aos meus irmãos por serem sempre os primeiros ouvintes de qualquer novo projeto. Vocês não têm ideia do quanto sem vocês não seria possível, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil pela paciência e colaboração não somente na elaboração desse trabalho como também nos anos de iniciação científica e estágio. Agradeço aos pesquisadores do Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) pelos auxílios nas investigações e análises e por fim a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento da pesquisa em todos esses anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - número do processo 2021/09794-6.

“O tempo é a minha matéria, o tempo presente,
os homens presentes
A vida presente”;

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

Heterojunções ternárias cerâmicas vêm sendo estudadas com maior frequência devido ao interesse científico e tecnológico que despertam em razão da sua multifuncionalidade, possuindo aplicações elétricas e ópticas. O CuO quando combinado com o SnO₂ possui atividades fotocatalíticas relevantes, assim como quando junto com o TiO₂, porém pouco se sabe sobre o comportamento elétrico desses materiais e suas soluções sólidas. Dessa forma, o objetivo desse projeto é sintetizar bulks do sistema cerâmico (X)SnO₂/CuO/(1-X)TiO₂ (x=0%;25%;50%;75%;100%) e analisar o efeito da substituição do TiO₂ pelo SnO₂ nas propriedades (micro)estruturais, dielétricas e varistoras. As soluções sólidas na forma de pós foram sintetizadas por reação em estado sólido e posteriormente, os pós passaram pelo processo de sinterização em forno convencional a temperaturas e tempos adequados para atingir a forma de bulks densos. Os sistemas cerâmicos na forma de bulks foram avaliados quanto ao processo de densificação e diminuição do volume de poros a partir do Método de Arquimedes. Tiveram sua microestrutura caracterizada por meio dos dados obtidos com a difratometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As respostas dielétricas e não-ôhmicas do material foram estudadas a partir das técnicas de espectroscopia de impedância (EI) e medidas de corrente-tensão (I-V). Os resultados indicam uma interação forte entre os três óxidos sendo muito provável que os óxidos de estanho e titânio formem uma solução sólida. Quando em baixas concentrações o titânio atua diretamente como agente densificador da mistura diminuindo a porosidade aparente média, além do aumento da massa específica aparente influenciando também nas propriedades elétricas do material.

PALAVRAS-CHAVE: óxido de cobre; varistores; densificação; soluções sólidas.

ABSTRACT

Ceramic ternary heterojunctions have been studied more frequently due to the scientific and technological interest they arouse due to their multifunctionality, having electrical and optical applications. CuO when combined with SnO₂ has relevant photocatalytic activities, as well as when combined with TiO₂, but little is known about the electrical behavior of these materials and their solid solutions. Therefore, the objective of this project is to synthesize bulks of the ceramic system (X)SnO₂/CuO/(1-X)TiO₂ (x=0%;25%;50%;75%;100%) and analyze the effect of substitution of TiO₂ by SnO₂ in (micro)structural, dielectric and varistor properties. Solid solutions in the form of powders were synthesized by solid-state reaction and subsequently, the powders went through the sintering process in a conventional oven at appropriate temperatures and times to reach the form of dense bulks. The ceramic systems in the form of bulks were evaluated regarding the densification process and reduction in pore volume using the Archimedes Method. Their microstructure was characterized using data obtained from x-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). The dielectric and non-ohmic responses of the material were studied using impedance spectroscopy (IS) and current-voltage (C-V) measurements. The results indicate a strong interaction between the three oxides and it is very likely that the tin and titanium oxides form a solid solution. When in low concentrations, titanium acts directly as a densifying agent for the mixture, reducing the average apparent porosity, in addition to increasing the apparent specific mass, also improving the electrical properties of the material.

KEYWORDS: copper oxide; varistors; densification; solid solutions.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 METODOLOGIA EMPREGADA	16
3.1 CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO DE REAGENTES.....	16
3.2 PREPARAÇÃO DOS PÓS PELO MÉTODO DE REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO....	18
3.3 ESTUDO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA MISTURA CuO/TiO ₂	21
3.4 SINTERIZAÇÃO.....	24
3.5 CARACTERIZAÇÃO.....	25
3.6 ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE TiO ₂ POR SnO ₂ NO SISTEMA (x)SnO ₂ /CuO/(1-x)TiO ₂	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 MÉTODO DE ARQUIMEDES.....	28
4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	32
4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	34
4.4 MEDIDAS CORRENTE-TENSÃO.....	37
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	39
4.5.1 Micrografia realizada nos pós com composição X= 0,0 (TiO₂/CuO) e X=1,0 (SnO₂/CuO).....	39
4.5.2 Micrografia realizada nos bulks com composição (X)SnO₂/CuO/(1-X)TiO₂ (x=0%;25%;50%;75%;100%).....	41
5 CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

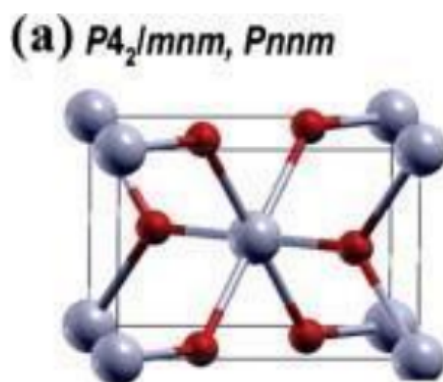
Dado um cenário tecnológico, altamente competitivo no mundo atual, duas vertentes de estudos podem ser destacadas: a procura por redução de custos na obtenção de materiais além da criação de materiais multifuncionais de alto desempenho. Dessa forma, o projeto e fabricação de nanocompósitos baseados em óxidos semicondutores é um objetivo importante para melhorar o desempenho funcional em áreas avançadas como optoeletrônica, sensoriamento e catálise (Rizi, V. S. *et al.*, 2019; Zanatta, A. R., 2019; Ambigadevi, J. *et al.*, 2021; Yang, S. *et al.*, 2021). Recentemente, óxidos metálicos mistos ou sistemas semicondutores binários e ternários têm recebido cada vez mais atenção, e alguns pesquisadores propuseram (Carevic, M. V. *et al.*, 2018; Moradipour, P. *et al.*, 2020; Aguilera-Ruiz, E. *et al.*, 2021) que eles eram candidatos promissores para a fabricação de materiais com novas aplicações tecnológicas graças à possibilidade de obter uma combinação sinérgica, muitas vezes superior àquelas das características do componente.

Especialmente sistemas baseados em TiO_2 e SnO_2 Rutilo podem ter uma melhora significativa nas suas propriedades eletrônicas e ópticas. O acoplamento de TiO_2 e SnO_2 pode afetar a estrutura eletrônica e, portanto, possibilita a utilização para controle e melhora parcial das propriedades químicas e físicas da superfície desses sistemas (Beltrán, A. *et al.*, 2008). Heterojunções de TiO_2 e SnO_2 foram estudadas como sensores de umidade (Afuyoni, M. *et al.*, 2011), filmes com aplicações fotocatalíticas (Cao, Y. *et al.*, 2000), catalisadores (Guerrero-Araque, D. *et al.*, 2017), além disso outras propriedades (Marques, V. P. B., 2005) foram estudadas para o sistema binário SnO_2 - TiO_2 : além das propriedades sensoras de gases, esse composto pode apresentar propriedades elétricas como: varistores, resistores e capacitores, dependendo das características do aditivo adicionado. A boa estabilidade das propriedades sensoras do SnO_2 para gases redutores, combinados com a boa estabilidade química do TiO_2 , a baixas temperaturas, estimularam estudos de soluções sólidas de SnO_2 - TiO_2 . Varistores com base no dióxido de estanho (SnO_2) e dióxido de titânio (TiO_2) possuem um grande potencial tecnológico. Estudos estão sendo realizados visando otimizar as propriedades dos varistores a base de SnO_2 , em alta tensão e a base de $(\text{Sn.Ti})\text{O}_2$, em baixa tensão. Os sistemas cerâmicos com características varistoras são utilizados como dispositivos para proteção contra sobrecarga de tensão em circuitos eletrônicos ou descarga elétrica na rede de distribuição de energia.

Yan e Rhodes, em 1987, foram os primeiros a apresentar o dióxido de titânio como uma cerâmica eletrônica com propriedades varistoras. Utilizando este sistema, dopado com os óxidos de Nb e Ba, conseguiram obter varistores de baixa tensão e com coeficiente de não-linearidade entre 3 e 4.

O óxido estânico ou óxido de estanho (SnO_2) também conhecido como Cassiterita é um semicondutor de óxido metálico de banda larga (3,6 eV). Na estrutura cristalina tetragonal de SnO_2 , cada átomo de oxigênio é cercado por três átomos de Sn e o átomo de Sn (IV) é octaedricamente coordenado por seis íons de oxigênio que são semelhantes à estrutura de coordenação do rutilo TiO_2 (parâmetro da célula unitária $a = b = 0,47374$ nm e $c = 0,31864$ nm) (Diebold, U., 2003). A figura 1 mostra a estrutura do tipo rutilo para o SnO_2 os átomos de estanho são representados pela coloração vermelha enquanto os de oxigênio na cor cinza:

Figura 1- Estrutura do tipo rutilo para o SnO_2



Fonte: Das, S. e Jayaraman, V. (2014).

O SnO_2 se comporta como um semicondutor do tipo n com a formação de uma estrutura de fase cristalina tetragonal devido ao defeito de oxigênio nativo. A dopagem de alguns elementos como Al, N e Li em SnO_2 forma a condução de tipo p (Bandara, J. *et al.*, 2004). Além disso, devido à estrutura cristalográfica tetragonal de SnO_2 e TiO_2 , eles podem facilmente formar a solução sólida em uma ampla gama de composições (Sharma, S. *et al.*, 2022).

O TiO_2 tem despertado grande interesse por apresentar propriedades muito semelhantes às do SnO_2 quando sinterizado, possuindo aplicações varistoras de baixa tensão (Yan, M. F. e Rhodes, W. W., 1982). As propriedades varistoras do TiO_2 , podem ser explicadas pela formação das barreiras de potenciais do tipo Schottky nos contornos dos grãos. (Marques, V.

P. B., 2005). Foi estudado também como dispositivo óptico (Euvananont, C. *et al.*, 2008), células solares (Kapilashrami, M. *et al.*, 2014), sensores de gases (Lin, H. *et al.*, 1997; Moon, W. J. *et al.*, 2004; Li, Z. *et al.*, 2018) e catalizadores (Xu, W. *et al.*, 2008; Wang, X. *et al.*, 2022).

O óxido de cobre é um material que desperta interesse devido ao seu baixo custo, facilidade de síntese com tecnologia simples e precisa além de respeito ao meio ambiente. Recentemente, um número crescente de pesquisadores se concentrou em explorar e selecionar materiais apropriados para compor o CuO de forma a realizar síntese de novos compósitos, a fim de alcançar excelente desempenho abrangente: boa estabilidade, alta segurança e baixo custo. Quando se diz respeito a heterojunções o CuO já foi estudado juntamente com o SnO₂ para aplicações em supercapacitores nesse estudo a capacitância específica das heterojunções CuO-SnO₂ vem principalmente da alta condutividade que é melhorada pelo alto estado de buraco de elétrons nas heterojunções. Esse desempenho demonstra que as heterojunções CuO-SnO₂ são materiais promissores para futuras aplicações de armazenamento de energia. (Chuai, M. *et al.*, 2019).

Propriedades sensoras também foram evidenciadas (Zhou, X. *et al.*, 2003) neste estudo inclusive é afirmado que as partículas de CuO dispersas na superfície do SnO₂ exercem uma forte interação eletrônica com o SnO₂.

Quando sintetizado com o TiO₂ apresentou excelentes atividades fotocatalíticas (Ajmail, A. *et al.*, 2016; Seeharaj, P. *et al.*, 2021). O composto heterogêneo de SnO₂/CuO/TiO₂ já foi estudado para geração de hidrogênio através da decomposição fotoeletroquímica da água (Guerrero-Araque, D. *et al.*, 2017). Foi estudado também para catálise de monóxido de carbono a baixa temperatura (Li, K. *et al.*, 2009) no estudo é descrito que a atividade catalítica dos catalisadores CuO/TiO₂-SnO₂ é fortemente influenciada pela carga de CuO. Além disso, é explicitado que os compostos ternários possuem atividade catalítica muito maior para oxidação de CO do que os catalisadores binários de CuO/SnO₂ e CuO/TiO₂ evidenciando melhores interações entre os três componentes.

No que diz respeito a técnica de fotocatalise e sua importância, a reação fotocatalítica é causada pelo uso de radiação ultravioleta (UV) para estimular os materiais semicondutores (Al-Hetlani, E. *et al.*, 2017; Gu, L. *et al.*, 2017; Park, J. H. *et al.*, 2017).

Entre as estratégias propostas, a engenharia de heterojunções em 6 fotocatalisadores provou ser uma das formas mais promissoras para a preparação de fotocatalisadores

avançados devido à sua viabilidade e eficácia para melhorar a adsorção óptica do fotocatalisador (Wu, X. *et al.*, 2017; Hu, J. Y. R. *et al.*, 2016). O TiO_2 , SnO_2 e CuO , são três semicondutores bem conhecidos e têm sido intensamente investigados nas áreas de fotocatalise, células solares e sensores de gás devido às suas propriedades eletrônicas e ópticas especiais. O dióxido de titânio (TiO_2) foi e continua sendo um dos semicondutores mais amplamente estudados para aplicações fotocatalíticas devido às suas vantagens, como um intervalo de banda adequado para reações redox, estabilidade a longo prazo, baixo custo e não toxicidade (Pitre, S. P. *et al.*, 2017). No entanto, como um fotocatalisador semicondutor de componente único, o TiO_2 tem uma desvantagem inerente de que os pares elétron/buraco fotogerados (e^-/h^+) se recombinam rapidamente e, portanto, apenas uma fração dos pares e^-/h^+ estão disponíveis para a fotorreação (Lee, S. Y. e Park S. J., 2013). A posição da banda de condução do SnO_2 e CuO que é inferior ao TiO_2 é perfeita para a ocorrência de transferência de carga que reduz a recombinação de elétron-buraco.

A presença de CuO com baixo band gap (1,7 eV) na sub monocamada da superfície de TiO_2 não apenas leva à absorção de luz visível, mas também aumenta a acidez da superfície para a absorção de mais íons hidroxila e reagentes orgânicos (Bandara, J. *et al.*, 2005; Moniz, S. J. A. e Tang J., 2015). Por outro lado, o SnO_2 com banda larga de 3,9 eV não tem absorção de luz em comprimento de onda superior a 330 nm. No entanto, quando acoplado com TiO_2 , sua atividade fotocatalítica aumenta sob luz visível (Réti, B. *et al.*, 2013; Zhou, B. *et al.*, 2014). Resultados de estudos anteriores sugerem que a incorporação de SnO_2 e CuO em TiO_2 como um sistema complexo pode estender a resposta espectral para a região do visível e que a atividade fotocatalítica é grandemente aumentada devido à promoção da transferência de elétrons através do gradiente de potencial interfacial na estrutura híbrida (Golestanbagh, M. *et al.*, 2018).

A fim de se saber o quanto esse composto está sendo estudado na literatura, foi realizado uma revisão bibliográfica na base de dados científica da *Web of Science*, na tabela 1 estão os termos pesquisados, e a quantidade de artigos publicados:

Tabela-1. Pesquisa bibliográfica envolvendo junções dos óxidos estudados

Assunto	Quantidade de artigos publicados	
	Total	Últimos 5 anos
CuO-TiO ₂	623	314
CuO-SnO ₂	165	73
TiO ₂ -SnO ₂	214	51
SnO ₂ -TiO ₂ -CuO <i>and heterojunctions</i>	11	8
SnO ₂ -TiO ₂ -CuO <i>and optical properties</i>	28	17
SnO ₂ -TiO ₂ -CuO <i>and electrical properties</i>	25	13

Fonte: *Web of Science*, pesquisa realizada no dia 18/11/2023.

Dado que já foram estudadas diferentes combinações entre os três compostos e a grande maioria dos estudos afirma que os óxidos possuem excelente afinidade o projeto visou estudar eletricamente o composto com diferentes porcentagens dos óxidos SnO₂ e TiO₂ sobre o CuO, buscou-se integralizar estudos de densificação e avaliar o comportamento do material, visto que essa mistura ainda não foi estudada sob essa ótica. Dessa forma o projeto busca complementar os estudos existentes e contribuir com a literatura de heterojunções ternárias de óxidos.

2 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar o sistema cerâmico heterogêneo de $(X)\text{SnO}_2 / \text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$ ($x=0\%;25\%;50\%;75\%;100\%$) sinterizados em forno convencional a temperaturas adequadas para analisar o efeito da substituição do TiO_2 pelo SnO_2 nas propriedades microestruturais, dielétricas e não-ôhmicas do material.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Discutir o estudo de temperaturas realizado com os *bulks* de CuO/TiO_2 para determinar a melhor temperatura de sinterização para o composto, analisando a densidade e a porosidade aparente via método de Arquimedes;
 - Sinterizar *bulks* densos do sistema $(X)\text{SnO}_2 / \text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$ ($x=0\%;25\%;50\%;75\%;100\%$) em forno convencional a temperaturas adequadas tendo como parâmetros finais a massa específica e a porosidade aparente;
 - Analisar comparativamente a microestrutura das cerâmicas na forma de *bulks* do sistema $(X)\text{SnO}_2 / \text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$ para determinar o efeito da substituição do TiO_2 pelo SnO_2 na formação de fases e crescimento de grãos no material;
 - Estudar as propriedades dielétricas e não ômicas das cerâmicas na forma de *bulks* e correlacionar as propriedades com a microestrutura de cada composição.

3 METODOLOGIA EMPREGADA

3.1 CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO DE REAGENTES

A fim de garantir material para as diversas caracterizações que foram realizadas os cálculos estequiométricos foram realizados a fim de se obter 20 gramas finais do sistema cerâmico $(X)\text{SnO}_2 / \text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$ ($x=0\%;25\%;50\%;75\%;100\%$). Para a realização dos cálculos foi necessário utilizar a massa molar de cada átomo envolvido, dos reagentes formados por esses átomos e dos compostos cerâmicos. Os dados necessários estão indicados na tabela 2.

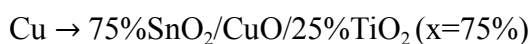
Tabela 2- Massas molares dos átomos em compostos envolvidos nos cálculos estequiométricos

Reagentes/Elementos	MM(g/mol)	Compostos	MM(g/mol)
CuO	79,545	CuO/TiO ₂	159,41
SnO ₂	150,708	25%SnO ₂ /CuO/75%TiO ₂	177,12075
TiO ₂	79,865	50%SnO ₂ /CuO/50%TiO ₂	194,8315
Ti	47,867	75%SnO ₂ /CuO/25%TiO ₂	212,54225
O	15,999	CuO/SnO ₂	230,253
Cu	63,546	-	-
Sn	118,71	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor

O cálculo do 75%SnO₂/CuO/25%TiO₂, por exemplo, baseia-se em calcular a massa necessária de cobre, estanho e titânio para formar o sistema na proporção desejada e, posteriormente é calculado a massa necessária do reagente que contém os elementos que compõem o sistema.

i. Quantidade em gramas de CuO:



$$63,546 \text{ g} \rightarrow 212,54225 \text{ g}$$

$$X \rightarrow 20 \text{ g}$$

$$\mathbf{X = 5,9796 \text{ g de Cu}}$$

$$\begin{aligned} \text{CuO} &\rightarrow \text{Cu} \\ 79,545 \text{ g} &\rightarrow 63,546 \text{ g} \\ \text{Y} &\rightarrow 5,9796 \text{ g} \\ \mathbf{Y} &= \mathbf{7,4851 \text{ g de CuO}} \end{aligned}$$

ii. Quantidade em gramas de SnO_2 :

$$\begin{aligned} \text{Sn} &\rightarrow 75\% \text{SnO}_2 / \text{CuO} / 25\% \text{TiO}_2 (x=0,75) \\ 0,75 \times 118,71 \text{ g} &\rightarrow 212,54225 \text{ g} \\ \text{X} &\rightarrow 20 \text{ g} \\ \mathbf{X} &= \mathbf{8,3779 \text{ g de Sn}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SnO}_2 &\rightarrow \text{Sn} \\ 150,708 \text{ g} &\rightarrow 118,71 \text{ g} \\ \text{Y} &\rightarrow 8,3779 \text{ g} \\ \mathbf{Y} &= \mathbf{10,6361 \text{ g de SnO}_2} \end{aligned}$$

iii. Quantidade em gramas de TiO_2 :

$$\begin{aligned} \text{Ti} &\rightarrow 75\% \text{SnO}_2 / \text{CuO} / 25\% \text{TiO}_2 (x=0,75) \\ 0,25 \times 47,867 \text{ g} &\rightarrow 212,54225 \text{ g} \\ \text{X} &\rightarrow 20 \text{ g} \\ \mathbf{X} &= \mathbf{1,1261 \text{ g de Ti}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2 &\rightarrow \text{Ti} \\ 79,865 \text{ g} &\rightarrow 47,867 \text{ g} \\ \text{Y} &\rightarrow 1,1261 \text{ g} \\ \mathbf{Y} &= \mathbf{1,8788 \text{ g de TiO}_2} \end{aligned}$$

Esse procedimento foi realizado para cada valor de x e a massa necessária para cada reagente está indicado na tabela 3.

Tabela 3- Massa necessária de cada reagente para a formação do sistema cerâmico $(X)\text{SnO}_2/\text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$ em diferentes estequiometrias

Sistema Cerâmico	Massa necessária (g)		
	CuO	SnO ₂	TiO ₂
CuO/TiO ₂	9,9799	-	10,0201
25%SnO ₂ /CuO/75%TiO ₂	8,982	4,2544	6,7636
50%SnO ₂ /CuO/50%TiO ₂	8,1655	7,7353	4,0992
75%SnO ₂ /CuO/25%TiO ₂	7,4851	10,6361	1,8788
CuO/TiO ₂	6,9094	13,0906	-

Fonte: Elaborada pelo autor

3.2 PREPARAÇÃO DOS PÓS PELO MÉTODO DE REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO

Com base nos valores calculados e demonstrados na tabela 3, os reagentes CuO (Aldrich, 99,9% de pureza), SnO₂ (Aldrich, 99,9% de pureza) e TiO₂ (Aldrich, 99,9% de pureza) foram pesados em uma balança analítica Shimadzu, modelo AUY220 com 0,1 mg de precisão, localizada no laboratório de materiais cerâmicos da FEG-UNESP. Os valores foram pesados com precisão até a 4ª casa após a vírgula com o intuito da estequiometria desejada não sofrer variações significativas. Os reagentes foram então adicionados em um recipiente contendo esferas de zircônia estabilizada com ítria (ZrO₂.Y₂O₃) como meio de moagem e então foi adicionado o álcool isopropílico até ocupar aproximadamente 60 – 70% do recipiente a fim de se obter o efeito cascata. Os materiais utilizados para essa primeira etapa da síntese dos pós estão indicados na figura 2.

Figura 2- Materiais utilizados para a obtenção dos pós cerâmicos



Fonte: Elaborado pelo autor

A fita veda rosca foi utilizada para impedir vazamentos e a pesagem foi realizada com barquinhas de alumínio que facilitam o processo de transferir os reagentes para o recipiente de moagem. Com a ajuda do álcool isopropílico pode-se aproveitar bem todo o pó contido nas barquinhas. Obtendo, dessa forma um maior controle estequiométrico dos sistemas cerâmicos. O recipiente foi levado ao moinho rotativo também localizado no laboratório de materiais cerâmicos da FEG-UNESP (Moinho de Jarro SL-35, SOLAB), onde permaneceu por 24 horas para a mistura e homogeneização mecânica dos pós por via úmida. Após ser retirada do moinho, a mistura dos reagentes foi colocada em uma travessa de vidro e levada à estufa a 70 °C por 5 horas, para a evaporação do álcool do processo de moagem e consequente secagem do pó. O recipiente e o meio de moagem foram limpos com ácido acético glacial e água destilada, permanecendo 6 horas no moinho rotativo, para eliminar possíveis contaminações nas amostras seguintes. O moinho rotativo em funcionamento com o recipiente e os reagentes estão indicados na figura 3.

Figura 3- Moinho rotativo utilizado na mistura e homogeneização dos pós.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após secagem, as misturas foram desaglomeradas em almofariz ágata e peneiradas em peneira de malha 200 *mesh* ($\sim 75 \mu\text{m}$ – ASTM) da marca *Bertel*, para a obtenção de pós finos, os materiais utilizados nessa etapa podem ser visualizados na figura 4.

Figura 4- Peneira de malha 200 *mesh* e almofariz ágata do laboratório de materiais cerâmicos FEG-UNESP



Fonte: Elaborado pelo autor

O método de reação em estado sólido foi realizado para todas as proporções de X do sistema cerâmico $\text{CuSn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ equivalentes a 0,0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0, obtendo assim todas as amostras propostas dos compósitos cerâmicos na forma de pós. Na figura5 é possível ver,

de forma bem clara, todas as amostras rotuladas com cada composição e/ou valor de x , evidenciando a parte experimental realizada.

Figura 5- Amostras misturadas, desaglomeradas e peneiradas para cada composição proposta



Fonte: Elaborado pelo autor

Após a síntese o trabalho desenvolvido no laboratório pôde ser dividido em duas etapas, a primeira consistiu no estudo de temperatura com o CuO/TiO_2 ($x=0,0$) de forma a se determinar a melhor temperatura de sinterização para as demais estequiometrias, avaliando-se a massa específica aparente, a porosidade aparente e a permissividade do material em temperatura ambiente.

A segunda etapa do trabalho foi realizar a sinterização das demais misturas contendo SnO_2 , avaliando-se também, via método de Arquimedes, a massa específica aparente, porosidade aparente, espectroscopia de impedância analisando a permissividade do material a diferentes frequências e temperaturas e medidas de corrente-tensão para verificar a existência ou não de um comportamento não-ôhmico.

Para todas as pastilhas foi realizada a difratometria de raios-x para avaliar qualitativamente as fases presentes.

3.3 ESTUDO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO NA MISTURA CuO/TiO_2

Os pós cerâmicos já haviam passado pelo processo de mistura em moinho contendo álcool isopropílico e esferas de zircônia estabilizadas com ítria, de forma que o choque entre as partículas pudesse favorecer uma melhor interação entre os compostos. Para a mistura, o tratamento térmico utilizado foi de $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas em forno do tipo mufla a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, de forma a eliminar possíveis impurezas e água molecular, além de tornar as superfícies dos grãos mais reativas, a escolha dessa temperatura se deu por dois motivos: o SnO_2 é um óxido que possui estabilidade química elevada ao passo que o CuO tem sua degradação iniciada aos $900\text{ }^\circ\text{C}$ portanto, para evitar a perda de cobre no processo

optou-se pela temperatura de 850 °C. A imagem a seguir mostra o forno utilizado para o tratamento térmico e sinterização do material:

Figura 6- Forno Indef 273 P.20 utilizado para a calcinação e sinterização das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

Após o tratamento térmico os pós foram encaminhados ao moinho de esferas de zircônia em meio úmido (álcool isopropílico) em 4 ciclos de 15 minutos de agitação e 15 minutos de repouso de forma a eliminar possíveis pescoços formados. Posterior a isso os pós foram secos a 80 °C em estufa por aproximadamente 18 horas, peneirados e pesados. A figura 7 corresponde ao moinho utilizado nos processos:

Figura 7- Moinho FRITSCH planetary micro mil pulverisette 7 utilizado para mistura e eliminação de pescoços das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os materiais foram conformados na forma de pastilhas cilíndricas com diâmetro de 10 mm e espessura de 1 mm pela técnica de prensagem uniaxial de efeito simples usando uma pressão de 5 MPa. As imagens 8 e 9 mostram as amostras em forma de pastilhas e a prensa automática utilizada, respectivamente. Utilizou-se 5% de álcool polivinílico (PVA) e 3% de água como ligante e plastificante, respectivamente, para obter corpos cerâmicos à verde livres de trincas e imperfeições. Após o processo de conformação, os corpos cerâmicos foram levados às respectivas temperaturas de sinterização.

Figura 8- Amostras prensadas na forma de pastilhas da mistura de CuO/TiO_2



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 9- Prensa automática utilizada para conformação de corpos cerâmicos à verdes



Fonte: Elaborado pelo autor

3.4 SINTERIZAÇÃO

Para se obter o estudo sobre o efeito da temperatura de sinterização no processo de densificação e eliminação dos poros da mistura de CuO/TiO₂ foram sinterizadas 4 amostras por temperatura sendo as temperaturas escolhidas:

$$T_{\text{sin}}: 875 \text{ }^{\circ}\text{C}, 900 \text{ }^{\circ}\text{C}, 925 \text{ }^{\circ}\text{C}, 950 \text{ }^{\circ}\text{C}, 975 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

O método de Arquimedes foi utilizado para determinar a massa específica aparente e a porosidade aparente das pastilhas, utilizando as fórmulas:

$$\rho_{\text{sin}} (\text{g/cm}^3) = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$PA(\% \text{volume}) = 100\% \times \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad (2)$$

Na qual: M_s = massa seca, M_u = massa úmida, M_i = massa imersa e $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = densidade da água na temperatura de medida. A massa seca é determinada logo após a sinterização, a massa imersa com a amostra imersa em água. A temperatura da água é obtida durante a análise. Em seguida, retira-se o excesso da água da amostra e determina-se a massa úmida. A determinação da massa foi obtida por intermédio de uma balança analítica Sartorius YDK 01, com precisão de 10⁻⁴g. A figura 10 mostra o instrumental utilizado para utilização do método de Arquimedes para determinação da densidade:

Figura 10- Balança analítica com suporte para utilizar o Método de Arquimedes



Fonte: Elaborado pelo autor

Após medidas as densidades e porosidades aparentes em todas as temperaturas, as amostras foram encaminhadas da seguinte forma:

- 1 para a difratometria de raios-x;
- 1 para espectroscopia de impedância;
- 1 para preparo para MEV;
- 1 para reserva caso houvesse algum problema com as demais.

3.5 CARACTERIZAÇÃO

Para encaminhamento para a difratometria-de raios-x as amostras tiveram que ser desaglomeradas em almofariz e pistilo e depois peneiradas a fim de se obter os pós finos do material sinterizado. Foi utilizado um difratômetro da marca PANALYTICAL, modelo X'pert PRO, com radiação Cu-K- α na faixa de 20° e 80° com um passo de 1,2° por minuto com o objetivo de identificar as fases presentes.

Para a espectroscopia de impedância foi necessário lixar a amostra com lixas d'água de 300 e 600 *mesh* secá-las em estufa a 90°C por 2 horas e adicionar o eletrodo de prata, após isso a pastilha com o eletrodo foi submetida a um fluxo de ar a 100 °C para eliminação do solvente, e a lateral da pastilha foi lixada de forma a retirar pequenos indícios de tintura de prata naquela parte do material. A partir disso foi utilizado um analisador de impedância LCR Meter modelo HP4284A para medir a permissividade e a perda dielétrica do material a diferentes frequências e temperaturas. O procedimento descrito acima foi realizado para todas as amostras exceto para a sinterizada a 875 °C que devido a sua alta porosidade optou-se por não realizar a espectroscopia dado que suas propriedades elétricas não seriam desejáveis. Na figura 11 tem-se as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas já com o eletrodo de prata depositado.

Figura 11- Amostras com eletrodo de prata depositado



Fonte: Elaborado pelo autor

O preparo ceramográfico das amostras foi realizado da seguinte maneira: lixamentos progressivos com lixa d'água de 300,600 e 1000 mesh depois foi preparado o suporte para a polidora à base de resina poliéster, o polimento foi feito utilizando-se polidora 151 Marex modelo Vh151 e pasta de alumina coloidal por 20 minutos, logo após as amostras foram cuidadosamente retiradas do molde polimérico com a ajuda de uma pistola de fluxo de ar quente e submetidas a dez minutos de banho ultrassônico em meio a álcool isopropílico. A figura 12 mostra o instrumental utilizado nessa parte processo:

Figura 12- Etapas do processo de ceramografia das amostras: lixamento, polimento e banho ultrassônico



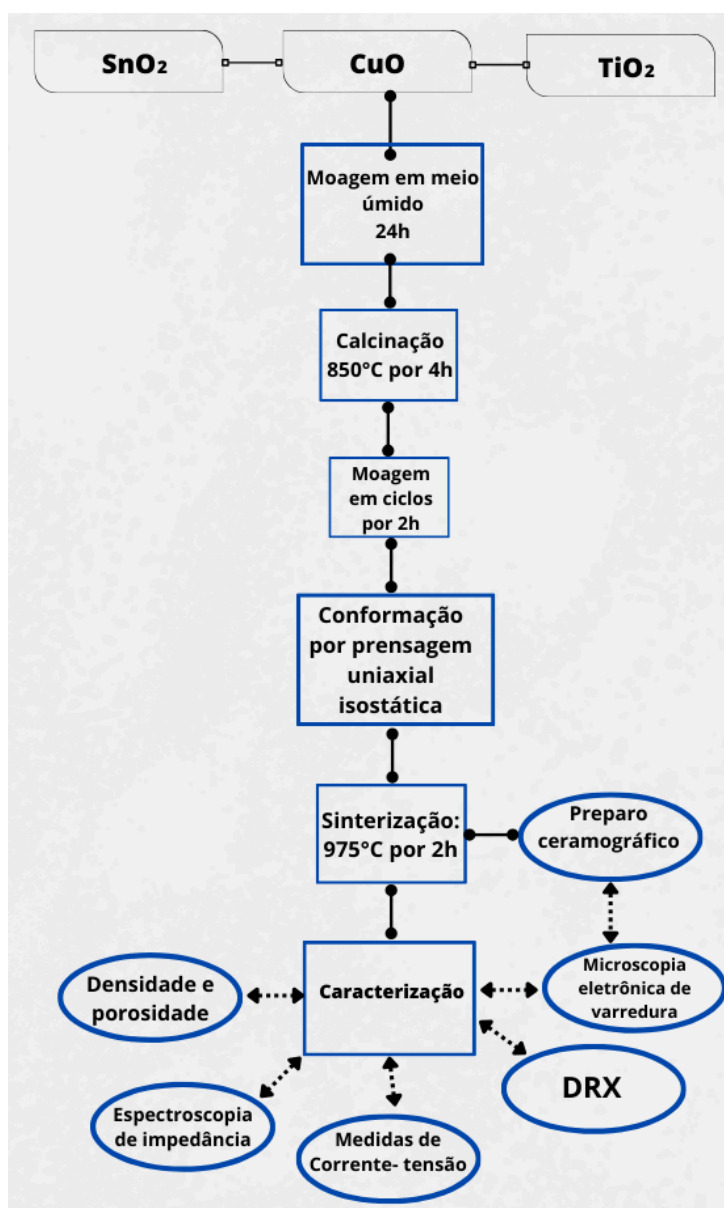
Fonte: Elaborado pelo autor

Após o banho ultrassônico as amostras foram atacadas termicamente a 100°C abaixo da temperatura de sinterização em forno tubular durante 30 minutos, de forma a evidenciar os contornos de grãos .

3.6 ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DE TiO_2 POR SnO_2 NO SISTEMA $(x)\text{SnO}_2/\text{CuO}/(1-x)\text{TiO}_2$

Após a determinação da temperatura de sinterização (que será discutido no próximo tópico) pensou-se que seria interessante realizar as caracterizações elétricas para o composto visto. Considerando que o SnO_2 é exhaustivamente estudado como varistor o procedimento que as amostras contendo SnO_2 foram submetidas está esquematizado no fluxograma a seguir:

Figura 13- Fluxograma com a metodologia empregada para o sistema cerâmico $(X)\text{SnO}_2/\text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$ ($x=0\%;25\%;50\%;75\%;100\%$)



Fonte: Elaborado pelo autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MÉTODO DE ARQUIMEDES

Pelo método de Arquimedes foi possível ter uma visão ampla de como ocorre o processo de densificação das pastilhas, visto que todos os pós foram calcinados a 850 ° C, e sinterizados sob o mesmo tempo de duas horas, duas variáveis foram analisadas: a temperatura de sinterização dada uma estequiometria fixa, e a influência da alteração dos componentes da mistura a uma dada temperatura. Os resultados obtidos podem ser observados nas tabelas de 4 a 5 a seguir:

Tabela 4- Valores obtidos após sinterização a diferentes temperaturas da mistura de CuO/TiO₂

Amostra	Massa seca (g)	Massa submersa (g)	Massa úmida (g)	Densidade (g/cm ³)	Porosidade aparente (%)
875 °C(I)	0,2041	0,1627	0,2196	3,5806	27,24
875 °C(II)	0,183	0,1472	0,196	3,7433	26,64
875 °C(III)	0,1604	0,1284	0,1714	3,7235	25,58
875 °C(IV)	0,1677	0,1345	0,1792	3,745	25,73
900 °C (I)	0,1986	0,1519	0,2103	3,3946	20,03
900 °C (II)	0,2075	0,166	0,2193	3,8861	22,14
900 °C (III)	0,2048	0,1637	0,2148	4,0006	19,57
900 °C (IV)	0,1719	0,1375	0,1799	4,047	18,87
925 °C (I)	0,2118	0,1689	0,2162	4,4698	9,3
925 °C (II)	0,2061	0,1642	0,2128	4,2331	13,79
925 °C (III)	0,2187	0,1744	0,2256	4,2638	13,48
925 °C (IV)	0,2292	0,1832	0,236	4,3331	12,88
950 °C (I)	0,2058	0,1629	0,2074	4,6164	3,6
950 °C (II)	0,2078	0,164	0,2085	4,6613	1,57
950 °C (III)	0,1999	0,1584	0,2004	4,751	1,19
950 °C (IV)	0,2085	0,1665	0,2088	4,9202	0,71
975 °C (I)	0,1786	0,1407	0,1786	4,704	0
975 °C (II)	0,2104	0,1666	0,2105	4,7841	0,23
975 °C (III)	0,2166	0,1717	0,2169	4,7834	0,66
975 °C (IV)	0,2052	0,1626	0,2056	4,7635	0,93

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5- Valores médios e desvios obtidos após sinterização a diferentes temperaturas da mistura de CuO/TiO₂

Temperatura de sinterização	Densidade média (g/cm³)	Desvio padrão (g/cm³)	Porosidade aparente média (%)	Desvio padrão (%)
875 °C	3,7	0,08	26,3	0,78
900 °C	3,83	0,3	20,15	1,41
925 °C	4,32	0,11	12,36	2,08
950 °C	4,74	0,13	1,77	1,27
975 °C	4,76	0,04	0,46	0,42

Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se notar que para a mistura de CuO/TiO₂ o aumento da temperatura de sinterização gera maior densificação e menor porosidade no composto, dado que a intenção é investigar as propriedades elétricas do material quanto menos porosa e mais densa a cerâmica mais interessante ela se torna para o estudo em questão. Embora, com a temperatura de 950 °C já se obtivesse cerâmicas densas com baixa porosidade aparente, para a escolha da temperatura de sinterização para os outros compostos contendo SnO₂ levou-se em consideração a estabilidade química elevada desse óxido de forma que poderia ser necessário maiores energias para que houvesse alguma interação com os demais componentes. Dessa forma, no estudo envolvendo diferentes composições de óxido de estanho todas as amostras foram sinterizadas a 975 °C. Os resultados obtidos podem ser verificados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6- Valores obtidos após sinterização a 975 °C da mistura (x)SnO₂/CuO/(1-x)TiO₂
(x=0%;25%;50%;75%;100%)

Amostra	Massa seca (g)	Massa submersa (g)	Massa úmida (g)	Densidade (g/cm³)	Porosidade aparente (%)
0% SnO₂ (I)	0,1786	0,1407	0,1786	4,704	0
0% SnO₂ (II)	0,2104	0,1666	0,2105	4,7841	0,23
0% SnO₂ (III)	0,2166	0,1717	0,2169	4,7834	0,66
0% SnO₂ (IV)	0,2052	0,1626	0,2056	4,7635	0,93
25% SnO₂ (I)	0,2154	0,1738	0,2155	5,1562	0,24
25% SnO₂ (II)	0,2097	0,1698	0,21	5,2071	0,75
25% SnO₂ (III)	0,2139	0,1732	0,2141	5,2205	0,49
25% SnO₂ (IV)	0,208	0,1685	0,2083	5,2168	0,75
50% SnO₂ (I)	0,2005	0,165	0,2016	5,4683	3,01
50% SnO₂ (II)	0,2086	0,1716	0,2088	5,5975	0,54
50% SnO₂ (III)	0,2085	0,1716	0,2091	5,55	1,6
50% SnO₂ (IV)	0,2035	0,1674	0,2045	5,4753	2,7
75% SnO₂ (I)	0,2205	0,184	0,2205	6,0303	0
75% SnO₂ (II)	0,2161	0,1806	0,2163	6,0424	0,56
75% SnO₂ (III)	0,2147	0,1795	0,2147	6,0885	0
75% SnO₂ (IV)	0,2135	0,1784	0,2137	6,0373	0,57
100% SnO₂ (I)	0,2144	0,1825	0,2239	5,1695	22,95
100% SnO₂ (II)	0,221	0,1876	0,23	5,2029	21,23
100% SnO₂ (III)	0,2162	0,1839	0,2259	5,1384	23,1
100% SnO₂ (IV)	0,2056	0,1745	0,2144	5,1436	22,06

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 7- Valores médios e desvios obtidos após sinterização a 975 °C de diferentes misturas de SnO₂/CuO/TiO₂

Composição	Densidade média (g/cm ³)	Desvio padrão (g/cm ³)	Porosidade aparente média (%)	Desvio padrão (%)
0% SnO ₂	4,76	0,04	0,46	0,42
25% SnO ₂	5,2	0,03	0,56	0,24
50% SnO ₂	5,52	0,06	1,96	1,12
75% SnO ₂	6,05	0,03	0,28	0,33
100% SnO ₂	5,16	0,03	22,34	0,87

Fonte: Elaborado pelo autor

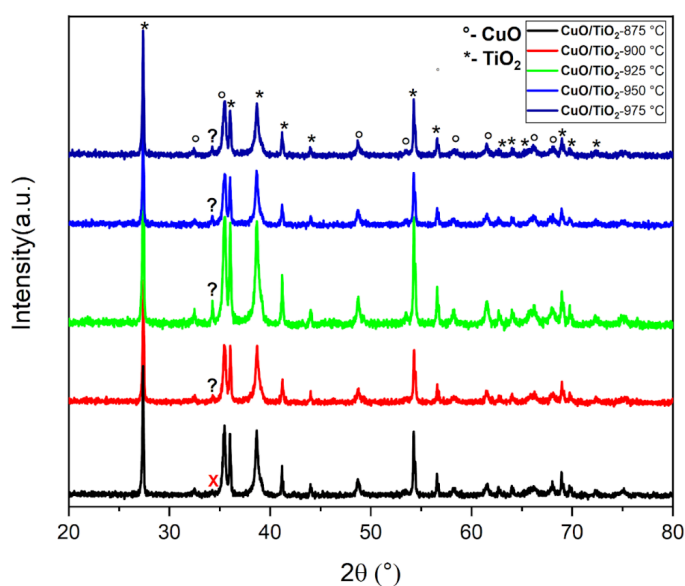
Com as amostras contendo os óxidos de estanho e titânio tem-se percentuais de porosidade que não ultrapassam 3%, mostrando um melhor acoplamento entre as partículas dos óxidos. Estudos realizados em 2005 (Marques, V. P. B., 2005) já foi abordado sobre a adição de TiO₂ no SnO₂ para aumentar o processo de densificação. A estrutura do TiO₂, assim como a do SnO₂ é a tetragonal do tipo rutilo, sendo um semicondutor tipo-n, ambos podem formar solução sólida. A diferença entre o TiO₂ e o SnO₂ se dá no comportamento durante a sinterização sendo que o primeiro apresenta elevados níveis de densificação mesmo na ausência de aditivos, ao contrário das cerâmicas à base de SnO₂, as quais, sem a presença de aditivos, apresenta mínima densificação após sinterização, independente da temperatura e atmosfera de tratamento (Cerri, J. A. *et al.*, 1996). Isso pode ser observado com a diferença abrupta entre a densidade média das amostras contendo 25% de TiO₂ para aquelas que não possuem: a massa específica média do composto cai de 6,05 g/cm³ para 5,16 g/cm³ além da porosidade aparente média subir de 0,28% para mais de 22%. Dessa forma pode-se afirmar que a adição de pequenas concentrações de TiO₂ no SnO₂ proporciona um aumento na densidade, em substituição do Sn⁺⁴ por Ti⁺⁴ (ou Ti⁺⁴ por Sn⁺⁴ na rede do SnO₂), formando uma solução sólida.

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria dos bulks possui duas abordagens a primeira é com relação a mistura de CuO/TiO_2 a diferentes temperaturas, no difratograma obtido todos os picos são perfeitamente indexados como CuO monoclinico (JPSC 00-048-1548) e TiO_2 rutilo (JPSC 01-077-0441) a temperatura de 875°C segundo o banco de dados do programa X'Pert Highscore, a partir desta temperatura surge um pico em aproximadamente 34.3° que não é indexado como nenhum dos outros dois materiais. Em 2016 em uma tese de doutorado da Universidade de Sussex é relatado a primeira vez que o CuTiO_3 é sintetizado via sal fundido. Como não havia ficha cristalográfica para o material, a solução encontrada foi listar os novos picos que apareciam e que não correspondiam nem a CuO nem a TiO_2 , um dos picos listados se encontra entre $34,1^\circ$ e $34,3^\circ$ a depender da razão molar dos reagentes.

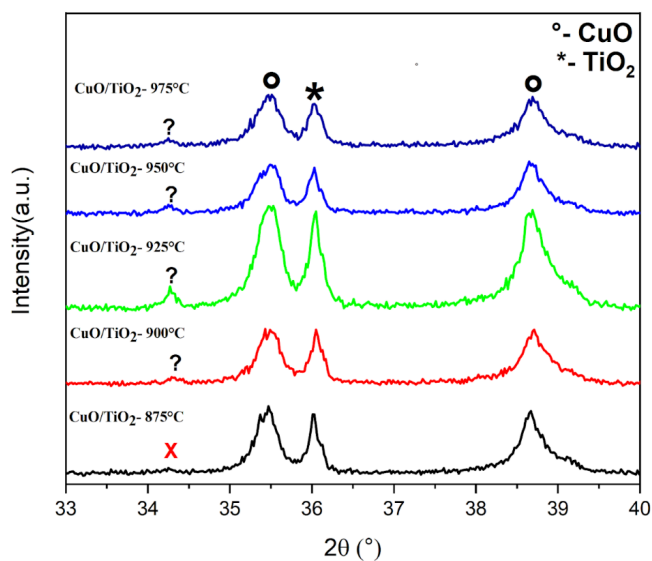
Com isso tem-se um indício que sustenta a hipótese de que uma pequena parcela de CuTiO_3 pode ter sido formada, porém ensaios anteriores provaram que a 1000°C as pastilhas fundem sendo assim o método escolhido não é a melhor rota para síntese para esse composto devido às particularidades dos reagentes utilizados. Na figura abaixo é possível notar o pico que surge além de todos os outros picos sendo identificados:

Figura 14- Difratogramas da mistura de CuO/TiO_2 sinterizada a diferentes temperaturas



Fonte: Elaborado pelo autor

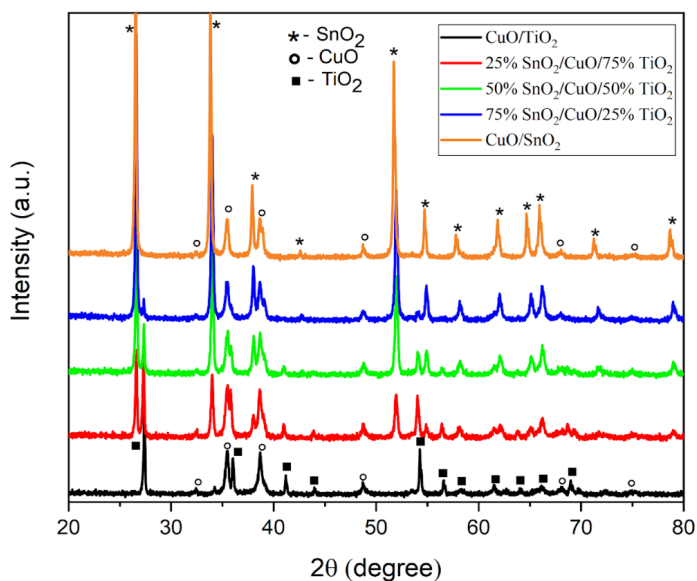
Figura 15- Difratogramas da mistura de CuO/TiO₂ expandido para facilitar a visualização do pico não indexado



Fonte: Elaborado pelo autor

Já no difratograma contendo as estequiometrias de estanho não se observou a formação de nenhuma outra fase se não SnO₂, TiO₂ e CuO, como pode ser notado na figura a seguir:

Figura 16- Difratogramas das misturas de contendo SnO₂ sinterizadas a 975 °C



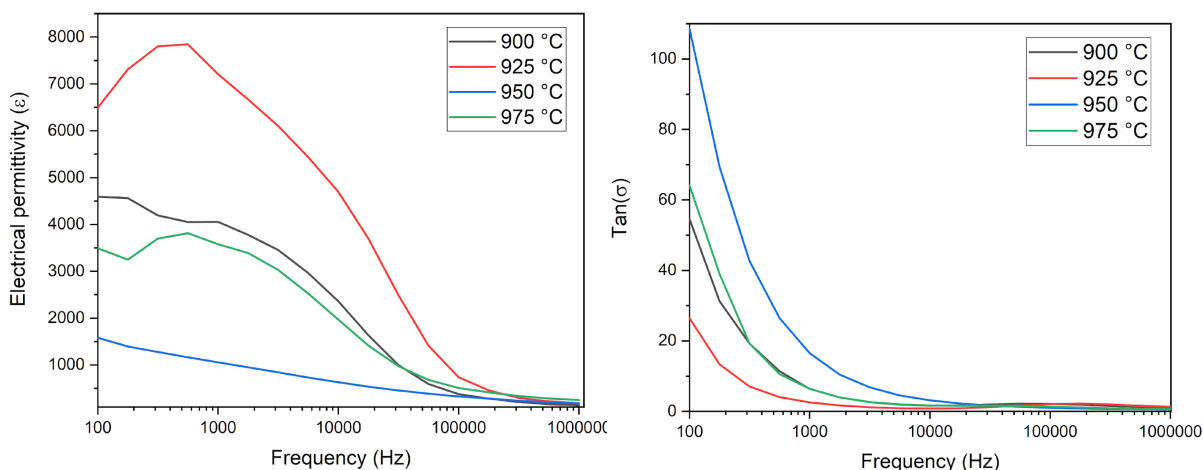
Fonte: Elaborado pelo autor

4.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A Figura 17 mostra os resultados de permissividade real (ϵ') e tangente de perda ($\tan\delta$) em função da frequência da mistura de CuO/TiO₂ calcinada a 850 °C e sinterizadas em temperaturas de 900 a 975 °C. Pode-se observar que as amostras sinterizadas a temperaturas de 950°C apresentam um comportamento tipo Debye com diminuição da permissividade real com a frequência. No entanto, o resto dos sistemas apresentam um máximo nos valores na faixa de 100 a 10 kHz, o que pode ser atribuído a fenômenos de relaxação do tipo Maxwell-Wagner-Sillar (Ramajo, L. *et al.*, 2008) que geralmente ocorrem em misturas devido às diferenças de permissividade entre a matriz e a fase. Por outro lado, as perdas dielétricas apresentam valores relativamente altos em baixas frequências com queda abrupta de 1 kHz, o que pode ser atribuído à natureza semicondutora do composto (Patidis, A. e Psarras, G. C., 2008).

- Efeito da temperatura de sinterização na permissividade à temperatura ambiente da mistura CuO/TiO₂:

Figura 17- Espectroscopia de impedância em função da frequência de misturas CuO/TiO₂ calcinadas a 850 °C e sinterizadas em diferentes temperaturas (900 a 975 °C)



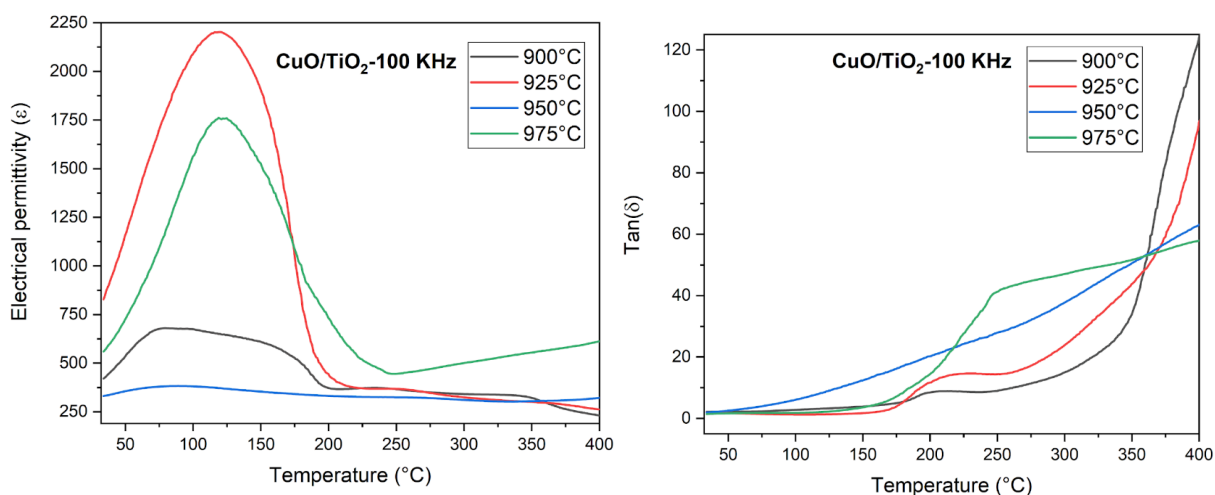
Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 18 apresenta os resultados de permissividade real (ϵ') e tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura a 100 KHz para misturas CuO/TiO₂ calcinadas a 850°C e

sinterizadas em diferentes temperaturas. Observa-se na figura que a permissividade real tem um pico em aproximadamente 125°C. Em seguida, diminui até 200°C, onde novamente mostra um aumento apreciável. Este último comportamento também se reflete nos valores da tangente de perda e está relacionado a processos de relaxamento típicos do CuO, ou seja, devido a pequenas concentrações de Cu^{2+} no contorno do grão isso resulta que o grão de CuO apresente comportamento condutivo e o contorno de grão passa a ser isolante em alta temperatura, acompanhando o efeito IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor) usado para explicar altas constantes dielétricas como no caso do titanato de cobre cálcio (CCTO) (Li, J. *et al.*, 2005). Como resultado desse modelo têm-se a elevada permissividade dielétrica observada perto da temperatura ambiente.

A exponencial crescente na tangente de perda em baixa frequência e alta temperatura já é um comportamento que está associado à condutividade esperada pois é conhecido que em materiais semicondutores, portadores de carga latente localizados entre potenciais de rede espacialmente flutuantes podem não somente produzir condutividade, como também dar origem a efeitos dipolares (Sarkar, S. *et al.*, 2008; Chen, J. W. e Rao, G. N., 2011).

Figura 18- Espectroscopia de impedância em função da temperatura de misturas CuO/TiO₂ calcinadas a 850°C e sinterizadas em diferentes temperaturas (900°C a 950°C) a 100KHz.

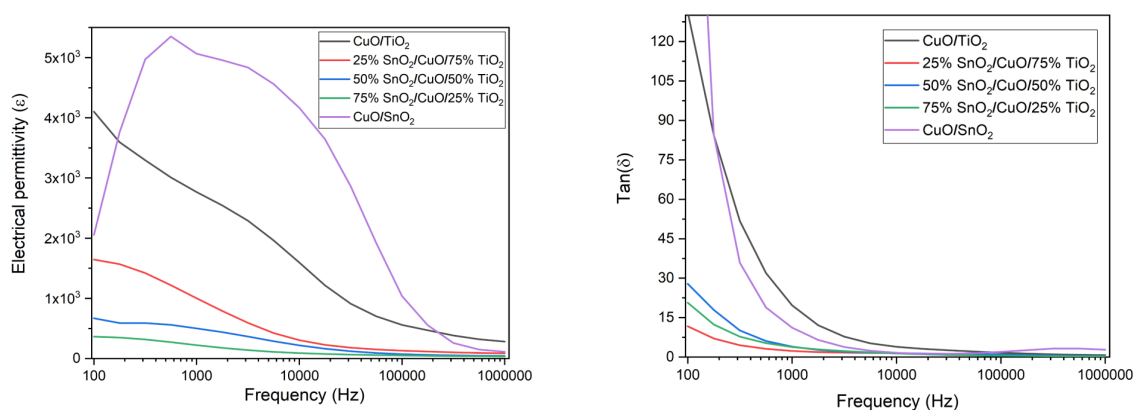


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 19 apresenta as curvas de permissividade real (ϵ') e tangente de perda ($\tan\delta$) em função da frequência das misturas SnO₂/CuO/TiO₂ calcinadas a 850°C e sinterizadas a

temperaturas de 975°C. Exceto para as misturas CuO/SnO₂, observa-se uma diminuição da permissividade com frequência devido aos processos de relaxação do tipo Debye. Como nas misturas anteriores, os valores da tangente de perda apresentaram uma diminuição muito acentuada com a frequência devido aos processos de condução dos elementos semicondutores da mistura.

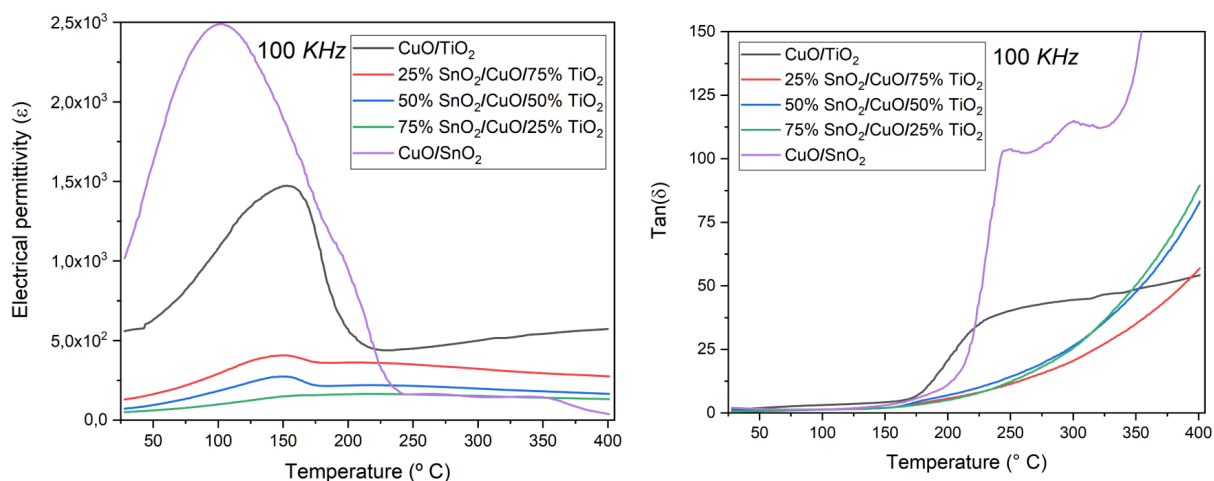
Figura 19- Espectroscopia de impedância em função da frequência em temperatura ambiente de misturas SnO₂/CuO/TiO₂ calcinadas a 850°C e sinterizadas a 975°C



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 20 mostra os gráficos que comparam todas as composições que contêm estanho em alta frequência (100 KHz). É apresentado os resultados de permissividade real (ϵ') e tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura a 100 KHz para misturas SnO₂/CuO/TiO₂ calcinadas a 850°C e sinterizadas a 975°C. Como foi analisado acima na figura 18 tem-se novamente um valor máximo na permissividade real com pico em aproximadamente 150°C para as amostras contendo TiO₂ e em 100 °C para o composto de CuO/SnO₂. Em seguida, diminui até 200°C, onde tem um leve aumento. Este último comportamento também se reflete nos valores da tangente de perda que sofre aumento considerável depois de 200 °C e está relacionado como discutido acima ao fato do CuO possuir o grão condutor e o contorno de grão isolante a altas temperaturas devido a maior concentração de Cu²⁺ ali encontrada, gerando os processos de relaxamento onde o contorno de grão passa a ser isolante. Como resultado desse modelo têm-se a elevada permissividade dielétrica observada perto da temperatura ambiente.

Figura 20- Permissividade real (ϵ') e tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura para misturas de $\text{SnO}_2/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ calcinadas a 850°C e sinterizadas a 975°C



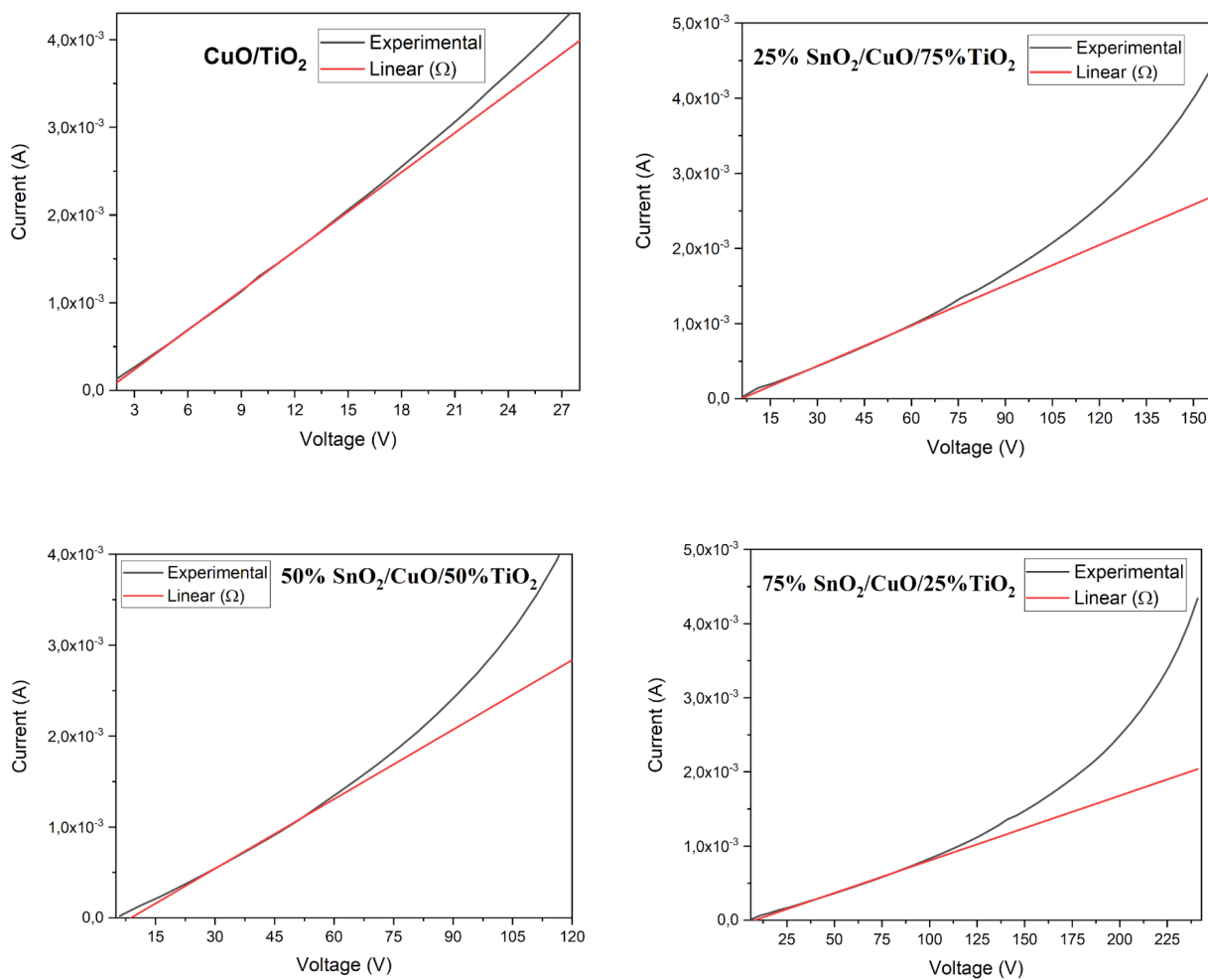
Fonte: Elaborado pelo autor

4.4 MEDIDAS CORRENTE-TENSÃO

As medidas de corrente-tensão tiveram um papel mais qualitativo que quantitativo, ou seja, foi observado um comportamento não linear em todas as amostras, porém como foi utilizado um megaôhmetro, o equipamento impossibilitava medir correntes superiores a 5 mA, dessa forma não foi possível traçar a curva característica de campo elétrico por densidade de corrente (E-J).

Para que o comportamento fosse melhor visualizado para as estequiometrias foi realizado a técnica de interpolação linear nos 10 primeiros pontos de forma a encontrar a melhor reta que descrevesse o material caso fosse ôhmico. A seguir estão as curvas obtidas exceto para a mistura de CuO/SnO_2 ($x=100\%$) pois, de todas as composições foi a única que mesmo com a temperatura de sinterização de 975°C continuou com altíssima porosidade (22,3%) dessa forma o ensaio não foi realizado com esta, visto que para a medida em questão ter elevada porosidade não era o desejado:

Figura 21- Curva de corrente tensão para bulks de $(x)\text{SnO}_2/\text{CuO}/(x-1)\text{TiO}_2$ ($x=0\%;25\%;50\%;75\%$) calcinados a 850°C e sinterizados a 975°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Pode-se observar com mais clareza que à medida que se aumenta a quantidade de SnO_2 e diminui TiO_2 a tensão de ruptura aumenta, o papel do dióxido de titânio foi fundamental no processo de densificação e diminuição dos poros o que também favorece a resposta elétrica do material.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

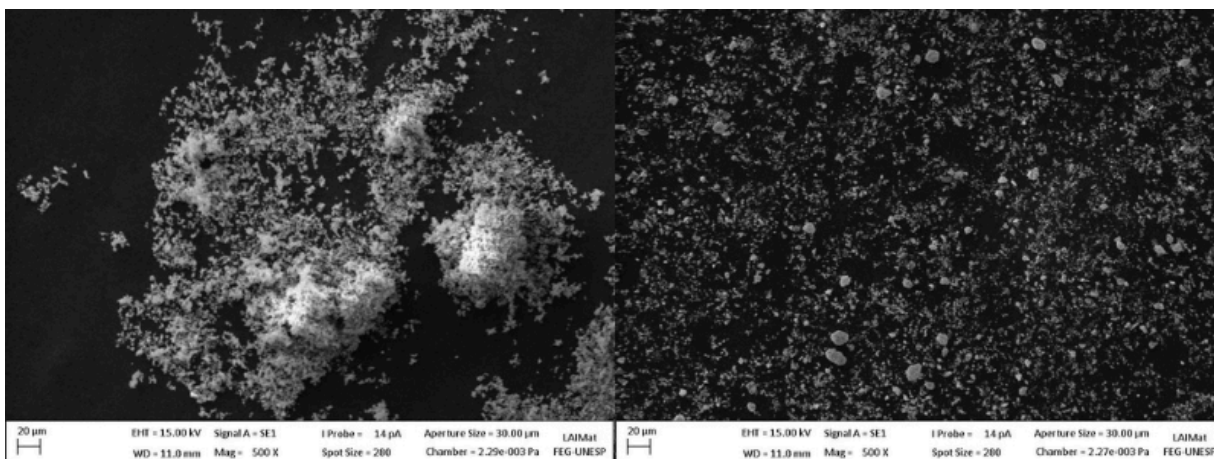
4.5.1 Micrografia realizada nos pós com composição X= 0,0 (TiO₂/CuO) e X=1,0 (SnO₂/CuO)

Para se obter as imagens dos pós cerâmicos foi usada a microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV) para determinar a morfologia e composição das partículas.

O equipamento utilizado foi um microscópio da marca Zeiss, ebol S15 no modo de elétrons secundários e retroespalhados. Sendo os elétrons secundários responsáveis por fornecer uma imagem topográfica da superfície da amostra, além da obtenção de imagens de alta resolução, enquanto os elétrons retroespalhados foram responsáveis por construir uma imagem característica das mudanças de composição da amostra (Dedavid, B. A. *et al.*,2007).

As análises foram feitas em uma distância de trabalho média (WD) de 11 mm e tensão de aceleração de 15 kV. A figura abaixo mostra os aglomerados de partículas para os pós com composição X= 0,0 e X= 1,0:

Figura 22- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura dos pós cerâmicos TiO₂/CuO e SnO₂/CuO aumento em 500X



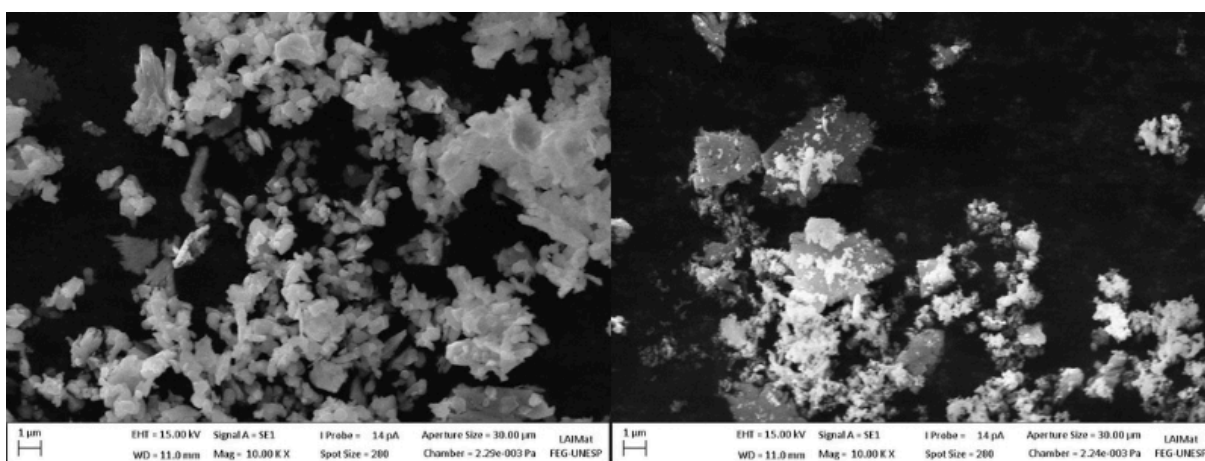
Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 22 são apresentadas as micrografias dos pós com composição X= 0,0 (TiO₂/CuO) e X=1,0 (SnO₂/CuO) calcinados a 975°C. A figura da esquerda corresponde à composição x =0,00 a qual apresentou partículas com presença de aglomerados enquanto a

imagem da direita é correspondente a composição $X=1,0$ e possui partículas preferencialmente esféricas e com maior distribuição. A presença de aglomerados pode ser uma evidência da diminuição do tamanho de partícula, evidenciando o papel do TiO_2 sendo responsável pelas mudanças morfológicas e pela diminuição do tamanho de partícula e consequente aumento da densificação no composto.

A figura 23 mostra as micrografias dos pós cerâmicos calcinados a $975^\circ C$ a imagem foi obtida usando a técnica de elétrons secundários de forma a se observar melhor a topografia da amostra, na figura da esquerda, $X= 0,0$ (TiO_2/CuO), é possível notar partículas preferencialmente em formas de agulhas ou bastonetes, e outras em aglomerados. Já na figura da direita, $X= 1,0$ (SnO_2/CuO) é possível notar também os dois tipos de partículas formando aglomerados entre si.

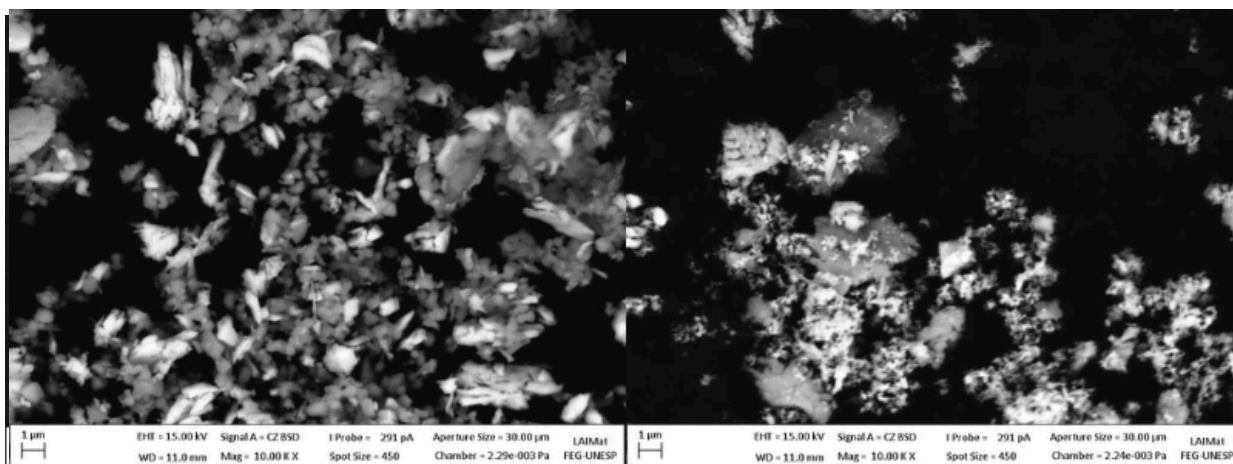
Figura 23- Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura dos pós cerâmicos TiO_2/CuO e SnO_2/CuO aumento em 10000X



Fonte: Elaborado pelo autor

Por fim, a Figura 24 trata-se da micrografia obtida sob mesma ampliação (10000X) porém utilizando a técnica de elétrons retroespalhados, com isso pode-se analisar a composição dos pós, dado que a imagem possui uma relação diretamente proporcional entre brilho e número atômico, dessa forma tem-se que quanto maior o número atômico da espécie visualizada maior o brilho que esta irá apresentar.

Figura 24- Micrografia obtida por elétrons retroespalhados dos pós cerâmicos TiO_2/CuO e SnO_2/CuO aumento em 10000X



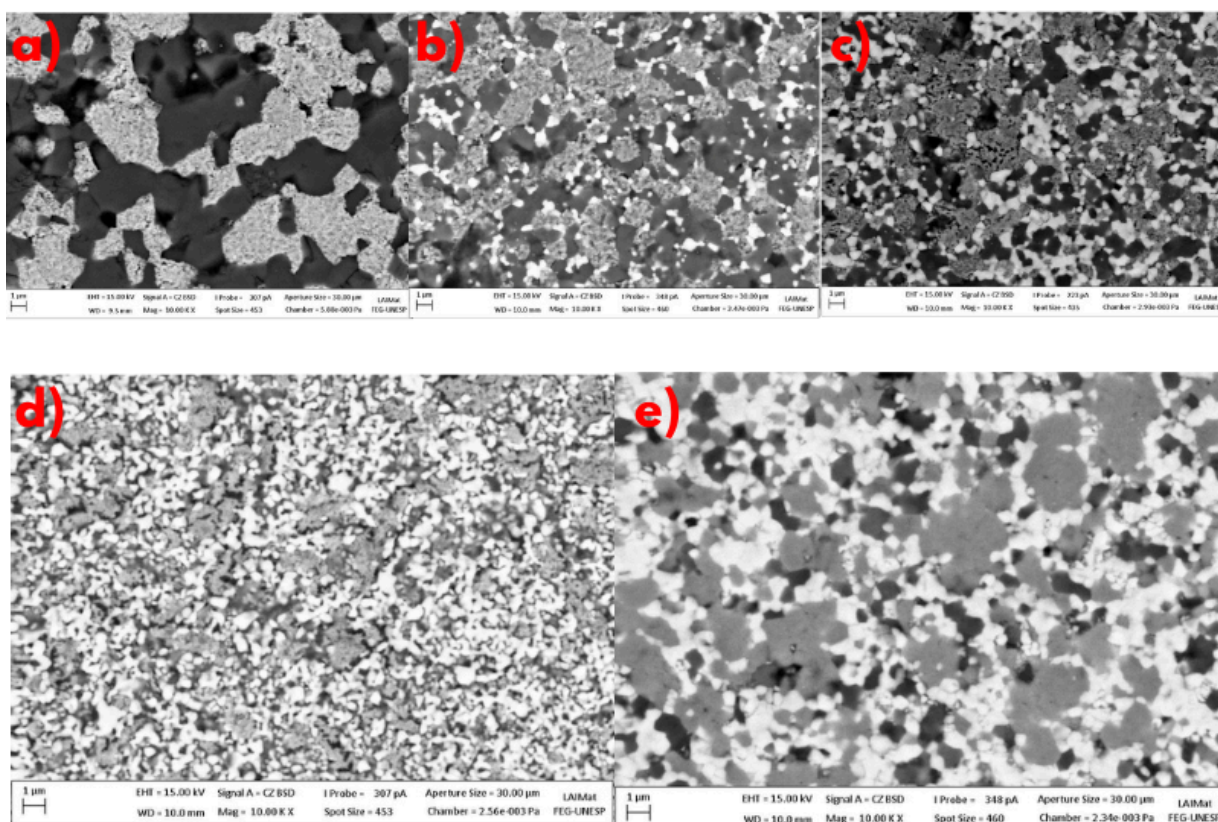
Fonte: Elaborado pelo autor

Na imagem esquerda então sabe-se que as estruturas em bastonetes tratam-se do TiO_2 enquanto os aglomerados correspondem às partículas de óxido de cobre. Já na imagem à direita pode-se notar que grãos menores de SnO_2 se aglomeram nas partículas maiores de CuO .

4.5.2 Micrografia realizada nos bulks com composição $(X)\text{SnO}_2/\text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$ ($x=0\%;25\%;50\%;75\%;100\%$)

Na figura a seguir estão as micrografias obtidas para cada composição estudada (**a**- TiO_2/CuO ; **b**-(25%) $\text{SnO}_2/\text{CuO}/(75\%)\text{TiO}_2$; **c**-(50%) $\text{SnO}_2/\text{CuO}/(50\%)\text{TiO}_2$; **d**-(75%) $\text{SnO}_2/\text{CuO}/(25\%)\text{TiO}_2$; **e**- SnO_2/CuO). Para obtê-las foi utilizado a técnica de elétrons secundários e uma ampliação de 10000X. Com essa sequência de imagens é possível afirmar a influência dos componentes no papel da diminuição do tamanho de grão, conseqüente diminuição no volume de poros e aumento da densificação do material.

Figura 25- Micrografia por elétrons retroespalhados dos bulks de $(X)\text{SnO}_2/\text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$ ($x=0\%;25\%;50\%;75\%;100\%$)

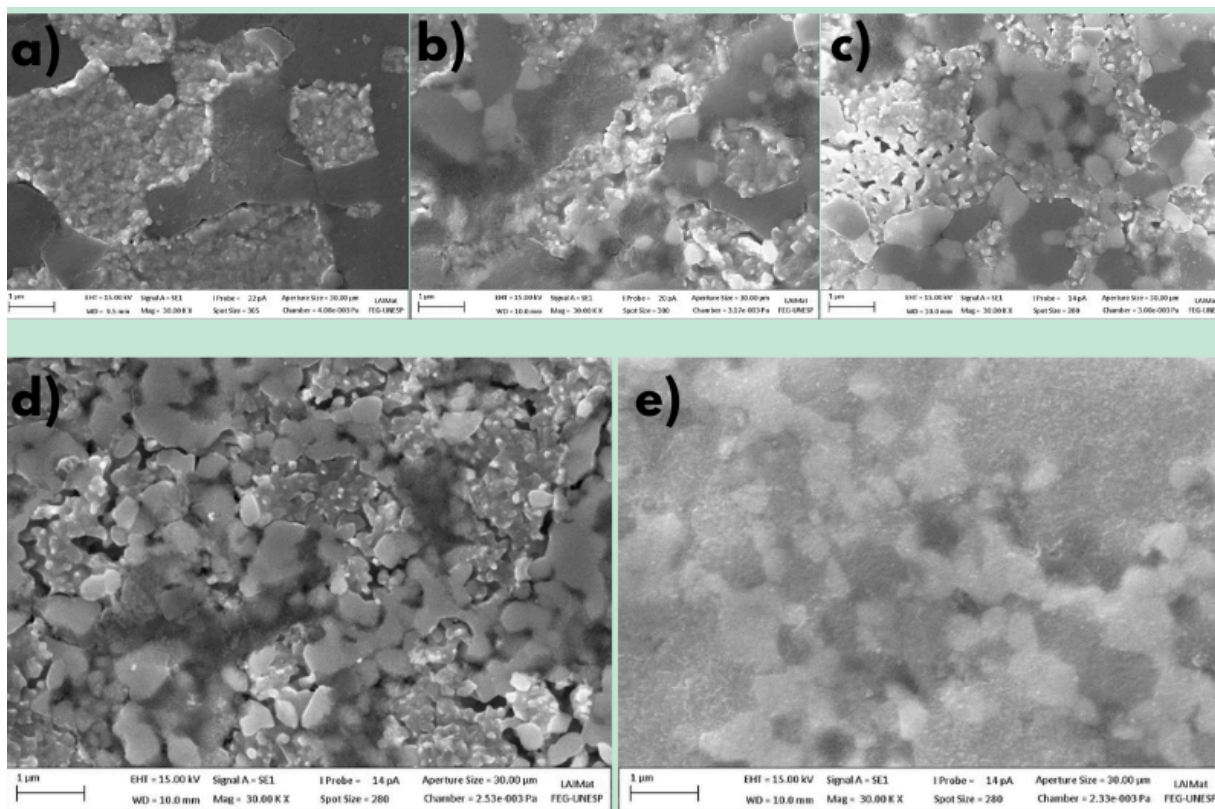


Fonte: Elaborado pelo autor

A figura a) correspondente a mistura de TiO_2/CuO é a que possui maior tamanho de grão de todas, enquanto a figura e) correspondente a mistura de SnO_2/CuO possui maior porosidade. Nos valores composicionais intermediários de X é possível notar o efeito densificador que pequenas quantidades de TiO_2 causam na mistura através da diminuição dos grãos e conseqüente melhora no acoplamento das espécies.

A figura 26 mostra a mesma pose da amostra sob maior ampliação (30000X) utilizando como sinal os elétrons secundários.

Figura 26- Micrografia por elétrons secundários dos bulks de $(X)\text{SnO}_2 / \text{CuO} / (1-X)\text{TiO}_2$
($x=0\%;25\%;50\%;75\%;100\%$)

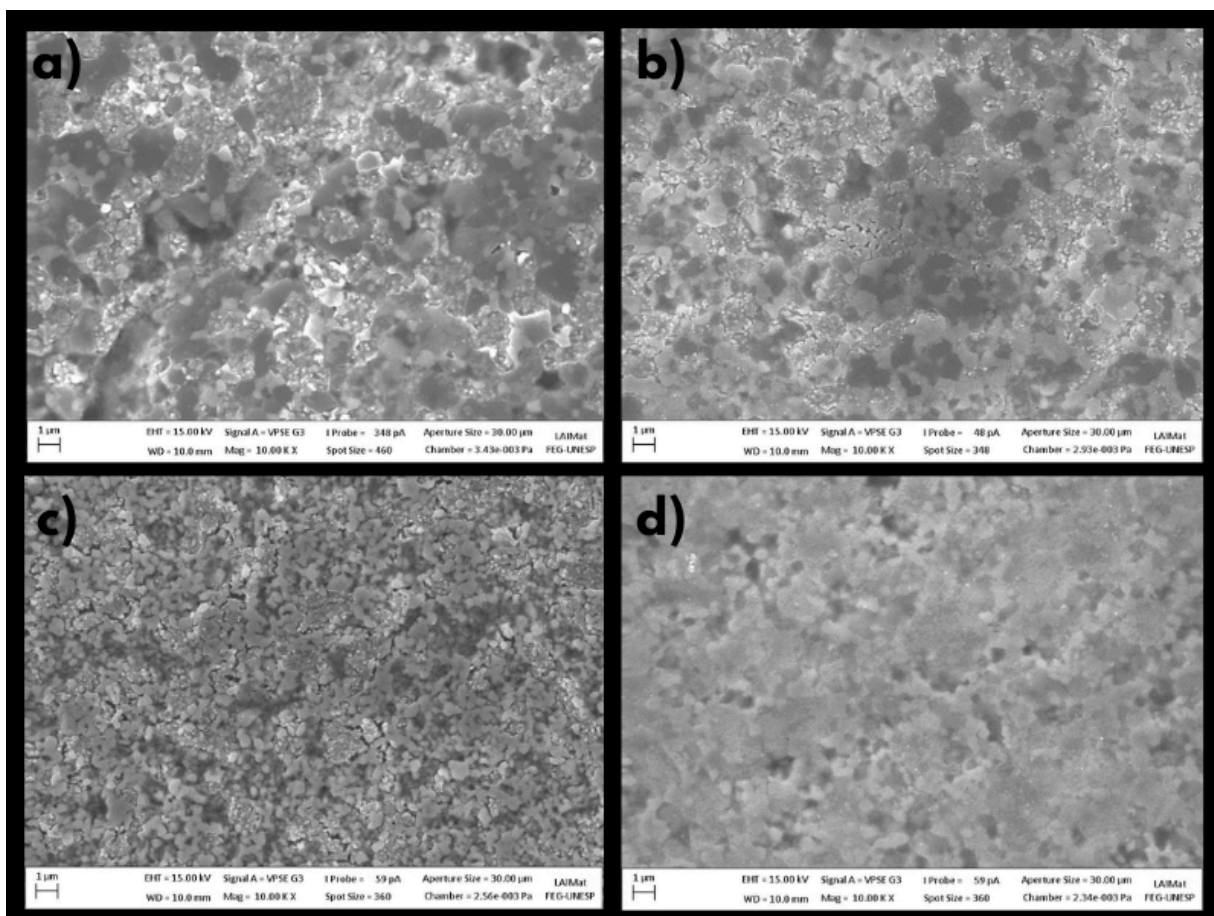


Fonte: Elaborado pelo autor

Com as imagens acima tem-se evidências do que pode estar ocorrendo no material: as partículas de TiO_2 em grandes quantidades se aglomeram e formam grãos maiores como pode se observar na imagem a) (TiO_2/CuO), conforme é diminuído a quantidade de óxido de titânio e se aumenta a quantidade de óxido de estanho, os grãos do material diminuem mostrando que o TiO_2 atua diretamente no controle morfológico da mistura, sendo que para $X=75\%$ ($75\%\text{SnO}_2 / \text{CuO} / 25\%\text{TiO}_2$) tem-se menor tamanho de grão, menor porosidade e maior densidade encontrada em todas as composições estudadas.

Para as amostras que possuíam óxido de estanho ($X=25\%; 50\%; 75\%; 100\%$) foi realizado a micrografia utilizando a técnica de luz emitida pela amostra dado que materiais semicondutores geralmente apresentam boa luminescência. A figura 27 mostra as imagens obtidas:

Figura 28- Micrografia por luz emitida dos bulks de $(X)\text{SnO}_2/\text{CuO}/(1-X)\text{TiO}_2$
($x=25\%;50\%;75\%;100\%$)



Fonte: Elaborado pelo autor

Como pode se notar nas três primeiras imagens ($x=25\%;50\%;75\%$) as resoluções estão melhores, indicando alta fluorescência por parte das amostras, o inverso ocorre para a composição de SnO_2/CuO indicando ou um tratamento térmico insuficiente ou uma deficiência na atividade fluorescente do material, para comprovar esse fato seria necessário realizar o ensaio de fotoluminescência.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos em laboratório e discutidos acima pode-se concluir que compostos cerâmicos de CuO/TiO_2 foram devidamente sinterizados e sabe-se que para a proporção molar 1:1 a temperatura de sinterização ideal é a de 975°C oferecendo maior densificação e menor volume percentual de poros. Compostos cerâmicos ternários de $\text{SnO}_2/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ também foram sinterizados a 975°C e pôde-se concluir que a adição de menores quantidades de TiO_2 (25%) aumenta muito o processo de densificação e diminuição de poros do corpo cerâmico o que se torna extremamente viável para a síntese de materiais densos varistores a base de estanho.

Com a difratometria de raios-x foi mostrado um indício de formação de um novo pico quando o CuO e o TiO_2 são sinterizados a maiores temperaturas, dessa forma, futuras análises almejam encontrar alguma estrutura diferente que possa corresponder ao CuTiO_3 , estudos futuros envolvendo a espectroscopia Raman podem ajudar a identificar a formação ou não de um novo composto através de alguma alteração no espectro. Para os difratogramas das amostras contendo SnO_2 não se observou nenhum novo pico ou transição de fase, sendo o mais provável que entre os óxidos ocorra a formação de uma solução sólida.

O comportamento observado pela espectroscopia de impedância foi regido por processos de relaxação típico do cobre, ou seja o material que a temperatura ambiente oferece uma altíssima permissividade elétrica e que com o aumento da temperatura perde essa propriedade, a explicação encontrada para esse comportamento está relacionado com o modelo de capacitor de camadas de barreira interna (IBLC), modelo que foi criado para justificar a enorme constante dielétrica do titanato de cobre e cálcio mas que estudos comprovaram que se aplica também ao CuO que possui grãos condutores e contornos de grãos mais isolantes.

As medidas de corrente-tensão serviram para demonstrar o comportamento não-ôhmico dos diferentes compostos e pôde-se observar que a tensão de ruptura aumenta conforme maior quantidade de SnO_2 , comportamento previsto devido o SnO_2 já ser conhecido por sua não linearidade, porém é necessário ressaltar o papel crucial do TiO_2 na formação de corpos densos pois o composto que não possui TiO_2 não ofereceu nenhuma resposta não ôhmica significativa devido a sua altíssima porcentagem de poros e baixa densidade quando comparado com os demais;

Com a microscopia eletrônica de varredura pôde-se observar que o TiO_2 atua diretamente no controle morfológico do composto ternário sendo responsável pelo nível de aglomeração das partículas e crescimento ou diminuição do tamanho do grão.

REFERÊNCIAS

- AFUYONI, M. ; NASHED, G.; NASSER, I. M. TiO₂ doped with SnO₂ and studing its structurail and electrical properties. **Energy procedia**, Syria, v. 6, p. 1-20, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610211014135>. Acesso em: 15 nov. 2023.
- AGUILERA-RUIZ, E. *et al.* Photocatalytic performance of binary and ternary Pt–Cu₂O–BiVO₄ catalysts under visible-light irradiation. **Ceramics international**, Faenza, v. 47, n. 22, p. 32364-32370, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288422102513X>. Acesso em: 10 nov. 2023.
- AJMAL, A. *et al.* Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders. **Journal of environmental chemical engineering**, Islamabad, v. 4, n. 2, p. 2138-2146, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334371630121X>. Acesso em: 13 dez. 2023.
- AL-HETLANI, E.; AMIN M. O.; MADKOUR M. Detachable photocatalysts of anatase TiO₂ nanoparticles: annulling surface charge for immediate photocatalyst separation. **Appl. surf. sci**, Amsterdam, v. 411, n. 44, p.355–362, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217308280>. Acesso em: 06 dez. 2023.
- AMBIGADEVI, J. *et al.* Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Chennai, v. 9, n. 1, p. 104881, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720312306>. Acesso em: 07 out. 2023
- BANDARA, J.; UDAWATTA, C. P. K.; RAJAPAKSE, C.S.K. Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photocatalytic hydrogen production from H₂O. **Photochem. photobiol sci**, London, v. 4, p. 857–861, 2005. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/pp/b507816d/unauth>. Acesso em: 20 nov. 2023.
- BANDARA, J.; DIVARATHNE, C. M.; NANAYAKKARA, S. D. Fabrication of n–p junction electrodes made of n-type SnO₂ and p-type NiO for control of charge recombination in dye sensitized solar cells. **Solar energy materials and solar cells**, Amsterdam, v. 81, n. 4, p. 429-437, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024803002630>. Acesso em: 19 out. 2023.
- BELTRÁN, A. *et al.* Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for TiO₂/SnO₂/TiO₂ and SnO₂/TiO₂/SnO₂ composite systems. **The journal of physical chemistry a.**, Washington, v. 112, n. 38, p. 8943-8952,

2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp801604n>. Acesso em: 18 dez. 2023.

BRASIL. Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS- Instituto de pesquisa e desenvolvimento. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre, RS: EdiPUCRS, 2007. Disponível em:

https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=qPyfKsSP8fUC&oi=fnd&pg=PA6&dq=Microscopia+eletr%C3%B4nica+de+varredura:+aplica%C3%A7%C3%B5es+e+prepara%C3%A7%C3%A3o+de+amostras:+materiais+polim%C3%A9ricos,+met%C3%A1licos+e+semicondutores.&ots=PU8QdlaHYN&sig=AtI0QMwXOe61MIVuiCtGPao6Hw&redir_esc=y#v=onepage&q=Microscopia%20eletr%C3%B4nica%20de%20varredura%3A%20aplica%C3%A7%C3%B5es%20e%20prepara%C3%A7%C3%A3o%20de%20amostras%3A%20materiais%20polim%C3%A9ricos%20e%20met%C3%A1licos%20e%20semicondutores.&f=false. Acesso em: 20 dez. 2024.

CAO, Y. *et al.* A bicomponent TiO₂/SnO₂ particulate film for photocatalysis. **Chemistry of materials**, Washington, D.C., v. 12, n. 11, p. 3445-3448, 2000. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0004432>. Acesso em: 30 nov. 2023.

CAREVIĆ, M. V. *et al.* Binary oxide ceramics for enhanced phenols degradation under simulated Solar light. **Journal of the american ceramic society**, Westerville, v. 101, n. 4, p. 1420-1431, 2018. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.15324>. Acesso em: 15 nov. 2023.

CHEN, J. W.; RAO, G. N. CuO Nanoparticles as a room temperature dilute magnetic giant dielectric material. **IEEE transactions on magnetics**, New York, v. 47, n. 10, p. 3772-3775, 2011. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/6027573>. Acesso em: 10 dez. 2023.

CHUAI, M. *et al.* CuO–SnO₂ reverse cubic heterojunctions as high-performance supercapacitor electrodes. **Journal of materials chemistry a.**, Cambridge, v. 7, n. 3, p. 1160-1167, 2019. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/ta/c8ta10442e/unauth>. Acesso em: 17 dez. 2023.

DAS, S. ; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in materials science**, Amsterdam, v. 66, p. 112-255, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642514000565>. Acesso em: 13 nov. 2023.

DIEBOLD, U. Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review. **Applied physics**, New Orleans, A, v. 76, n. 5, p. 681-687, 2003. 43. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-002-2004-5>. Acesso em: 11 dez. 2023.

EUVANANONT, C. *et al.* TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. **Ceramics international**, Faenza, v. 34, n. 4, p. 1067-1071, 2008. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884207003112>. Acesso em: 25 out. 2023.

GOLESTANBAGH, M.; PARVINI, M.; PENDASHTEH, A. Preparation, characterization and photocatalytic properties of visible-light-driven CuO/SnO₂/TiO₂ photocatalyst. **Catalysis letters**, Amsterdam, v.148, n.7, p. 2162–2178, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-018-2385-5>. Acesso em: 09 dez. 2023.

GU, L. *et al.* Transitionmetal-free, visible-light induced cyclization of arylsulfonyl chlorides with o-azidoaryllalkynes: a regiospecific route to unsymmetrical 2,3-disubstituted indoles. **Chem. commun.** London, v.53, p. 4203–4206, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cc/c6cc10305g/unauth>. Acesso em: 23 nov. 2023.

GUERRERO-ARAQUE, D. SnO₂–TiO₂ structures and the effect of CuO, CoO metal oxide on photocatalytic hydrogen production. **Journal of chemical technology & biotechnology**, Oxford, v. 92, n. 7, p. 1531-1539, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.5273>. Acesso em: 03 dez. 2023.

HU, J.Y.R.; MENG, W.; DU, Y. A novel p-LaFeO₃/n-Ag₃PO₄ heterojunction photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. **Chem. commun**, London, v. 52, p. 2620–2623, 2016. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cc/c5cc09222a/unauth>. Acesso em: 17 dez. 2023.

KAPILASHRAMI, M. *et al.* Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications. **Chemical reviews**, Easton, v. 114, n. 19, p. 9662-9707, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr5000893>. Acesso em: 10 nov. 2023.

LEE S.Y.; PARK, S. J. Review: TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. **J. ind. eng. chem**, Seoul, v. 19, n. 6, p. 1761–1769, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13003092>. Acesso em: 16 out. 2023.

LI, J.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: CaCu₃Ti₄O₁₂. **Solid state communications**, New York, v. 135, n. 4, p. 260-262, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109805003893>. Acesso em: 18 nov. 2023.

LI, K. *et al.* A comparative study of CuO/TiO₂-SnO₂, CuO/TiO₂ and CuO/SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation. **Journal of natural gas chemistry**, Chengdu, v. 18, n. 4, p. 449-452, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003995308601449>. Acesso em: 14 out. 2023.

LI, Z. *et al.* Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review. **International journal of hydrogen energy**, Oxford, v. 43, n. 45, p. 21114-21132, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319918328970>. Acesso em: 10 dez. 2023.

LIN, H. ; KENG, C. ; TUNG, C. Gas-sensing properties of nanocrystalline TiO₂. **Nanostructured materials**, Taiwan, v. 9, n. 1-8, p. 747-750, 1997. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096597739700161X>. Acesso em: 29 nov. 2023.

MARQUES, V. P. B. **Propriedades elétricas e modelagem da barreira de potencial do sistema varistor à base de SnO₂-TiO₂**. 2005. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2005. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/a2700811-8b61-4e16-b11a-a1fda9de8af8>. Acesso em: 04 nov. 2023.

MONIZ, S. J. A.; TANG, J. Charge transfer and photocatalytic activity in CuO/TiO₂ nanoparticle heterojunctions synthesised through a rapid, one-pot, microwave solvothermal route. **Chem. cat. chem**, Weinheim, v. 7, n.11, p. 1659–1667, 2015. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cctc.201500315>. Acesso em: 16 out. 2023.

MOON, W. J.; YU, J. H.; CHOI, G. M. Selective gas detection of SnO₂-TiO₂ gas sensors. **Journal of electroceramics**, Dordrecht, v. 13, n. 1, p. 707-713, 2004. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10832-004-5180-1>. Acesso em: 27 nov. 2023.

MORADIPOUR, P.; DABIRIAN, F.; MORADIPOUR, M. Ternary ZnO/ZnAl₂O₄/Al₂O₃ composite nanofiber as photocatalyst for conversion of CO₂ and CH₄. **Ceramics international**, Faenza, v. 46, n. 5, p. 5566-5574, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219325143>. Acesso em: 15 dez. 2023.

PARK, J. *et al.* Hybrid metal-Cu₂S nanostructures as efficient co-catalysts for photocatalytic hydrogen generation. **Chem. commun**, London, v. 53, p.3277-3280, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cc/c7cc00071e/unauth>. Acesso em: 08 out. 2023.

PATSIDIS, A.; PSARRAS, G. C. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix–ceramic BaTiO₃ composites. **Currents**, Santa Barbara, v. 5, n. 10, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Georgios-Psarras/publication/310404616_Dielectric_behaviour_and_functionality_of_polymer_matrix-ceramic_BaTiO3_composites/links/58408a8408ae61f75dcee7c1/Dielectric-behaviour-and-functionality-of-polymer-matrix-ceramic-BaTiO3-composites.pdf. Acesso em: 12 out. 2023.

PITRE, S.P.; YOON, T.P.; SCAIANO, J.C. Titanium dioxide visible light photocatalysis: surface association enables photocatalysis with visible light irradiation. **Chem. commun**. London, v. 53, p. 4335–4338, 2017. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cc/c7cc01952a/unauth>. Acesso em: 30 nov. 2023.

RAMAJO, L.; CASTRO, M. S.; REBOREDO, M. M. Interfacial relaxation phenomena in epoxy/aluminum composites. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 13, p. 405-411, 2008. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/rmat/a/Yws83wbJfvTkkZFbnpfhxNS/abstract/?format=html&lang=en>. Acesso em: 07 out. 2023.

RÉTI, B. *et al.* Preparation of SnO₂- TiO₂/MWCNT nanocomposite photocatalysts with different synthesis parameters. **Phys. status solidi.**, Weinheim, v. 250, n. 12, p. 2549–2553, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201300076>. Acesso em: 16 nov. 2023.

RIZI, V. S. *et al.* Sol–gel derived SnO₂/Ag₂O ceramic nanocomposite for H₂ gas sensing applications. **Materials research express**, Tehran, v. 6, n. 11, p. 11502, 2019. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab511e/meta>. Acesso em: 19 out. 2023.

SARKAR, S.; JANA, P. K.; CHAUDHURI, B. K. Colossal internal barrier layer capacitance effect in polycrystalline copper (II) oxide. **Applied physics letters**, Melville, v. 92, n. 2, p. 022905, 2008. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/92/2/022905/320969>. Acesso em: 20 dez. 2023.

SEEHARAJ, P. *et al.* CeO₂/CuO/TiO₂ heterojunction photocatalysts for conversion of CO₂ to ethanol. **Nanotechnology**, Bristol, v. 32, n. 37, p. 375707, 2021. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/ac08be/meta>. Acesso em: 14 out. 2023.

SHARMA, S. *et al.* TiO₂/SnO₂ nano-composite: new insights in synthetic, structural, optical and photocatalytic aspects. **Inorganica chimica acta**, Lausanne, v. 529, p. 120640, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169321003960>. Acesso em: 17 nov. 2023.

WANG, X. *et al.* Nitrogen-doped Ni/TiO₂ catalyst with enhanced activity and improved selectivity for CO₂ methanation. **Energy & fuels**, Washington, 2022. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.2c01368>. Acesso em: 20 out. 2023.

WU, X. *et al.* Carbon dots as solid-state electron mediator for BiVO₄/CDs/CdS Z-scheme photocatalyst working under visible light. **Appl. catal. b.**, Amsterdam, v. 206, p. 501–509, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337317300656>. Acesso em: 15 nov. 2023.

XU, W. *et al.* Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst. **Catalysis communications**, Amsterdam, v. 9, n. 6, p. 1453-1457, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736707005389>. Acesso em: 18 nov. 2023.

YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. **Applied physics letters**, Melville, v. 40, n. 6, p. 536-537, 1982. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/40/6/536/47940/Preparation-and-properties-of-TiO2-varistors>. Acesso em: 08 dez. 2023.

YANG, S. *et al.* Metal oxide based heterojunctions for gas sensors: a review. **Nanomaterials**, Basel, v. 11, n. 4, p. 1026, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/4/1026>. Acesso em: 13 out. 2023.

ZANATTA, A. R.. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific reports**, London, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-47670-y>. Acesso em: 06 dez. 2023.

ZHOU, B. *et al.* Self-assemble SnO₂@TiO₂ porous nanowire-nanosheet heterostructures for enhanced photocatalytic property. **Cryst. eng. comm.** London, v. 16, p. 10863–10869, 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ce/c4ce01774a/unauth>. Acesso em: 17 nov. 2023.

ZHOU, X. *et al.* Study on sensing mechanism of CuO–SnO₂ gas sensors. **Materials science and engineering: B**, Xi'an, v. 99, n. 1-3, p. 44-47, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510702005019>. Acesso em: 27 out. 2023.