

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUISTA FILHO”
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
CAMPUS BAURU

VINÍCIUS BERTUZZO LIMA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ SINTETIZADOS
PELO MÉTODO POLIOL**

BAURU

2021

VINÍCIUS BERTUZZO LIMA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ SINTETIZADOS
PELO MÉTODO POLIOL**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciências dos Materiais, sob a orientação da Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos.

BAURU

2021

VINÍCIUS BERTUZZO LIMA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciências dos Materiais, sob a orientação da Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS

Profa. Dra. NELCY DELLA SANTINA
MOHALLEM

Profa. Dra. ALEJANDRA HORTENCIA M.
GONZÁLEZ

Dr. EDILSON MOURA PINTO

Dr. ALBERTO GONÇALVES VIEIRA DE
CARVALHO NETO

L732s Lima, Vinícius Bertuzzo
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS
PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOCOMPÓSITOS
DE Fe₂O₃-SnO₂ SINTETIZADOS PELO MÉTODO POLIOL /
Vinícius Bertuzzo Lima. — Bauru, 2021
126 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências, Bauru
Orientadora: Dayse Iara dos Santos

1. Nanocompósitos. 2. Óxido de ferro III. 3. Dióxido de estanho. 4.
Fotocatálise. 5. Método Poliol. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE VINÍCIUS BERTUZZO LIMA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de outubro do ano de 2021, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de VINÍCIUS BERTUZZO LIMA, intitulada **SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE COMPÓSITO NANO-ESTRUTURADO $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ NA FOTOCATALISE DE CORANTE ORGÂNICO**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Profa. Dra. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ (Participação Virtual) do(a) Universidade Norte do Paraná (UNOPAR), Dr. EDILSON MOURA PINTO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Dr. ALBERTO GONÇALVES VIEIRA DE CARVALHO NETO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP. Após a exposição pelo doutorando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: **Aprovado**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS

MODIFICAÇÃO DO TÍTULO DA TESE PROPOSTA PELOS MEMBROS DA BANCA:

"Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas de nanocompósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ sintetizados pelo método Poliol"

Dedicatória

Aos meus pais, Solange e Claudinei, por todo amor e cobrança ou amor com cobrança. Aos meus irmãos por motivos semelhantes, desde antes, durante e, espero, após a realização desse trabalho.

A minha namorada por todo apoio e dedicação para comigo nos momentos mais intensos, com qual dividirei, acredito, louros das conquistas.

À professora Dayse, que, apenas por ser um dos melhores exemplos de representante desta linda profissão.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra Dayse Iara dos Santos, que, bem mais que uma orientadora, além de contribuir de modo profissional e de excelência aos processos pedagógicos naturais da relação entre alunos e professor, também, acreditou que era possível a produção de ciência e tecnologia, mesmo, por alunos, que, como eu, necessitam trabalhar concomitantemente à vida acadêmica.

Aos professores Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes e Dr^a Nelcy Della Santina Mohallem, que auxiliaram em etapas experimentais essenciais a este trabalho.

Aos colegas de Laboratório que sempre foram prestativos em auxiliar nas mais variadas dificuldades enfrentadas por todo o processo de produção deste trabalho. Em especial ao colega Marcel, que foi um verdadeiro amigo.

Aos meus país e irmãos que me deram o suporte logístico, financeiro e emocional durante este processo de produção.

À minha namorada, companheira fiel, que sempre esteve presente, caminhando junto a mim na minha vida acadêmica.

À Unesp, como instituição de ensino, e, seus membros, que estiveram presentes na minha formação desde o ensino médio, passando pela graduação, e finalizando este doutoramento.

A todos, meus mais sinceros agradecimentos.

LIMA, V. B SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO POLIOL. 2021

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2021.

RESUMO

A fotocatalise baseada em materiais semicondutores vem sendo bastante estudada com vistas a aplicação em dispositivos que promovem a restauração de aquíferos por meio da degradação dos resíduos industriais despejados, tais como corantes orgânicos. Para o presente estudo foram selecionados dois destes materiais multifuncionais: Fe_2O_3 , SnO_2 , com o objetivo de serem avaliados como agentes descorantes da Rodamina-B. Além da preparação pelo método Poliol de partículas do Fe_2O_3 e do SnO_2 , produziu-se também o compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, cujo desempenho descorante foi analisado comparativamente aos seus componentes na atuação individual. Após uma primeira síntese dos materiais, novos parâmetros foram testados chegando a menores tempos de refluxo para a síntese de partículas de Fe_2O_3 e mais baixas temperaturas para a obtenção do nanocompósito desejado. Para avaliação da decomposição térmica dos materiais diretamente sintetizados, foram feitas as análises térmicas simultâneas TGA/DTA até 1000°C , nas quais se constatou a conversão em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em temperatura próxima de 400°C e a conversão em SnO_2 em torno de 650°C , para os casos de síntese dos óxidos isolados. No caso do compósito obtido pela síntese conjunta observou-se a necessidade de aplicação de tratamento em temperatura mínima de 700°C . A análise por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura dos materiais sintetizados e tratados termicamente revelou tratar-se de partículas nanoestruturadas dos respectivos óxidos. Análises por adsorção de nitrogênio gasoso (BET) mostraram curvas de histerese com características de material não poroso. Os cálculos indicaram área superficial específica de 18, 45 e $20 \text{ m}^2/\text{g}$ para as amostras preparadas de Fe_2O_3 , SnO_2 e o compósito, respectivamente. Por meio de dados de refletância difusa estimou-se os *band gaps* de 1,9 eV, 3,5 eV e 1,8 eV para Fe_2O_3 , SnO_2 e para o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, respectivamente. Os ensaios de descoramento de Rodamina-B feitos em pH 5,5 e sob

irradiação de luz visível e ultravioleta mostraram o desempenho de cada um dos materiais preparados. As partículas de Fe_2O_3 apresentaram uma capacidade grande de adsorção física do corante testado, reduzindo a absorção de luz em 75% nos primeiros 15 minutos de exposição. Porém, sua capacidade de descoramento se manteve estável ao longo dos 75 minutos seguintes. Os ensaios realizados na presença do SnO_2 mostraram descoramento máximo de 45%. Após 120 minutos de exposição. O descoramento obtido para o nanocompósito ao fim de 180 minutos foi de 20%. Este comportamento foi atribuído ao total revestimento da superfície das partículas do óxido de ferro com as nanopartículas de SnO_2 .

Palavras-chave: Síntese de material nanoestruturado, nanocompósitos, fotocatalise, descoramento da Rodamina-B, Método Poliol, óxido de ferro III, dióxido de estanho.

LIMA, V. B SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO POLIOL. 2021

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2021

ABSTRACT

Photocatalysis based on semiconductor materials has been extensively studied with a view to its application in devices that promote the restoration of aquifers through the degradation of industrial waste discharged, such as organic dyes. For the present study, two of these multifunctional materials were selected: Fe_2O_3 , SnO_2 , with the objective of being evaluated as bleaching agents for Rhodamine-B. In addition to the preparation by the Polyol method of Fe_2O_3 and SnO_2 particles, the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ composite was also produced, whose bleaching performance was analyzed compared to its components in individual performance. After a first synthesis of materials, new parameters were tested, reaching shorter reflux times for the synthesis of Fe_2O_3 particles and lower temperatures to obtain the desired nanocomposite. To evaluate the thermal decomposition of directly synthesized materials, simultaneous TGA/DTA thermal analyzes were carried out up to 1000°C , in which the conversion to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was found at a temperature close to 400°C and the conversion to SnO_2 around 650°C , for the cases of synthesis of isolated oxides. In the case of the composite obtained by the joint synthesis, the need to apply treatment at a minimum temperature of 700°C was observed. The X-ray diffraction and scanning electron microscopy analysis of the synthesized and heat-treated materials revealed that they were nanostructured particles of the respective oxides. Analyzes by adsorption of nitrogen gas (BET) showed hysteresis curves with characteristics of non-porous material and calculations indicated specific surface area of 18, 45 and $20\text{ m}^2/\text{g}$ for the samples prepared with Fe_2O_3 , SnO_2 and the composite, respectively. Using diffuse reflectance data, band gaps of 1.9 eV, 3.5 eV and 1.8 eV were estimated for Fe_2O_3 , SnO_2 and for $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, respectively. Rhodamine-B bleaching tests carried out at pH 5.5 and under visible and ultraviolet light irradiation showed the performance of each of the prepared materials. The Fe_2O_3 particles showed a large physical adsorption capacity of the dye tested, reducing light absorption by 75% in the first 15 minutes of exposure. However, its bleaching capacity remained stable over the next 75 minutes. The tests carried out in the presence of SnO_2 showed a maximum bleaching of 45% after 120 minutes of exposure. The bleaching obtained for the nanocomposite after 180 minutes was 20%. This behavior was attributed to the total surface coating of the iron oxide particles with SnO_2 nanoparticles.

Keywords: Synthesis of nanostructured material, nanocomposites, photocatalysis, bleaching performance of Rhodamine-B, Polyol Method, iron oxide III, tin dioxide

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Estruturas cristalinas do óxido de ferro e suas composições: a) Hematite (hematita) b) Magnetite (magnetita) e c) Maghemite (maghemita).....	9
Figura 3.2: Estrutura cristalina da cassiterita (SnO_2).....	11
Figura 3.3: Função de Fermi.....	19
Figura 3.4: Promoção dos elétrons conforme o aumento de temperatura.....	19
Figura 3.5: Estrutura molecular da Rodamina-B.....	21
Figura 3.6: Rodamina-B Zwitteriônica.....	22
Figura 3.7: Esquema simplificado das reações redox possíveis na fotoativação de um semicondutor.....	25
Figura 3.8: Modelo fotocatalítico com base em um nanocompósito.....	26
Figura 4.1: Sistema de refluxo contendo solução inicial para síntese: a) do Fe_2O_3 , b) do SnO_2 e c) do compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	29
Figura 4.2: Esquema da síntese Poliol realizada na preparação das amostras.....	35
Figura 5.1: Curvas de TGA/DTA do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
Figura 5.2: Difração de raios X do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42
Figura 5.3: TGA/DTA do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42
Figura 5.4: Difração de raios X do precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
Figura 5.5: Curvas TGA/DTA da amostra Fe_2P	44
Figura 5.6: Curvas de TGA/DTA da amostra SnO_2	45
Figura 5.7: Difractogramas das amostras sintetizadas via Poliol, Fe_2P e SnO_2	47
Figura 5.8: Difractogramas das amostras sintetizadas com o precursor de ferro e submetidas a tratamentos térmicos por 1h em ar.....	49
Figura 5.9: Difractograma das amostras SnO_2 e SnO_2P , tratada por 1h em ar.....	51
Figura 5.10: Difractograma de raios X das amostras de compósito, conforme a temperatura de tratamento térmico.....	53
Figura 5.11: Difractogramas das amostras Fe_2P , C_2P e SnO_2P	55
Figura 5.12: Amostra C_2P - picos indexados.....	57
Figura 5.13: Imagens de MEV da amostra Fe_2P sob diferentes magnificações: A) 5.000x; B) 10.000x; C) 20.000x e D) 50.000x	59
Figura 5.14: Imagens de MEV da amostra SnO_2P sob diferentes magnificações: A) 5.000x; B) 10.000x; C) 20.000x e D) 50.000x.....	60

Figura 5.15: Imagens de MEV da amostra C24P850. sob diferentes magnificações: A) 5.000x; B) 10.000x; C) 20.000x e D) 50.000x.....	61
Figura 5.16: EDS amostra Fe24P400 - A) Imagem MEV 10.000x B) Reflexo Oxigênio C) Reflexo Ferro.....	61
Figura 5.17: EDS amostra Sn08P650 - A) Imagem MEV 10.000x B) Reflexo Oxigênio C) Reflexo Estanho.....	62
Figura 5.18: EDS amostra C24P850 - A) Imagem MEV 10.000x B) Reflexo Oxigênio C) Reflexo Ferro D) Reflexo Estanho.....	62
Figura 5.19: Difratogramas dos materiais Fe24P0 e FeB01P0.....	65
Figura 5.20: Difratogramas dos materiais Fe24P400 e FeB01P400.....	66
Figura 5.21: Difratogramas dos compósitos C24P850 e CB24P700.....	67
Figura 5.22: Imagens de MEV da amostra FeB01P400 (100.000x).....	71
Figura 5.23: Imagens de MEV da amostra Sn08P650 (100.000x).....	71
Figura.5.24: Imagens de MEV para a amostra C24P700 (100.000x).....	72
Figura 5.25: EDS da amostra FeB01P400.....	72
Figura 5.26: EDS da amostra Sn08P650.....	73
Figura 5.27: EDS da amostra CB24P700.....	74
Figura 5.28: EDS da amostra CB24P700 - Região das placas maiores.....	74
Figura 5.29: EDS da amostra C24P700 - Região dos grãos menores.....	74
Figura 5.30: Isoterma obtida para a amostra FeB01P400 (ADS – adsorção; DES – dessorção).....	75
Figura 5.30: Isoterma obtida para a amostra Sn08P650 (ADS – adsorção; DES – dessorção).....	75
Figura 5.30: Isoterma obtida para a amostra CB24P700 (ADS – adsorção; DES – dessorção).....	75
Figura 5.33: Refletância difusa das amostras preparadas na nova etapa de síntese.....	78
Figura 5.34: Extrapolação para determinação do band gap do FeB01P400.....	80
Figura 5.35: Extrapolação para determinação do band gap do Sn08P650.....	80
Figura 5.36: Extrapolação para determinação do band gap do CB24P700.....	81
Figura 5.37: Descoramento da Rodamina-B na presença do FeB01P400.....	82
Figura 5.38: Alíquotas da solução da Rodamina-B retiradas ao longo do ensaio com FeB01P400.....	83

Figura 5.39: Curvas de absorvência da Rodamina-B na presença do FeB01P400	83
Figura 5.40: Descoramento da Rodamina-B na presença do Sn08P650.....	84
Figura 5.41: Curvas de absorvência da Rodamina-B, na presença do Sn08P650	85
Figura 5.42: Alíquotas do ensaio de descoramento com Sn08P650.....	85
Figura 5.43: Descoramento da Rodamina-B na presença do compósito CB24P700...	86
Figura 5.44: Curvas de absorvência da Rodamina-B na presença do CB24P700	87
Figura 5.45: Alíquotas do ensaio de descoramento com CB24P700	87
Figura A.1: Curvas de (a) TGA e (b) DTA de uma hipotética análise.....	119
Figura A.2: Espalhamento do elétron.....	121
Figura A.3: Diagrama de difração de feixes de raios X.....	124
Figura A.4: Relação entre os ângulos de Bragg e o ângulo de difração	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Dados cristalográficos das fases do óxido de ferro.....	9
Tabela 3.2: Dados cristalográficos das fases do óxido de estanho.....	11
Tabela 4.1: Dados físico-químicos dos reagentes para síntese do óxido de ferro.....	30
Tabela 4.2: Dados sobre os reagentes e as condições da síntese do composto de Fe pelo método Poliol.....	31
Tabela 4.3: Dados dos reagentes usados para a síntese do óxido de estanho pelo método Poliol.....	32
Tabela 4.4: Dados dos reagentes e das condições da síntese do composto de Sn pelo método Poliol.....	32
Tabela 4.5: Dados dos reagentes usados para a síntese Poliol do compósito.....	34
Tabela 5.1: Percentuais de perda de massa registrados no TGA do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41
Tabela 5.2: Percentuais de perda de massa registrados no TGA do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
Tabela 5.3: Percentuais de perda de massa registrados no TGA da amostra Fe_{24}P_0	45
Tabela 5.4: Percentuais de perda de massa registrados no TGA da amostra Sn_{08}P_0	46
Tabela 5.5: Valores médios de distribuição de tamanhos de cristalitos dos materiais sintetizados obtidos pela equação de Scherrer.....	58
Tabela 5.6: Tamanhos médios dos cristalitos obtidos a partir do FWHM dos DRX dos materiais.....	69
Tabela 5.7: Medidas da área superficial específica (BET) das amostras $\text{Fe}_{01}\text{P}_{400}$, $\text{Sn}_{08}\text{P}_{650}$ e $\text{CB}_{24}\text{P}_{700}$	77
Tabela 5.8: Energia do <i>band gap</i> determinados, com o modelo de Kubelka-Munk considerando $y = 2$ (banda direta) para os materiais estudados	79
Tabela A.1: Dados de histórico de desenvolvimento científico e tecnológico.....	115

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET (*Brunauer, Emmett, Teller*) - Teoria de Adsorção Multimolecular

BC Banda de Condução

BV Banda de Valência

DRX Difração de Raios X

e⁻ Portador de carga negativa (elétron)

EDS Espectroscopia por energia dispersiva

E_f Nível de Fermi

E_g Energia entre bandas / *band gap*

FWHM Largura a meia altura (*full width at half maximum*)

h⁺ Portador de carga positiva (buracos)

k Condutividade térmica

K Aproximação de esfericidade para equação de Scherrer

K Constante de Boltzmann

K Unidade de temperatura - Kelvin

k' Condutividade térmica de referência

kV Quilovolt

k_α Energia para arrancar um elétron da camada K do Cobre

M^o Metal genérico em estado Sólido e Neutro

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

Mⁿ⁺ Íon metálico, com estado de valência

nFE Produto do número de elétrons, constante de Faraday e Energia total do sistema

SC Semicondutor

UV-Vis Luz Ultravioleta e Visível

X Coeficiente molecular

ΔE⁰_{red} Potencial de redução

ΔG Energia Livre de Gibbs

Sumário

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Justificativa	2
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	6
CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Óxidos Funcionais.....	7
3.1.1 Óxido de Ferro.....	7
3.1.2 Óxido de Estanho	10
3.2 Compósitos e Nanocompósitos.....	11
3.2.1 Nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	13
3.3 Método Poliol	14
3.4 Estrutura de bandas e Semicondutores	17
3.5 Corante orgânico – Rodamina-B.....	21
3.6 Fotocatálise	22
CAPÍTULO 4: METODOLOGIA E MATERIAIS	27
4.1.1 Rota Poliol para Óxido de Ferro III	30
4.1.2 Rota Poliol para Óxido de Estanho.....	32
4.1.3 Rota Poliol para Compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	33
4.2 Resumo das sínteses e processo de coleta das partículas.....	34
4.3 Novas Sínteses (Segunda etapa).....	36
4.5 Caracterizações dos Materiais	37
CAPÍTULO 5: RESULTADOS.....	40
5.1 Análises dos cloretos precursores.....	40
5.2 Análises térmicas dos materiais sintetizados	44
5.3 Difração de raios X (DRX) das amostras	46
5.3.1 DRX dos materiais preparados a partir do precursor com Ferro	48
5.3.2 DRX dos materiais preparados a partir do precursor com estanho	50
5.3.3 DRX dos materiais preparados a partir dos precursores Ferro e Estanho para formação de compósito	51

5.4 Tamanho médio dos cristalitos	57
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
5.6 Segunda etapa de síntese	63
5.6.1 DRX dos novos materiais sintetizados	64
5.6.2 Tamanho médio dos cristalitos dos novos materiais sintetizados	68
5.6.3 MEV e EDS dos novos materiais sintetizados	70
5. 7 Adsorção gasosa – Área superficial BET.....	75
5.8 Espectroscopia UV-Vis	77
5. 9. Aplicação em Fotocatálise	81
5.9.1 Ensaio fotocatalítico com FeB01P400 (α -Fe ₂ O ₃)	81
5.9.2 Ensaio fotocatalítico com Sn08P650 (SnO ₂).....	83
5.9.3 Ensaio fotocatalítico com o nanocompósito CB24P700 (α -Fe ₂ O ₃ -SnO ₂) ..	85
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES.....	89
CAPÍTULO 7 - Sugestão de Trabalhos Futuros	91
Referência.....	92
ANEXO A	113
Técnicas de Caracterização	113
1. Análise Térmica Diferencial.....	113
2. Raios X - Difração	121
3. EDS ou EDX – <i>Energy Dispersive X-Ray</i>	126

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A ciência dos materiais e seu atual desenvolvimento propicia muitos meios de síntese de materiais particulados cujas dimensões são próximas de um pequeno aglomerado de átomos. A nanotecnologia, área que surgiu com a criação dos microscópios eletrônicos de alta resolução, justificou muitos investimentos visando o aperfeiçoamento das propriedades de materiais que, em parte, já eram conhecidos. Tal busca por aperfeiçoamento tem tentado atender a muitas demandas da humanidade, e já gerou aplicações na medicina, engenharia, informática, entre outros campos (MNYUSIWALLA, DAAR e SINGER, 2003; RAJWADE, CHIKTE e PAKNIKAR, 2020; SAHU, KWON e TAE, 2020; SHARIF, AVADI, *et al.*, 2019).

O desenvolvimento das pesquisas em materiais avançados alavancou a produção de inúmeros dispositivos que avançaram com a tecnologia em prol da sociedade. Obviamente, a nanotecnologia superou a tradicional Ciência dos Materiais, buscando propriedades aperfeiçoadas e, conseqüentemente, melhores soluções para os problemas que permeiam a vida humana (ALBUQUERQUE, OLIVEIRA, *et al.*, 2020; BRYANT, STRAKER, DING, KUHLBUSCH, *et al.*, 2017; WRIGLEY, 2020; MONTEMAGNO e BACHAND, 1999).

Atualmente é conhecimento nos meios científicos que a redução das partículas ao nível atômico-molecular pode tanto aperfeiçoar as propriedades já conhecidas, como também proporcionar a observação de novos fenômenos e propriedades nestes materiais, razão pela qual este estudo tem ganhado muito espaço e ênfase em trabalhos científicos (DING, KUHLBUSCH, *et al.*, 2017, PARK, TATON e MIRKIN, 2002, ROCO, 2011, WRIGLEY, 2020).

Por outro lado, as questões ambientais evoluem para a necessidade da preservação de mananciais aquíferos essenciais para a sobrevivência dos ecossistemas do planeta. No entanto, estes são ameaçados pelo descarte inadequado de resíduos industriais, que avança com o crescimento do consumo de determinados itens que, conseqüentemente, são produzidos em grande escala, como por exemplo itens de vestiário. Infelizmente, observa-se que a indústria têxtil vem despejando em efluentes diversos corantes orgânicos, sendo um deles o Rodamina-

B, que atuam deletariamente nos organismos, fauna e flora, que habitam os rios e córregos. Desta forma, a ciência e a tecnologia devem se preocupar com as soluções, o que motiva as pesquisas em materiais avançados e em fotocatalise com o objetivo de recuperação destes ambientes (DE MORAES, *et al.*, 2021; MAMBA e MISHRA, 2016; PILLAI e NAIR, 2021).

O escopo do presente trabalho é a síntese pelo método Poliol e a caracterização estrutural de partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e de SnO_2 para avaliação como fotocatalisadores no descolorimento do corante Rodamina-B. O nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ foi preparado pelo mesmo método de forma inédita, por meio da síntese conjunta dos óxidos. Esta heteroestrutura semicondutora obtida também é caracterizada e avaliada quanto à sua propriedade fotocatalítica.

1.2 Justificativa

As propriedades de um material, ainda que derivem das suas características atômicas/moleculares, podem ser influenciadas pelo processo de síntese, o estado físico ou químico que se encontra quando testado, e ainda, pela proximidade ou contato com outros materiais de diferentes características.

As aplicações são determinadas pelas características desses materiais e entre as mais singulares, estão aquelas relacionadas às características eletrônicas do material, (GOGOTSI e PENNER, 2018) o que exige o conhecimento e o desenvolvimento de teorias científicas complexas além do desenvolvimento tecnológico (DITUSA, FRIEMELT, *et al.*, 1997; SAMARTH, 2012; WRIGLEY, 2020). Logo, a ciência e a tecnologia se mostram interdependentes, sendo que o estímulo positivo ao primeiro, propicia o desenvolvimento do outro (SHACKELFORD, 2008; WILLIAN e CALLISTER, 2007).

Com relação às aplicações, devido as propriedades eletrônicas, os materiais usados na fotocatalise (BUENO, LOPES, CARVALHO e RIBEIRO, 2019; RUEDA-MARQUEZ, LEVCHUK, *et al.*, 2020) possuem um significativo espaço nas pesquisas científicas e tecnológicas das últimas décadas (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; FAUST, HOFFMANN e BAHNEMANN, 1989; GIANNAKIS, *et al.*, 2017; KARUNAKARAN, RAADHA e GOMATHISANKAR, 2013; MATSUMOTO, 1996) e

possuem funcionalidade no descoramento e degradação de corantes orgânicos despejados em corpos aquáticos e efluentes.

Estes dispositivos são baseados nas propriedades de semicondutores (SAMARTH, 2012), cuja condução elétrica é mediada por bandas eletrônicas (HRYSYK, 2018) que interagem segundo um estímulo externo adequado (GOOSSENS e GOMES, 1992; MEZDROGINA, DANILEVSKII, *et al.*, 2010; WRIGLEY, 2020). Sua contribuição na melhoria da qualidade de vida da população necessita de constante avanço científico e tecnológico a fim de aprimorar sua eficiência ao mesmo tempo que reduzir o custo de produção (DING, KUHLBUSCH, *et al.*, 2017; GOGOTSI e PENNER, 2018; WRIGLEY, 2020).

No presente trabalho foram sintetizados óxidos semicondutores com intuito de aplicação em fotocatalise, (PETRONELLA, TRUPPI, *et al.*, 2017). Os óxidos Fe_2O_3 e SnO_2 foram selecionados para este estudo, que pretendeu também avaliar as propriedades do compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, todos sintetizados via rota Poliol, citada como relativamente mais simples e vantajosa comparada a outros processos de síntese mais dispendiosos (KOCH, 2007).

O óxido de ferro III, em escala nanométrica, possui a capacidade fotocatalisadora conhecida (BIRBEN, UYGUNER-DEMIREL, *et al.*, 2017; BORHAN, SAMOLIA, *et al.*, 2014; CASBEER, SHARMA e LI, 2012; HEGAZY, KOSA, *et al.*, 2019), cuja capacidade de descoramento varia entre 65 a 90%, em tempos médios de 150 min. Porém, o óxido foi obtido por síntese hidrotérmica e por eletrodeposição.

Por outro lado, a atividade do óxido de estanho é observada apenas em radiações com energia mais intensa, como a ultravioleta, (NIU HUANG, *et al.*, 2010, KHARISSOVA, DIAS, *et al.*, 2013), tornando esse material pouco utilizado para fotocatalise frente a corantes orgânicos. Ressalta-se que o óxido de estanho descrito nos trabalhos citados era preparado por técnicas hidrotermais e de eletrodeposição que exigem grande consumo energético e elevado controle dos parâmetros externos para que não interfiram no crescimento dos cristais, conforme os objetivos. (KOTSIKAU, IVANOVSKAYA, *et al.*, 2004; LIU, BO, *et al.*, 2018; YU, 2015).

No desenvolvimento de materiais para aplicação em fotocatalise procura-se também a combinação de óxidos semicondutores que possam interagir e aprimorar a propriedade de descoramento de corantes orgânicos. A síntese desses materiais nanocompósitos passou a ser pauta sistemática à tecnologia de desenvolvimento nas

ciências dos materiais (TIAN, WEI, *et al.*, 2019; XU, AKBARI e ZHUIYKOV, 2021; HUANG, SHOUYI, *et al.*, 2019).

A atividade fotocatalítica do compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ nanoestruturado vem sendo demonstrada por alguns pesquisadores (KARUNAKARAN, SAKTHIRAADHA e GOMATHISANKAR, 2013; NIU, HUANG, *et al.*, 2010; XIA, ZHUANG, *et al.*, 2008), e mostram resultados significativos, justificando sua aplicação nesta funcionalidade.

NIU HUANG, *et al.* (2010) sintetizaram a heteroestrutura com estes óxidos de modo que os cristais de SnO_2 são crescidos sobre uma face preferencial da fase do óxido de ferro III em duas formas estruturais denominadas *agulhas* e *nanocubos*. As *agulhas* de óxido de estanho foram sintetizadas com tempos de nucleação de 100, 120, 180 e 240 min. Enquanto as estruturas chamadas de *nanocubos*, foram obtidas após 90 min de síntese. Os ensaios fotocatalíticos realizados sob luz visível por 120 minutos revelaram que as *agulhas* sintetizadas em 180 minutos apresentam o melhor desempenho frente ao descoramento da Rodamina-B. Na luz ultravioleta, no entanto, passados 40 minutos de ensaio, as estruturas *agulha* e *nanocubo* apresentaram atividade cerca de 10% menor em comparação ao óxido de ferro III comercial (NIU, HUANG, *et al.*, 2010).

No trabalho de KARUNAKARAN, SAKTHIRAADHA e GOMATHISANKAR (2013), a síntese do nanocompósito $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-SnO}_2$, também, via técnica hidrotérmica, cujo, processo completo até a síntese do material se deu em 12 horas, e, por técnica de ultrassom, cujo estágio final de síntese se deu em 30 minutos. Os materiais foram estudados na fotocatalise de corante orgânico, Fenol. A comparação das duas heteroestruturas se deu frente a mistura dos materiais $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{SnO}_2$. A mistura em questão apresentou descoramento de aproximadamente 18%, passados 30 min, atingindo 82% ao fim de 180 minutos. Por sua vez as heteroestruturas, obtidas via técnicas de ultrasom (S) e hidrotérmicas (H), obtiveram resultados praticamente estáveis e não elevados de descoramento. Em que, após 180 minutos, o nanocompósito H, apresentou um descoramento de pouco mais de 10%, enquanto a estrutura S, valores próximos dos 8% (KARUNAKARAN, SAKTHIRAADHA e GOMATHISANKAR, 2013).

Ressalta-se que a síntese da heteroestrutura $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ via rota Poliol, com aplicação em fotocatalise para descoramento da Rodamina-B, ou outros corantes, pode significar um avanço tecnológico por ser menos custosa do ponto de vista

energético. Entretanto, será necessário ensaios em condições variadas de pH e de concentração de corante a fim de encontrar ótimo desempenho.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 Objetivos específicos

1. No presente trabalho determinou-se os parâmetros de síntese para obter o óxido de ferro III, e o composto binário $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ pelo método Poliol. O dióxido de estanho também foi sintetizado pelo método Poliol de acordo com parâmetros determinados em estudo anterior realizado neste grupo de pesquisa Materiais Supercondutores e Nanoestruturados.

2. Os materiais preparados foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X, microscopia eletrônica, espectroscopia de luz, análises térmicas, a fim de relacionar as propriedades do composto com as propriedades individuais de cada óxido preparado isoladamente, e, de avaliar comparativamente os materiais resultantes com outros referentes a estudos encontrados na literatura.

3. Avaliou-se o desempenho dos materiais produzidos como fotocatalisadores decolorantes de solução aquosa com determinada concentração de Rodamina-B.

2.2. Objetivo Geral

Realização de sínteses, experimentos e ensaios que produziram conhecimento e contribuíram para o desenvolvimento de materiais voltados para a confecção de dispositivos fotocatalisadores usados na recuperação de efluentes com corante Rodamina-B.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óxidos Funcionais

Os óxidos metálicos são largamente utilizados nas mais variadas aplicações tecnológicas, como materiais condutores (ELLMER e MIENTUS, 2008), magnéticos (YOON, PARK, *et al.*, 2016), epóxi (RAMEZANZADEH, BAHLAKEH e RAMEZANZADEH, 2018), geradores eletrônicos (STORM, OVERGAARD, *et al.*, 2015) biomateriais (MUTHUKUTTY, GANESAMURTHI, *et al.*, 2021), entre outras aplicações (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; FAUST, HOFFMANN e BAHNEMANN, 1989; GUPTAA e GUPTA, 2005).

O óxido de ferro, em sua fase alfa, por exemplo, é utilizado para uma infinidade de aplicações em dispositivos eletrônicos e até uma variedade significativa de aplicações biológicas (LAURENT, FORGE, *et al.*, 2008). Nos parágrafos seguintes serão descritas algumas particularidades dos óxidos estudados no presente trabalho.

Escopo desse trabalho, a aplicação dos materiais sintetizados, foi em fotocatalise. Óxidos, sobretudo, àqueles são nanoestruturados veem sendo muito estudados visando essa aplicabilidade (KARTHIKEYAN, ARUNACHALAM, *et al.*, 2020).

Nanomateriais estruturados com Ferro, como as ferritas são largamente utilizados para descolorir e até degradar uma gama significativas de poluentes, principalmente os que poluem corpos aquáticos, devido a atividade frente a luz visível (BIRBEN, UYGUNER-DEMIREL, *et al.*, 2017; BORHAN, SAMOLIA, *et al.*, 2014; CASBEER, SHARMA e LI, 2012; HEGAZY, KOSA, *et al.*, 2019).

3.1.1 Óxido de Ferro

Ao longo dos anos o óxido de ferro foi utilizado com várias intencionalidades, sobretudo ferro magnéticas, elétricas e biológicas (CARDONA, LI, *et al.*, 2018, FU, WANG, *et al.*, 2003, LAURENT, FORGE, *et al.*, 2008, HU, HAN e ZHU, 2018, XU,

WOLFUS , *et al.*, 2002), sendo também sintetizado na forma de nanopartículas (CAO, QIN, *et al.*, 2015, CHEN, XU, *et al.*, 2005).

Na natureza, o ferro representa o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Este é encontrado não só como óxidos, mas também hidróxidos, sulfetos e silicatos (DA SILVA, 2008).

Como óxido, ocorre sob muitas fases cristalinas, apesar de ser encontrado também na forma amorfa (CAO, QIN, *et al.*, 2015, CORNELL e SCHWERTMANN, 2003, DA SILVA, 2008). Obviamente, a configuração estrutural deste óxido metálico determinará suas propriedades e consequentemente suas aplicações. Por esta razão é necessário que a sua caracterização estrutural seja feita com exatidão (CAO, QIN, *et al.*, 2015).

As principais estruturas do óxido de ferro, derivadas das valências possíveis do metal, são (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003, DA SILVA, 2008):

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): De simetria romboédrica, proporciona ao óxido um comportamento magnético bem singular. É encontrada, sem muita abundância, em partículas pequenas na ordem dos micrômetros até nanômetros no solo, principalmente de zonas tropicais.

Magnetita (Fe_3O_4): Possui simetria cúbica e sua ocorrência é mais significativa, porém suas partículas são significativamente maiores. Esta forma possui notáveis propriedades magnéticas, óticas e dielétricas. Teve sua estrutura determinada em 1915 por Willian Lawrence Bragg, sendo esta umas das primeiras estruturas de materiais caracterizadas por difração de raios X.

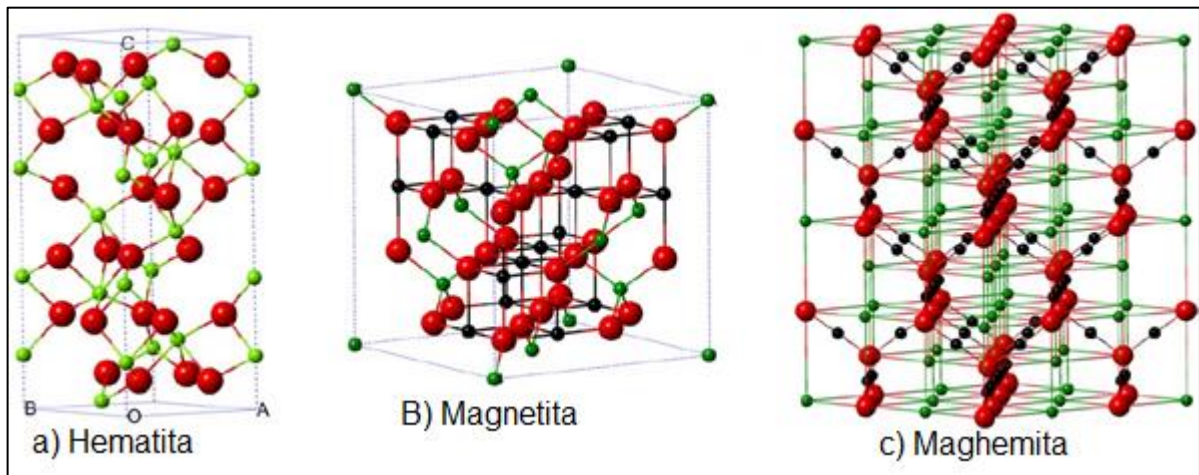
Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$): Pode apresentar simetria cúbica ou simetria tetragonal. As partículas deste óxido são encontradas em variados tamanhos, mas não tão pequenos como da fase alfa. A ocorrência também não é tão significativa quanto da magnetita. Apresenta fortes características magnéticas, diferentemente de seu isômero hematita.

Na Figura 3.1 é possível visualizar a representação das três estruturas do óxido de ferro citadas acima. Nestas, os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} são indicados pelas esferas

pretas e verdes, respectivamente. Na Tabela 3.1 são apresentados os dados cristalográficos dos três tipo de óxido de ferro citados acima.

A literatura mostra que, com exceção da hematita, as estruturas dos óxidos de ferro apresentam ambas as valências do metal. Estas características determinam diferentes propriedades do óxido e devem ser especificamente consideradas quando da escolha do procedimento de síntese do material (CAO, QIN, *et al.*, 2015; HAN e ZHU, 2018).

Figura 3.1: Estruturas cristalinas do óxido de ferro e suas composições: a) Hematite (hematita) b) Magnetite (magnetita) e c) Maghemite (maghemita)



Fonte (WU, WU, *et al.*, 2015)

Tabela 3.1: Dados cristalográficos das fases do óxido de Ferro

Fórmula molecular	Fase	Estrutura	Parâmetros de Rede Å	Cátions presentes
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	<i>Hematita</i>	Ortorrômbica $R\bar{3}c$	$a = 5,035$ $c = 13,749$	Fe^{3+}
Fe_3O_4	<i>Magnetita</i>	Cúbica $Fd3m$	$a = 8,391$	Fe^{3+} e Fe^{2+}
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	<i>Maghemita</i>	Cúbica, $P4_332$ Tetragonal, $P4_12_12$	$a = 8,348 / 8,339$ $c = 24,998$	Fe^{3+} e Fe^{2+}

Fichas cristalográficas JCPDF: a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 182653 b) Fe_3O_4 – 188910 c) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 24011 (tetragonal) e 24010 (cúbica)

Fonte: (WHITE, RODGERS, *et al.*, 2002)

3.1.2 Óxido de Estanho

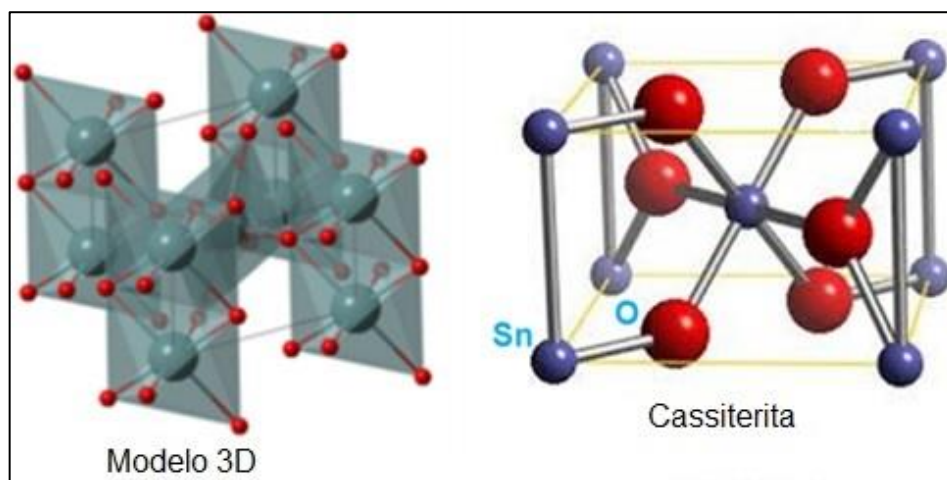
Outro óxido altamente funcional é o óxido de estanho (NAYRAL, TEYEB, *et al.*, 1999), o qual também tem sido sintetizado como nanopartículas (KOLMAKOV, ZHANG, *et al.*, 2003; BREVE, 2014), e otimizado para propiciar melhores e novas aplicações como semicondutor e biomateriais (HAN, JANG, *et al.*, 2005).

As fases mais conhecidas desse material são as fases SnO_2 e SnO , e resultam dos estados de valência mais conhecidos do estanho, Sn^{2+} e Sn^{4+} (BREVE, 2014). O monóxido de estanho não possui estabilidade suficiente para que o material seja utilizado de forma eficaz, enquanto o dióxido é largamente estudado e tem sido utilizado como sensor de gases e como fotocatalisador, além de outras aplicações derivadas das suas propriedades semicondutoras (HAN, JANG, *et al.*, 2005; MACIEL, LONGO e LEITE, 2003).

O dióxido de estanho, conhecido também como cassiterita, (SnO_2), é um semicondutor do tipo *n* com vacâncias nos sítios do oxigênio. Seu *bandgap* é considerado largo e se situa entre 3,6 e 4,0 eV (SERIN, SERIIN, *et al.*, 2006; SHANMUGASUNDARAM, BASAK, *et al.*). Obviamente, esta característica eleva o interesse no uso desse material como eletrodos transparentes, ânodos de baterias de lítio, entre outras várias aplicações específicas (NG, DOS SANTOS, *et al.*, 2007).

O SnO_2 possui estrutura cristalina tetragonal, com cada cátion Sn^{4+} posicionado aproximadamente nos vértices de um octaedro, sendo circundado por seis ânions O^{2-} (VARALA, NARAYANA *et al.*, 2016)

A Figura 3.2 mostra claramente os ânions O^{2-} internos ao cristal, ligados a três outros cátions Sn^{4+} . Pelas configurações eletrônicas dessas espécies, tal interação deveria ser no mínimo instável. Porém, pode-se definir que, estruturalmente, a cassiterita torna-se uma fase física e quimicamente estável devido às várias interações entre os átomos vizinhos dentro do cristal (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003, DA SILVA, 2008).

Figura 3.2: Estrutura cristalina da cassiterita (SnO_2)

Fonte (VARALA, NARAYANA, *et al.*, 2016)

Na Tabela 3.2 são mostrados os dados cristalográficos do óxido de estanho.

Tabela 3.2: Dados cristalográficos das fases do óxido de estanho

Fórmula molecular	Fase	Estrutura	Parâmetros de Rede	Cátions presentes
SnO_2	<i>Cassiterita</i>	Tetragonal $P4_2/mnm(136)$	$a = 4,737$ $c = 3,185$	Sn^{4+}
SnO	----	Tetragonal $P4_2/mnm(129)$	$a = 3,796$ $c = 4,816$	Sn^{2+}

a) SnO_2 – ficha cristalográfica 101518 b) SnO – ficha cristalográfica 35405

Fonte: (WHITE, RODGERS, *et al.*, 2002)

3.2 Compósitos e Nanocompósitos

Baseado na classificação geral (ATKINS E PAULA, 2006) pode-se inserir o conceito de compósito como o material formado pela junção de materiais de naturezas distintas com a finalidade de obtenção de um material com propriedades acumuladas de cada uma das partes. Entretanto, um compósito pode ser definido também como a união de materiais de mesma natureza com propriedades distintas (SHANDILYA, GULERIA e FANG, 2021).

Durante o processo controlado de síntese do compósito ou de cada componente deste é possível modificar cada estrutura atômico-molecular ou microestrutura, modificando as propriedades resultantes do compósito e, conseqüentemente, a aplicabilidade do material (MILLIRON, HUGHES, *et al.*, 2004; NIU HUANG, *et al.*, 2010; KHARISSOVA, DIAS, *et al.*, 2013).

Desta forma, processos de síntese diferentes geram compósitos diferentes, mesmo que os materiais sejam estruturados por sólidos aparentemente idênticos. Neste contexto, a síntese de compósitos, por si só, já é uma inovação tecnológica (MNYUSIWALLA, DAAR e SINGER, 2003). Além disto, não havendo uma forma única e clara de interação entre as fases do compósito, poderá não haver dados estruturais, tais como os cristalográficos, que possam caracterizar totalmente o material compósito produzido.

Um compósito que possui pelo menos um dos seus componentes com dimensões nanométricas (entre 10^{-7} e 10^{-9} m) é denominado nanocompósito (RAMESH, 2009).

Este tipo de material pode propiciar propriedades completamente diferentes daquelas observadas para cada componente e, por esta razão, tem sido de grande interesse científico (YANG e ZENG, 2005).

Quando o compósito é constituído de partícula de dimensões nanoscópicas as características físicas e as químicas do material resultante são completamente modificadas. Com a presença de um material nanoparticulado a superfície específica do compósito aumenta, tornando-o mais reativo com os elementos em seu contorno. O que pode otimizar propriedades que dependam desse fator físico (GUR, FROMER, *et al.*, 2007).

Além disto, a interface de contato entre as fases do compósito é ampliada e aproximada de tal forma que os materiais interagem resultando em novas propriedades. Por exemplo, alguns nanocompósitos derivados da junção de dois semicondutores adequados podem produzir dispositivos cujas propriedades fotocatalíticas, fotovoltaicas e eletroquímicas não são apenas ampliadas, mas modificadas devido à interface entre eles. Na literatura, justifica-se o aperfeiçoamento destas propriedades pela proximidade entre as bandas de condução e valência, o que levaria à separação mais eficaz dos pares elétron-buraco responsáveis pela eficiência do sistema (BIERMAN e JIN, 2009, NIU, HUANG, *et al.*, 2010).

3.2.1 Nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

A síntese de nanocompósitos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ tem sido tema de vários estudos feitos principalmente com a finalidade de aplicação como sensores de gás e como agentes catalisadores (MILLIRON, HUGHES, *et al.*, 2004). A escolha destes óxidos semicondutores é justificada pela alta funcionalidade de ambos e pelo conhecimento já adquirido sobre os mecanismos que atuam no funcionamento de sistemas baseados em cada um dos componentes (CHEN, XU, *et al.*, 2005; MIESZAWSKA, JALILIAN, *et al.*, 2007; NIU, HUANG, *et al.*, 2010; ZHOU, CHENG, *et al.*, 2011).

No trabalho de NIU, HUANG, *et al.*, (2010), foi descrita a síntese do nanocompósito e a análise comparativa entre a capacidade fotocatalítica do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ e cada um dos óxidos envolvidos.

No processo de síntese de heteroestruturas semicondutoras apresentado no artigo, a nucleação dos cristais de estanho é inibida e a precipitação e crescimento dos cristais de óxido de ferro III ocorre primeiramente formando bastões na ordem de centenas de nanômetros, sobre os quais o óxido de estanho nucleia e cresce formando placas.

De acordo com alguns autores, essas estruturas proporcionam uma grande interface entre os materiais promovendo a interação entre os óxidos, que resultariam no aprimoramento das suas propriedades e seriam responsáveis por novas aplicações possíveis (CHEN, XU, *et al.*, 2005, NIU, HUANG, *et al.*, 2010, ZHOU, CHENG, *et al.*, 2011).

O desempenho fotocatalítico do compósito foi aprimorado comparado com seus óxidos puros. De acordo com os autores NIU, HUANG, *et. al.*, o material produzido apresenta melhor desempenho como fotocatalisador devido ao fato de haver uma interface muito maior entre os dois óxidos, possibilitando a separação mais efetiva dos pares elétron-buracos, criados como estímulo da luz visível ou ultravioleta.

O compósito preparado no presente trabalho apresenta algumas similaridades com a estrutura citada, embora a nucleação do precipitado de estanho não se dê, aparentemente, sobre a superfície dos cristais com ferro.

Há evidências da atividade fotocatalítica do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (KARUNAKARAN, SAKTHIRAADHA e GOMATHISANKAR, 2013; NIU, HUANG, *et al.*, 2010), como material com capacidade de degradar fenol e Rodamina-B, na presença de luz visível. Tal qual em NIU, HUANG, *et al.*, 2010 o trabalho de KARUNAKARAN,

SAKTHIRAADHA e GOMATHISANKAR, 2013, sintetiza a heteroestrutura por meio de técnica hidrotérmica, mostrando que as partículas de SnO_2 cresceram sobre as Fe_2O_3 sem recobrir completamente a superfície ferrosa.

Em (XIA, ZHUANG, *et al.*, 2008) o nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ foi obtido via técnica de coprecipitação e apresentou atividade fotocatalítica frente a *acid-blue 62*, corante orgânico, com aproximadamente 60 minutos. A atividade da heteroestrutura foi 3.6 vezes maior do que a o óxido de ferro III puro. Mais uma vez, no entanto, o material não apresenta cobertura total da fase Fe_2O_3 pelas partículas de SnO_2 .

Na literatura, no entanto, a síntese do nanocompósito varia de técnicas hidrotérmicas, sol-gel ou coprecipitação sendo majoritariamente utilizados como sensores de gás (KOTSIKAU, IVANOVSKAYA, *et al.*, 2004; LIU, BO, *et al.*, 2018; YU, 2015).

3.3 Método Poliol

Este método químico de síntese é feito em meio alcoólico sob refluxo em temperaturas próximas da ebulição do álcool utilizado. O processo promove a redução de sais precursores que contenham os metais selecionados de maneira a obter o material elementar ou o óxido metálico (CHOW, KURIHARA, *et al.*, 1995).

Os álcoois são, por natureza química, agentes redutores, cujo poder de redução será tanto maior quanto maior for sua cadeia molecular. Esta técnica pode gerar materiais de escalas micro ou sub-microscópicas (FIEVET, LAGIER e FIGLARZ, 1989)

O precursor a partir do qual se inicia o processo, que é disperso no poliálcool, pode ser um óxido, um nitrato, um cloreto, ou outros sais, como o acetato do metal desejado e até certos ácidos e bases específicos (CARVALHO NETO, 2018)

Após diversos ciclos de refluxo o material reduzido é precipitado e coletado como uma fase sólida. O processo pode ter seus parâmetros ajustados adequadamente para produzir o material com determinadas características de dimensão, oxidação ou com maior eficiência. Estes ajustes podem ser relacionados ao tempo, a temperatura e condições de atmosfera de refluxo e ao pH do meio alcoólico (KOCH, 2007)

Temperaturas mais elevadas promovem o fenômeno de nucleação favorecendo o processo de *monodispersão* das partículas. Muitos materiais como o Ni, Co, Pt, Ag, Au, e até certos compósitos como Co-Ni, Fe-Ni, Fe-Zn e outras combinações são sintetizados com esses ajustes de temperatura no método Poliol. (HERRICKS, CHEN e XIA, 2004, KOCH, 2007).

Outros fatores que podem auxiliar no controle do tamanho dos cristalitos é a adição de substâncias que promovam a nucleação físico-química em meios líquidos. Assim sendo, a morfologia dos materiais de interesse pode ser controlada pela escolha apropriada dos agentes *tamponadores*.

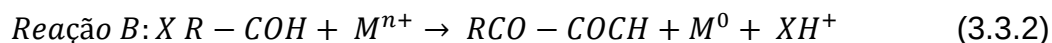
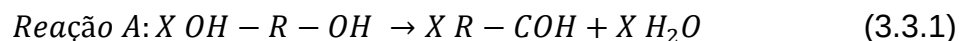
O controle adequado do pH pode promover a nucleação de certas espécies na solução (KOCH, 2007, MURRAY, SUN, *et al.*, 2001). Esse fenômeno ocorre devido a interação seletiva com uma cristalografia específica via quimissorção (KOCH, 2007). Certas fases crescem mais eficazmente em uma determinada condição eletroquímica, por esse motivo o pH torna-se um parâmetro de controle necessário.

De fato, sabe-se que a velocidade cinética das reações de redução controla o crescimento das partículas do material. Quanto mais lenta é a reação, mais tempo para o crescimento dos cristais precipitados e maiores serão os cristalitos do material coletado. Nesse aspecto, o controle da velocidade em que ocorre a reação de redução influenciará diretamente a escala de tamanho do material. De acordo com alguns pesquisadores, acelerar a reação propicia a produção de material nanométrico (CHOW, KURIHARA, *et al.*, 1995, SUN e XIA, 2002).

Passados mais de trinta anos desde a patente registrada por M. Figlarz (FIGLARZ, M.; FIEVET, F.; LAGIER, J. P, 1985), uma infinidade de materiais tem sido sintetizada por esse método. Hidróxidos, metais puros e óxidos, bem como materiais de outra natureza como polímeros são exemplos de materiais sintetizados por meio deste processo (BHOYATE, IONESCU, *et al.*, 2018; BOSSA, FERDINANDO, *et al.*, 2020; IVANKOVIC, MUSIC, *et al.*, 2006; KIMIA, 2013, SALADO, INSAUSTI, *et al.*, 2008; ZAMANPOUR, BENNETT, *et al.*, 2012; ZHANG, KAIBO, *et al.*, 2018)

Poliálcoois, tais como o etilenoglicol e o tetra-etilenoglicol, são compostos de mais de um grupo hidroxila (-OH), e devido às suas estruturas moleculares com longas cadeias, possuem elevado grau de viscosidade. Esta peculiaridade dá ainda à essa classe de substância um grande caráter polar, o que propicia um elevado potencial para solvatação de muitos tipos de sais inorgânicos.

Em meio reacional, pode-se descrever genericamente esta síntese em duas etapas principais (BREVE, 2014).



Na reação A (equação 3.3.1), o poliálcool passa a aldeído, liberando água. Esse aldeído por sua vez, reage com o cátion do precursor dissociado (reação B, equação 3.3.2). O produto dessa transformação é uma cetona, além do cátion reduzido e dos prótons (FELDMANN, 2005).

O método, segundo diversos autores (FELDMANN, 2001, FIEVET, LAGIER e FIGLARZ, 1989, HERRICKS, CHEN e XIA, 2004), promove excelentes resultados de controle da morfologia, tamanho e pureza dos materiais sintetizados. As partículas, em geral, apresentam boa esfericidade, e tamanhos entre dezenas a centenas de nanômetros.

A presença de espécies concorrentes nas etapas de óxido-redução, tais como sais de metais mais eletropositivos, a inserção de espécies hidroxila no meio – bases ou água - o tempo de reação em refluxo, a temperatura do meio, o tamanho da cadeia do álcool usada no processo de solvatação, e até a velocidade de agitação, influenciam diretamente a forma e a composição do precipitado obtido (BROWN, LEMAY e BURSTEN, 2005; BHOYATE, IONESCU, *et al.*, 2018).

Muitos trabalhos apresentam o ajuste de pH em sínteses Poliol, e para tanto insere-se, como discutido acima substâncias em meio a solução para tal ajuste. Sabe-se que a síntese poliol, promove a redução do metal e a oxidação do poliálcool (BHOYATE, IONESCU, *et al.*, 2018; BOSSA, FERDINANDO, *et al.*, 2020; ZHANG, KAIBO, *et al.*, 2018) Uma reação dessa natureza, pode apresentar sua espontaneidade frente a grandeza conhecida como *Potencial Padrão da Reação*, ΔE^0_{red} , (ASKELAND, 1998, ATKINS e JONES, 2001).

Pela teoria,

$$\Delta E^0_{\text{red}} = \Delta E^0_{\text{red}} (\text{redução}) - \Delta E^0_{\text{red}} (\text{oxidação}) \quad (3.3.3)$$

Então,

$$\Delta E^0_{\text{red}} = \Delta E^0_{\text{red}} (\text{redução do Fe}) - \Delta E^0_{\text{red}} (\text{oxidação do etilenoglicol}) \quad (3.3.4)$$

Se $\Delta E^0_{\text{red}} > 0$ então a reação será espontânea. A inserção da base melhora o desempenho da reação na síntese. As hidroxilas (OH⁻) adicionais no sistema, promovem a formação de núcleos de oxidação. No trabalho de JOSEYPHUS, MATSUMOTO, *et al.*, (JOSEYPHUS, MATSUMOTO, *et al.*, 2007), é mostrado que o potencial de redução do etilenoglicol, com a inserção das hidroxilas passa de -0,403 V para -0,447 V, ficando mais negativo. Pela equação 3.3.5, quanto mais negativo esse parâmetro, mais positivo o resultado, concluindo então que essa característica deixa a reação mais espontânea.

Do ponto de vista termodinâmico, tem-se o potencial G (energia livre de Gibbs) que representa a energia livre da transformação. Cientificamente, esse potencial, representa não somente as energias internas ao sistema, mas todas as energias extras que interferem neste.

$$\Delta G = -nFE \quad (3.3.5)$$

Pela equação, observa-se a correlação entre a variação de energia livre de Gibbs e o potencial, E , da reação. Na equação, n é o número de mols dos elétrons e F é a constante de Faraday (ATKINS e PAULA, 2006).

3.4 Estrutura de bandas e Semicondutores

Na distribuição eletrônica de um átomo de metal alcalino, tal como o sódio ou lítio, sabe-se que o orbital s da camada de valência ficará ocupado com apenas um elétron. Entretanto, para um conjunto finito destes átomos, tal como uma placa desse metal com ordenamento cristalino, a mesma configuração eletrônica observada para os átomos pode ser estendida ao material como um todo. O orbital s semipreenchido de cada um dos átomos que compõe a placa formam, portanto, um espaço aumentado

no material, denominado *banda* (WILLIAN e CALLISTER, 2007; SHACKELFORD, 2008). Por consequência, se este metal do exemplo citado, possui sua *banda* ocupada pela metade do número máximo de elétrons, então a mobilidade dessas espécies presentes na banda é muito elevada. De fato, esta lógica explica a ligação química, tipo metálica. Como consequência desta característica, os metais apresentam excelente condutibilidade elétrica, uma vez que os orbitais que formam a banda, acabam por ficar muito próximos, fazendo com que elétrons se movimentem com baixa resistência neste espaço (ASKELAND, 1998, ATKINS e JONES, 2001, ATKINS e PAULA, 2006).

Na verdade, para que o elétron, locomova-se pela banda de valência, é necessário que uma dada energia seja cedida (SHACKELFORD, 2008). Essa união dos orbitais é suficiente, apenas, para explicar a formação da banda em si, porém, a movimentação dos elétrons depende de um certo nível de energia que irá definir se haverá condução ou não. Sob a condição extrema do zero absoluto (0 K), há um valor energético limite, que separa, a parte da banda que está preenchida e o espaço livre, que os elétrons poderão vir a ocupar.

Este é o conceito de *nível de Fermi* (E_f) (SUBRAMANIAN, WOLF e KAMAT, 2004). Ainda sobre o conceito, o grau de preenchimento da banda é descrito pela *função de Fermi* $f(E)$ (BARD, BOCARSLY, *et al.*, 1980), esta função representa a probabilidade de um nível de energia E ser ocupado por um elétron. A função é dada por:

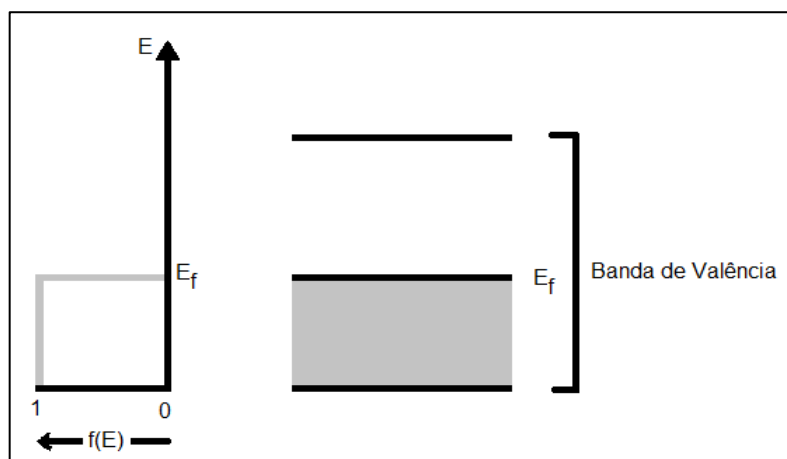
$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/KT} + 1} \quad (3.4.1)$$

Onde o K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura dada em Kelvin. O argumento E indica a energia ganha pelo elétron (WILLIAN e CALLISTER, 2007).

Em outras palavras, o elétron ocupa o espaço livre se obtiver energia suficiente para isso, e, conseqüentemente, este espaço, possui, em valor, a mesma intensidade. Por se tratar de probabilidade, a função de Fermi é delimitada a valores entre 0 e 1, incluindo-os (ASKELAND, 1998, SHACKELFORD, 2008)

Na Figura 3.3 é apresentado um esquema que representa o nível de Fermi e a função de Fermi $f(E)$ para um metal, como exemplificado acima.

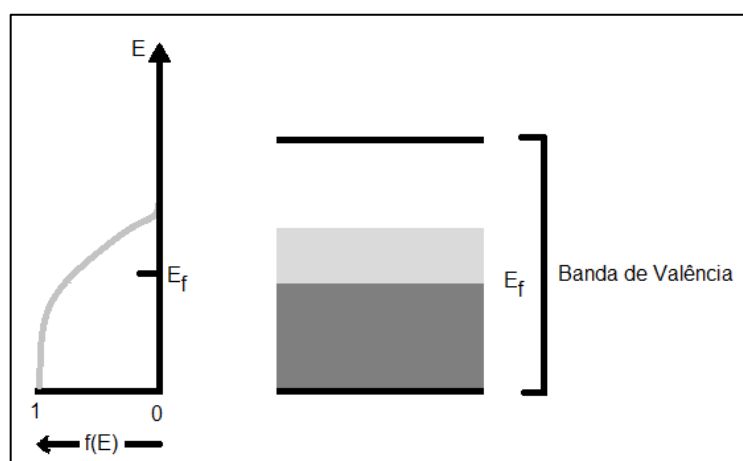
Figura 3.3: Função de Fermi



Fonte: Próprio autor

A função de Fermi $f(E)$ descreve o preenchimento dos níveis de energia na condição de zero absoluto. A 0 K tem-se a banda preenchida até o nível de Fermi (E_f) que corresponde a parte em cinza no diagrama. E a parte mais clara, acima da energia de Fermi, representa a região completamente vazia, ou livre. No nível da energia de Fermi (E_f), o valor da função $f(E)$ é 0,5. À medida que a temperatura sobe, o intervalo onde a função cai de 1 para zero sofre um aumento. A mudança é esquematizada na Figura 3.4:

Figura 3.4: Promoção dos elétrons conforme o aumento de temperatura



Fonte: Próprio autor

Os elétrons migram acima do nível de Fermi passando à banda de condução, sendo que este fenômeno ocorre com um simples incremento da energia térmica. Por esse motivo, que os metais são excelentes condutores de eletricidade (ASKELAND,

1998, ATKINS e PAULA, 2006, SHACKELFORD, 2008, WILLIAN e CALLISTER, 2007).

Através do entendimento dos níveis de energia e da origem das bandas, é possível determinar a diferença entre materiais que possuem comportamentos extremos.

Os metais são excelentes condutores elétricos, enquanto os polímeros tradicionais são exemplos de materiais isolantes, possuem um espaçamento significativo entre as bandas, o que impossibilita a promoção de elétrons

Existe, porém, materiais cujos elementos constituintes possuem um comportamento eletrônico específico e quando estes se unem formando o sólido, o fazem por meio, principalmente, de ligações químicas do tipo iônica (ATKINS e PAULA, 2006). Estes estabilizam-se muito mais devido a interações de carga tipo coulombianas, do que pela complementação de seus orbitais (ASKELAND, 1998).

Os materiais cerâmicos, se formados por elementos do tipo semimetálicos, podem promover bandas de energia singulares que, diferentemente dos materiais isolantes, geram um espaçamento entre as bandas de valência e condução significativamente menor, possibilitando a promoção de elétrons para a banda de condução em uma quantidade pequena, porém, relevante (WILLIAN e CALLISTER, 2007). Na prática, E_g para um material isolante é maior que 2eV, enquanto nos materiais cerâmicos característicos como descritos acima, normalmente E_g é menor que 2 eV (SHACKELFORD, 2008). Esse espaçamento é chamado de *band-gap* (E_g).

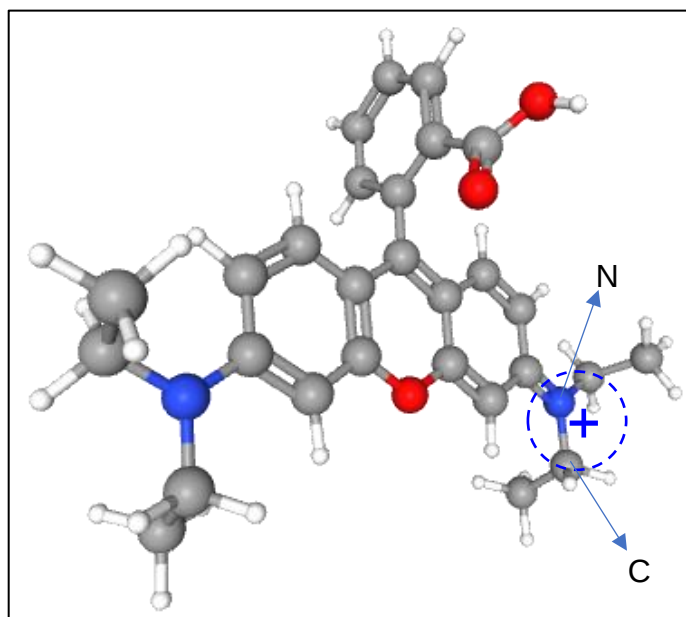
Cada elétron promovido, cria um par de portadores de carga conhecido como *par elétron-buraco*. Os buracos são os espaços deixados pelos elétrons na banda de valência quando sobem à banda de condução. Consequentemente, estes são definidos com uma carga positiva, devido à ausência de carga negativa (ASKELAND, 1998). O número de buracos será, obviamente, o mesmo do número de elétrons promovidos e estes formarão o polo negativo desses pares. Estes pares polarizados, consequentemente, irão dar ao material a capacidade moderada de conduzir corrente elétrica. Esta classe singular de cerâmicas são os semicondutores (WILLIAN e CALLISTER, 2007).

3.5 Corante orgânico – Rodamina-B

Parâmetros tais como o pH e a temperatura, são importantes na atividade química da Rodamina-B.

Sobre este corante, o trabalho (STEPHENSON e SHIMIZU, 2010), mostra que a sua reatividade química depende do pH. Em meio levemente ácido à alcalino, a partir de 5,5, a molécula perde um hidrogênio em sua estrutura, formando um polo negativo. Esse polo, então, neutraliza-se com o polo positivo no nitrogênio na extremidade estrutural da molécula. Na Figura 3.5, a estrutura da Rodamina-B é apresentada:

Figura 3.5: Estrutura molecular da Rodamina-B



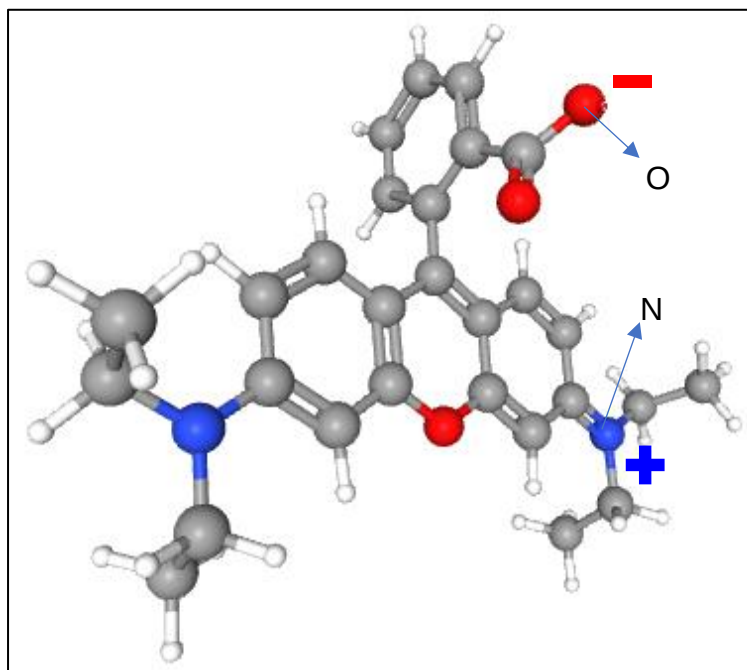
(Fonte: pubchem molecules 3d)

No nitrogênio marcado na figura, o caráter da ligação química, mesmo que covalente, gera um polo positivo, devido a deficiência de elétrons. Vale ressaltar que este polo positivo concede à molécula certo grau de atividade química, de modo que o material fotocatalisador poderá interagir nesse ponto, levando a mineralização do corante.

Portanto, em pHs favoráveis, a molécula, passa a perder o hidrogênio da hidroxila na extremidade da molécula, gerando um polo negativo. Esse polo negativo neutraliza o polo positivo da molécula, de modo, que a molécula se torna

estabilizada eletronicamente, diminuindo o poder de catalise do fotocatalisador. A Figura 3.6 mostra exatamente o ponto da formação do polo negativo.

Figura 3.6: Rodamina-B Zwitteriônica



(Fonte: Próprio autor)

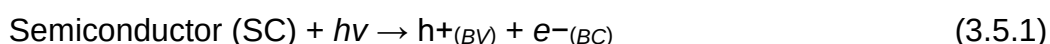
No formato zwitteriônico, favorecido por pHs acima de 5,5, o caráter isoelétrico da molécula diminui a interação com os catalisadores, que neste trabalho são óxidos de caráter iônico.

3.6 Fotocatálise

De acordo com a literatura, tal qual mostrado, também em G. Mamba (MAMBA, 2016), na fotocatálise, o catalisador absorve energia ($h\nu$) em quantidade igual ou acima da sua energia de *band gap* (E_g), o que leva à excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semiconductor. O *band gap* é a barreira entre as bandas de valência e de condução e determina as propriedades ópticas do semiconductor. Por exemplo, semicondutores que possuem *gaps* entre 1,5 eV e 3,0 eV absorvem energia da luz na região do visível. No caso dos materiais

selecionados para o presente trabalho, Fe₂O₃ e SnO₂, estes possuem *band gaps* em torno de 2,3 eV e 3,5 eV, respectivamente, e devem responder melhor quando irradiados com luz na faixa de comprimento de onda citada.

Na fotoexcitação dos elétrons, buracos positivos são criados na banda de valência e os elétrons ocupam a banda de condução. Com isso a banda de valência ganha carga positiva e sofre oxidação, enquanto a banda de condução, que recebe a carga negativa, sofre redução (BORGESSEA, MOLINARI, *et al.*, 2002, RIZZO, KOCH, *et al.*, 2007, TANG e AN, 1995). Como mostrado na equação 3.5.1.



Na geração do par elétron-buraco, muitos cenários podem ocorrer. E a rápida recombinação dos portadores de carga acompanhada da liberação de calor/luz seria uma possibilidade, embora indesejável (BAHNEMANN, 2004, BORGESSEA, MOLINARI, *et al.*, 2002, PRIMO, CORMA e GARCÍA, 2011, ROTHENBERGEI, MOSER, *et al.*, 1985, SOUTSAS, KARAYANNIS, *et al.*, 2010, TANG e AN, 1995). Nesse caso, haveria um baixo número de portadores de carga disponíveis para reações na superfície do semicondutor (HERNANDEZ-ALONSO, FRESNO, *et al.*, 2009), implicando em uma baixa fotoatividade do semicondutor. Porém, outra possibilidade é a captura dos elétrons por defeitos nos sítios ou em estados superficiais na partícula do material semicondutor com energia levemente mais baixa que a banda de condução (LINSEBIGLER, LU e YATES, 1995, TEOH, SCOTT e AMAL, 2012), o que asseguraria a separação dos portadores de carga que poderiam, então, participar de reações redox na superfície do material. O desejado é que ambos, elétron e buraco, façam parte de reações redox na superfície com espécies aceitadoras e doadoras de elétrons (DEVI e KAVITHA, 2014, HERNANDEZ-ALONSO, FRESNO, *et al.*, 2009). Assim a redução e a oxidação de moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do catalisador seguem produzindo radicais via transferência de carga interfacial (TEOH, SCOTT e AMAL, 2012). A Figura 3.7 mostra um esquema simplificado das possibilidades de ocorrência após a excitação com luz.

Basicamente, espera-se que os buracos da banda de valência capturem íons hidroxilas (OH⁻) ou moléculas de água (H₂O) para formar o radical hidroxila (OH^{*}), agente altamente oxidante e não seletivo. Enquanto os elétrons da banda de condução permanecem ligados por oxigênio molecular (O₂), atuando como um outro

agente de oxidação importante ($O_2^{\bullet-}$) (PIRKANNIEMI e SILLANPÄÄ, 2002, SHEN e HENDERSON, 2011, TSENG, LIN, *et al.*, 2010). Estes fortes agentes, hidroxila e o superóxido, realizam a degradação dos poluentes orgânicos convertendo-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. A captura dos elétrons pelo oxigênio é essencial para que a vida dos buracos seja estendida ao máximo, não haja recombinação e permita a formação dos radicais hidroxilas (LINSEBIGLER, LU e YATES, 1995).

As várias reações responsáveis pela formação dessas espécies oxidantes são descritas nas equações de (3.5.2) a (3.5.9) e dependem da valência e das posições do potencial da banda de condução em relação aos potenciais redox das reações de superfície. Por exemplo, se o potencial de oxidação da reação de superfície for mais positivo do que o potencial da banda de valência, então a oxidação não pode ser realizada. Da mesma forma, se o potencial de redução da reação de superfície for mais negativo do que a banda de condução, a redução não será alcançada (FOX e DULAY, 1993). Isso implica que não haverá formação dos radicais hidroxila e superóxido a partir da banda de valência e da banda de condução, respectivamente.

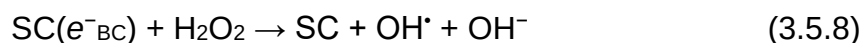
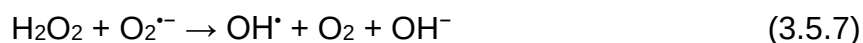
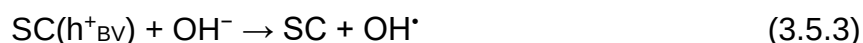
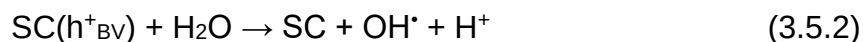
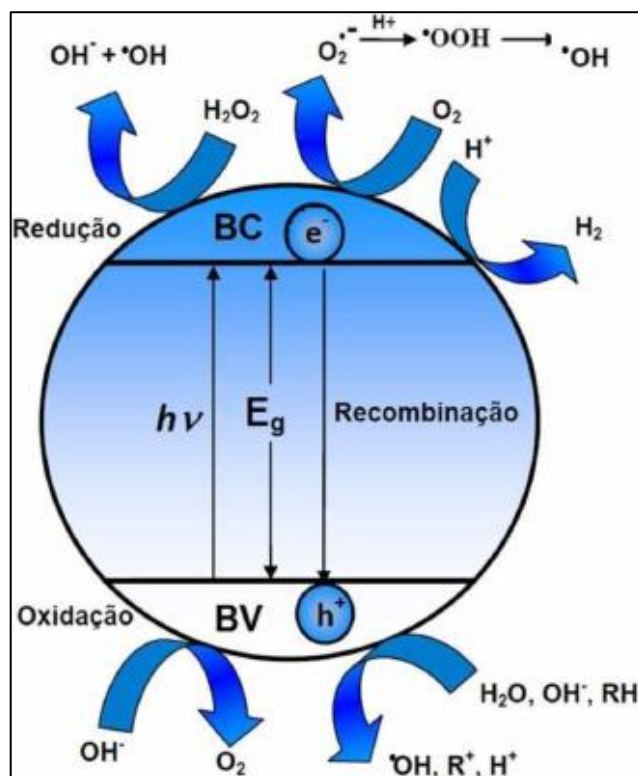


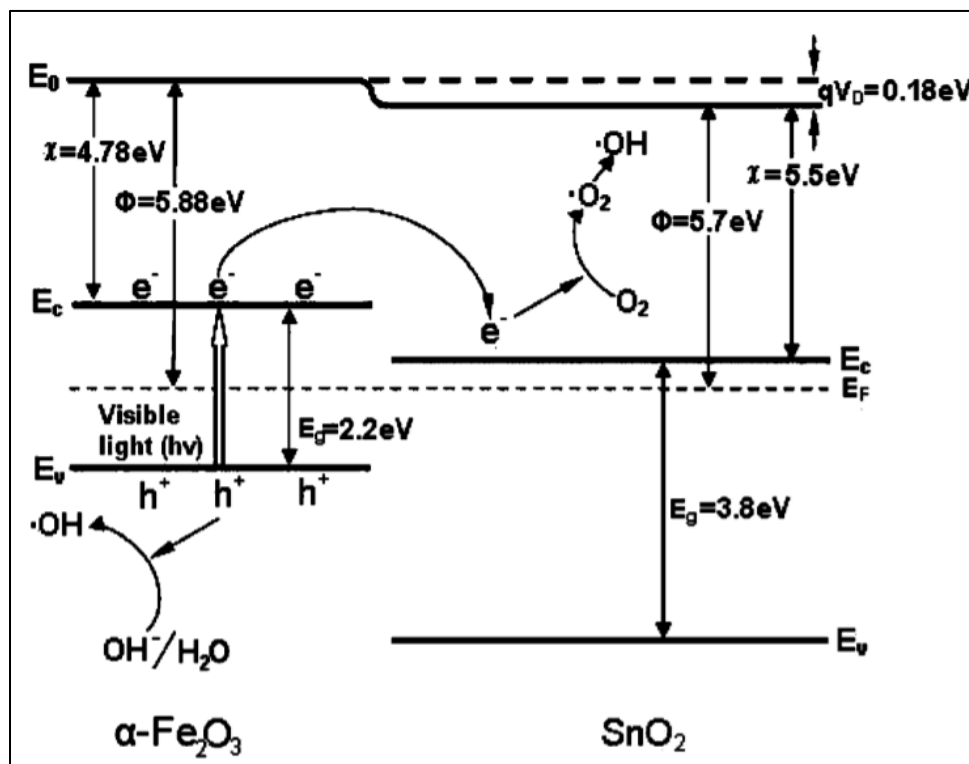
Figura 3.7: Esquema simplificado das reações redox possíveis na fotoativação de um semiconductor



Fonte: (Machado *et al.*, 2012)

No trabalho de NIU, HUANG, *et al.* o modelo, amplamente conhecido na literatura, foi apresentado para o mecanismo de fotocatalise em uma heteroestrutura semicondutora $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, que possui estrutura semelhante ao compósito estudado no presente trabalho, embora sintetizado pelo processo hidrotérmico. Este modelo busca explicar como ocorre a interação entre os óxidos componentes do dispositivo ao longo da interface entre eles. A Figura 3.8, melhor representa o modelo proposto conforme segue.

Figura 3.8: Modelo fotocatalítico com base em um nanocompósito

(Fonte: NIU, , HUANG, *et al.*, 2010)

O $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, estruturante do nanocompósito, promove elétrons à camada de condução, deixando livre, buracos na camada de valência. Pela atração coulombiana, as hidroxilas (OH^-), tornam-se espécies neutras ($\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}\cdot$). O nível de fermi nesse material é de 2,2 eV, porém, os elétrons agora na camada de condução, migram ao material SnO_2 , cuja camada de condução está em um nível energético mais baixo. Em resumo, o poder fotocatalítico do material, está na combinação de uma banda de condução do óxido de estanho, em um menor potencial energético, em contrapartida à uma banda de valência, do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, em um potencial mais elevado. Nessa configuração a distância entre as bandas é diminuída significativamente.

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA E MATERIAIS

No presente trabalho as preparações dos materiais foram feitas de acordo com o Método Poliol, para o qual foi necessária a determinação dos parâmetros de síntese adequados e dos tratamentos térmicos necessários para obter cada um dos óxidos e do compósito desejado. Embora várias preparações tenham sido realizadas e testadas, neste trabalho foram descritos e analisados apenas os dois procedimentos para os quais foram sintetizados dados mais completos. A distinção entre os dois procedimentos se refere ao tempo de refluxo e à temperatura de tratamento térmico. Para facilitar a identificação das amostras preparadas foi utilizada a nomenclatura abaixo, onde P, letra inicial do método Poliol, foi utilizado como divisor entre o tempo de refluxo e a temperatura de tratamento térmico.

Óxidos preparados na primeira rodada de preparação:

METAL+ tempo de refluxo (em horas) + P + temperatura de tratamento térmico (°C)

Exemplos: Fe24P850 Sn08P650

Compósito preparado na primeira rodada de preparação:

C + tempo de refluxo (em horas) + P + temperatura de tratamento térmico (°C)

Exemplo: C24P850

Óxidos preparados na segunda rodada (B) de preparação:

METAL+ B + tempo de refluxo (horas) + P + temperatura de tratamento térmico (°C)

Exemplos: FeB01P400 SnB08P650

Compósito preparado na segunda rodada (B) de preparação:

C + B + tempo de refluxo (em horas) + P + temperatura de tratamento térmico (°C)

Exemplo: CB24P700

Obs.: Sn08P0 (descreve material coletado após refluxo apenas seco a 100°C em estufa, não submetida a tratamento térmico posterior)

Inicialmente, neste capítulo, serão descritas quais as técnicas e as especificações dos equipamentos utilizados para a caracterização dos materiais preparados. Os resultados sintetizados por meio das diversas técnicas permitirão a análise comparativa entre as características e propriedades dos óxidos e dos compósitos, assim como entre outros resultados de estudos encontrados na literatura.

4.1 Síntese dos Materiais pelo Método Poliol

Para a obtenção dos materiais desejados foram realizadas diversas preparações com o objetivo de determinar os melhores parâmetros de controle da síntese de acordo com o método Poliol. Os parâmetros para definir os procedimentos adequados para a obtenção do óxido de ferro III e do compósito foram sintetizados por meio destes nossos experimentos. Porém, para a obtenção do dióxido de estanho foi adotado o procedimento desenvolvido em trabalho anterior de colaboradora deste grupo de pesquisa (BREVE, 2014).

As imagens apresentadas na Figura 4.1 mostram o sistema utilizado, que fica instalado dentro de capela com exaustão, e o aspecto das soluções preparadas para cada composto que permanecem por horas em agitação magnética e sob refluxo, após a adição dos sais precursores ao etilenoglicol.

A dissolução do sal precursor foi feita em Erlenmeyer de 350 ml, no qual fixou-se tubo de condensação para realização do refluxo. Este é feito sob agitação magnética, moderada a intensa, enquanto o frasco permanece sobre chapa aquecedora com termopar acoplado para registro de temperatura, e controle do sistema.

Figura 4.1: Sistema de refluxo contendo solução inicial para síntese: a) do Fe_2O_3 , b) do SnO_2 e c) do composto $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$



(Fonte: Próprio Autor)

Nas sínteses realizadas, os sais precursores escolhidos - Cloreto de Ferro III hexahidratado e Cloreto de Estanho di-hidratado – foram utilizados em separado para o processamento dos óxidos isolados, e usados juntos, em proporção 1:1, para o processamento do composto. Estes foram dissolvidos em etilenoglicol, à temperatura ambiente (25° C a 30°C).

Para tanto, foram mensuradas as massas de 13,539 g e 11,212 g, dos cloretos de ferro III e de estanho, respectivamente, e, em frascos Erlenmeyer de 350 ml mostrados na Figura 4.1, foi adicionado também 100 ml de etilenoglicol, de modo que as soluções obtidas mantinham a concentração molar de 0,5 mol/L. Para o composto, os dois sais foram adicionados juntos, com as mesmas massas mensuradas à síntese dos óxidos.

A solução permanece por períodos variados em agitação intensa (barra magnética) sobre a chapa em aquecimento com temperatura a aproximadamente 200°C. Para acompanhar a elevação de temperatura, um termopar é anexado ao fundo do frasco junto a chapa.

Após o período planejado, o aquecimento da chapa e a agitação foram desligados e a solução passa a se resfriar naturalmente no meio ambiente estático, enquanto as partículas se precipitam.

O processo de lavagem e coleta das partículas precipitadas é feito por diluição em acetona (adição de duas vezes o volume da solução), seguido de centrifugação (3.500 RPM por 1 h) em tubos de *Falcon* de 50 ml.

Com a centrifugação, grande parte do precipitado é sedimentado no fundo do tubo, e o líquido sobrenadante é pipetado para outro frasco para ser descartado. Em seguida, nova alíquota de acetona é adicionada ao material sedimentado, e o tubo é agitado para melhor purificação do material, que segue em outro ciclo de centrifugação.

Após a retirada do último sobrenadante, o material é transferido do tubo *Falcon* para um béquer, sendo colocado em estufa para secar a 100°C. A partir de então se inicia a etapa de caracterização. Para cada material obtido, a frente há a descrição mais detalhada do processo de preparo à síntese polioli.

4.1.1 Rota Polioli para Óxido de Ferro III

Na Tabela 4.1 são apresentados alguns dados dos reagentes usados especificamente nesta síntese.

Tabela 4.1: Dados físico-químicos dos reagentes para síntese do óxido de ferro

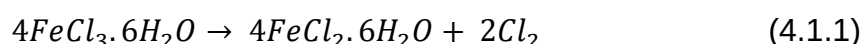
Fórmula	Nomenclatura	Massa Molar (g/mol)	Ponto de ebulição do solvente (°C)
FeCl ₃ .6H ₂ O (PA)	Cloreto de Ferro III Hexa-hidratado	270,31	197
C ₂ H ₆ OH (PA)	Etilenoglicol	62,07	

Fonte: (MERCK KGAA, 2019)

PA (Para Análise – 99,9%)

O sal precursor, Cloreto de Ferro III, na sua configuração hexahidratada, apresenta grande solubilidade em água - 920 g por litro de H₂O (MERCK KGAA 2019). Entretanto, sua solubilização no etilenoglicol é limitada, embora não tenha apresentado problemas para a dissolução na proporção utilizada.

A decomposição do FeCl₃.6H₂O, quando na presença de solvente, ocorre de maneira parcial liberando moléculas de cloro (gás), ao menos no sistema com o álcool e nas condições testadas neste estudo. A presença do gás, no entanto, pode ser explicada conforme descrito pela equação:



O controle de pH, conforme literatura, foi realizado por meio da inserção de hidróxido de amônio (NH₄OH) de 2 em 2 ml, alcançando pH 11,0. Nesse valor, ao todo havia sido adicionado 10 ml. O volume total de NaOH, então foi dobrado à 20 ml a fim de garantir a sua estabilidade do parâmetro, visto que parte das espécies ácidos-bases podem sofrer degradação.

Após este ajuste, iniciou-se o processo de aquecimento e refluxo promovendo a redução do metal. Na Tabela 4.2 são listados os reagentes e as condições da síntese polioli do material baseado no Fe.

Tabela 4.2: Dados sobre os reagentes e as condições da síntese do composto de Fe pelo método Poliol

Reagentes			Condições	
	Massa/Volume	Concentração	Temperatura	Tempo de Refluxo
FeCl ₃ .6H ₂ O	13,539 g	0,5 mol/l	195-200 °C	8, 16 e 24h
C ₂ H ₆ OH	100 ml		Aspecto Solução durante o Refluxo	
NH ₄ OH	20 ml		Translúcida – Avermelhada	

O sistema foi mantido em agitação durante toda a etapa de refluxo. Além de permanecer translúcida, a solução apresentou a coloração avermelhada em seguida ao ajuste do pH, indicando a presença do cátion Fe³⁺.

4.1.2 Rota Poliol para Óxido de Estanho

Na Tabela 4.3 são apresentados os dados dos reagentes usados especificamente na síntese do SnO_2 .

Tabela 4.3. Dados dos reagentes usados para a síntese do óxido de estanho pelo método Poliol.

Fórmula	Nomenclatura	Massa Molar (g/mol)	Ponto de ebulição do solvente (°C)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PA)	Cloreto de Estanho Di-hidratado	225,63	197
$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$ (PA)	Etilenoglicol	62,07	

Fonte: (MERCK KGAA, 2019)

PA (Para Análise – 99,9%)

Ajustou-se, portanto, o sistema com excesso de hidróxido de amônio (NH_4OH). Adicionou-se a base pura de 2 em 2 ml até o pH alcançar a faixa alcalina. O valor do pH estabilizado foi 11,0, sendo alcançado com 8 ml de NH_4OH . Para garantir a estabilidade do pH adicionou-se o dobro do volume da base, visto que parte das espécies ácidos-bases poderiam degradar.

Na Tabela 4.4 são listados os reagentes e as condições para a confecção da solução de síntese poliol do material baseado no estanho.

Tabela 4.4: Dados dos componentes e das condições da síntese do composto de Sn pelo método Poliol

Reagentes			Condições	
	Massa/Volume	Concentração	Temperatura	Tempo de Refluxo
$\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,212 g	0,5 mol/l	195-200 °C	8, 16 e 24h
$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$	100 ml		Aspecto Solução durante o Refluxo	
NH_4OH	16 ml		Opaca Cinza	

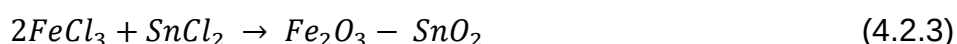
Para esta síntese, obteve-se material precipitado em 8h de processo de refluxo, porém, também foi objeto de estudo o parâmetro de tempo de refluxo.

Observa-se, assim como para a síntese do óxido de ferro, a formação de uma fase sólida imediatamente à adição da base no sistema, a qual é dissolvida após poucos segundos de agitação, deixando a solução com aspecto opaco e coloração cinza. Diferentemente do processo de síntese descrito na seção anterior, passadas as 8h de refluxo percebe-se o precipitado em solução.

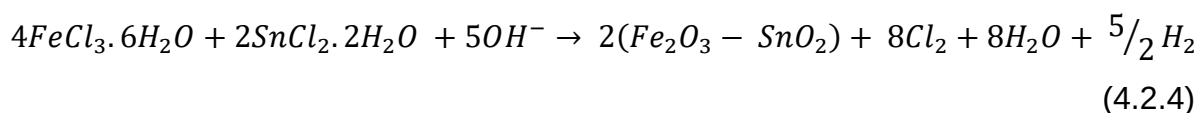
4.1.3 Rota Poliol para Compósito Fe₂O₃-SnO₂

No processo de síntese do nanocompósito, tendo em vista a eficácia da técnica poliol para os óxidos em separado, utilizou-se dos mesmos protocolos experimentais.

No Erlenmeyer contendo o etilenoglicol, foram adicionados o cloreto de ferro e o de estanho, com as respectivas massas previamente calculadas visando a proporção de 1:1 de Fe₂O₃:SnO₂, a qual é representada pela reação 4.2.3. Desse modo, mantendo a concentração padrão das sínteses já descritas, a massa de SnCl₂.2H₂O, equivale a 1/3 dos mols da concentração e o restante em massa de Fe₂Cl₃.6H₂O, equivale os 2/3 dos mols finais. Nestes cálculos levou-se em conta, também, a presença das moléculas de água dos sais precursores. A reação a seguir resume a proposta desta síntese:



Não há uma previsão da reação para este material, quanto a decomposição do cloro no meio reacional. Porém, respeitando os dados estequiométricos, espera-se uma decomposição próxima a apresentada na reação:



Observa-se inicialmente, um pH ácido de 5,5, que se justifica pela presença de uma pequena quantidade de moléculas de HCl. Como utilizado nas sínteses individuais, adicionou-se uma base forte na solução, para que a reação

ocorresse em meio básico de pH próximo a 11,0. Isto foi feito gotejando 2 em 2 ml de hidróxido de amônia, até atingir a faixa alcalina desejada. Em seguida, dobrou-se este volume para garantir estabilidade do sistema, o que correspondeu a um total de 16 ml da base.

Tabela 4.5: Dados dos reagentes usados para a síntese Poliol do compósito

Reagentes			Condições	
	Massa/Volume	Concentração	Temperatura	Tempo de Refluxo
FeCl ₃ .6H ₂ O (PA)	9,010 g	0,5 mol/l	195-200 °C	10 min, 8, 16 e 24h
SnCl ₂ .2H ₂ O (PA)	3,760 g		Aspecto Solução durante o Refluxo	
C ₂ H ₆ OH (PA)	100 ml			
NH ₄ OH (PA)	16 ml		Opaca Cinza Avermelhada	

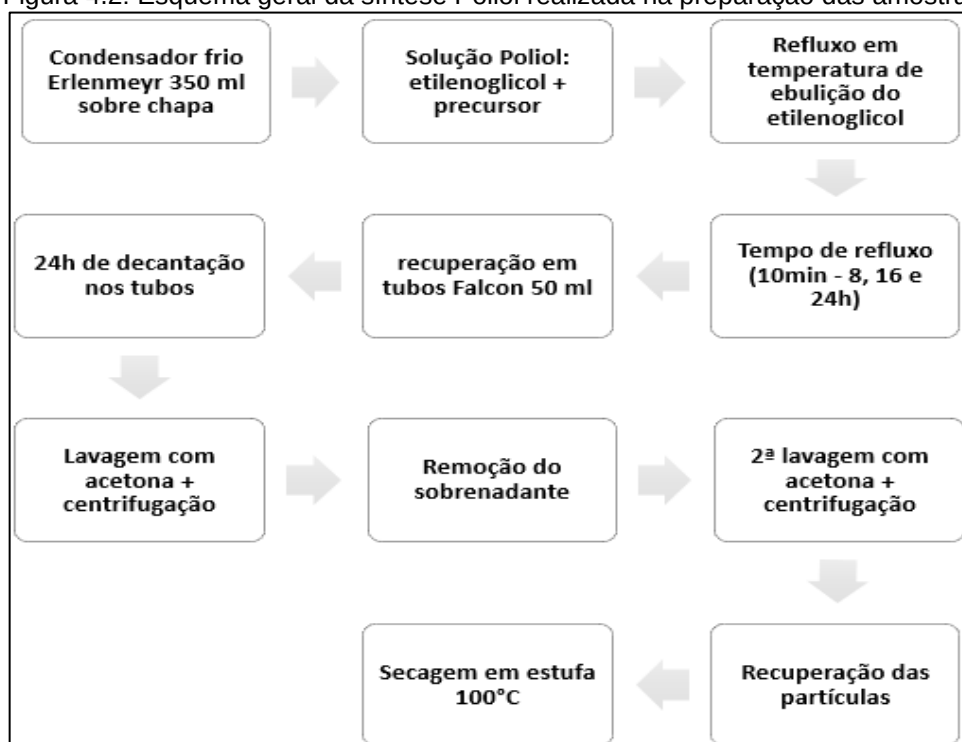
PA (Para Análise – 99,9%)

Ao fim de 10 min, 8h, 16h e 24h de refluxo as soluções resfriaram-se naturalmente e em seguida foram submetidas à processo de diluição em acetona para a coleta dos precipitados.

4.2 Resumo das sínteses e processo de coleta das partículas

Todas as amostras foram obtidas por meio das etapas gerais descritas na Figura 4.2.

Figura 4.2: Esquema geral da síntese Polioli realizada na preparação das amostras



O processo de lavagem e coleta das partículas se inicia com a separação de alíquotas da solução reacional de volume equivalente a um terço do volume de um tubo Falcon de 50 ml. Em seguida, preenche-se os dois terços restantes do volume com acetona. Após vigorosa agitação manual, o material foi submetido a centrifugação por 1h, sob rotação de 3500 RPM. Então, removeu-se o sobrenadante, e completou-se, mais uma vez, o volume total do tubo com nova acetona. Ao fim desta etapa, pipetou-se o sobrenadante e recuperou-se a massa material, que foi seca em estufa a 100°C, por 24h.

Deste modo, todos os materiais aqui produzidos foram resultantes da dupla lavagem e centrifugação do precipitado por 1 h em acetona, seguido de secagem em estufa a 100°C.

Vale ressaltar que o tratamento térmico aplicado após a síntese Polioli dos materiais teve a finalidade de obtenção das fases desejadas e, embora o estudo deste tratamento tenha sido feito em diversas temperaturas, o tempo de exposição às temperaturas foi de 1 hora em todos os casos e para todas as amostras.

4.3 Novas Sínteses (Segunda etapa)

Após as primeiras preparações e as etapas de caracterização realizadas, questionou-se sobre a viabilidade de redução do tempo de refluxo para a síntese do material baseado no Fe e da redução da temperatura de tratamento térmico do nanocompósito. Estas mudanças implicam em decréscimo nos custos do processo de síntese em escala industrial, mas também é fator importante na limitação do crescimento dos cristais, seja ao longo do refluxo usado na síntese ou durante o tratamento térmico de 1h para conversão à fase desejada.

Com esta finalidade, uma nova rodada de preparações foi efetuada. Nesta rodada foi possível a obtenção de partículas do composto de ferro precipitadas em 1 hora de refluxo (FeB01P400), e o nanocompósito tratado em temperatura de 700°C (CB24P700) foi selecionado para os ensaios de fotocatalise.

Na organização dos resultados que serão apresentados no próximo capítulo, optou-se por agrupá-los segundo a rodada de síntese, de forma a destacar esta trajetória do trabalho.

Visto este direcionamento, pretende-se comparar as principais características estruturais entre as amostras do óxido de ferro e do compósito preparados nas duas rodadas de síntese.

4.4 Cálculo do tamanho médio dos cristalitos

Uma avaliação muito importante acerca dos materiais preparados foi feita pelo cálculo estimativo do tamanho médio dos cristalitos constituintes das suas partículas. Esta estimativa é feita pela equação de Scherrer, (SCHERRER, 1918). A equação correlaciona a distribuição dos tamanhos dos cristalitos que formam a partícula do material com a largura à meia altura do pico de difração (*FWHM*). Logo, cada partícula pode ser no mínimo igual em tamanho ou ser maior que o tamanho médio calculado para o cristalito. O tamanho médio do cristalito (τ) pode ser determinado quando estes são de dimensões da ordem (ou poucas ordens de grandeza acima) do comprimento de onda do raio X incidido sobre a amostra para determinação do difratograma dada pela relação:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.5.1)$$

Uma aproximação comumente usada é $K = 0,9$ para o qual é suposto a forma quase esférica do cristalito, β é a largura à meia altura de um dado pico do difratograma (radianos), Θ é o ângulo de Bragg e λ é o comprimento da onda do raio X incidente na amostra (nm).

4.5 Caracterizações dos Materiais

Toda pesquisa científica para o desenvolvimento de materiais utiliza técnicas de caracterização básicas que devem descrever o comportamento e as principais características (estrutural, química, térmica etc.) do material preparado. Quanto a isso, uma breve descrição dos princípios de cada técnica é colocada ao fim deste trabalho em anexo específico. Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

1 - Análises térmicas DTA/TGA: O equipamento utilizado foi o Simultaneous Thermal Analysis STA 409 Netzsch (equipamento Multiusuário/Fapesp do Departamento de Física, FC Bauru/UNESP) no qual foram determinadas as curvas de diferença de temperatura (termodiferencial) e perda de massa (termogravimétrica). Estas curvas indicam respectivamente as reações exotérmicas e endotérmicas, e a evolução da massa ao longo do aquecimento controlado à taxa de 10°C/min a partir de 30°C até 1000 °C, em condições de atmosfera estática em ar.

2 - Difração de raios X foi aplicada em quase todos os passos no desenvolvimento dos materiais para a determinação das fases e do grau de cristalinidade em cada etapa do tratamento térmico. Os difratogramas de raios X foram sintetizados utilizando o método do pó nos equipamentos Rigaku MiniFlex 600 operado a 40 kV e 15 mA (Laboratório de Alta Periculosidade do Departamento de Química – FC Bauru/UNESP) e Rigaku DMax (equipamento Multiusuário/Fapesp do Departamento de Física – FC Bauru/UNESP) operado a 40 kV e 20 mA, em

configurações específicas. A radiação gerada foi o Cu k_{α} com $\lambda = 1,504 \text{ \AA}$. E velocidade de varredura em 2 graus/min.

3 – Para análise de imagens e de composição de algumas das amostras tratadas termicamente em temperaturas selecionadas foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (Centro de Microscopia Eletrônica – IBB/UNESP), e o microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-7500F, com software de operação PC-SEM v 2,1,0,3, equipado com detectores de elétrons secundário, retroespalhados e análise química (energy dispersive spectroscopy - EDS) da marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry, com software de operação NSS 2.3, disponível como multiusuário do Instituto de Química, Unesp Araraquara, ambos equipados com EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). O preparo das amostras consistiu da dispersão mecânica em solvente seguido de gotejamento em substrato próprio. Para evitar a presença de artefatos não foi feito metalização.

4 - Medidas para a determinação da área superficial específica (BET) por adsorção de nitrogênio. Estas medidas foram feitas no equipamento de adsorção gasosa, AutoSorb, marca Quantachrome, pertencente ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados, Departamento de Química, UFMG

5 – Espectroscopia de luz foi empregada a fim de estimar o *band gap* dos materiais óxidos preparados. As curvas de reflectância difusa na região UV-Vis foram obtidas para os óxidos e o compósito sintetizados no procedimento final, utilizando o equipamento, UV-VIS Lambda 1050 Perkin Elmer. Disponível como equipamento multiusuário do Departamento de Física/FC Unesp Bauru. Estas medidas foram realizadas nas amostras levemente compactadas e expostas à luz na região entre 200 e 1800 nm.

6 – As curvas de descolorimento do corante Rodamina-B foram levantadas no sistema montado no Laboratório de Alta Periculosidade do Departamento de Química – FC Bauru/UNESP, no qual foi utilizada a lâmpada de tungstênio, na faixa do ultravioleta, cuja potência é de 200 Watts e um equipamento espectrofotômetro (UV-Vis) The Agilent 8453 UV-Visible Spectrophotometer, G1103A. A solução aquosa com

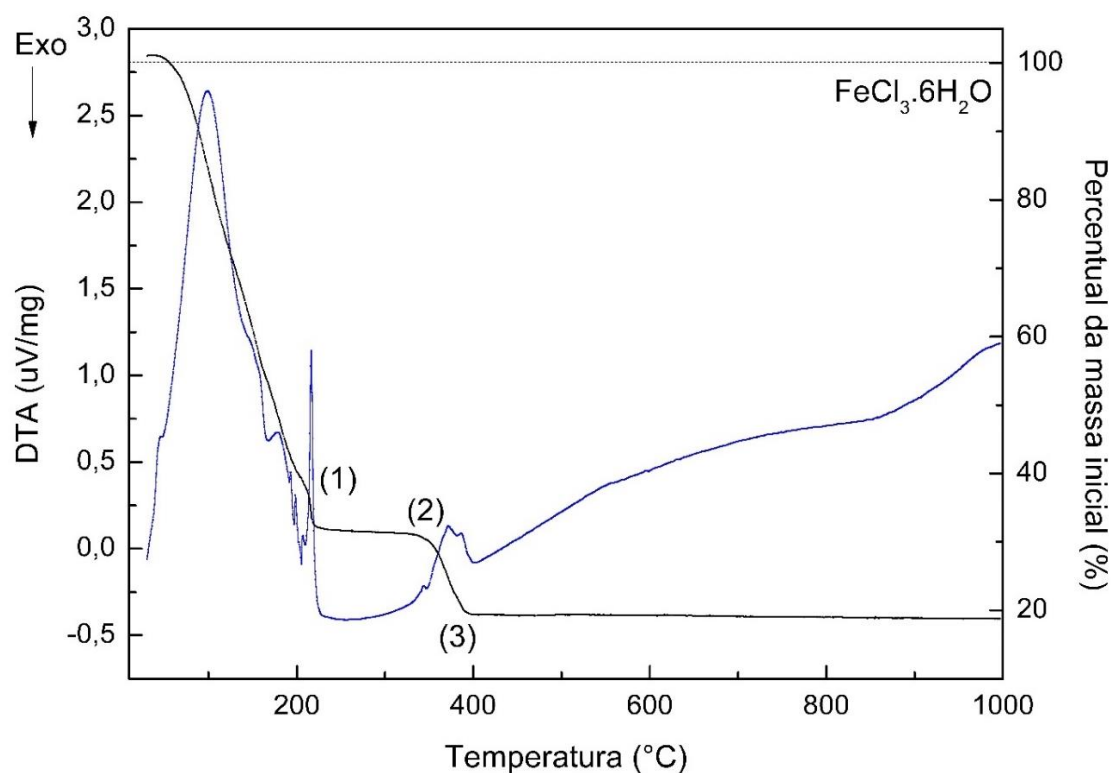
Rodamina-B (10ppm), de coloração rosa vívido, utilizada para os ensaios não passou por ajuste de pH, tendo seu valor natural entre 5,5 e 6,0. Os dados de concentração C/C_0 em função do tempo foram levantados a partir das curvas de absorbância em UV-Vis avaliados para o corante no pico em 554 nm. O recipiente dos ensaios contendo 10 ml da solução de corante e o 10 mg de catalizador foi mantido a 23°C, por meio de um banho, durante todo processo de exposição e coleta de dados. Os intervalos de tempo de retirada das alíquotas de 1,5 ml não foram padronizados visto as diferenças entre as atividades dos materiais testados. Sob incidência de luz e sem a presença do catalisador (fotólise), não houve descoloração significativa, durante o teste que durou 200 minutos. O corante foi testado quanto ao seu tempo para o equilíbrio de adsorção/dessorção frente a cada catalisador, e este foi de 75 minutos.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS

5.1 Análises dos cloretos precursores

A fim de melhor conhecer os materiais precursores utilizados nos experimentos foram realizadas as análises térmicas e difração de raios X dos cloretos de ferro e de estanho hidratados. Na Figura 5.1 são apresentadas as curvas obtidas para o cloreto de ferro.

Figura 5.1: Curvas de TGA/DTA do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



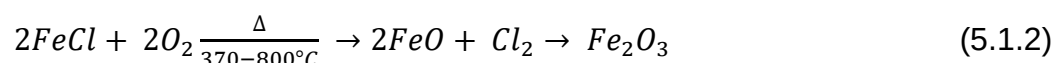
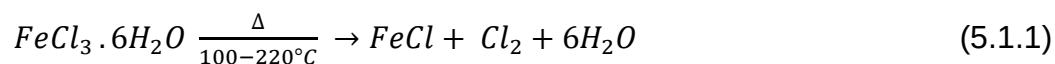
Nesta análise, realizada com massa inicial de 10 mg, observou-se perda de massa significativa e rápida, que ocorre até cerca de 220°C, evento (1). Esse fenômeno refere-se à vaporização da água presente no cloreto. De 220°C a 370°C, (2), observa-se um patamar de estabilidade de massa e de ausência de reações, como é mostrado na curva DTA (em azul).

Porém, próximo de 350°C, ocorre um evento endotérmico acompanhado de perda de aproximadamente 11% de massa (3). Na Tabela 5.1 os dados são organizados para os valores das leituras.

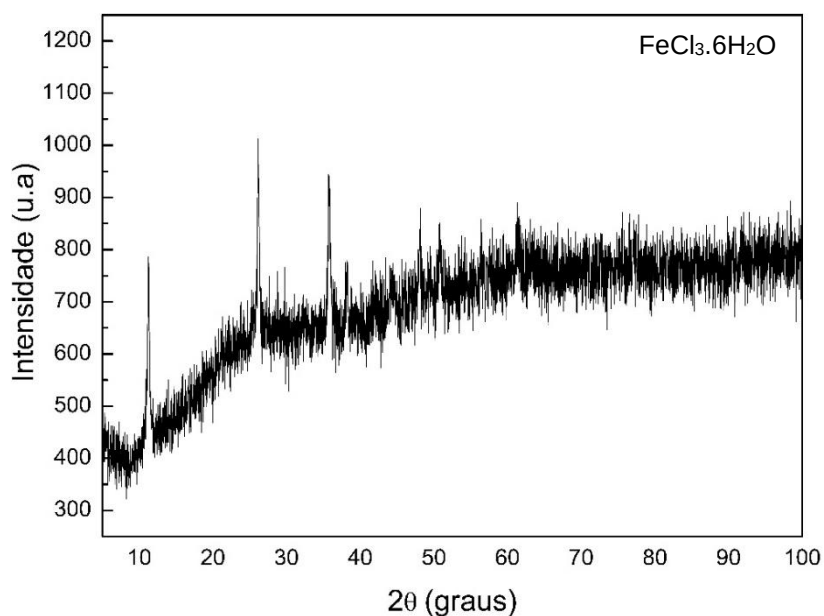
Tabela 5.1: Percentuais de perda de massa registrados no TGA do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			
	Evento (1)	(2)	Evento (3)
Perda de massa (% ap.)	70	0	11
Massa ao final do evento (% ap.)	30	30	19

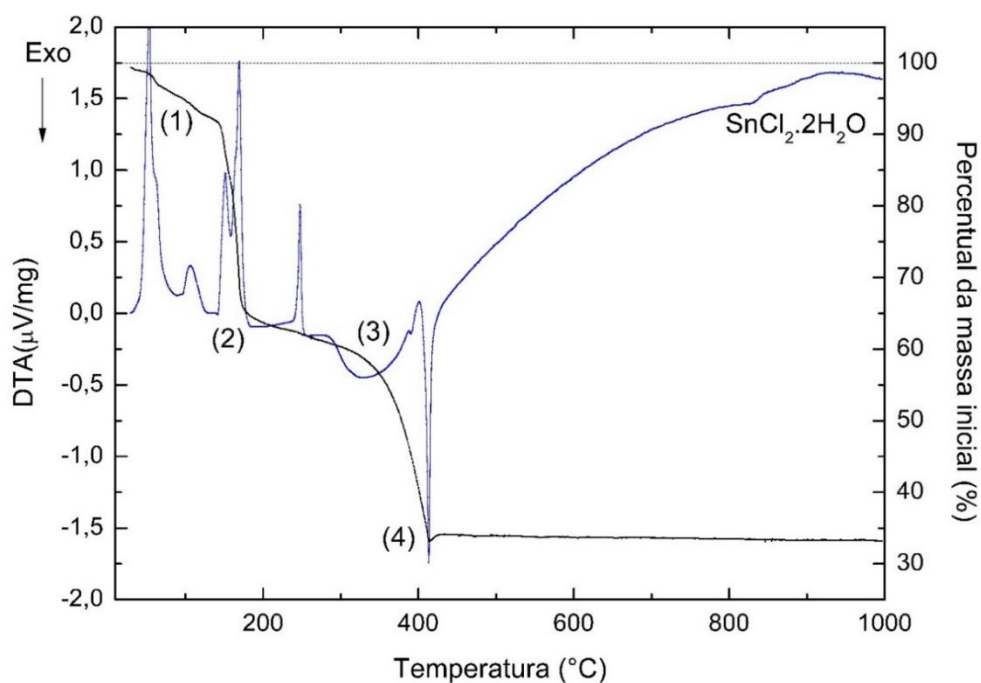
A perda de massa observada no evento (1) indica a presença de água em muito maior quantidade do que o indicado nominalmente (hexahidratado), e que é captada da umidade do ambiente. No evento (3) ocorre a decomposição do cloreto, com eliminação do gás Cl_2 (25% ap.)** e substituição pelo oxigênio. A diferença entre o átomo de cloro e de oxigênio ajuda a confirmar o percentual final de massa de aproximadamente 19%. Com base na discussão acima propõem-se a seguinte transformação:



No difratograma da Figura 5.2 obtido para o sal em questão, nota-se o ordenamento cristalino deste cloreto, embora apresente um intenso *background* relacionado a um alto teor de água. Os picos presentes neste difratograma puderam ser identificados na literatura para o sal analisado (POST, HEANEY, *et al.*, 2003).

Figura 5.2: Difração de raios X do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

O cloreto de estanho também foi analisado quanto as suas características térmicas e a Figura 5.3 mostra o seu comportamento.

Figura 5.3: TGA/DTA do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Na figura observa-se que da temperatura ambiente até próximo de 180°C ocorre perda inicialmente lenta e, em seguida, rápida (eventos (1) e (2)) de 35% da massa inicial. Nesta faixa de temperatura pode ocorrer a eliminação da água

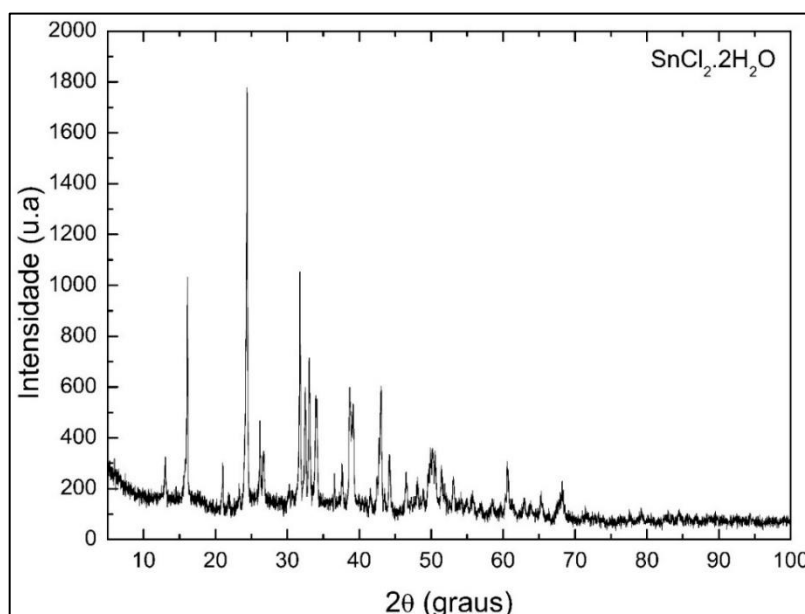
adsorvida na superfície do material, mas também de hidroxilas mais ligadas ao cristal do cloreto de estanho. Outra perda significativa de massa é observada na faixa entre 350 °C e 400 °C (região entre (3) e (4)), a qual deve estar relacionada ao gás cloro eliminado acompanhada da oxidação do metal, justificando a perda de mais cerca de 32% da massa inicial. A Tabela 5.2 resume alguns dos dados desta análise.

Tabela 5.2: Percentuais de perda de massa registrados no TGA do $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Sn}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
	Evento (1)	Evento (2)	Evento (3)	Evento (4)
Perda de massa (% ap.)	10	25	0	32
Massa ao final do evento (% ap.)	90	65	65	33

No difratograma da Figura 5.4 obtido para o cloreto de estanho di-hidratado, o material se mostra altamente cristalino. Os picos presentes neste difratograma foram identificados, em sua maioria, com o cloreto analisado (VON SCHNERING, NESPER e PELSHENKE, 1981).

Figura 5.4: Difração de raios X do precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



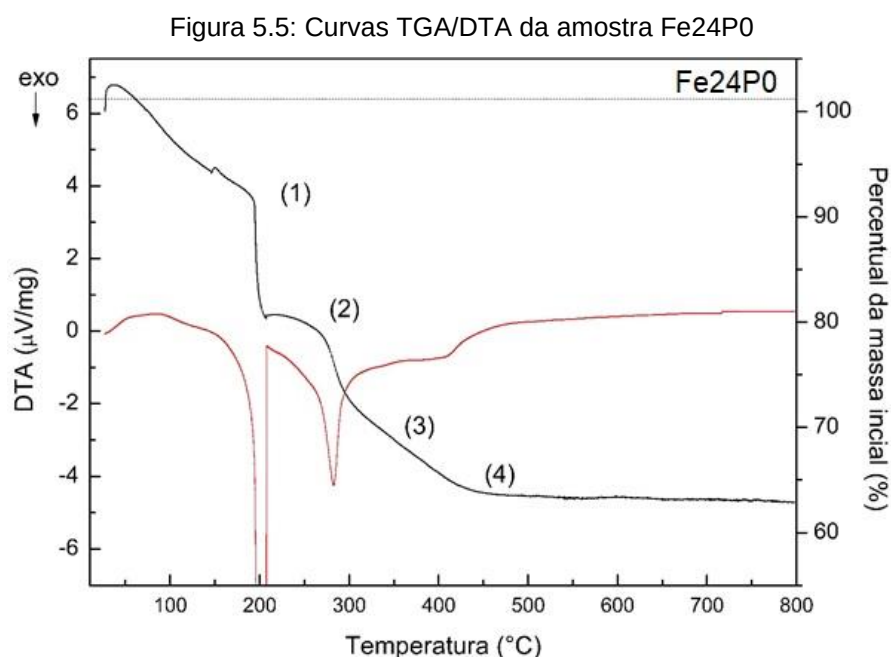
De acordo com estas análises, principalmente pela curva de perda de massa, estes materiais são convertidos completamente em óxido pelo aquecimento até a

temperatura de 400 °C, pois a partir desta temperatura não é observada mudança significativa de massa.

5.2 Análises térmicas dos materiais sintetizados

As análises termogravimétricas das amostras determinaram o comportamento térmico dos materiais sintetizados em cada síntese e auxiliaram na comparação entre estes. Em primeira análise, possibilita a determinação da temperatura de conversão em óxido para aquela taxa de aquecimento (10°C/min) e massa de 10 mg.

A Figura 5.5 mostra o comportamento da amostra sintetizada via Poliol com o precursor do Ferro, o qual revela diversas etapas de transformação até a temperatura de 800 °C. Estas se iniciam com a perda de 8% da massa original, que corresponde ao largo evento endotérmico na curva DTA e que é atribuído à vaporização de solventes ainda presentes na amostra, bem como moléculas de água absorvidas.



Por volta de 200°C, ocorre uma queda da massa de cerca de 10% acompanhada de um forte fenômeno exotérmico que pode ser creditado a combustão de resíduos do álcool. Após um curto patamar, a massa vai a 75% da massa inicial em temperatura próxima a 270°C, ainda sob reação de combustão de resíduos orgânicos. Após 300 °C, o material ainda perde massa até cerca de 430 °C, sendo esta perda a responsável

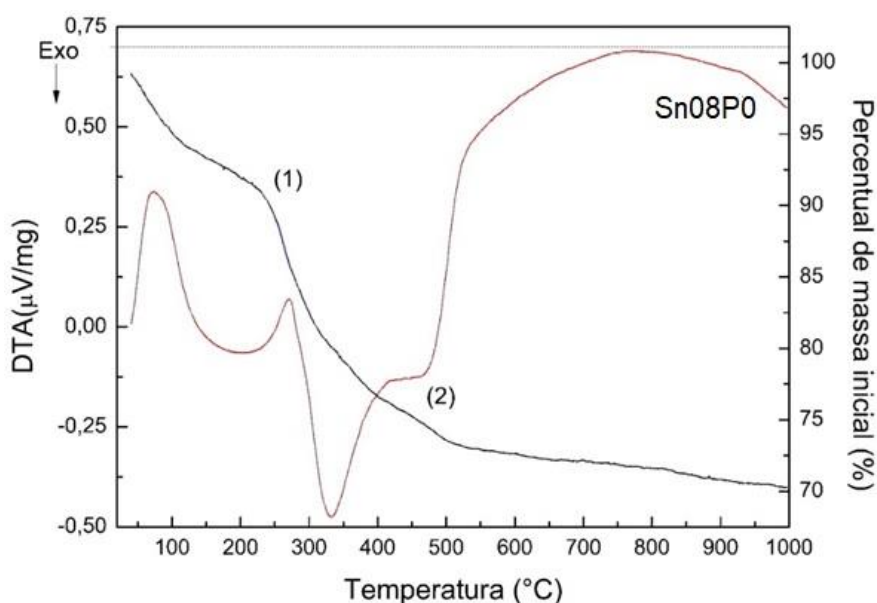
pela cristalização que logo ocorre no material, conforme indicado pelo largo pico exotérmico nesta faixa de temperatura. A partir de então, nenhum outro evento é observado, e a massa se mantém constante em torno de 63%. Dados relativos à perda de massa são organizados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Percentuais de perda de massa registrados no TGA da amostra Fe24P0

Fe24P0					
	Até (1)	Até (2)	Antes de (3)	(3)	(4)
Perda de massa (% ap.)	8	10	7	12	0
Massa ao final do evento (% ap.)	92	82	75	63	63

As curvas de DTA/TGA obtidas para a amostra Sn08P0 entre 30°C e 1000°C são mostradas na Figura 5.6.

Figura 5.6: Curvas de TGA/DTA da amostra Sn08P0.



Neste material ocorre a perda de massa também em quatro etapas. Duas delas iniciais correspondem à vaporização de água e do álcool até cerca de 270 °C, relacionados aos dois picos endotérmicos semelhantes àqueles observados para o composto com Ferro. Logo em seguida inicia-se a combustão dos resíduos orgânicos, que é uma reação exotérmica. Esta permite a transição cristalina a partir de 500 °C (2). Entretanto, a massa não se estabiliza, e continua caindo até chegar a

aproximadamente 70 % da massa inicial e converter-se totalmente a óxido. A Tabela 5.4 apresenta os dados de variação da massa ao longo da análise.

O comportamento desta última etapa pode ser interpretado como a lenta conversão entre óxidos de estanho de diferentes valências.

A comparação entre as curvas de análises térmicas dos dois materiais produzidos ressalta a maior facilidade de conversão em óxido do material com o precursor do Ferro. Além disso, apenas este material parece alcançar a forma de óxido em temperatura comparável àquela do seu cloreto precursor.

Tabela 5.4: Percentuais de perda de massa registrados no TGA da amostra Sn08P0

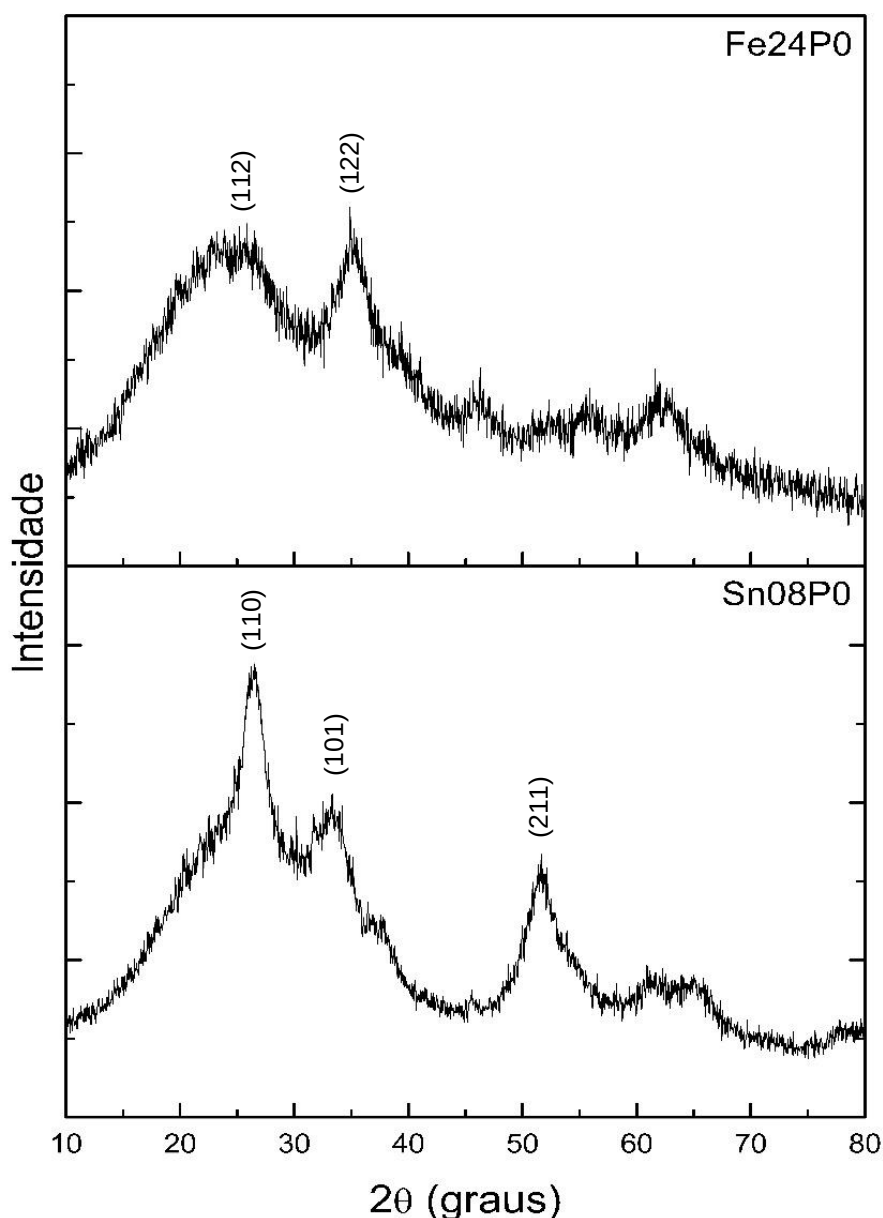
Sn08P0			
	Até (1)	Entre (1) e (2)	Após (2)
Perda de massa (% ap.)	10	15	5
Massa ao final do evento (% ap.)	90	75	70

Em termos da perda de massa, o material preparado com estanho apresentou 7% menos perda de massa comparado com o preparado com Ferro, embora tenha sido analisado até temperatura mais alta.

5.3 Difração de raios X (DRX) das amostras

A Figura 5.7 apresenta os difratogramas obtidos para as principais amostras preparadas pela síntese do Poliol, o Fe24P0 e o Sn08P0. Estes difratogramas são aqui apresentados a fim de ressaltar o caráter basicamente amorfo das partículas preparadas por este processo. Porém, neles já é possível encontrar um certo grau de ordenamento estrutural uma vez que são observados, ainda que mais largos, correspondência dos picos (112) em 26° e o pico (122) em 34°, para a amostra Fe24P0, tal como os picos (110), (101) e (211), respectivamente em 27°, 34° e 52°, na amostra Sn08P0

Figura 5.7: Difratogramas das amostras sintetizadas via Poliol, Fe24P0 e Sn08P0



Os difratogramas das amostras Fe08P0 e Fe16P0 são semelhantes ao da amostra Fe24P0, por isso foram omitidos aqui. Não foi realizado o difratograma de raios X da amostra feita com tempo de refluxo menor de uma hora, visto que o material coletado foi mínimo.

Para o Sn08P0, com um grande teor de material amorfo e certo grau de ordenamento, reproduz o encontrado em trabalho anterior (BREVE, 2014).

Pelos difratogramas foi possível constatar que a técnica de síntese aqui aplicada com os parâmetros adotados proporciona a reprodutibilidade necessária do material a ser obtido.

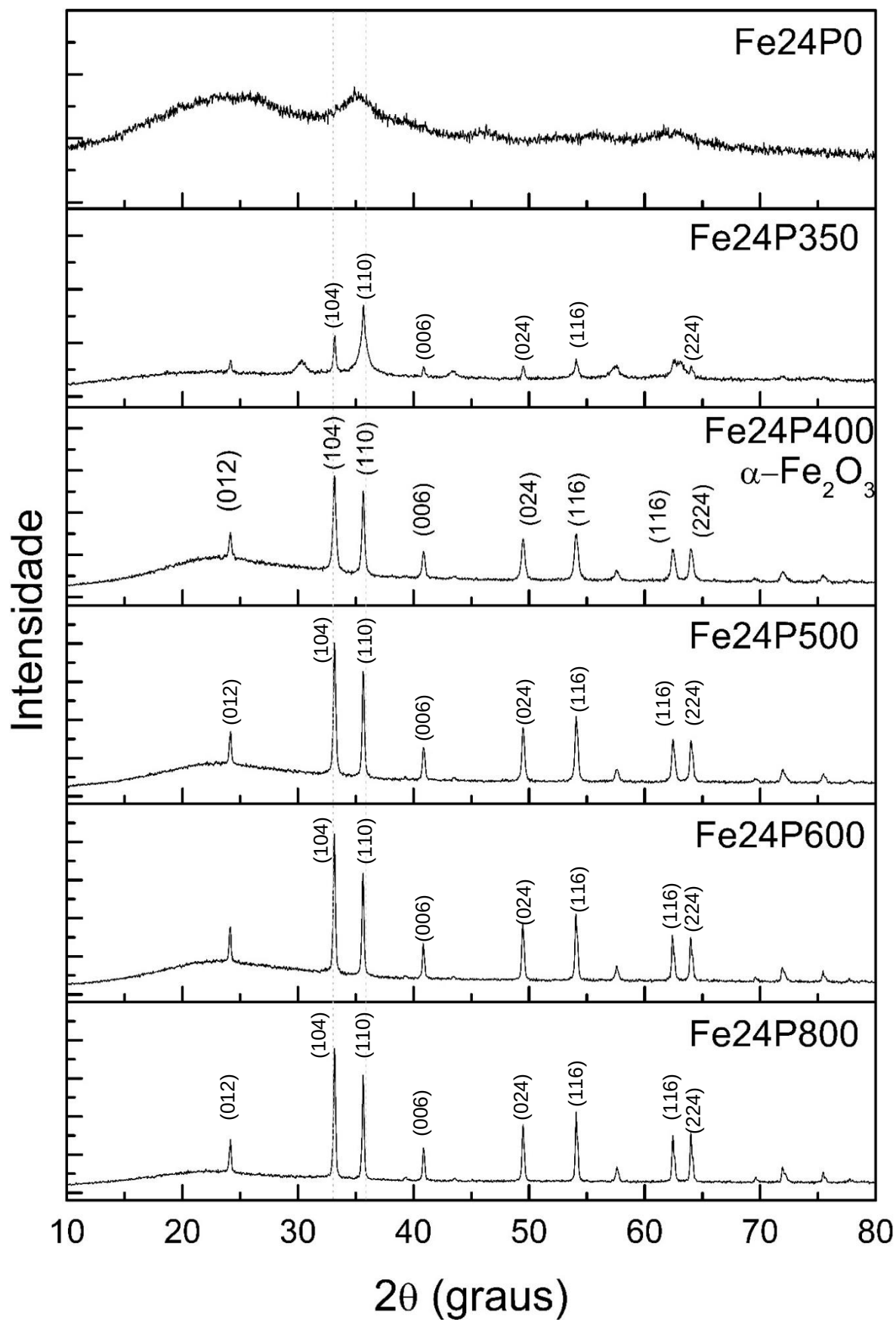
A fim de obter maior grau de cristalinidade e de conversão maior para os óxidos desejados foi necessário tratamento térmico adequado, ao menos 400°C às amostras de ferro e 650°C ao material de estanho, promovendo o surgimento da fase desejada sem, contudo, promover o crescimento exacerbado dos seus cristalitos. Na próxima seção serão apresentados os resultados sintetizados para as amostras tratadas com as indexações dos respectivos picos de difração.

5.3.1 DRX dos materiais preparados a partir do precursor com Ferro

As partículas obtidas a partir da síntese com o sal de ferro foram submetidas a série de tratamentos em 350°C, 400°C, 500°C, 600°C e 800°C, por 1 hora em ar, a fim de determinar a temperatura mais adequada para a pretendida aplicação, o que significa buscar uma temperatura na qual a fase desejada é formada com um tamanho mínimo de cristalitos. Na Figura 5.8 são mostrados os difratogramas das amostras deste material submetidas a esses tratamentos térmicos.

Neste estudo observou-se que em 400°C os picos da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ já estão presentes (SADYKOV, ISUPOVA, *et al.*, 1996) e pouca variação ocorreu com os tratamentos em temperaturas mais altas.

Figura 5.8: Difratogramas das amostras sintetizadas com o precursor de ferro e submetidas a tratamentos térmicos por 1h em ar



5.3.2 DRX dos materiais preparados a partir do precursor com estanho

O material resultante da síntese feita para o óxido de estanho também foi analisado por difração de raios X em seu estágio inicial (Sn08P0) e após o tratamento a 650°C (Sn08P650).

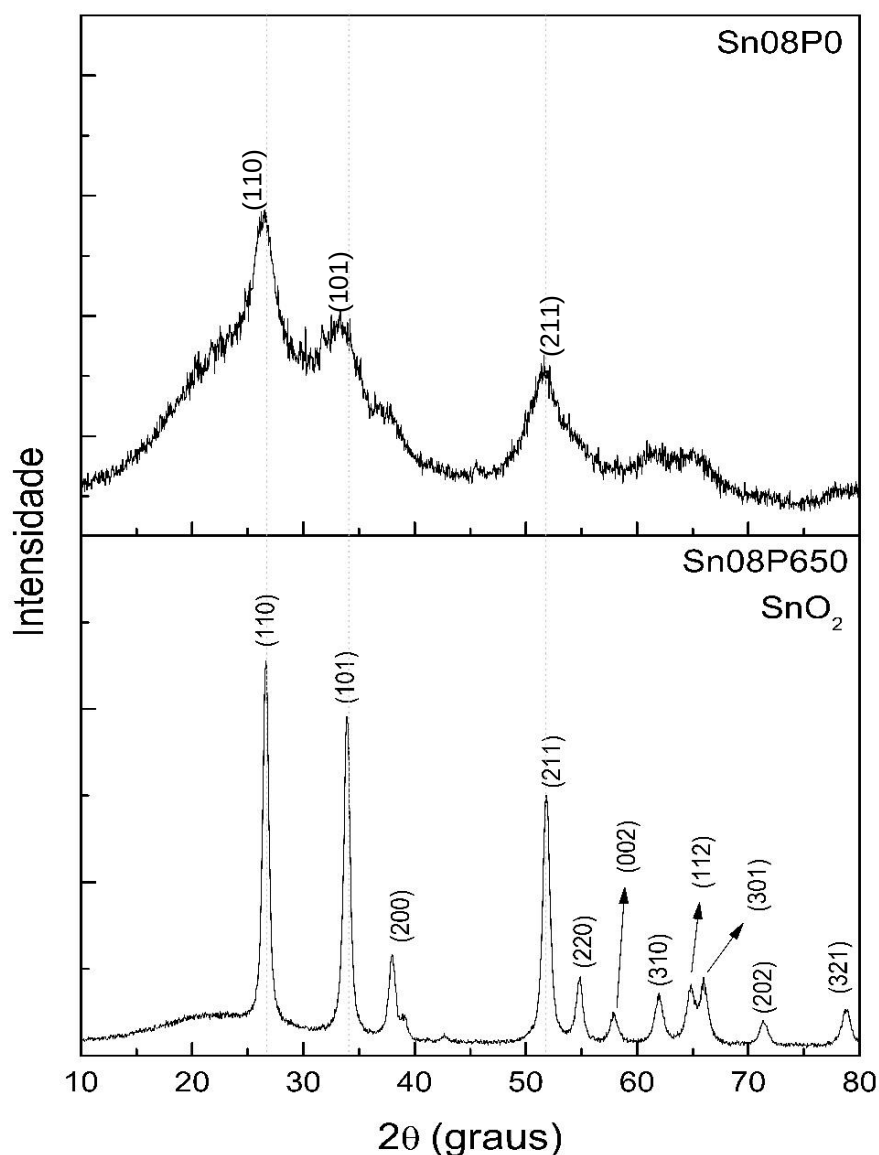
Embora alguns experimentos tenham sido feitos com o intuito de determinar os parâmetros no procedimento de síntese e na evolução dos difratogramas em função do tratamento térmico, os resultados sintetizados foram praticamente coincidentes com aqueles já encontrados em trabalho anterior (BREVE, 2014) e por isso tomou-se aqueles parâmetros como referência.

Vale a pena ressaltar, que, conforme ocorre para a maioria dos casos deste método de síntese, o refluxo não produz diretamente o óxido desejado como é observado no difratograma Sn08P0 da Figura 5. 9. Mas, alguns dos picos principais já são evidentes mostrando algum ordenamento no material quase amorfo.

Entretanto, um tratamento térmico a 650°C por 1 hora foi suficiente para a formação da fase cassiterita do SnO₂, com características adequadas para a aplicação proposta. Ou seja, o tratamento promoveu a conversão do óxido evitando o crescimento demasiado dos cristalitos, acima da ordem dos 100 nm.

Por meio do software match!, fez-se a comparação da amostra Sn08P650 e os dados de trabalhos anteriores (BAUR, 1956, BERRY e GREAVES, 1981, BOLZAN, FONG, *et al.*, 1997, SEKI, ISHIZAWA, *et al.*, 1984), na qual evidenciou-se a similaridade de mais de 80% dos picos correspondente a cassiterita. O que assegura não só a estrutura química de dióxido de estanho, como também a cristalografia tetragonal, com os parâmetros de rede esperados.

Figura 5.9: Difratograma das amostras Sn08P0 e Sn08P650, tratada por 1h em ar



5.3.3 DRX dos materiais preparados a partir dos precursores Ferro e Estanho para formação de compósito

O material preparado em síntese conjunta, Fe_2O_3 e SnO_2 , corresponde ao nanocompósito proposto neste trabalho. O material sintetizado condiz com as duas fases observadas para as sínteses separadas. No entanto, o comportamento térmico e, provavelmente, as propriedades, do compósito são modificadas com relação aos materiais preparados individualmente por este procedimento de síntese. E isto se deve à interferência entre os sais no processo de precipitação e, mais tarde, na

cinética de formação dos cristalitos dos respectivos óxidos durante o tratamento térmico. Em uma breve análise, o primeiro caso seria devido a concorrência criada com a presença dos íons do segundo sal reduzindo a taxa de nucleação e crescimento dos cristais. E no tratamento térmico, a redução da taxa de cristalização seria consequência da dificuldade de mobilidade e difusão do íon de um metal quando cercado pela proximidade de íons do outro.

Com relação ao material coletado nestas preparações, dificilmente obteve-se massa significativa para sínteses com tempo de refluxo abaixo de 24h, o que impossibilitou as suas caracterizações. Isto pode ser justificado pela citada interferência negativa entre os processos de nucleação dos dois tipos de partículas. De modo que, o sistema, necessitou de tempo mais longo para os rearranjos estruturais necessários.

Com relação ao material resultante da síntese conjunta sob refluxo por 24 horas, este foi observado ser completamente amorfo, diferentemente do observado para os materiais preparados individualmente. Esta verificação corrobora com a análise feita acima na qual é proposto existir uma relação entre os dois sais presentes no mesmo meio, quando se refere à nucleação e crescimento de cada um dos cristais dos óxidos. Este difratograma não foi inserido no presente texto.

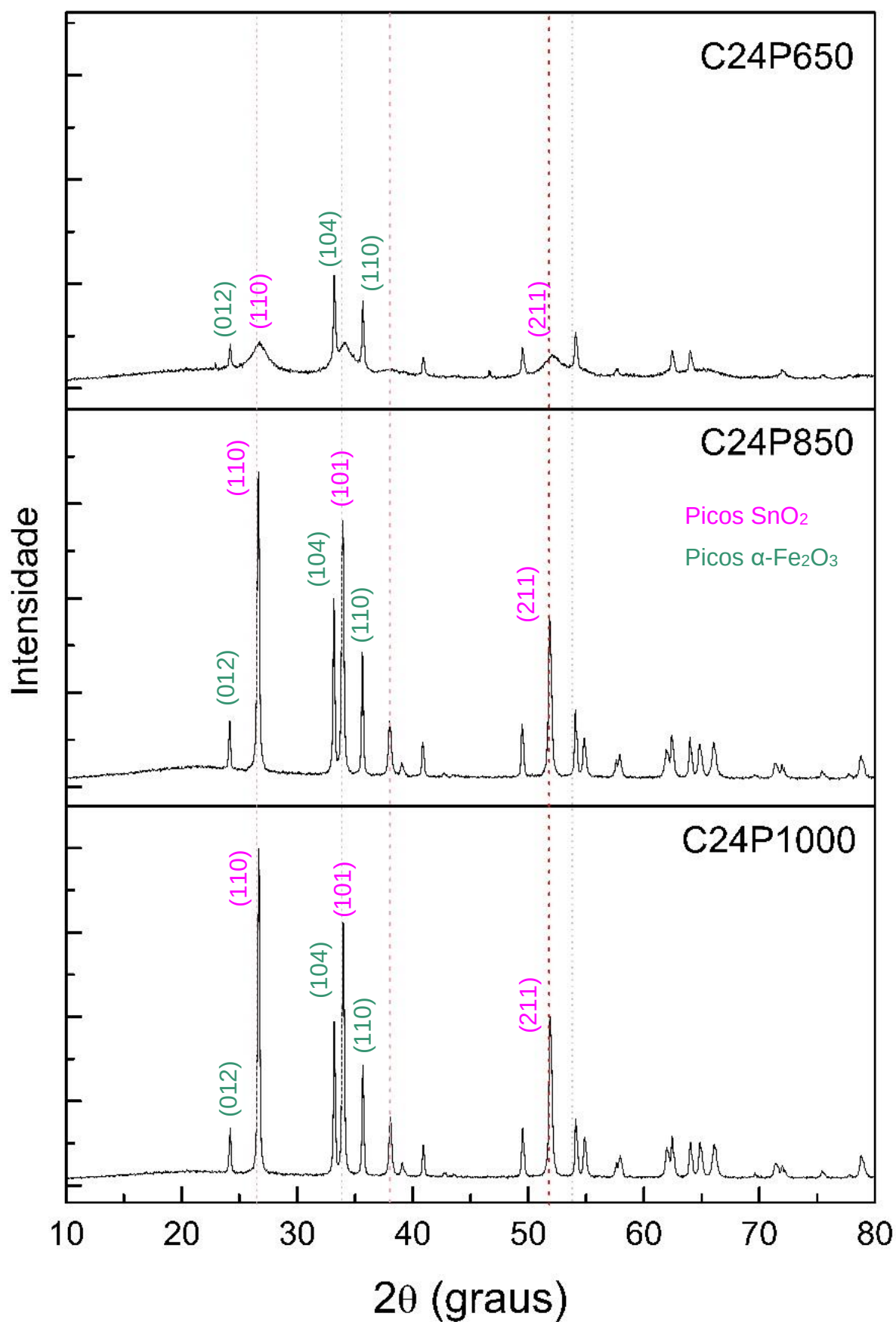
Relatos desta síntese não são encontrados na literatura. Mas, o que se espera é a obtenção dos dois óxidos distintos distribuídos homogeneamente entre as (nano)partículas ou como cristalitos pertencentes a cada partícula. Procura-se com isso que haja uma interface grande entre os dois materiais, a qual promova a interação entre as bandas eletrônicas (banda de valência e de condução) dos dois óxidos de forma a obter propriedades diferenciadas com relação a cada um dos materiais.

Para este material, por consequência, maiores informações se fizeram necessárias e estudos foram propostos. O primeiro deles foi quanto ao tempo de refluxo, como já descrito. O segundo estudo foi analisar as diferentes temperaturas de tratamento pelo tempo de uma hora.

O tratamento térmico mais baixo aplicado foi na temperatura de 650°C, tendo em vista a temperatura mínima de tratamento para conversão do material baseado no estanho em seu óxido. Os tratamentos aplicados foram 650, 850 e 1000°C, que correspondem às amostras C24P650, C24P850 e C24P1000.

Os difratogramas resultantes destes estudos de tratamento térmico são apresentados na Figura 5.10.

Figura 5.10: Difratogramas de raios X do compósito tratado a 650°C, 850°C e 1000°C.



De pronto é possível notar que a amostra C24P650 não atingiu o mesmo grau de cristalinidade do dióxido de estanho nem do óxido de ferro III observado para o mesmo tratamento térmico dos materiais individuais, pois apenas alguns picos são verificados, além do aspecto muito alargado dos picos presentes.

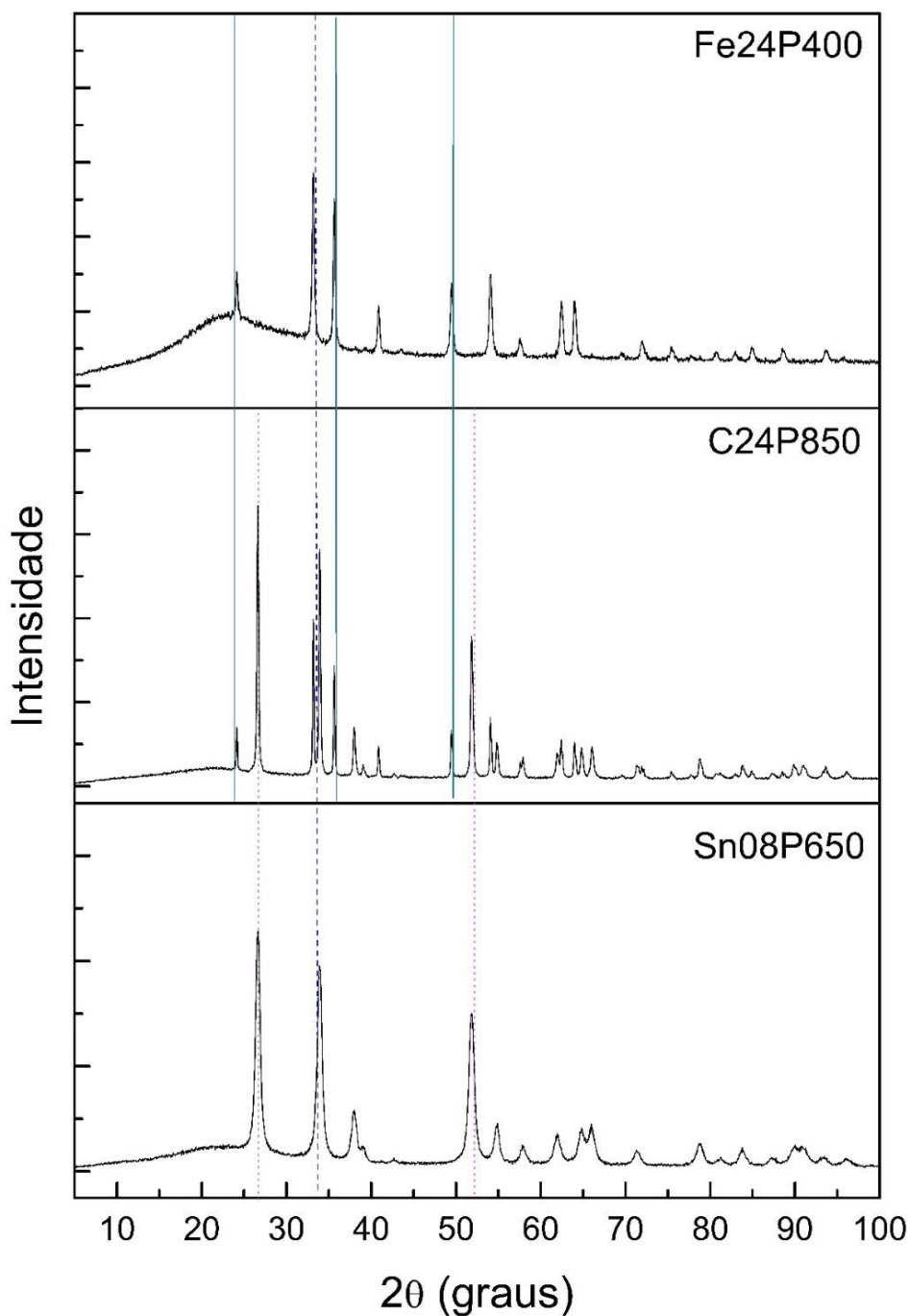
Por meio das linhas tracejadas em vermelho na figura observa-se que há alinhamento quase perfeito entre todos os picos das outras duas amostras, mostrando cristalizações semelhantes para as duas temperaturas. Exceto talvez quanto à largura destes picos, o que será mostrado mais adiante.

As linhas tracejadas em cinza claro, por sua vez, mostram o alinhamento de alguns picos comuns às três amostras.

A avaliação feita pelo programa match! levou a identificação dos picos do DRX da amostra C24P850 com aqueles característicos da hematita, apresentada em (SADYKOV, ISUPOVA, *et al.*, 1996), bem como aqueles característicos da cassiterita apresentada em (BAUR e KHAN, 1971).

Uma comparação diferente foi feita entre os difratogramas dos óxidos preparados individualmente e tratados em suas mais adequadas temperaturas (Fe₂O₃ e SnO₂), e do compósito proveniente da síntese conjunta e tratado a 850°C. Estes difratogramas são comparados na Figura 5.11. Para identificar os picos com o respectivo óxido traçou-se as linhas guias partindo das posições dos picos principais do compósito

Figura 5.11: Difratogramas das amostras Fe24P400, C24P850 e Sn08P650



Desta forma fica evidente a presença no compósito de cada um dos óxidos. As linhas apontam os três picos principais do óxido de ferro III e do dióxido de estanho, sendo que uma delas perpassa pelos três diagramas mostrando dois picos praticamente coincidentes ($2\theta \sim 34^\circ$) dos dois óxidos, que é traduzido por um pico bifurcado no compósito.

Da figura observa-se também que o pico mais intenso, é pertencente ao óxido de estanho. Outro dado importante, porém, não observável na figura, é que as

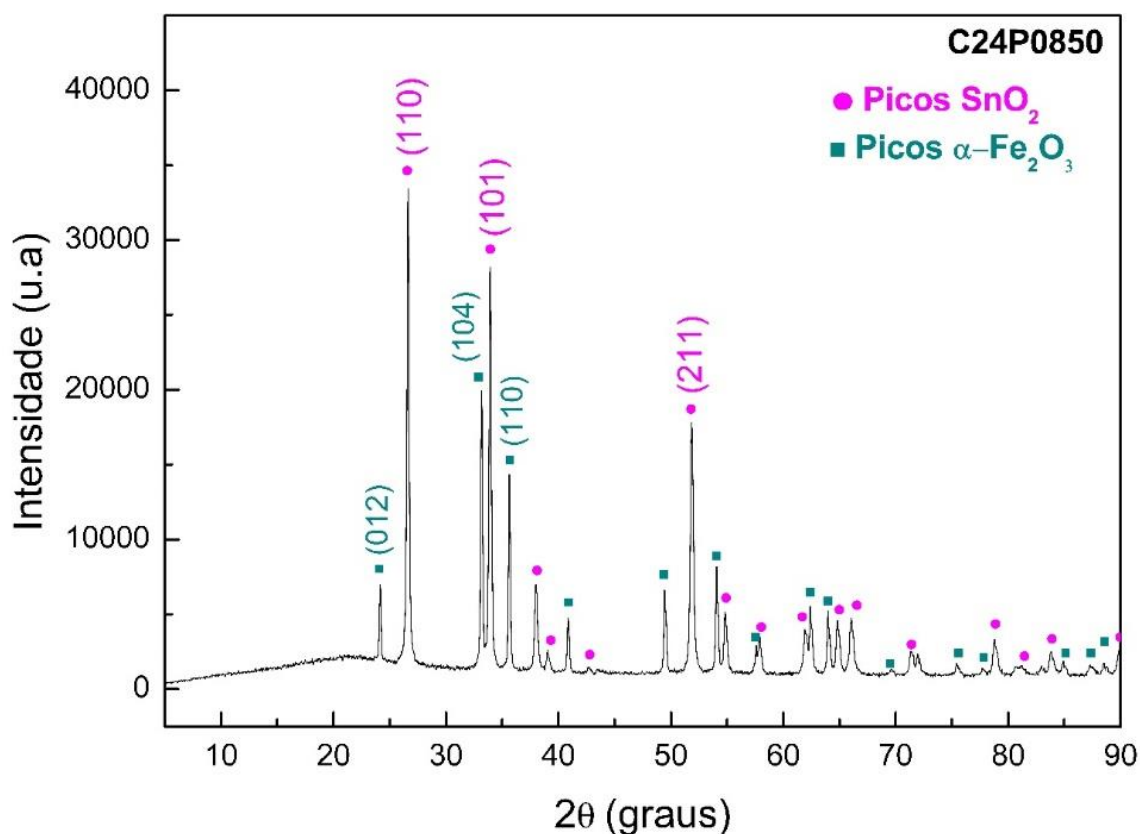
intensidades relativas dos picos para as amostras dos óxidos são menores que as intensidades dos picos observados no compósito. Embora nenhum tipo de calibração de intensidade tenha sido feito, este fato pode significar maior grau de cristalinidade no compósito comparado àquele nos próprios óxidos, visto também que sua temperatura de tratamento foi bem mais alta.

Na Figura 5.11 é mostrado mais uma vez o difratograma do compósito com a indexação dos picos para a fase SnO_2 em rosa (mais claro) e para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em verde (mais escuro).

Um ponto relevante é o fato de o pico mais intenso ser de um plano pertencente ao SnO_2 . A cassiterita, possui sistema cristalino tetragonal, frente ao sistema romboédrico do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Logo o sistema tetragonal se apresenta como o mais favorável ao crescimento dos cristais na formação deste compósito.

Importante também é ressaltar que este difratograma comprova a confecção do compósito pelo método Poliol, visto que as duas fases, e somente estas, estão presentes no material sintetizado. A comprovação de que se trata de nanocompósito só poderá advir da observação ao microscópio eletrônico de varredura. Da figura 5.12, picos mais intensos, inerentes ao SnO_2 em rosa (mais claro) e ao $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em verde (mais escuro). Esses dados indicam duas características importantes, a primeira característica é que todos os picos sintetizados pela caracterização, são pertencentes a um óxido que estrutura o compósito.

Figura 5.12: Amostra C24P650 - picos indexados



Esse fator, do ponto de vista qualitativo, indica que a técnica de síntese poliol, empregada para a obtenção do nanocompósito provou ser eficiente.

5.4 Tamanho médio dos cristalitos

Utilizando-se a equação de Scherrer (SCHERRER, 1918), calculada para os picos mais intensos, foi possível fazer a estimativa do tamanho médio dos cristalitos dos materiais preparados conforme apresentados na Tabela 5.5. Para o cálculo foi utilizado como ferramenta o programa ORIGIN 8 (OriginLab, Northampton, MA).

Tabela 5.5: Valores médios de distribuição de tamanhos de cristalitos dos materiais sintetizados obtidos pela equação de Scherrer

Amostra	Material	Posição dos Picos/Plano	FWHM	Tamanho (nm)
Fe24P400	Óxido de Ferro III	33,4° / (104)	0,21838	32,3
		35,5° / (110)	0,21838	34,6
		54,1° / (116)	0,25442	27,7
		Média (nm)	32 ± 3	
Sn08P650	Dióxido de Estanho	26,5° / (110)	0,63113	11,2
		33,9° / (101)	0,63831	10,3
		51,9° / (211)	0,70425	7,1
		Média (nm)	10 ± 2	
C24P850	Compósito (Fe ₂ O ₃ -SnO ₂)	24,2° / (012) Fe	0,17321	41,8
		33,2° / (104) Fe	0,17949	37,0
		35,6° / (110) Fe	0,17985	35,9
		26,6° / (110) Sn	0,22210	31,9
		34,0° / (101) Sn	0,23312	28,3
		51,8° / (211) Sn	0,3062	16,0
		Média (nm), por óxido	39 ± 3 Fe Sn 25 ± 8	

Da Tabela 5.5, conclui-se que os cristalitos não ultrapassam a casa dos 50 nm, o que os faz estar dentro de uma faixa considerada em escala nanométrica. No trabalho de CHA, LEE *et al.* (2013), no qual o método Poliol também é adotado para a obtenção *nanoclusters magnéticos multigranulados*, utilizando ajustes específicos e materiais similares aos usados neste estudo, é demonstrado a presença de *clusters* cujas dimensões vão de 50 a 500 nm.

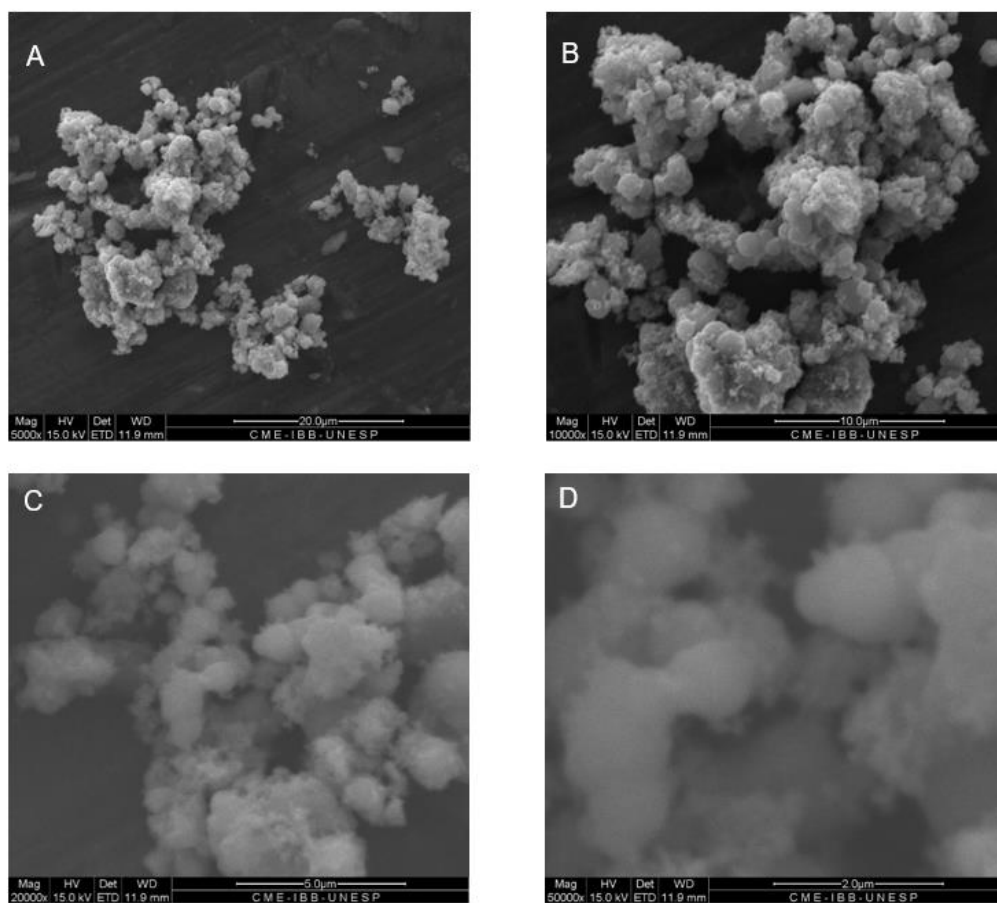
No entanto, no caso dos dados apresentados por FENG, DUAN e LIU (2015), as partículas de SnO₂ sintetizadas por técnica hidrotérmica sob alta temperatura e em situação de alta pressão de vapor, a fim de controlar o crescimento dos cristais a um custo energético elevado, são relatados tamanhos médios de cristalitos similares aos observados na Tabela 5.5. Ainda nesta tabela é possível observar que o valor médio do tamanho dos cristalitos de ferro é cerca de três vezes maior que o do estanho.

Em imagens de MEV que são apresentados na próxima subseção, também foi observado a disparidade entre os tamanhos médios das partículas dos dois óxidos preparados.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O primeiro conjunto de imagens é apresentado na Figura 5.13 e se referem a amostra Fe24P400 observada em magnificações de 5.000x; 10.000x; 20.000x e 50.000x.

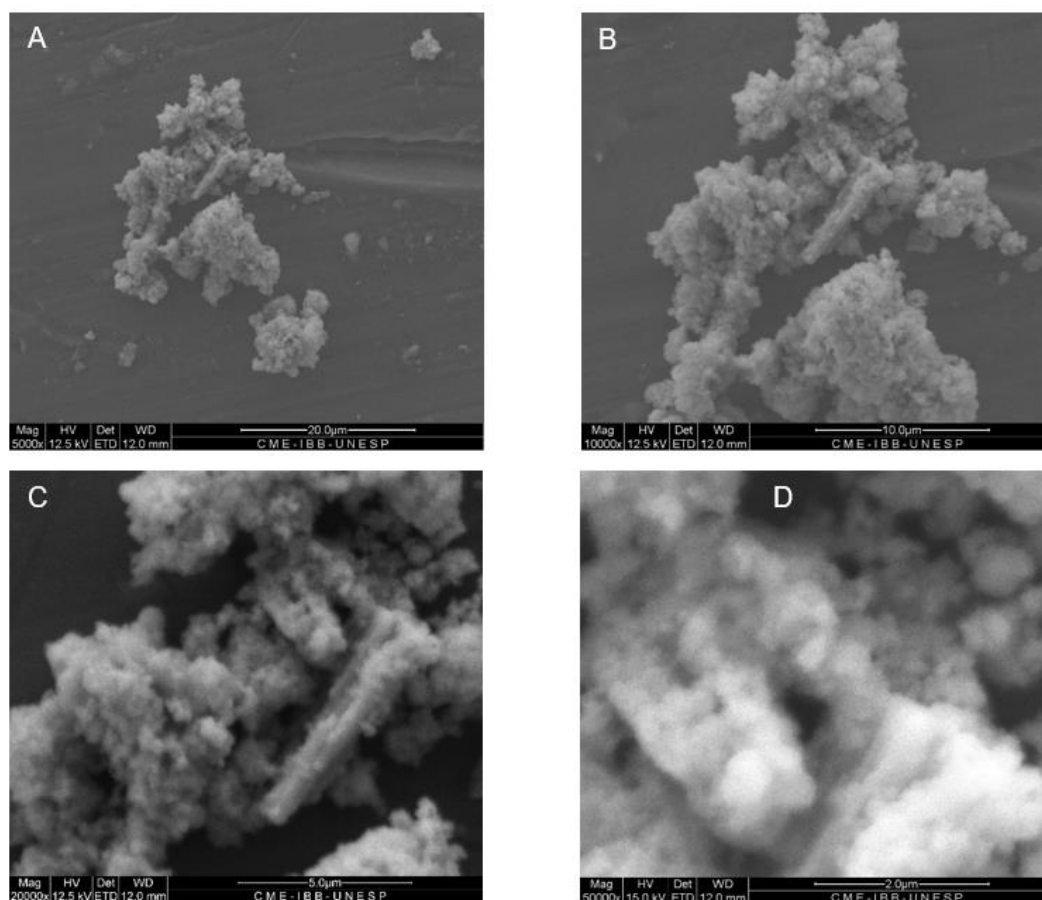
Figura 5.13: Imagens de MEV da amostra Fe24P400 sob diferentes magnificações: A) 5.000x; B) 10.000x; C) 20.000x



Embora não tenha sido possível visualizar a partícula primária, ainda foi possível extrair das imagens de maior magnificação a informação da existência de uma subestrutura de partículas submicroscópicas que constituem estes aglomerados.

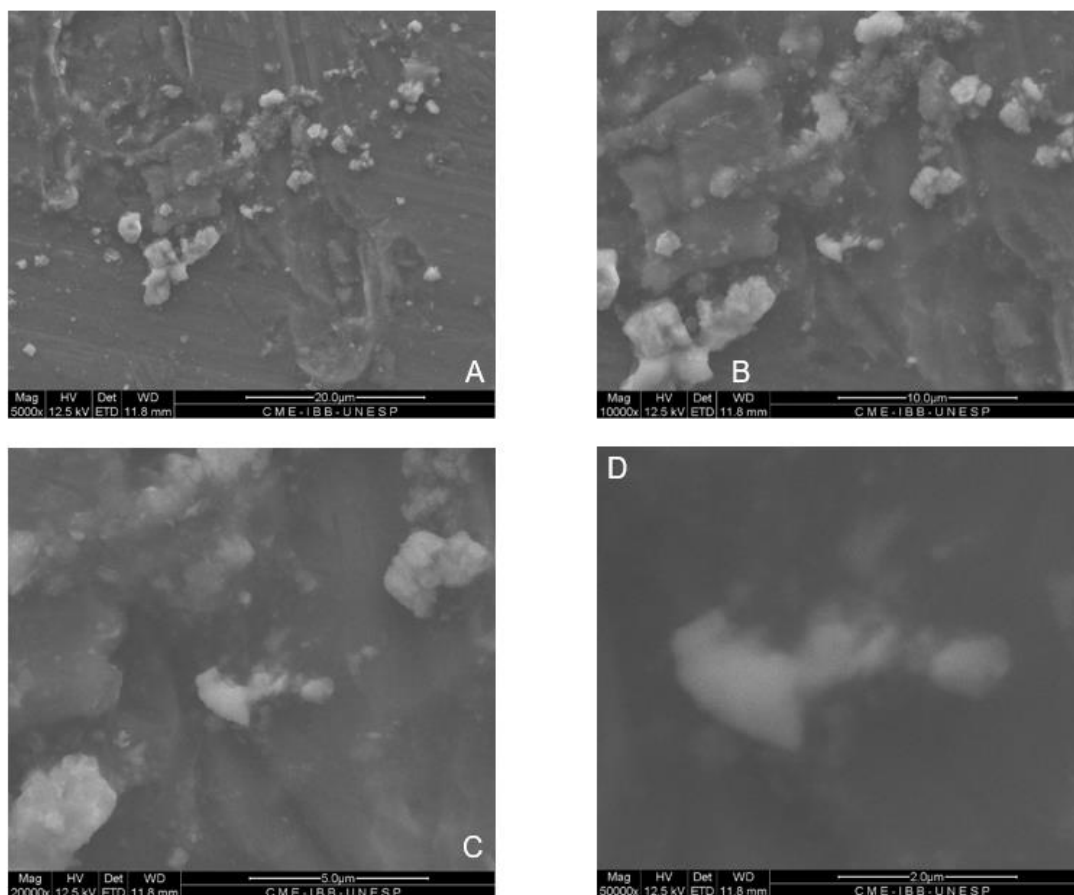
O próximo conjunto de imagens mostrado na Figura 5.14, se refere a amostra Sn08P650. Apenas é possível afirmar que os aglomerados presentes nesse material, o SnO₂, são em média menores que os observados para o Fe₂O₃ nas imagens anteriores.

Figura 5.14: Imagens de MEV da amostra Sn08P650 sob diferentes magnificações: A) 5.000x; B) 10.000x; C) 20.000x



A microestrutura observada nas imagens da Figura 5.15, obtidas para o compósito C24P850, é diferente das anteriores, sendo que o material aparenta ser constituído de uma fase formada de aglomerados de partículas submicrométricas suportadas por outro tipo de partícula, possivelmente lâminas, cujas dimensões são acima de algumas dezenas de micrômetros. .

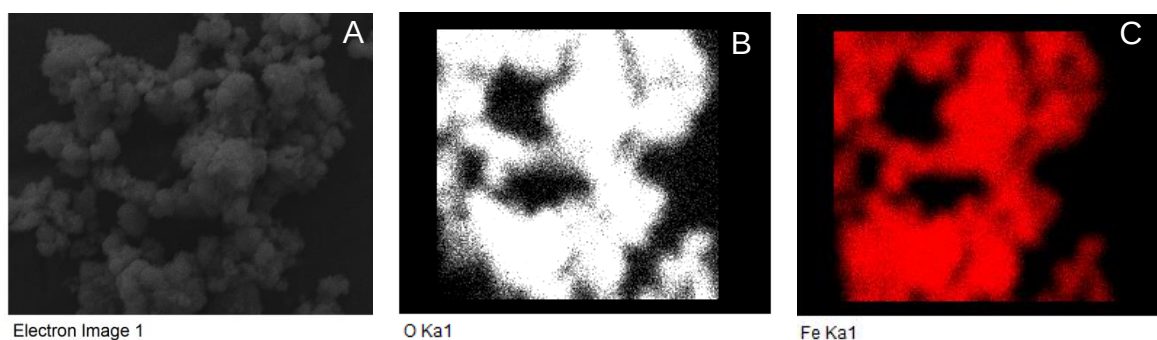
Figura 5.15: Imagens de MEV da amostra C24P850 sob diferentes magnificações: A) 5.000x; B) 10.000x; C) 20.000x e D) 50.000x



5.7 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

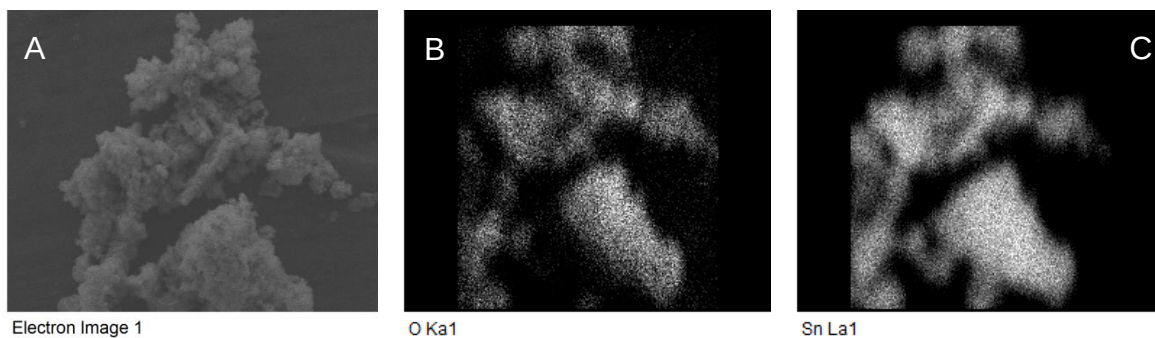
As imagens da Figura 5.16 mostram o mapeamento dos elementos presentes na amostra Fe24P400 e, dentro da área observada, constata-se a distribuição do ferro aparentemente idêntica àquela do oxigênio, que são os elementos formadores do óxido de ferro III. As imagens correspondem a magnificação de 10.000x.

Figura 5.16: EDS amostra Fe24P400 - A) Imagem MEV 10.000x B) Reflexo Oxigênio C) Reflexo Ferro



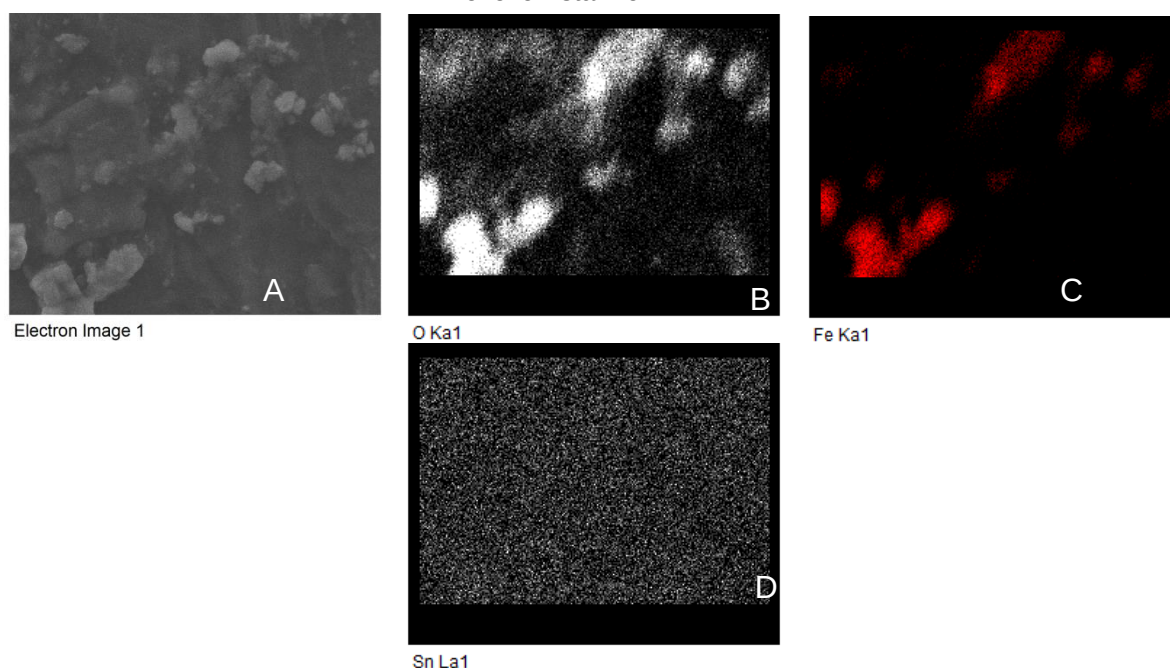
O mesmo é observado no conjunto de imagens do Sn08P650 apresentado na Figura 5.17, sendo neste caso relativo ao estanho e ao oxigênio.

Figura 5.17: EDS amostra Sn08P650 - A) Imagem MEV 10.000x B) Reflexo Oxigênio C) Reflexo Estanho



O mapeamento para o compósito C24P850 é apresentado na Figura 5.18, onde confirma-se a presença de ambos os óxidos, porém com distribuições espaciais diferenciadas. Aparentemente o óxido de ferro está bastante concentrado em algumas regiões, enquanto o óxido de estanho se distribui homogeneamente por toda região com uma faixa mais estreita de tamanho de partículas. Este é um indício da tendência de formação de partículas bem maiores para o caso do óxido de ferro. Além disso, em havendo o revestimento destas partículas de óxido de ferro com as partículas de dióxido de estanho, é esperado que as características que dependem da superfície ativa do compósito sejam determinadas pelas características deste dióxido.

Figura 5.18: EDS amostra C24P850 - A) Imagem MEV 10.000x B) Reflexo Oxigênio C) Reflexo Ferro D) Reflexo Estanho



De forma geral, as análises realizadas por MEV e EDS confirmaram a preparação com êxito dos óxidos isolados e do nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, uma vez que é observado a característica nanoscópica de pelo menos um dos óxidos preparados pelo método Poliol.

Estas análises mostraram também traços de cloro possivelmente residual dos sais precursores utilizados. O reflexo do alumínio também foi investigado, embora não exposta nesta sequência de mapeamentos posto que corresponde a peça de metal que suportava as amostras.

5.6 Segunda etapa de síntese

Ao fim dessas etapas de processamento e caracterização dos materiais, acima descritas, foram feitos ajustes em determinados parâmetros para que houvesse otimização na produção dos materiais, visando sobretudo vantagens relacionadas ao tempo de síntese e a temperatura usada para o tratamento.

Nesse sentido, para a síntese do óxido de ferro foi testado tempos de refluxo intermediários tais como 1h e máximo de 8h. Sendo que o material da síntese com 1 hora de refluxo foi a selecionada para seguir com as caracterizações, uma vez que um tempo de refluxo menor implica em limitação do crescimento dos núcleos precipitados e deve maximizar a área superficial específica do material resultante. O tratamento térmico aplicado a esta nova amostra foi também de 400°C por 1 hora em ar, identicamente à amostra Fe24P400. As amostras dessa rodada foram nomeadas FeB01P0, material não tratado, e FeB01P400, para o novo material tratado termicamente.

O processo de síntese do material de estanho, já havia sido otimizado em trabalho anterior (BREVE, 2014), e não foram testadas modificações da síntese e nem do tratamento térmico. Esta amostra permanece nomeada nos próximos resultados, igualmente, como Sn08P650.

O compósito, no entanto, apresentou dificuldade de coleta de quantidade de material significativo após as sínteses com tempo de refluxo menores, e um tempo de refluxo próximo de 24 horas foi novamente adotado. Esta dificuldade reflete a influência na precipitação e crescimento de cada fase dentro de um meio no qual ocorre a competição na disponibilidade dos cátions metálicos.

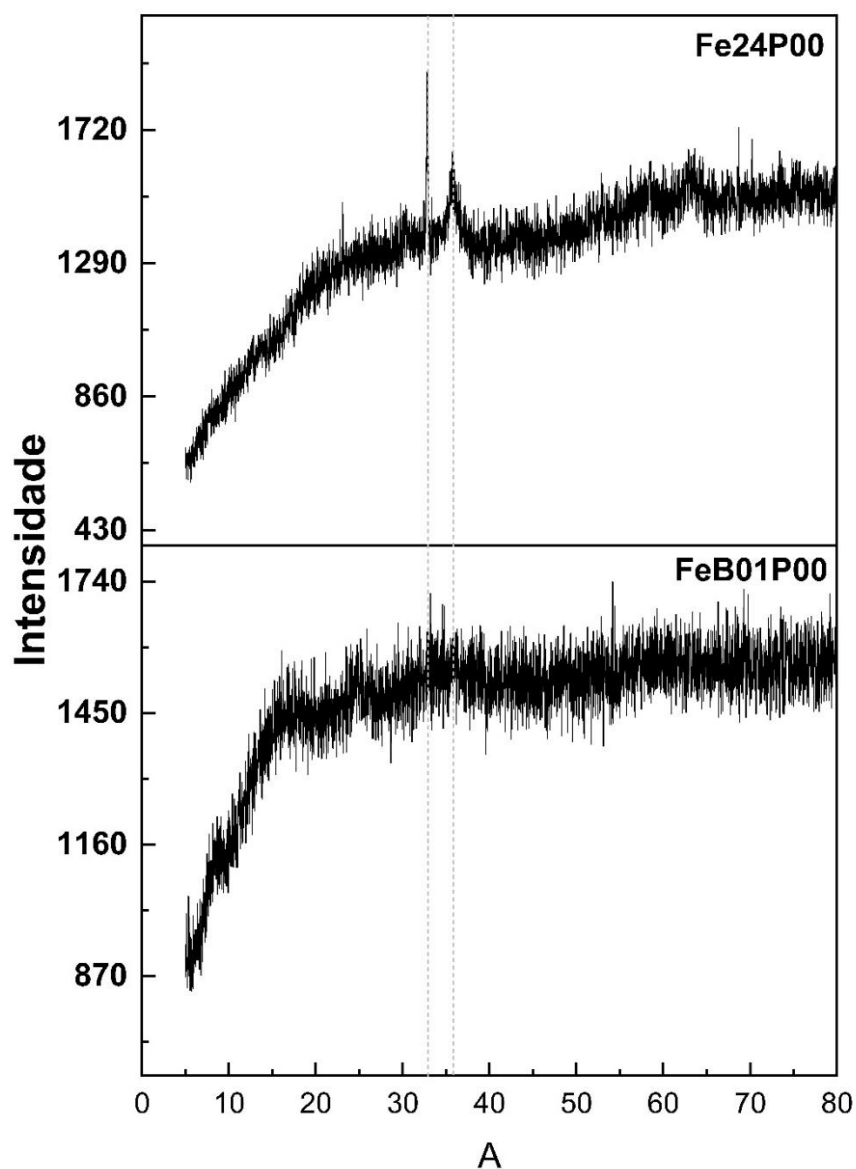
Quanto à temperatura do tratamento térmico do material produzido com ambos os metais, selecionou-se o tratamento em temperatura de 700°C baseado no fato de que os tratamentos a 700°C realizados com a amostra C24P0 já apresentavam a formação da fase desejada. Com isso, o crescimento dos cristais dos óxidos pode também ser mais limitado. À esta amostra nomeou-se CB24P700, a fim de diferenciá-la da rodada de sínteses iniciais.

Os difratogramas das amostras sintetizadas com os novos parâmetros são apresentados na seção em seguida.

5.6.1 DRX dos novos materiais sintetizados

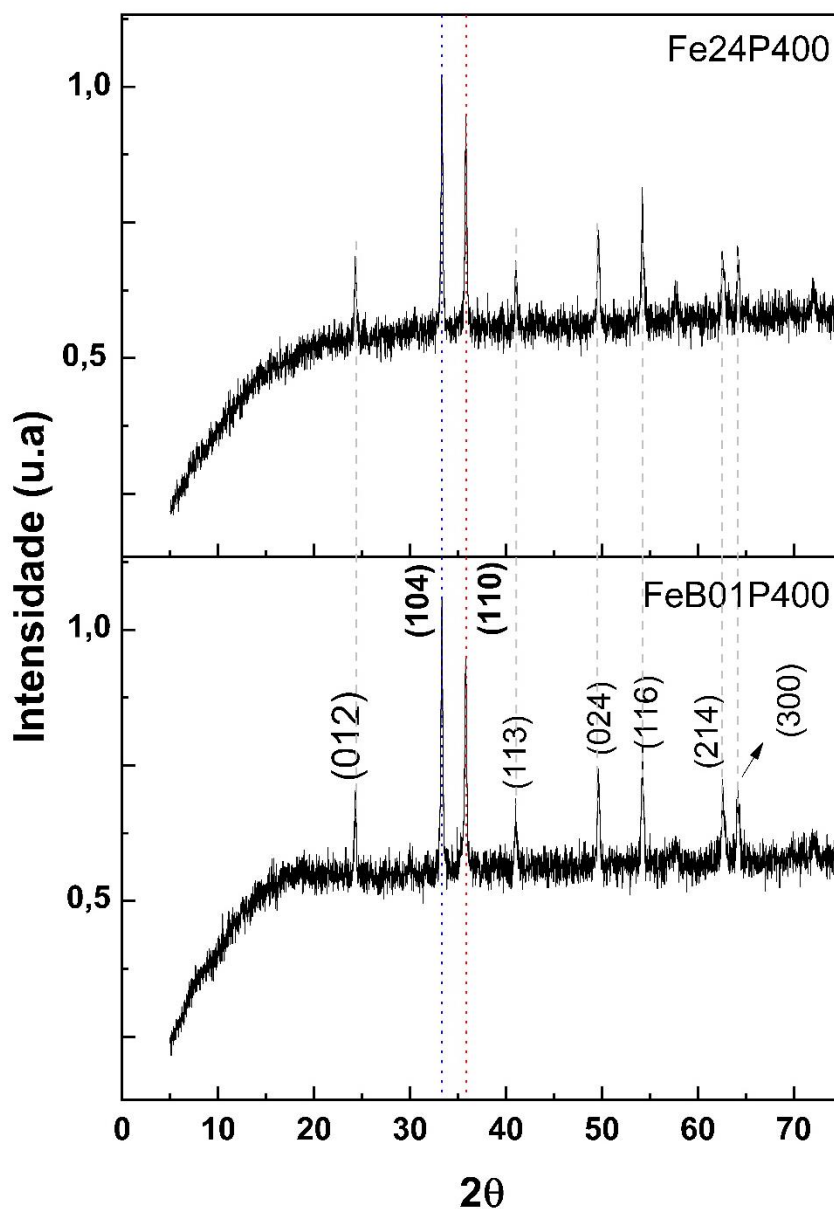
A Figura 5.19 apresenta os difratogramas das amostras Fe24P0 e FeB01P0. Embora as análises tenham sido realizadas em equipamentos diferentes, nota-se que a síntese com 1 hora refluxo produz um material levemente mais primário que aquele preparado com refluxo de 24h, mostrando pouco ordenamento de longo alcance. Isto indica baixo número de nucleações e limitação ao crescimento dos cristais.

Figura 5.19: Difratogramas dos materiais Fe24P0 e FeB01P0



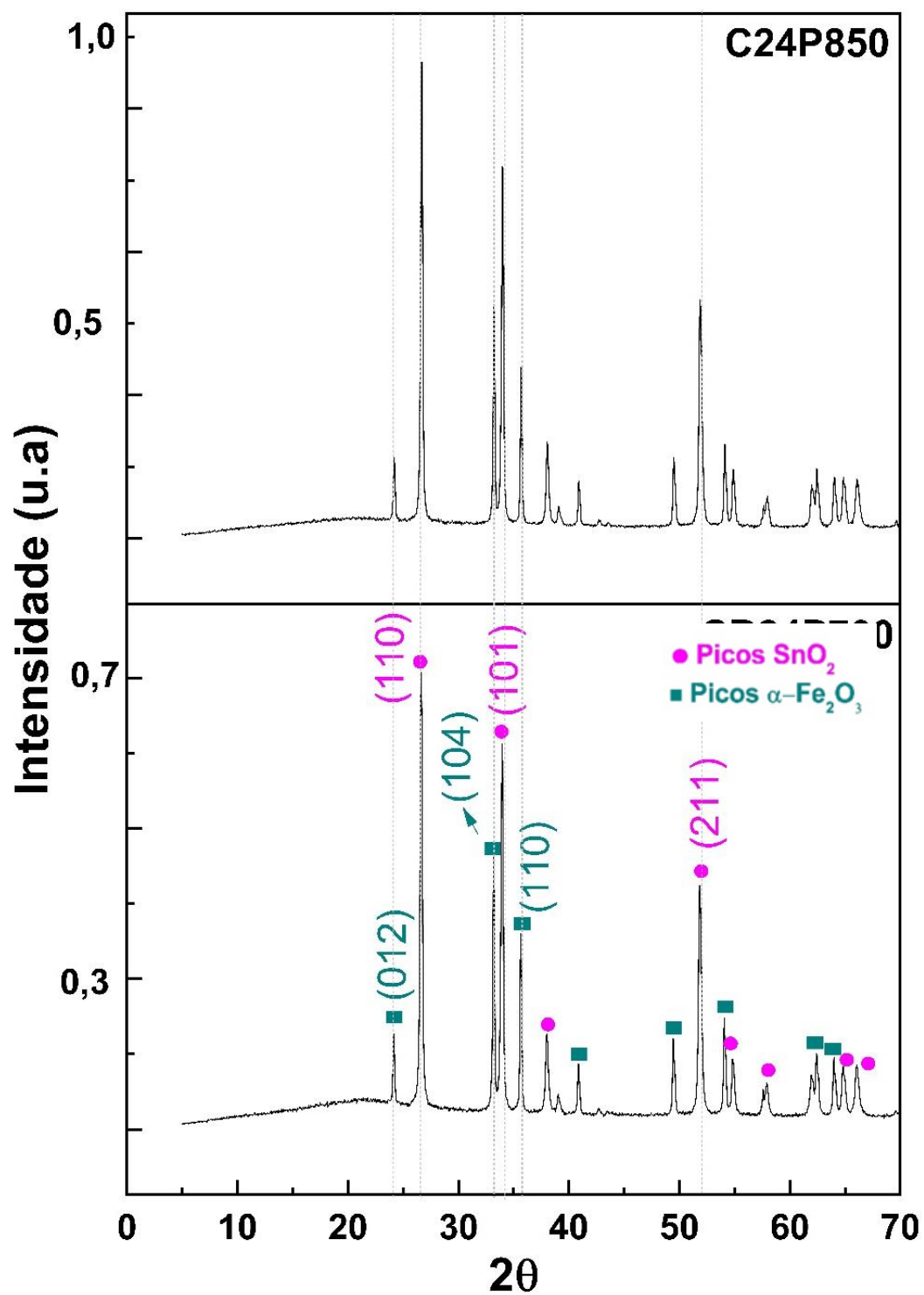
Após o tratamento térmico a 400°C a amostra FeB01P400 também já apresenta em seu difratograma a formação da fase α -Fe₂O₃ semelhante ao material feito anteriormente Fe24P400, como observado na Figura 5.20. Alguns picos de baixa intensidade presentes em altos ângulos surgiram neste novo difratograma, porém, não são mudanças significativas.

Figura 5.20: Difratogramas dos materiais Fe24P400 e FeB01P400.



Na Figura 5.21 é reapresentado o difratograma do compósito C24P850 e comparado com o compósito CB24P700. Tudo indica que as fases foram igualmente formadas mesmo com a redução de temperatura de tratamento. Contudo, no levantamento dos tamanhos dos cristalitos, mostrado a seguir, a diferença entre os materiais é evidenciada.

Figura 5.21: Difratomogramas dos compósitos C24P850 e CB24P700.



5.6.2 Tamanho médio dos cristalitos dos novos materiais sintetizados

Utilizando a equação de Scherrer (5.5.1) e a largura à meia altura dos principais picos calculou-se as estimativas do tamanho médio dos cristalitos das novas amostras, cujos valores são encontrados Tabela 5.6.

Para facilitar a comparação, na mesma tabela também são reapresentados os valores médios encontrados para as amostras Fe24P400 e C24P850.

Os dados mostram a redução do tamanho dos cristalitos com a redução do tempo de refluxo (FeB01P400) e com a redução da temperatura de tratamento térmico (CB24P700).

A síntese do óxido de estanho não foi modificada, por isso permanecem na Tabela 5.6 os mesmos dados já apresentados na Tabela 5.5.

Os valores estimados para o tamanho médio de cristalito presentes nas amostras das duas etapas de síntese, indicam que os materiais produzidos podem ser nanoparticulados. Entretanto, a confirmação destes casos é obtida pela microscopia eletrônica de varredura, como é apresentado na seção seguinte.

O interesse em nanopartículas e em um compósito nanoestruturado está no fato de que materiais com estas características costumam apresentar alta área superficial específica, que, por sua vez, é importante para a maximização da atividade fotocatalítica.

Tabela 5.6: Tamanhos médios dos cristalitos obtidos a partir do FWHM dos DRX dos materiais.

Amostra	Material	Posição dos picos / plano	FWHM	Tamanho (nm)
FeB01P400	Óxido de Ferro III	33,2° / (104)	0,21683	30,6
		35,8° / (110)	0,23455	27,8
		54,2° / (116)	0,31868	14,5
		Média (nm)	24 ± 9	
Fe24P400		Média (nm)	32 ± 8	
Sn08P650	Dióxido de Estanho	26,5° / (110)	0,63113	11,2
		33,9 / (101)	0,63831	10,3
		51,9° / (211)	0,70425	7,1
		Média (nm)	10 ± 2	
CB24P700	Compósito (Fe ₂ O ₃ -SnO ₂)	24,3° / (012) Fe	0,26448	27,3
		33,4° / (104) Fe	0,29001	22,9
		35,8° / (110) Fe	0,35868	18,0
		26,8° / (110) Sn	0,46144	15,3
		34,2° / (101) Sn	0,49450	13,2
		52,1° / (21'1) Sn	0,66742	7,31
		Média por óxido (nm)	(Fe) 23 ± 5 (Sn) 12 ± 4	
C24P850			(Fe) 38 ± 3 (Sn) 25 ± 8	

Como observado na tabela, os dados corroboram que os cristalitos estão em escala considerada nanométrica. Os novos materiais, inclusive, estão menores em relação a primeira rodada de síntese.

O tamanho dos cristalitos de ferro são 90% maiores que os de estanho na média, reforçando a conclusão de o ferro ser um suporte aos cristalitos de estanho, no compósito.

Materiais abaixo de 80 nm são considerados nanomateriais, segundo consta em literatura, que já foi discutido no capítulo 3 deste trabalho.

Com os dados de caracterização discutidos, permitindo a comparação entre as duas rodadas de síntese, mostrando os novos materiais adequados à aplicação, concomitantemente, a uma vantagem de custo-benefício, quanto do processo de síntese, decidiu-se, por aprimorar os dados com uma nova série de caracterização nas amostras FeB01P400, Sn08P650 e CB24P700. A seguir será discutido dados inerentes a espectroscopia e bandgap desses materiais.

5.6.3 MEV e EDS dos novos materiais sintetizados

Nas Figuras 5.22 a 5.24 são apresentadas as imagens de MEV observadas para as amostras FeB01P400, Sn08P650 e CB24P700.

Para a amostra FeB01P400 observa-se que grande parte do material é formado de partículas com estrutura de placas de contorno arredondada cuja distribuição de tamanhos parece estar em torno de 100nm, sendo algumas já sinterizadas com placas vizinhas. Porém, por baixo destas placas, também se visualiza algumas partículas esféricas de tamanho entre 10-20 nm. Característica de um material com duas distribuições de tamanho de partícula. Não é possível inserir se a razão para isso se deve à síntese rápida ou outros fatores relacionados ao tratamento térmico.

A amostra Sn08P650 mostrada na Figura 5.23 evidencia um aglomerado de partículas esféricas com uma distribuição estreita de tamanhos em torno de 10 nm. Este resultado corrobora com aqueles mostrados em trabalho anterior (BREVE, 2014), e se aproximam dos valores encontrados pelos cálculos do tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer.

A Figura 5.24 mostra uma conjunção clara dos dois materiais com suas respectivas distribuições de tamanho. Não é possível fazer uma estimativa mais precisa do tamanho das placas de Fe_2O_3 , visto que estão completamente envolvidas pelas partículas esféricas de SnO_2 .

As caracterizações por EDS, mostradas a partir da Figura 5.25 até a Figura 5.28 feitas nas regiões das placas e das nanopartículas reforçam as observações acima.

Figura 5.22: Imagens de MEV da amostra FeB01P400 (100.000x).

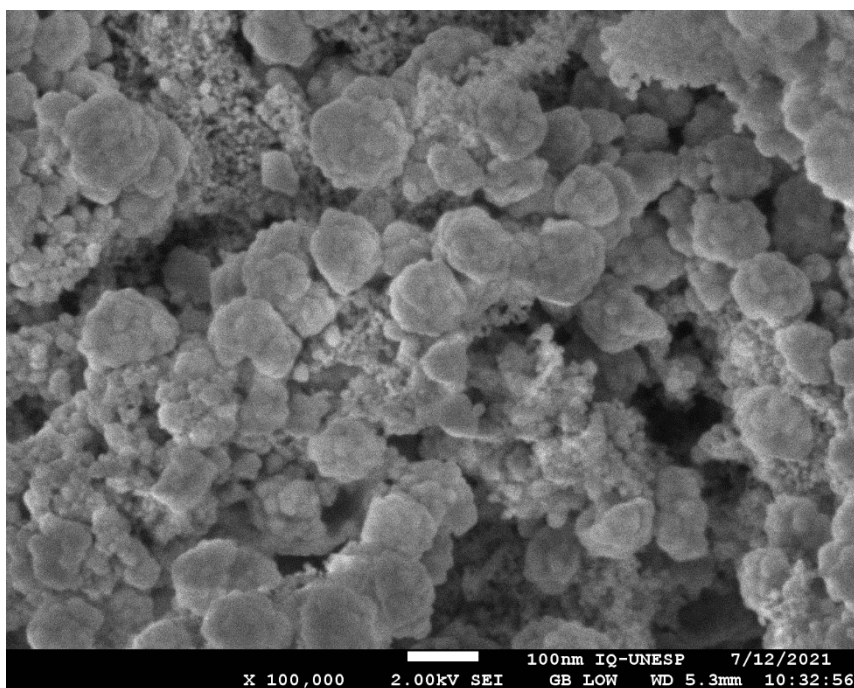


Figura 5.23: Imagens de MEV da amostra Sn08P650 (100.000x)

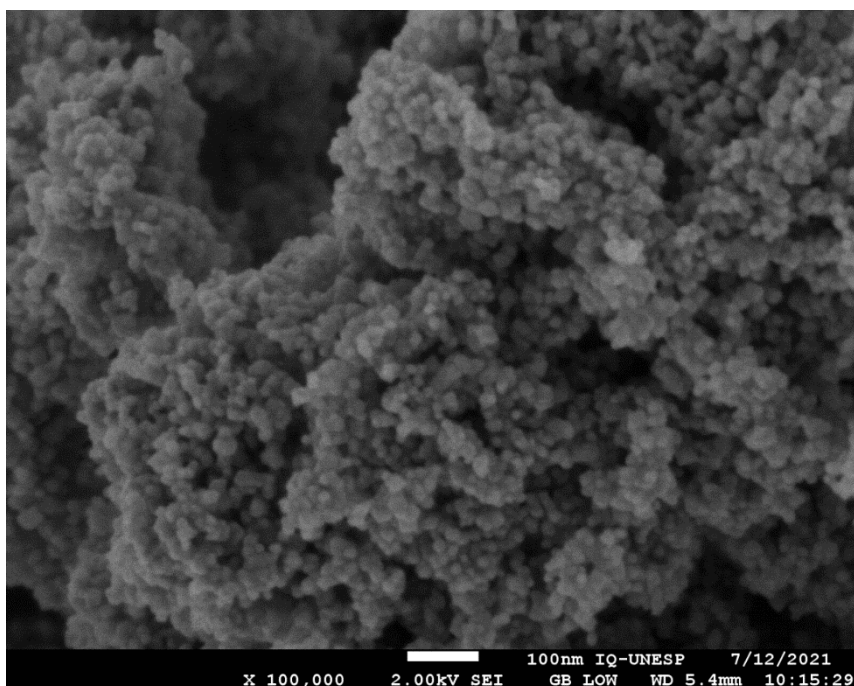
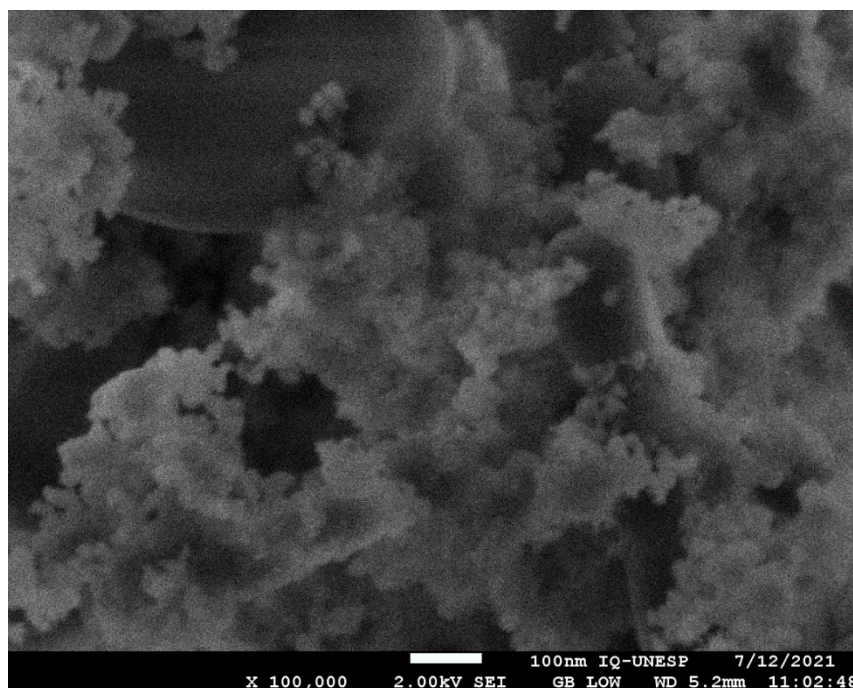
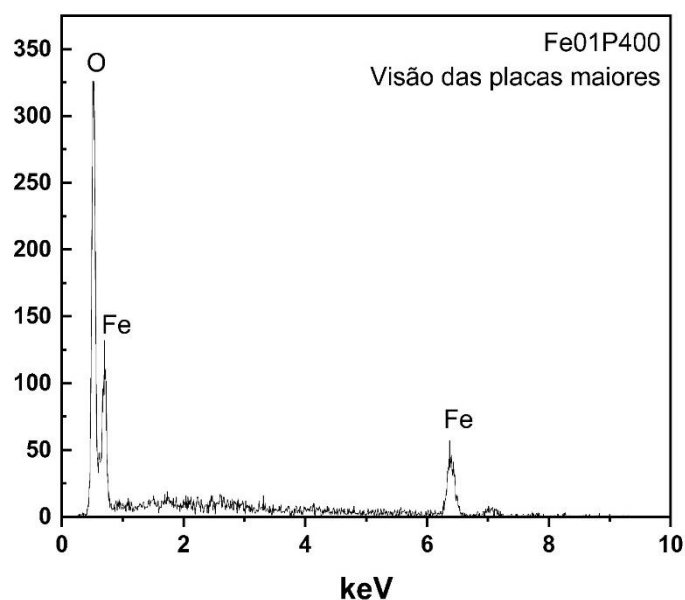


Figura.5.24: Imagens de MEV para a amostra C24P700 (100.000x)



Na Figura 5.25 temos o espectro EDS que demonstra a presença dos elementos ferro e oxigênio, constituintes do óxido de ferro III na amostra FeB01P400.

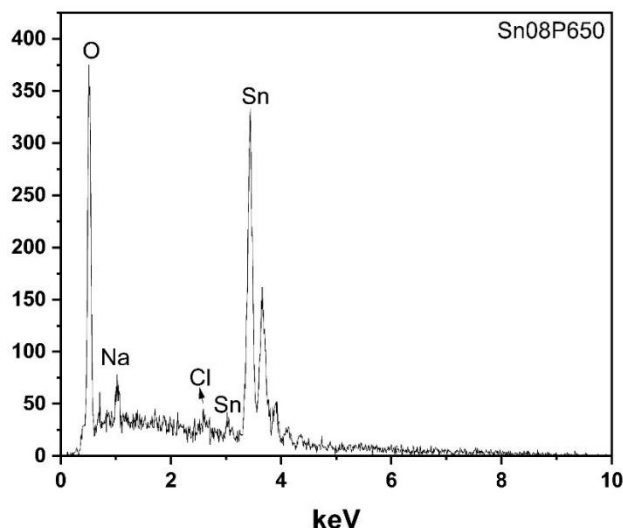
Figura 5.25: EDS da amostra FeB01P400



A formação do óxido de estanho também é comprovada na Figura 5.26, com a presença majoritária do estanho e do oxigênio, apesar de contaminações de

cloro e de sódio provindos do material usado (NaCl) para o ajuste do pH da solução de etilenoglicol.

Figura 5.26: EDS da amostra Sn08P650



Nos próximos espectros de EDS, feita para o compósito CB24P700, utilizou-se duas regiões, além de uma região aleatória, para fazer a análise obtendo mais evidências da distribuição das partículas de óxido de estanho e de óxido de ferro.

A primeira observação pertinente, feita a partir da Figura 5.27, é a presença dos elementos ferro e estanho, juntamente, ao oxigênio, o que está em acordo com a interpretação da formação de dois óxidos.

Em seguida, a partir da visualização no MEV da região específica de interesse, realizou-se a análise de EDS de região com mais placas (Figura 5.28) e de regiões com aglomeração das partículas menores (Figura 5.29).

No primeiro caso evidenciou-se a presença majoritária do ferro, identificando as placas deste óxido como sendo o suporte das nanopartículas.

E na última análise, Figura 5.28, onde as proporções de ferro e estanho se invertem, se identificou o óxido de estanho como sendo as nanopartículas

Figura 5.27: EDS da amostra CB24P700

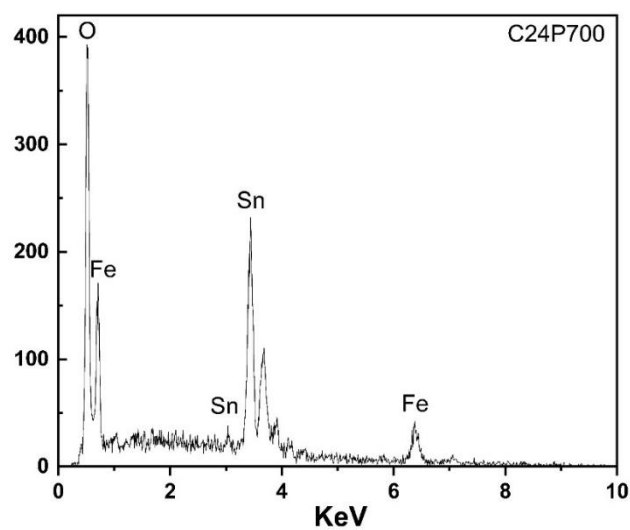


Figura 5.28: EDS da amostra CB24P700 - Região das placas maiores

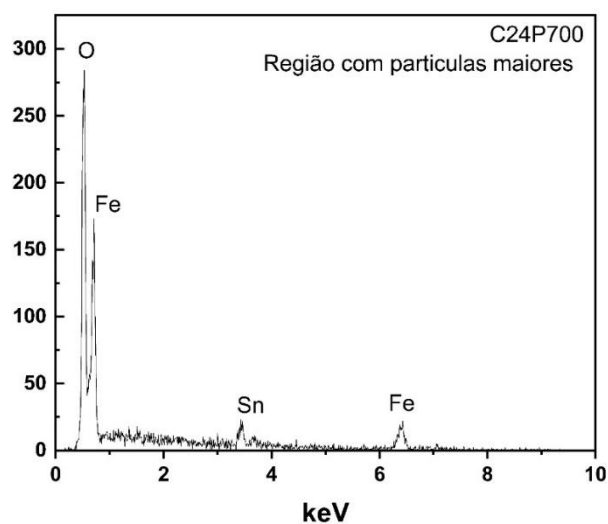
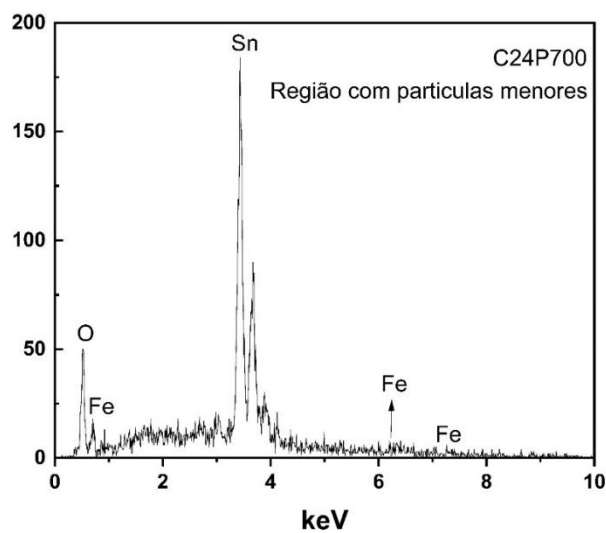


Figura 5.29: EDS da amostra C24P700 - Região dos grãos menores



Nessa configuração, espera-se que os materiais componentes do compósito tenham uma grande área de contato, ou seja uma boa interface, produzindo interações que promovam efeitos positivos na excitação fotoativada e limitem a recombinação dos pares elétrons-buraco.

5. 7 Adsorção gasosa – Área superficial BET

Os testes de adsorção foram realizados nas amostras FeB01P400, Sn08P650 e CB24P700, confeccionadas na nova rodada de síntese. As Figuras 5.30, 5.31 e 5.32 representam as isotermas (BET) de adsorção e dessorção dos respectivos materiais.

Figura 5.30: Isoterma obtida para a amostra FeB01P400 (ADS – adsorção; DES – dessorção).

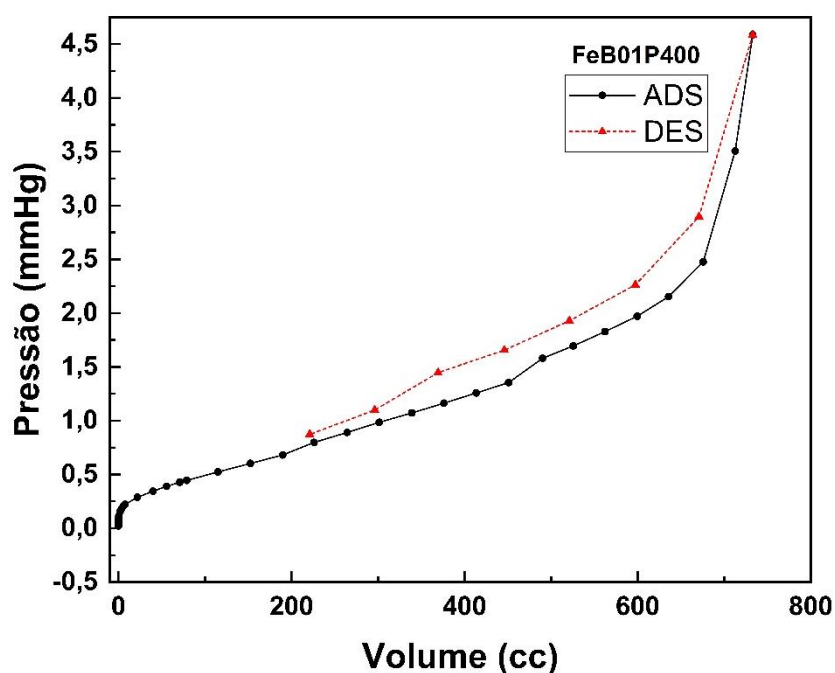


Figura 5.31: Isoterma obtida para a amostra Sn08P650 (ADS – adsorção; DES – dessorção).

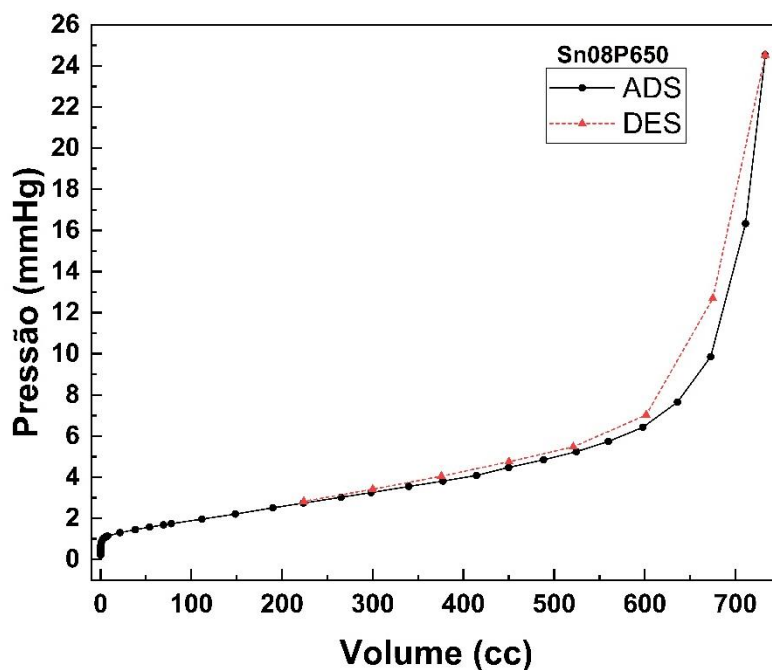
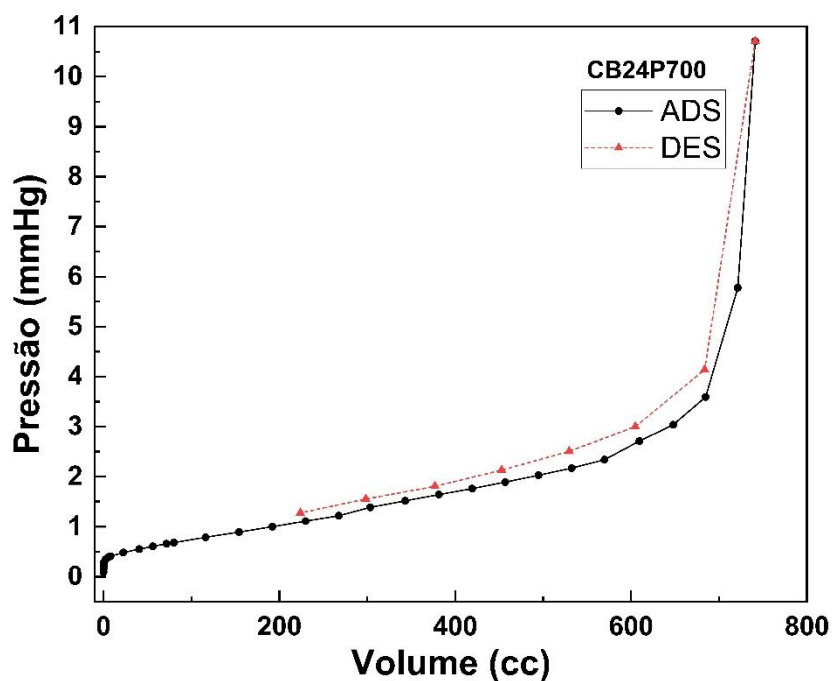


Figura 5.32: Isoterma obtida para a amostra CB24P700 (ADS – adsorção; DES – dessorção).



As curvas obtidas possuem formato muito parecido para as três amostras, e são associadas a materiais não porosos ou que possuem macroporos (IUPAC). A histerese das análises nessas amostras, possivelmente, está relacionada aos interstícios entre as partículas. As curvas foram utilizadas para determinar as áreas

superficiais específicas apresentadas na Tabela 5.7, sendo que seus desvios estão em cerca de 7%.

Tabela 5.7: Medidas da área superficial específica (BET) das amostras FeB01P400, Sn08P650 e CB24P700

Amostra	Área Superficial (m ² /g)
FeB01P400	18
Sn08P650	45
CB24P700	20

Os valores encontrados para os óxidos preparados isoladamente estão em acordo com o observado pela microscopia eletrônica de varredura (Figuras 5.22 e 5.23), visto que as partículas do Sn08P650 são muito menores que as do FeB01P400, e consequentemente, correspondem a uma área superficial específica muito maior. Contudo, a área encontrada para o compósito CB24P700 foi da mesma ordem da obtida para a amostra com ferro, o que pode indicar que o material analisado não representa uma amostragem correta do material como um todo.

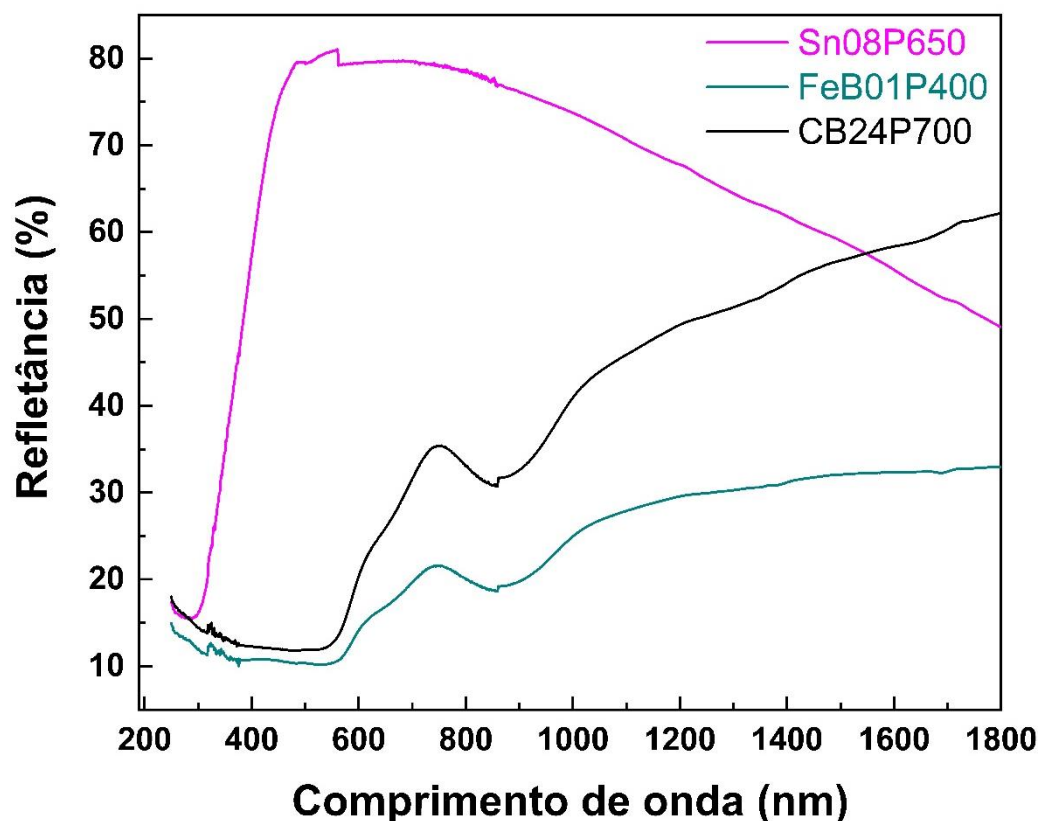
5.8 Espectroscopia UV-Vis

Na Figura 5.33 são mostradas as curvas de refletância difusa obtidas para as três amostras trabalhadas nesta segunda etapa do trabalho. Nelas ficou evidente a inversão dos comportamentos do óxido de estanho e do óxido de ferro, quando consideramos reflectância crescente e maior em baixos comprimentos de onda e em altos comprimentos de onda, respectivamente.

Para o caso das partículas do compósito, o comportamento do óxido de ferro predominou, mas a curva se distingue a partir de 600 nm e possui uma ascendente muito intensa para a região de altos comprimentos de onda que expõe a influência da presença das nanopartículas de óxido de estanho.

Na curva para o estanho nota-se um sinal intenso próximo a 490 nm, porém as amostras de ferro e do compósito possuem curvas similares, com picos próximos aos 800nm.

Figura 5.33: Refletância difusa dos materiais preparados em nova etapa de síntese.



Levanta-se como hipótese à refletância do compósito ser parecida com a curva do óxido de ferro, por causa da formação estrutural do compósito, onde os grãos de ferro são maiores e, portanto, mais significativos a essa caracterização, com base em sua teoria base.

As curvas de reflectância difusa UV-Vis permite, por meio da função matemática *Kubelka-Munk*, alcançar valores de *reflectância infinita* (KUBELKA; MUNK, 2014).

Quando esses valores são inseridos em um gráfico de reflectância infinita em função da energia é possível extrair uma estimativa da energia do *band gap* dos materiais analisados. Isto é feito por meio da extrapolação da tangente à curva na região da faixa mais linear até o eixo da energia (KUBELKA; MUNK, 2014)

Do termo $[F(R_{\infty})/h\nu]^y$ (reflectância infinita) em função da energia ($y=2$), os *band gap* de cada um dos três materiais estão listados na Tabela 5.8, conforme extrapolação nos gráficos em seguida.

Tabela 5.8 Energia do band gap determinados, com o modelo de Kubelka-Munk considerando $y = 2$ (banda direta) para os materiais estudados

Material	<i>Bang Gap</i> (eV)*	<i>Band Gap</i> (eV)
FeB01P400	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 2,3	1,9
Sn08P650	SnO_2 - 3,5	3,5
CB24P700	-	1,8

* Valores encontrados na literatura (MAMBA, 2016)

Na tabela observa-se que os valores dos *band gaps* encontrados para os materiais sintetizados isoladamente são próximos e abaixo dos encontrados na literatura, em acordo com o esperado para uma estrutura de nanopartículas (MAMBA, 2016).

O valor extraído para o *band gap* do compósito foi muito próximo do valor obtido para o óxido de ferro, não havendo uma justificativa clara para esta coincidência apesar das curvas de refletância apresentarem praticamente o mesmo comportamento. No entanto, este *band gap* atenderia a uma larga faixa de excitação por ondas de luz visível de maior comprimento, característica que é interessante para a fotocatalise.

As representações gráficas Kubelka-Munk das amostras FeB01P400, Sn08P650 e CB24P700, encontram-se nas Figuras 5.34; 5.35 e 5.36, respectivamente.

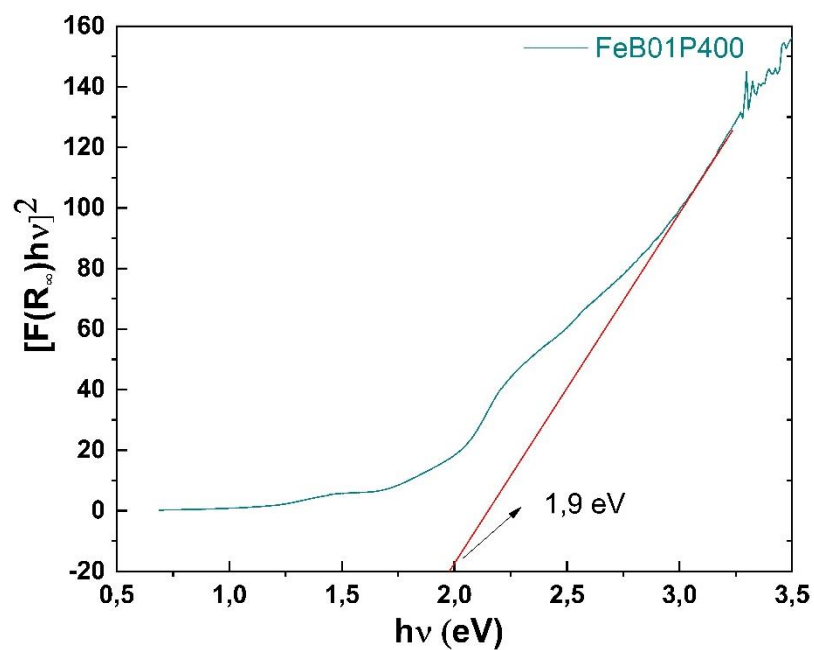
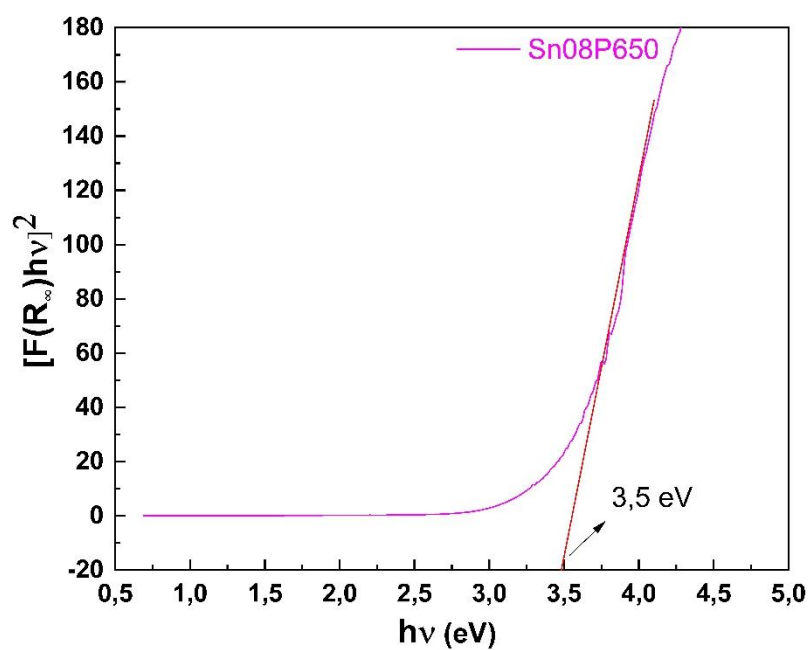
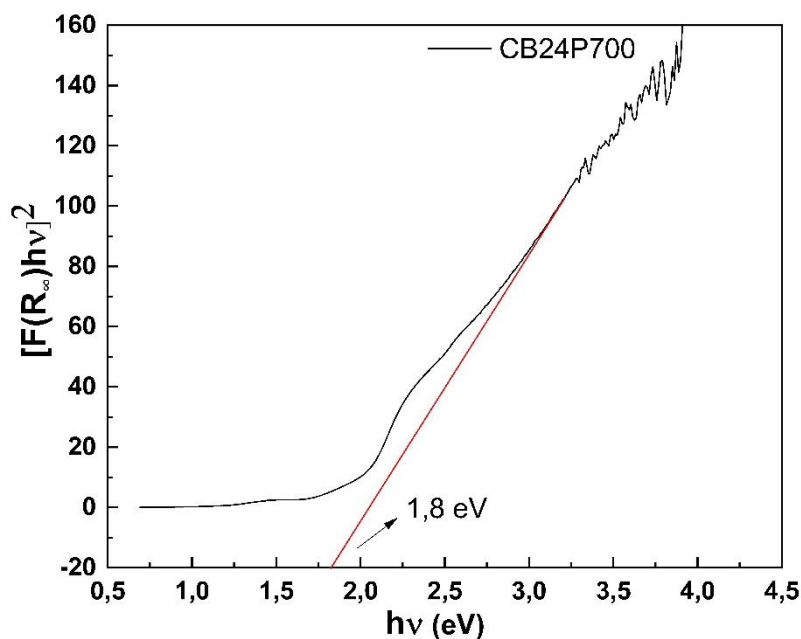
Figura 5.34: Extrapolação para determinação do *band gap* do FeB01P400Figura 5.35: Extrapolação para determinação do *band gap* do Sn08P650

Figura 5.36 Extrapolação para determinação do *band gap* do CB24P700

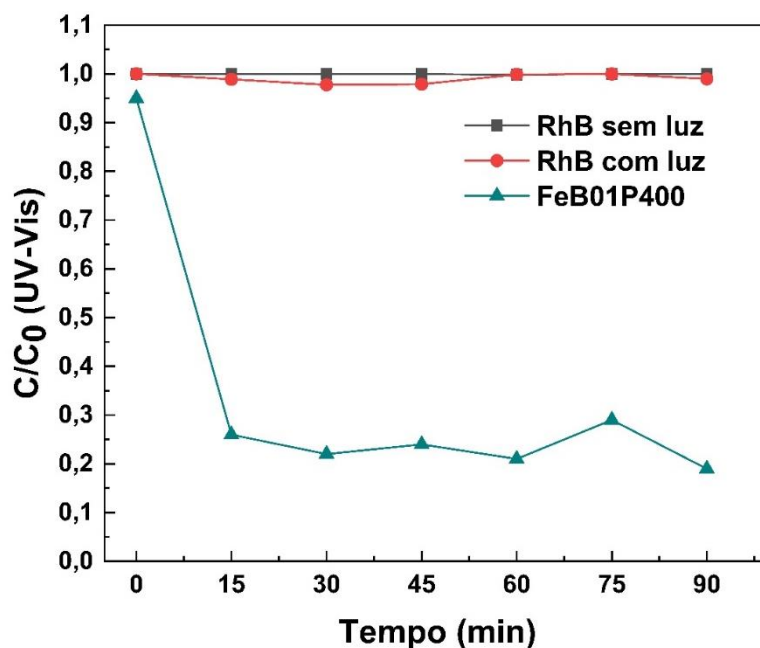
5. 9. Aplicação em Fotocatálise

Os materiais preparados na segunda etapa de sínteses foram testados com relação ao desempenho no descolorimento da Rodamina-B.

5.9.1 Ensaio fotocatalítico com FeB01P400 (α -Fe₂O₃)

Para esta amostra o ensaio fotocatalítico deu-se em 90 minutos, com retirada de alíquota em cada 15 minutos. O gráfico de concentração relativa da Rodamina-B em função do tempo para o FeB01P400 é exposto na Figura 5.37.

Figura 5.37: Descoramento da Rodamina-B na presença do FeB01P400



No gráfico, os primeiros 15 minutos são marcados por uma queda bastante significativa na concentração do corante, a qual pode ser atribuída a adsorção do corante sobre superfície das partículas do catalizador, além do processo de decoloramento. Em seguida a concentração do corante estabiliza em torno de 20%, indicando saturação do processo de decoloramento. O ensaio termina em 90 minutos com a concentração relativa levemente abaixo de 0,2.

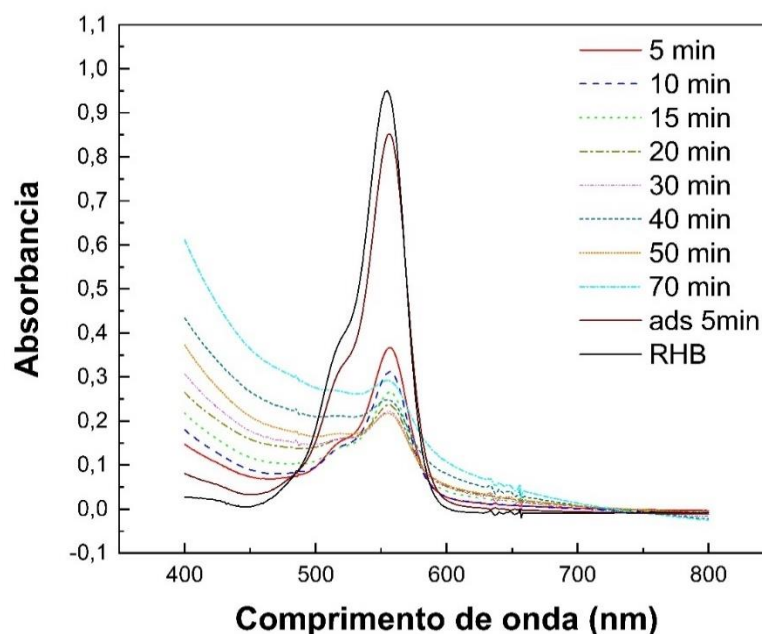
Pela observação visual, a coloração das alíquotas mensuradas muda progressivamente do seu rosa vívido original para um amarelo mais translúcido, comum aos íons de ferro, conforme visto na Figura 5.38

Figura 5.38: Alíquotas da solução da Rodamina-B retiradas ao longo do ensaio com FeB01P400



Na Figura 5.39 são apresentadas as curvas de absorvância obtidas para um segundo ensaio realizado até 70 minutos, no qual confirmou-se a tendência de concentração estável do gráfico acima. Nestas curvas o pico relativo à Rodamina-B na posição de 554 nm se apresenta cada vez mais alargado. Este alargamento pode estar associado à formação de outras moléculas em um processo de degradação causado pelo catalizador em teste.

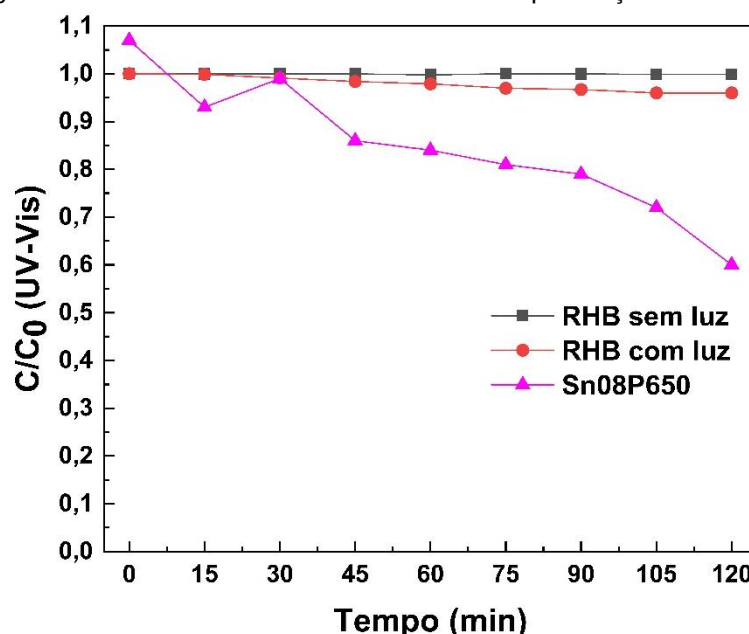
Figura 5.39: Alíquotas da solução da Rodamina-B retiradas ao longo do ensaio com FeB01P400



5.9.2 Ensaio fotocatalítico com Sn08P650 (SnO₂)

A evolução da concentração relativa obtida para o material constituído do óxido de estanho os resultados dos ensaios estão expostos na Figura 5.40.

Figura 5.40: Descoramento da Rodamina-B na presença do Sn08P650



As alíquotas de teste foram analisadas a cada 15 minutos, até 120 min. No gráfico observa-se que ao longo do intervalo entre 15 e 90 minutos ocorre descoramento lento de cerca de 20%. Em seguida, a taxa de descoramento cresce e atinge cerca de 40% nos próximos 30 minutos. Isto indica a presença de aproximadamente 60% das moléculas do corante após exposição de 120 minutos.

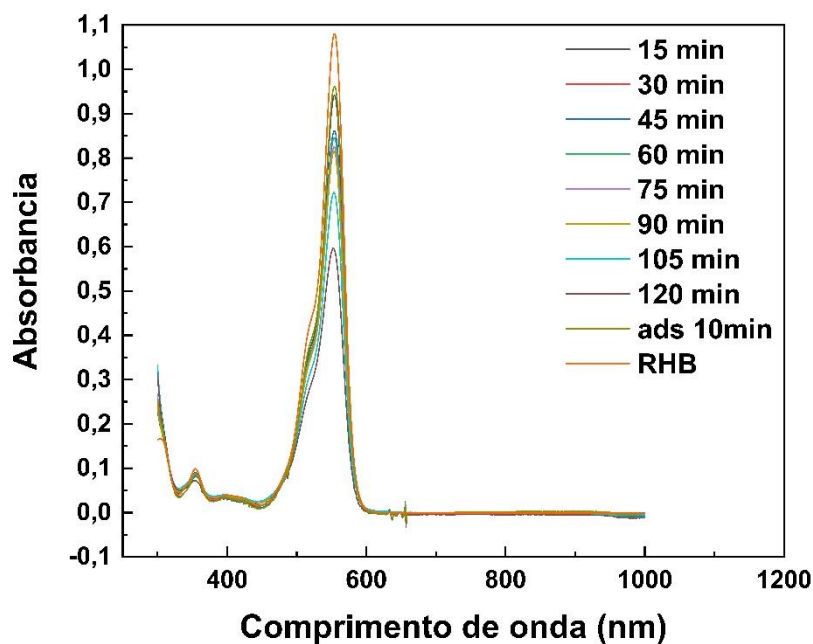
Entretanto, a tendência marcante de queda entre 90 e 120 minutos indica que o descoramento pode ainda avançar. A projeção da queda de concentração tomando os pontos nos últimos 15 minutos extrapolam para uma concentração nula em 80 minutos adicionais.

Experimentalmente não foi possível seguir em tempos maiores visto o término da solução teste.

A relativa baixa atividade fotocatalítica deste material pode ser creditada à concorrência entre a molécula do corante e a de água na superfície das nanopartículas visto que ambas são polares.

A Figura 5.40 expõe a sobreposição quase perfeita das curvas de absorbância, com picos menos intensos nas curvas de 105 minutos e 120 minutos.

Figura 5.41: Curvas de absorbância da Rodamina-B, na presença do Sn08P650



Como observado nestas curvas, os picos são bem característicos deste corante, e não apresentam alargamento.

Visualmente, como mostra a foto das alíquotas na Figura 5.42, houve leve descoramento ao longo de 120 minutos.

Figura 5.42: Alíquotas do ensaio de descoramento com Sn08P650



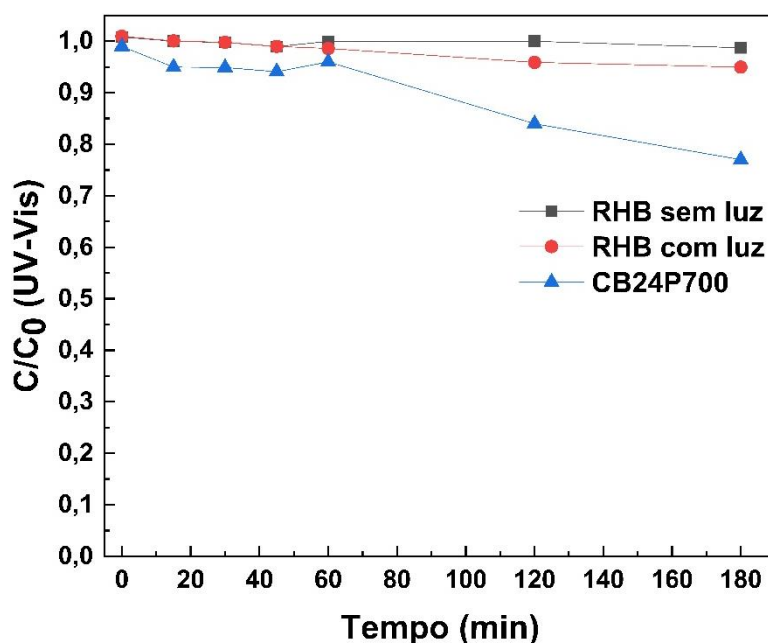
5.9.3 Ensaio fotocatalítico com o nanocompósito CB24P700 (α - Fe_2O_3 - SnO_2)

Os dados obtidos para o CB24P700 são expostos no gráfico da Figura 5.42. Neste caso, após a retiradas de 5 alíquotas com intervalos de 15 minutos, estendeu-se os testes para 120 e 180 minutos.

O gráfico revelou baixíssima atividade nos 60 minutos iniciais. Entretanto, 60 minutos após, observou-se um descolamento de pouco mais de 15% e cerca de mais 10% até completar a terceira hora. Em 180 minutos de análise o material apresentou apenas cerca 25% de atividade de descoramento.

Credita-se esse comportamento fotocatalítico ao tipo de nanoestrutura do compósito. Como observados nas caracterizações MEV, o material é constituído de uma fase de óxido de ferro formado de cristais maiores (ou lâminas) que são recobertos de nanopartículas do óxido de estanho. Nessa condição os sítios da superfície do ferro estão ocupados pelo material de estanho. O óxido de estanho, por sua vez, mesmo com uma área superficial maior, não apresenta atividade catalítica significativa e não favorece no compósito o processo de fotocatalização do corante nos moldes da interação entre as bandas dos dois óxidos conforme proposto por NIU et al. (NIU, HUANG, 2010).

Figura 5.43: Descoramento da Rodamina-B na presença do compósito CB24P700

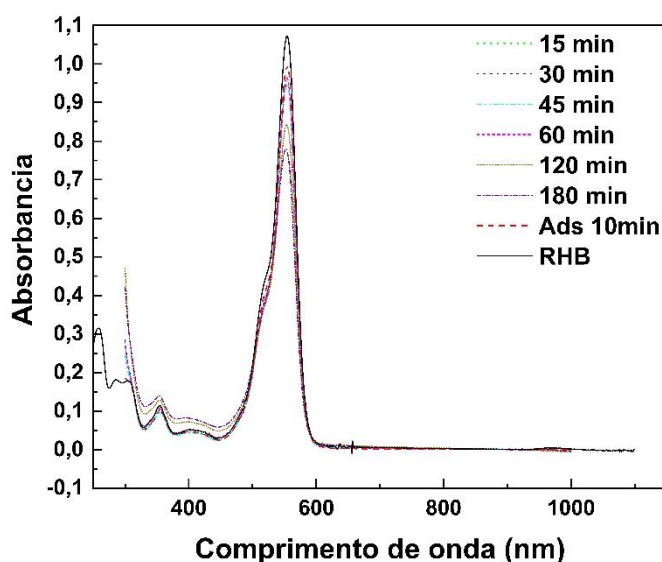


Ajuste de pH da solução de Rodamina-B, assim como a busca de melhor proporção entre os componentes do compósito e adequações na síntese do material

podem modificar a interação entre os óxidos que compõem o nanocompósito e elevar sua capacidade fotocatalítica.

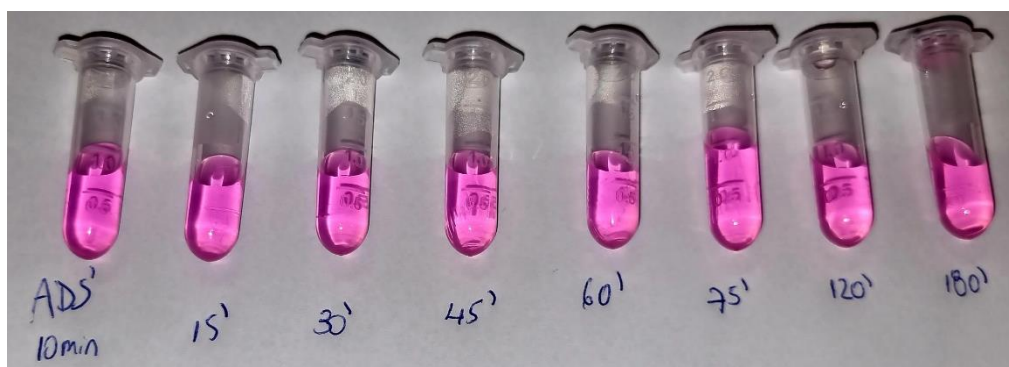
As curvas de absorvância para este caso são observadas no gráfico da Figura 5.44.

Figura 5.44: Curvas de absorvância da Rodamina-B na presença do CB24P700



Mais uma vez, o decréscimo na altura dos picos que indica a queda na concentração de corante é observado ocorrer de maneira não significativa. A coloração praticamente constante das alíquotas reforça este resultado conforme mostra a Figura 5.45.

Figura 5.45: Alíquotas do ensaio de descoloramento com CB24P700



Em alguns trabalhos apresentados na literatura (CASBEER, SHARMA e LI, 2012; KARUNAKARAN, SAKTHIRAADHA e GOMATHISANKAR, 2013; (PETRONELLA,

TRUPPI, et al., 2017; ZHOU, YIN, et al., 2021) observou-se que o material α -Fe₂O₃ possui atividade fotocatalítica ao longo de 120 min. No trabalho ZHOU, YIN, et al., (2021), os materiais obtidos, sintetizados via técnicas hidrotérmicas, demonstrou por meio das análises de descolorimento realizadas frente corantes orgânicos, inclusive a Rodamina-B que houve 30% de descolorimento nos primeiros 15 minutos de análise, atingindo 75% ao fim do período definido de testes.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

O estudo proposto neste trabalho se refere ao desenvolvimento de nanomateriais e materiais nanoestruturados preparados ineditamente pelo método Poliol. A escolha do óxido de ferro e do dióxido de estanho foi justificada pelas suas propriedades semicondutoras multifuncionais.

A aplicação em fotocatalise foi avaliada em condições fixas de pH, temperatura, concentração e tipo de corante. Porém, esta avaliação da aplicação como dispositivo fotocatalisador para a Rodamina-B não foi promissora. Esta atuação ainda pode ser reavaliada em novas condições de exposição à luz, de preparação da solução de corante.

Por outro lado, o material FeB01P400 pode ser considerado um agente importante para a adsorção física do corante em questão, visto que parece coletar em sua superfície cerca de 75% do corante nos primeiros 15 minutos.

Abaixo seguem algumas considerações específicas sobre os resultados sintetizados neste trabalho.

1. A síntese do óxido de ferro III e do compósito pelo método Poliol foi inédita e comprovadamente eficiente por produzir materiais de estrutura cristalina bem definida e com escala de tamanho favorável (nanoestruturado) a aplicações que requerem grande interface entre materiais semicondutores.
2. Do estudo de tempo de síntese, obteve-se os tempos de refluxo mínimos necessários para a obtenção dos materiais pretendidos. Essa contribuição, otimiza o tempo e o trabalho experimental para futuros estudos que se utilizem desses protocolos.

3. Os materiais coletados da síntese eram praticamente amorfos e necessitaram de tratamento térmico para formação das fases desejadas. O estudo do tratamento térmico foi realizado indicando que a temperatura mais baixa para a obtenção do óxido de ferro é de 400°C, e de 700°C para o caso dos óxidos formadores do compósito.

4. As análises termogravimétricas propiciaram o entendimento do comportamento de degradação dos materiais, e, subsidiou os estudos de tratamento para as amostras.

5. As características DRX apresentados na literatura e neste trabalho são similares, incluindo a maior intensidade do pico correspondente ao plano (110), pertencente ao óxido de estanho, na estrutura, indicando a mesma direção de crescimento dos cristalitos.

6. Os materiais apresentam atividade fotocatalítica moderada, frente à Rodamina-B, porém, trabalhos futuros, com devidos ajustes de pH e proporção dos óxidos na heteroestrutura, podem demonstrar, uma maior eficiência para essa aplicação. Entretanto, a utilização do FeB01P400 para adsorver em sua superfície e, assim, retirar o corante do meio ambiente pode ser considerada importante já no atual estágio de estudo.

CAPÍTULO 7 - Sugestão de Trabalhos Futuros

Completar, com mais caracterizações, como Microscopia eletrônica de transmissão, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman e potencial Zeta (ζ) os estudos dos materiais óxidos e do nanocompósito;

Ajustar o processo de síntese, quanto a proporção dos óxidos formadores da heteroestrutura, bem como, ajustar o pH durante os ensaios fotocatalíticos, uma vez que este parâmetro pode influenciar a reatividade do corante e aprimorar o efeito fotocatalítico dos materiais. Os materiais preparados podem ainda ser testados com outros corantes, tal como o azul de metileno e o alaranjado de metila.

Referência

AHMED, S. *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, n. 261, p. 3-18, 2010.

ALBERTSSON, J.; ABRAHAMS, S. C.; KVICK, A. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. **Acta Crystallographica, Section B: Structural Science**, n. 45, p. 29-40, 1989.

ALBUQUERQUE, P. D. *et al.* An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science of the Total Environment**, v. 700, p. 1-10, 2020.

AMETA, Suresh C.; AMETA, Rakshit (ed.). **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**: emerging green chemical technology. Rio de Janeiro: Elsevier, 2018. 418 p.

ASKELAND, D. R. **Ciencia e Engenharia dos Materiais**. 3^a. ed. [S.l.]: PWS Publishing Company , 1998.

ATIKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente. 3. ed. [S.l.]: Bookman, v. 1, 2001.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. D. **Atkins Physical Chemistry**. 8^a. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006. 1053 p.

BAHL, L. F.; COSTELLO, W. R.; KING, R. B. The molecular configuration of $(H_2 N Fe (C O)_3)_2$ and its Identity with the previously reported $(H N Fe (C O)_3)_2$. The influence of bridged ligands on the basic geometry of an organometallic complex containing a strong metal-metal bond. **Journal of the American Chemical Society**, n. 90, p. 5422-5429, 1968.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, v. 77, p. 445–459, 2004.

BARD, J. A. *et al.* The Concept of Fermi Level Pinning at Semiconductor/Liquid Junctions. Consequences for Energy Conversion Efficiency and Selection of Useful Solution Redox Couples in Solar Devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 11, p. 3671-3677, May 1980.

BAUR, W. H. Ueber die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: Ti O₂, Sn O₂, Ge O₂ und Mg F₂. **Acta Crystallographica**, p. 515-520, 1956.

BAUR, W. H.; KHAN, A. A. Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures. **Acta crystallographica Section B**, v. B27, p. 2133-2139, 1971.

BEKAS, D. G. *et al.* Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. **Composites Part B**, v. 87, p. 92-119, 2016.

BERRY, F. J.; GREAVES, C. A neutron diffraction investigation of the defect rutile structure of tin-antimony oxide. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry**, p. 2447-2451, 1981.

BHOYATE, *et al.* Highly Flame-retardant Polyurethane Foam Based on Reactive Phosphorus Polyol and Limonene-based Polyol. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 1, p. 1-7, 2018.

BIERMAN, M. J.; JIN, S. Potential applications of hierarchical branching nanowires in solar energy conversion. **Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 10, p. 1005–1120, October 2009.

BIRBEN, C. *et al.* Application of Fe-doped TiO₂specimens for the solar photocatalyticdegradation of humic acid. *Catalysis Today*, v. 281, p. 78-84, 2017.

BOLZAN, A. A. *et al.* Structural studies of rutile-type metal dioxides. **Acta Crystallographica, Section B: Structural Science**, v. 53, p. 373-380, 1997.

BORGESEA, *et al.* Hybrid processes coupling photocatalysis and membranes for degradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*, v. 75, n. 1-4, p. 77-85, 2002.

BORHAN, A. I. *et al.* Effect of Al³⁺-substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I azo dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 279, p. 17-23, 2014.

BOSSA, D. L. *et al.* Upgrading Sustainable Polyurethane Foam Based on Greener Polyols: Succinic-Based Polyol and Mannich-Based Polyol. **Materials**, v. 13, n. 14, p. 3170, 2020.

BREVE, J. C. D. S. **síntese e Caracterização do Compósito SnO₂/TiO₂ Nanoestruturado**. Universidade Estadual Paulista. Bauru, p. 118. 2014.

BRILLSON, L. J.; LU, Y. ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 121301, 2011.

BRINKER, J. C.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. [S.l.]: Academic Press, 1990.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. J.; BURSTEN, B. E. **Química, a ciência central**. 9^a. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRYANT, ; STRAKER, ; WRIGLEY, C. The rapid product design and development of a viable nanotechnology energy storage product. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 1-20, 2020.

BUENO, Romero T.; LOPES, Osmando F.; CARVALHO, Kele T. G.; RIBEIRO, Caue; MOURÃO, Henrique A. J. L.. SEMICONDUTORES HETEROESTRUTURADOS: UMA ABORDAGEM SOBRE OS PRINCIPAIS DESAFIOS PARA A OBTENÇÃO E

APLICAÇÃO EM PROCESSOS FOTOQUÍMICOS AMBIENTAIS E ENERGÉTICOS. **Química Nova**, São Paulo, v. , n. 00, p. 1-15, 27 maio 2019.

CAO, Z. *et al.* One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis. **Ceramics International**, v. 41, p. 2806–2812, 2015.

CARDONA, P. *et al.* The role of graphene as an overlayer on nanostructured hematite photoanodes for improved solar water oxidation. **Materials Today Energy**, v. 8, p. 8-14, 2018.

CARVALHO NETO, G. V. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES**. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. Bauru, p. 180. 2018.

CASBEER, ; SHARMA, V. K.; LI, X.-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1-14, 2012.

CAVA, C. E. **Sensores de Gases Utilizando Nanotubos de Carbono e o Estudo Estrutural do óxido de Ferro Hematita**. Universidade Estadual do Paraná. Curitiba, p. 102. 2012.

CHA, *et al.* Solid-state phase transformation mechanism for formation of magnetic multi-granule nanoclusters. **The Royal Society of Chemistry**, n. 3, p. 3631–3637, 2013.

CHAKROUNE, N. *et al.* Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process. **Journal of Materials Chemistry**, n. 13, p. 312–318, 2002.

CHEN , Y.-J. *et al.* Synthesis and enhanced ethanol sensing characteristics of α -Fe₂O₃/SnO₂ core–shell nanorods. **Nanotechnology**, v. 20, p. 1-6, 2009.

CHEN, *et al.* α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications. **Advanced Materials**, v. 17, n. 5, 2005.

CHEQUER, F. M. D. *et al.* **Eco-Friendly Textile Dyeing and Fishing**. [S.l.]: Intech, 2013.

CHOW, G. M. *et al.* Structural, morphological, and magnetic study of nanocrystalline cobalt-copper powders synthesized by the polyol process. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. 6, p. 1546-1554, June 1995.

CORBARI, I. *et al.* Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata*. **Biogeosciences**, n. 5, p. 1295–1310, 2008.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2^a. ed. [S.l.]: Wiley-VHC GmbH & Co. KGaA, 2003.

COSSIO, R. *et al.* Innovative unattended SEM-EDS analysis for asbestos fiber quantification. **Talanta**, v. 190, p. 158-166, 2018.

COX, D. E. *et al.* A magnetic and neutron diffraction study of the Fe₂O₃ - V₂O₃ system. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, n. 23, p. 863-874, 1962.

DA SILVA, D. F. **Características Químicas e CristalinoEstruturais de Ferritas Naturais do Tipo Espinélio de Pedossistemas Magnéticos Representativos, em Minas Gerais**. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 162. 2008.

DARWIN, C. G. The theory of X-ray reflexion. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 27, n. 158, p. 315-333, 1914.

DARWIN, C. G. The theory of X-ray reflexion. Part II. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 27, n. 170, p. 675-690, 1914.

DAWIN, C. G. The reflexion of X-rays from imperfect crystals. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 43, n. 257, p. 800-829, 1922.

DE MELO, C. P. *et al.* **Materiais Avançados 2010 - 2022**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE). Brasília , p. 360. 2010 (978-85-60755-25-7).

DE MORAES, *et al.* Desenvolvimento de compósitos ZnC₂O₄/xerogel de carbono para degradação fotocatalítica de azul de metileno sob radiação solar. **Revista Matéria**, v. 26, n. 2, Marçõ 2021.

DEVI, G.; KAVITHA, R. Enhanced photocatalytic activity of sulfur doped TiO₂ for the decomposition of phenol: A new insight into the bulk and surface modification. *Materials Chemistry and Physics*, v. 143, p. 1300-1308, 2014.

DING, *et al.* Airborne engineered nanomaterials in the workplace—a review of release and worker exposure during nanomaterial production and handling processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 232, n. part A, p. 17-28, jan. 2017.

DITUSA, J. F. *et al.* Metal-Insulator Transitions in the Kondo Insulator FeSi and Classic Semiconductors are Similar. **Physical Review Letters**, v. 78, n. 22, p. 2831-2833, 1997.

DOS SANTOS,. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA. Uberlândia, p. 135. 2017.

FAUST, B. C.; HOFFMANN, M. R.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Suspensions of α -Fe₂O₃. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 6371-6381, 1989. ISSN 17.

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

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

FENG, ; DUAN, ; LIU, G. Crystal lattice spacing shrinkage and band-gap narrowing phenomena in In-doped SnO₂ nanoparticles. **Materials Research Express** , n. 2, p. 1-5, 2015.

FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. **Materials Research Society**, v. 14, n. 12, p. 29-34, 1989.

FIGLARZ, M.; FIEVET, F.; LAGIER, J. P. Process for the reduction of metallic compounds by polyols, and metallic powders obtained by this process. US Patent, v. 4539041, 1985.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 1, p. Heterogeneous photocatalysis, 1993.

FRANÇA, M. D. *et al.* Efficient Mineralization of Paracetamol Using the Nanocomposite TiO₂/Zn(II) Phthalocyanine as Photocatalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 6, p. 1094-1102, 2016.

FRANCESCHI, S. D.; KOUWENHOVEN, L. Electronics and the single atom. **Nature**, v. 417, p. 701-702, 2002.

FU, Y. Y. *et al.* Synthesis of large arrays of aligned α -Fe₂O₃ nanowires. **Chemical Physics Letters**, v. 379, p. 373–379, 2003.

FUJISHIMA, A.; HONDA, . Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

GALLAGHER, P. K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2^a. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 1, 2003.

GALLAGHER, P. K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2^a. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 2, 2003.

GALLAGHER, P. K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2^a. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 3, 2003.

GALLAGHER, P. K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2^a. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 4, 2003.

GALLAGHER, P. K. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2^a. ed. [S.l.]: Elsevier, v. 5, 2003.

GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G.; FERRO, C. M. **Comprehensive Analytical Chemistry**. [S.l.]: [s.n.], v. 75, 2017.

GOOSSENS, H. H.; GOMES, W. P (Photo)electrochemistry: a suitable tool for investigating wet etching processes on III–V semiconductors. **Elektrochimica Acta**, v. 5, p. 811-826, 1992.

GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? **ACS Nano**, v. 12, p. 2081-2083, mar. 2018.

GUPTA, K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995-4021, 2005.

GUR, *et al.* Hybrid Solar Cells with Prescribed Nanoscale Morphologies Based on Hyperbranched Semiconductor Nanocrystals. **Nano Letters** , v. 2, p. 409-414, 2007.

HAN, *et al.* Simple Synthesis of Hollow Tin Dioxide Microspheres and Their Application to Lithium-Ion Battery Anodes. **Advanced Functional Materials**, v. 15, p. 1845-1850 , 2005.

HAN, S. *et al.* Simple Synthesis of Hollow Tin Dioxide Microspheres and Their Application to Lithium-Ion Battery Anodes. **Advanced Functional Material** , n. 15, p. 1844-1850 , 2005.

HAYES, E.; CNUTS, D.; ROTS, V. Integrating SEM-EDS in a sequential residue analysis protocol: Benefits and challenges. **Journal of Archaeological Science: Report**, v. 23, p. 116-126, 2019.

HECTOR, *et al.* Quality Control of a Functionalized Polymer Catalyst by Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDX or EDS). **Analytical Chemistry** , n. 91, p. 1773–1778, 2019.

HEGAZY, E. Z. *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic evaluation of aluminum doped metal ferrites. **Ceramics International**, v. 45, p. 7318-7327, 2019.

HERNANDEZ-ALONSO, D. *et al.* Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, v. 2, p. 1231–1257, 2009.

HERNANDEZ-ALONSO, D. *et al.* Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, v. 2, p. 1231–1257, 2009.

HERRICKS, ; CHEN, ; XIA, Y. Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate. **Nano Letters**, v. 4, n. 12, p. 2367-2371, 2004.

HU, X.; HAN, S.; ZHU, Y. Facet-controlled synthesis of polyhedral hematite/carbon composites with enhanced photoactivity. **Applied Surface Science**, v. 443, p. 227-235, 2018.

HUANG *et al.* Scalable Synthesis of Heterostructure of Fe₂O₃-Au Nanomaterials for Application in Biological Detection. **Materials Research Express**, v. 12, n. 6, 2019.

IBHADON, O.; FITZPATRICK, . Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances. **catalysts**, n. 3, p. 189-218, 2013.

IONASHIRO, . **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1º. ed. [S.l.]: GIZ editorial, v. 1, 2004.

IVANKOVIC, *et al.* Cytotoxicity of nanosize V₂O₅ particles to selected fibroblast and tumor cells. **Toxicology in Vitro**, n. 20, p. 286–294, 2006.

JOSEYPHUS, R. J. *et al.* Journal of Solid State Chemistry. **Designed synthesis of cobalt and its alloys by polyol process**, v. 180, n. 11, p. 3008-3018, 2007.

KARTHIKEYAN, C. *et al.* Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 828, p. 1-15, 2020.

KARUNAKARAN, C.; SAKTHIRAADHA, S.; GOMATHISANKAR, P. Photocatalytic and bactericidal activities of hydrothermally and sonochemically prepared Fe₂O₃–SnO₂ nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 818-824, 2013.

KHARISSOVA, O. V. *et al.* The greener synthesis of nanoparticles. **Cel Press**, v. 31, n. 4, p. 240-248, 2013.

KIMIA, . SINTESIS NANOPARTIKEL PERAK MENGGUNAKAN METODE POLIOL DENGAN AGEN STABILISATOR POLIVINILALKOHOL (PVA). **Jurnal MIPA**, v. 2, n. 36, p. 157-168, 2013.

KOCH, C. **Nanostructured Materials Processing, Properties, and Applications**. 2^a. ed. [S.l.]: William Andrew, Inc., v. 1, 2007.

KOLMAKOV, A. *et al.* Detection of CO and O₂ Using Tin Oxide Nanowires Sensors. **Advanced Materials**, v. 15, n. 12, p. 997-1000, June 2003.

KOTSIKAU, D. *et al.* Gas-sensitive properties of thin and thick film sensors based on Fe₂O₃–SnO₂ nanocomposites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 101, n. 1-2, p. 199-206, 2004.

KUBELKA, Paul; MUNK, Franz. **An Article on Optics of Paint Layers**. 1931.

Disponível em: <http://www.graphics.cornell.edu/~westin/pubs/kubelka.pdf>. Acesso em: 12 out. 2021.

KURIHARA, L. K.; CHOW, G. M.; SCHOEN, P. E. Nanocrystalline Metallic Powders and Films Produced by the Polyol Method. **Nanostructured Materials**, v. 5, n. 6, p. 607-613, 1995.

LAURENT, S. *et al.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 2064–2110, 2008. ISSN 6.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 5. ed. [S.l.]: Edgard Blucher, v. 1, 2000.

LI, P. *et al.* Au–ZnO Hybrid Nanopyramids and Their Photocatalytic Properties. **Journal of the American Chemical Society**, n. 133, p. 5660–5663, 2011.

LIMA, B. **Metodologia computacional baseada em DFT, para compreensão de processos eletrônicos em fases intermetálicas ordenadas**. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Bauru. Bauru, p. 78. 2014.

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

LIU *et al.* Preferentially Epitaxial Growth of β -FeOOH Nanoflakes on SnO₂ Hollow Spheres Allows the Synthesis of SnO₂/ α -Fe₂O₃ Hetero-nanocomposites with Enhanced Gas Sensing Performance for Dimethyl Disulfide. **Sensors and Actuators. B, Chemical**, v. 272, p. 348-360, 2018.

MACHADO, A. E. H. *et al.* PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO, E SUAS UTILIZAÇÕES, 2013. ISSN BR 10 2013 005372-4.

MACIEL, A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de Estanho Nanoestruturado: Síntese e Crescimento de Nanocristais e Nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.

MAMBA, ; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 347- 377, 2016.

MASLEN, E. N. *et al.* Synchrotron X-ray study of the electron density in alpha Fe₂O₃. **Acta Crystallographica, Section B: Structural Science**, n. 50, p. 435-441, 1994.

MEZDROGINA, M. M. *et al.* The effect of Fe, Cu, and Si impurities on the formation of emission spectra in bulk ZnO crystals. **Semicondutores**, v. 44, p. 426-431, 2010.

MIESZAWSKA, A. J. *et al.* The Synthesis and Fabrication of One-Dimensional Nanoscale Heterojunctions. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co**, v. 3, n. 5, p. 722 – 756, 2007.

MILLIRON, D. J. *et al.* Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology. **Nature**, v. 430, July 2004.

MNYUSIWALLA, A.; DAAR, S.; SINGER, P. A. ‘Mind the gap’: science and ethics in nanotechnology. **Institute on Physics Publishing Nanotechnology**, v. 14, p. R9-R13, 2003.

MOLODKIN, A. *et al.* SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TIN (II), LEAD (II) COMPOUNDS WITH N-(BENZIMIDAZOLYL-2)-ORTHO-METHYLCARBAMATE. **ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII**, v. 33, n. 10, p. 2683-2686, 1988.

MONTEMAGNO, C.; BACHAND, G. Constructing nanomechanical devices powered by biomolecular motors. **Nanotechnology**, n. 10, p. 225-231, 1999.

MUHAMMAD, F. *et al.* pH-Triggered Controlled Drug Release from Mesoporous Silica Nanoparticles via Intracellular Dissolution of ZnO Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, n. 133, p. 8778–8781, 2011.

MUNIZ, F. T. L. **ANÁLISE DA EQUAÇÃO DE SCHERRER PELA TEORIA DINÂMICA DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X APLICADA A DISTRIBUIÇÕES DE TAMANHO DE CRISTALITOS**. Universidade Federal do Ceará - Centro de Ciências - Departamento de Física - Programa de Pós-Graduação em Física. Fortaleza, p. 100. 2017.

MURRAY, C. B. *et al.* Monodisperse 3d Transition-Metal (Co,Ni,Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices. **MRS BULLETIN**, v. 26, n. 12, p. 985-991, 2001.

NALWANGA, R. *et al.* A study of the bacteriological quality of roof-harvested rainwater and an evaluation of SODIS as a suitable treatment technology in rural Sub-Saharan Africa. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3648-3655, 2018.

NAYRAL, C. *et al.* A Novel Mechanism for the Synthesis of Tin /Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersion and of Nanostructured SnO₂ for the Sensitive Layers of Gas Sensors. **Advanced Materials**, v. 11, n. 1, p. 61-63, 1999.

NAYRAL, C. *et al.* Synthesis of Tin and Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersion for Application in Gas Sensing. **Chemistry European Journal**, v. 6, n. 22, p. 4082-4090, 2000.

NAYRAN, R. B. *et al.* A novel nano-sized calcium hydroxide catalyst prepared from clam shells for the photodegradation of methyl red dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3640-3647, 2018.

NG, H. S. *et al.* Polyol-mediated synthesis of ultrafine tin oxide nanoparticles for reversible Li-ion storage. **Electrochemistry communications**, v. 9, p. 915-919, 2007.

NIU, , *et al.* Hydrothermal Synthesis, Structural Characteristics, and Enhanced Photocatalysis of SnO₂/α-Fe₂O₃ Semiconductor Nanoheterostructures. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 681-688, 2010.

NOMURA, *et al.* Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. **Nature**, v. 432, p. 488-492, November 2004.

OLIVEIRA, D. F. M. *et al.* Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012.

PARK, S. J.; TATON, T. A.; MIRKIN, C. A. Array-based electrical detection of DNA with nanoparticle probes. **PubMed**, v. 295, p. 1503-1506, 2002.

PAULING, L.; HENDRICKS, S. B. Crystal structures of hematite and corundum. **Journal of the American Chemical Society**, n. 47, p. 781-790, 1925.

PERKINS, D. A.; ATTFIELD, J. P. Resonant powder X-ray determination of the cation distribution in FeNi₂BO₅. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 229-231, 1991.

PETRONELLA, F. *et al.* Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants. **Catalysis Today**, v. 281, p. 85-100, 2017.

PILLAI, K. V.; NAIR, I. J. Development and characterization of visible light driven Ba₂YBiO₆ photocatalyst for the degradation of organic compounds. AIP Conference Proceedings, v. 2379, p. 1 - 10, julho 2021.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, J. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v. 48, p. 1047–1060, 2002.

PINTO, L. M. D. C. **A teoria do funcional da densidade na caracterização de fases intermetálicas ordenadas**. Pós Graduação em Ciências e Tecnologias de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Bauru, p. 97. 2009.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, J. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v. 48, p. 1047–1060, 2002.

PRIMO, A.; CORREA, A.; GARCÍA, H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 886–910, 2011.

QUEIROZ, A. C. **Síntese e Estudo da Atividade Eletrocatalítica de Óxidos de Metais de Transição e de Nanopartículas de Prata e Ouro para a Reação de Redução de Oxigênio**. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 62. 2011.

RAJWADE, M. J.; CHIKTE, G. R.; PAKNIKAR, M. K. Nanomaterials: new weapons in a crusade against phytopathogens. **Springer Link: Applied Microbiology and Biotechnology**, p. 1-25, 2020.

RIZZO, L. *et al.* Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm. *Desalination*, v. 211, n. 1-3, p. 1-9, Junho 2007.

ROCO, M. C. The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 2, p. 427-445, February 2011.

RODRIGUES, D. A. **Raios X: difração e espectroscopia**. 1. ed. São Carlos: EdUFSCar, v. 1, 2005.

ROTHENBERGER, G. *et al.* Charge Carrier Trapping and Recombination Dynamics in Small Semiconductor Particles. *Journal American Chemistry Society*, v. 107, p. 8054-8059, 1985.

RUALES-LONFAT, C. *et al.* Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 497–508, 2015.

RUEDA-MARQUEZ, J. J. *et al.* A Critical review on Application of Photocatalysis for Toxicity Reduction of Real Wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, v. 258, p. 1-11, 2020.

SADYKOV, V. A. *et al.* Effect of mechanical activation on the real structure and reactivity of iron(III) oxide with corundum-type structure. **Journal of Solid State Chemistry**, n. 123, p. 191-202, 1996.

SADYKOVA, V. A. *et al.* Effect of Mechanical Activation on the Real Structure and Reactivity of Iron (III) Oxide with Corundum-Type Structure. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 123, n. 2, p. 191-202, Maio 1996.

SAGAR, J. T. *et al.* Elemental characterisation of sub 20 nm structures in devices using new SEM-EDS technology. **Microelectronics Reliability**, v. 64, p. 367-369, 2016.

SAHU, A.; KWON, ; TAE, G. Improving cancer therapy through the nanomaterials-assisted alleviation of hypoxia. **Biomaterials**, v. 228, p. 1-29, 2020.

SAKURAI, *et al.* First Observation of Phase Transformation of All Four Fe₂O₃ Phases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 51, p. 18299-18303, 2009.

SALADO, J. *et al.* Synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles with controlled sizes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 354, p. 5207–5209, 2008.

SAMARTH, N. Battle of the bands. **Nature materials**, v. 11, 2012.

SANTOS, L. M. *et al.* Dye Degradation Enhanced by Coupling Electrochemical Process and Heterogeneous Photocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 9, p. 1817-1823, 2015.

SAWADA, H. An electron density residual study of alpha-ferric oxide. **Materials Research Bulletin**, v. 2, n. 31, p. 141-146, 1996.

SCHERRER, P. Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays. **Math-Phys K**, p. 98-100, 1918.

SEKI, H. *et al.* High temperature structures of the rutile-type oxides, Ti O₂ and Sn O₂. **Yogyo Kyokaishi**, v. 92, p. 219-223, 1984.

SERIN, T. *et al.* 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°. ed. São Paulo: Pearson, 2008.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. [S.l.]: Pearson, v. 1, 2008.

SHANDILYA, ; GULERIA, ; FANG, B. A magnetically recyclable dual step-scheme Bi₂WO₆/Fe₂O₃/WO₃ heterojunction for photodegradation of bisphenol-A from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1-12, 2021.

SHANMUGASUNDARAM, A. *et al.* Hierarchical SnO/SnO₂ nanocomposites: Formation of in situ p–n junctions and enhanced H₂ sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2013, n. 185, p. 265-273.

SHARIF, *et al.* Cancer diagnosis using nanomaterials based electrochemical nanobiosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 126, p. 773-784, 2019.

SHEN, M.; HENDERSON, M. A. Identification of the Active Species in Photochemical Hole Scavenging Reactions of Methanol on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, p. 2707-2710, 2011.

SIDHU, P. S.; GILKES, R. J.; POSNER, A. M. The synthesis and some properties of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cd substituted magnetites. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 429-435, 1978.

SILVA, Elson Santos da. **Utilização da Fotocatálise Solar Heterogênea no Tratamento de Efluentes Industriais**. 2016. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SOUTSAS, K. *et al.* Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, v. 250, p. 345–350, 2010.

STEPHENSON, C. J.; SHIMIZU, K. D. A fluorescent diastereoselective molecular sensor for 1,2-aminoalcohols based on the rhodamine B lactone–zwitterion equilibrium. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 8, p. 1027–1032, 2010.

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. **Journal of the American Chemical Society**, n. 126, p. 4943-4950, 2004.

SUN, ; XIA, Y. Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires Through a Soft, Self-Seeding, Polyol Process. **Advanced Materials** , v. 14, n. 11, June 2002.

SUN, ; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. **Science**, n. 298, p. 2176-2179, 2002.

TANG, W. Z.; AN, H. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of acid blue 40 by TiO₂/UV in aqueous solution. *Chemosphere*, v. 31, n. 9, p. 4171-4183, 1995.

TEOH, Y.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *The Journal Physical Chemistry Letters* , v. 3, p. 629–639, 2012.

TIAN et al. Low-dimensional Nanomaterial/Si Heterostructure-based Photodetectors. **Infomat**, v. 1, n. 2, p. 140-163, 2019.

TSENG, *et al.* A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 11, p. 2336-2361, 2010.

VARALA, R. *et al.* Sulfated tin oxide (STO) – Structural properties and application in catalysis: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 550-573, 2016.

WANG, X. *et al.* Synthesis of b-FeOOH and a-Fe₂O₃ nanorods and electrochemical properties of b-FeOOH. **Journal of Materials Chemistry** , v. 14, p. 905-907, 2004.

WENDLANDT, W. W. M. **Thermal Analysis**. 3^a. ed. [S.l.]: Wiley, v. 19, 1985.

WHITE, P. S. *et al.* a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallography B**, v. 58, p. 343-348, 2002.

WILLIAN, D.; CALLISTER, J. **Ciência e Engenharia de Materiais, uma Introdução**. 7^a. ed. [S.l.]: LTC, v. 1, 2007.

WOO, K. *et al.* Sol±Gel Mediated Synthesis of Fe₂O₃ Nanorods. **Advanced Materials**, v. 15, n. 20, p. 1761-1764, 2003.

WU, W. *et al.* Large-Scale and Controlled Synthesis of Iron Oxide Magnetic Short Nanotubes: Shape Evolution, Growth Mechanism, and Magnetic Properties. **Journal Physics Chemistry C**, n. 114, p. 16092–16103, 2010.

WU, W. *et al.* Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite (g-Fe₂O₃) Short-Nanotubes. **Nanoscale Reasearch Letters** , n. 5, p. 1447-1479, June 2010.

WU, W. *et al.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, p. 1 - 43, 2015.

WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis of Polymeric Materials**. 1^a. ed. Knoxville: Springer, v. 1, 2005.

XIA, *et al.* Graphene/Fe₂O₃/SnO₂/ Ternary Nanocomposite As A High-Performance Anode for Lithium Ion Batteries. **241st ECS Meeting**, 2013.

XIA, H. *et al.* Visible-light-activated nanocomposite photocatalyst of Fe₂O₃/SnO₂. **Materials Letters**, v. 62, p. 1126–1128, 2008.

XU, P. *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1-10, 2012.

XU, H.; AKBARI, ; ZHUIYKOV, S. 2D Semiconductor Nanomaterials and Heterostructures: Controlled Synthesis and Functional Applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 16, n. 94, p. 1-38, 2021.

XU, X. N. *et al.* Annealing study of Fe₂O₃ nanoparticles: Magnetic size effects and phase transformations. **Journal Of Applied Physics**, v. 91, n. 7, 2002.

YANG, G.; ZENG,. TiO₂/H₂Ti₅O₁₁·H₂O, ZnO/H₂Ti₅O₁₁·H₂O, ZnO/TiO₂/H₂Ti₅O₁₁·H₂O, and ZnO/TiO₂ Nanocomposites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 1, p. 270-278, 2005.

YU, D.; YAM, W.-W. Controlled Synthesis of Monodisperse Silver Nanocubes in Water. **American Chemical Society**, n. 41, p. 13200–13201, 2004.

YU, Q. J. Z. Z. X. X. H. Facile Synthesis of α-Fe₂O₃@SnO₂ Core–shell Heterostructure Nanotubes for High Performance Gas Sensors. **Sensors and Actuators. B, Chemical**, v. 215, p. 27-34, 2015.

ZAMANPOUR, *et al.* Large-scale synthesis of high moment FeCo nanoparticles using modified polyol synthesis. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS** , v. 111, p. 1-4, 2012.

ZHANG *et al.* Flame Retardant Polyurethane Foam Prepared from Compatible Blends of Soybean Oil-based Polyol and Phosphorus Containing Polyol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 5, p. 45779, 2018.

ZHOU, W. *et al.* Epitaxial Growth of Branched α -Fe₂O₃.SnO₂ Nano-Heterostructures with Improved Lithium-Ion Battery Performance. **Advanced Functional Materials** , v. 21, p. 2439–2445, 2011.

ZHOU, Z. *et al.* Synthesis of Magnetic α -Fe₂O₃/Rutile TiO₂ Hollow Spheres for Visible-Light Photocatalytic Activity. **catalysts**, v. 11, p. 1-14, 2021.

ANEXO A

Técnicas de Caracterização

Como já salientado anteriormente neste trabalho, não faz parte dos objetivos centrais, uma definição teórica ampla sobre as técnicas de caracterização. Além de haver muitas técnicas, há, ainda, adaptações possíveis para cada tipo de estudo, fazendo com que se fosse necessário, não um, mais outros muitos trabalhos, para ser possível dar luz à compreensão dessas práticas.

Contudo, devido a importância dos dados sintetizados com as técnicas de caracterização, para este trabalho, jugou-se conveniente demonstrar, ainda que de modo superficial, a ou as teorias em que se baseiam essas técnicas. Ao menos, as técnicas aqui utilizadas.

1. Análise Térmica Diferencial

(Textos Bases GALLAGHER, 2003, IONASHIRO, 2004)

As análises térmicas é o estudo da correlação entre as transformações de massa de uma dada substância, conforme varia-se a temperatura de modo controlado (GALLAGHER, 2003, v 1).

O comportamento reacional de uma dada substância, conforme a variação de temperatura em que esta está submetida é motivo de pesquisas a muitos anos. Determinar a temperatura em que uma substância se decompõe, que se desidrata, ou outros fenômenos, mostram-se importantes para a aplicação científica e tecnológica de diversos sistemas.

Remonta do início do século XX, os primeiros experimentos efetivos para a mensuração da massa de dadas substâncias, conforme se transformavam frente a interação com a energia térmica. Mais precisamente, P. Turchot, em 1907. estudou o comportamento térmico da *Pirita* (FeS_2). A metodologia, baseou-se em aquecer a amostra do material até certa temperatura definida, quando o material se resfriava, mensurava-se a massa da amostra em balanças analíticas.

Depois desse experimento, outros tantos, tiveram dispositivos, elaborados tecnologicamente, para facilitar estes procedimentos. Nesse contexto, desenvolveu-se, principalmente as balanças e sistemas para suporte tecnológico a estas. Efetivamente, em 1915, o cientista japonês, Kotara Honda, criou a primeira termobalança, ou seja, dispositivo que mensurava a massa ao mesmo tempo que promove o aumento de temperatura, como um forno especialmente projetado. Essa característica, promove, dados mais precisos da variação de massa conforme a variação de temperatura. A vantagem desse sistema, exatamente, está no fato de haver, controle concomitante e dinâmico das variações da massa conforme a temperatura. Nesta configuração de sistema, há a possibilidade de se determinar o gráfico de variações na massa de uma amostra conforme a temperatura, não de modo pontual, mas como uma curva contínua, e, portanto, fisicamente mais precisa.

Desde então, principalmente no Japão, vários pesquisadores otimizaram esse equipamento. Na França, mais ou menos na mesma época, dispositivos e experimentos também promoviam os estudos termogravimétricos, incluindo sistemas que funcionavam como as balanças japonesas. Entretanto, nunca houve interesse, pela parte dos franceses, reivindicar a autoria de invenção das termobalanças. Ainda assim, foi na França, que houve interesse em estudar a influência da atmosfera do sistema estudado. Sendo em 1926, pelo pesquisador Marcel Guichard, que já havia projetado um sistema engenhoso para estudos nessa área, a aplicação de gases diferentes como atmosfera de análise.

Desde então, muitos outros pesquisadores, mundo a fora, utilizaram-se dos dados sintetizados com esta técnica para alimentar seus diferentes estudos, ao mesmo tempo, em que havia desenvolvimento tecnológico para aprimorar os equipamentos que executavam esse tipo de caracterização (IONASHIRO, 2004)

No fim da década de 50 até o início da década de 70, cientificamente e, consequentemente, tecnologicamente, as técnicas de análise térmicas, tornaram-se muito presentes nos estudos científicos, para as mais diversas áreas. Especialmente em 1958 (F. Paulik e col.) e em 1964 (H. G. Wiedemann), com inovações às aplicações dessas técnicas. Na tabela a seguir a organização de dados históricos, principais, conforme o desenvolvimento tecnológico.

Tabela A.1: Dados de histórico de desenvolvimento científico e tecnológico

Escola Japonesa		Escola Francesa	
1915	K. Honda	1923	M. Guichard
1920	H. Saito	1934	C. Rigolet
1928	Z. Shibata	1935	P. Vallet
1954	T. Honda	1936	P. Chevenard
		1946	P. Chevenard (Empresarial)
Trabalhos em nível globalizado			
1958	F. Paulik e col (Derivatografia) TG, DTG e DTA		
1961	Por volta de 50 termobalanças foram apresentadas ao mundo		
1964	H G Wiedemann (Metler) TG, DTG, DTA, e Txt com atmosféricas dinâmicas e vácuo		

Fonte: (IONASHIRO, 2004, p. 10-15)

Na tabela A.1, observa-se que existem siglas (TG, DTG, DTA, etc). Estas siglas são as representações simplificadas das conhecidas técnicas de caracterização baseadas na termogravimetria.

Termogravimetria, (TG), é a análise que mensura a variação da massa da amostra conforme varia-se a temperatura. A Análise Térmica Diferencial (DTG) é a derivada da variação de massa em relação ao tempo de exposição ou temperatura, $dm/dt = f(T)$ ou $dm/dt = f(t)$.

As curvas obtidas por uma análise termogravimétrica possuem um formato, como a de degraus. A derivada dessas curvas representa picos, cujo as áreas são delimitadas, de modo que alguns dados possuirão natureza quantitativa e qualitativa. As análises TG, são mais específicas e essencialmente quantitativos.

A análises térmica diferencial (DTA) correlaciona o comportamento, frente à variação de temperatura, de duas amostras, sendo uma dessas inerte. Como há a diferença natural de resposta das substâncias frente ao calor, as temperaturas de ambas as amostras são diferentes, e, a relação de Temperatura da amostra de Referência (T_R) e da amostra de Análise (T_A), $T_R - T_A = \Delta T$, é uma variação que pode ser derivada em função do tempo ou da temperatura. Como a variação da temperatura, aquecimento ou resfriamento, é constante no sistema, $dT/dt = cte$.

Por fim, aqui, a Calorimetria Exploratória, (DSC) que é a mensuração da diferença de energia da substância analisada e uma de referência. Basicamente, o fluxo de energia das substâncias inseridas no equipamento, conforme a temperatura varia, altera-se conforme certos eventos. Física e quimicamente, certas transformações ocorrem na substância, conforme esta interage com o calor.

Internamente, em nível atômico-molecular. Podem ocorrer ligações químicas entre os átomos, que antes não estavam ligados ou ao mesmo tempo que outras ligações dessa natureza, podem ser desfeitas. O mesmo ocorre às ligações secundárias entre as moléculas. Essas transformações, nesse nível interno dos corpos, podem absorver calor (endotérmica) ou liberar calor (exotermia), e esta variação do calor, em ambas as amostras são mensuradas por esta técnica. Nesse tipo de análise, pode-se prever dados quantitativos e qualitativos de natureza tanto física quanto química.

Existe outras análises possíveis de serem realizadas, conforme a variação de temperatura modifica as características físicas e até químicas de uma amostra. Como por exemplo:

EGA, *Evolved Gas Analysis*, que deve ser realizada em conjunto com outras técnicas diferentes. Os dados sintetizados por essa técnica são de natureza química.

TMA, *Thermomechanical Analysis*, que analisa a dimensão e deformação da amostra conforme submetida a temperatura.

DMA, *Dynamic Mechanical Analysis*, também uma análise de natureza mecânica. Fornece dados de Rigidez e amortecimento da amostra conforme a variação da temperatura.

TOA, *Thermo-optical Analysis*, mensura a capacidade de transmissão de Luz, na amostra conforme esta é submetida a uma variação de temperatura (GALLAGHER, 2003, v 1 a 5).

Cientificamente, por meio do uso das técnicas de decomposição térmica, gera-se dados que, se bem interpretados, auxiliam na caracterização de rotas e mecanismos de transformação química, bem como em gerar subsídios para compreender diversas propriedades das amostras. Porém, as próprias curvas DTA são os objetos de estudos, sendo que as interpretações dessas funções dependem de muitas teorias, e, todas estas partem de analisar as áreas de delimitação dos picos sintetizados nas curvas.

Equações comuns que interpretam a transferência de calor, alimentadas pelos parâmetros próprios da amostra, da geometria do suporte e sua estrutura fornecem as bases científicas de interpretação para as curvas DTA. Após um desenvolvimento histórico, que não será aprofundado aqui, desenvolveu-se o seguinte estudo.

$$\Delta T = \frac{m(\Delta H)}{m_0 c} \quad (1)$$

Onde, m , é a fração molar da amostra que reage ao calor; m_0 é a massa geral das amostras; H é o calor específico da reação (entalpia) e C é o calor específico da amostra.

$$m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt + gk \int_a^x (T_0 - T) dt = m_0 c (T - T_a) \quad (2)$$

Dados:

$$A = m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt ; B = gk \int_a^x (T_0 - T) dt \text{ e } C = m_0 c (T - T_0)$$

Observa-se então que a equação 2, é a soma dos termos A com B, originando C. Submetido ao mesmo sistema, e, portanto, com as mesmas geometria e natureza de suporte, está a amostra de referência, assim as equações da curva nesse material, mesmo que inerte, são também válidas.

$$B' = gk' \int_a^x (T_0 - T') dt \text{ e } C' = m'_0 c' (T' - T'_0)$$

Os dados então dão origem à equação:

$$gk \int_a^x (T_0 - T') dt = m'_0 c' (T' - T'_0) \quad (3)$$

t é tempo; m_0 , m'_0 são, respectivamente, massa total da amostra e da referência. Os parâmetros “ c ” e “ c' ” são os calores específicos (médios) da amostra e da referência, e, “ k ” e “ k' ”, são as condutividades térmicas da amostra e da referência.

G é uma constante geométrica relacionada com a forma do suporte; T_0 , T_a , T'_a , T e T' , são respectivamente as temperaturas do bloco do suporte, no centro da amostra no instante em que foi atingida, em correspondência com o ponto A. O mesmo para o ponto A da amostra de referência, temperatura no centro da referência quando

T = ao ponto inicial da curva de transformação, na curva, temperatura no centro da amostra, e por fim, temperatura no centro da referência.

Na equação dois, o termo A, indica a quantidade de calor consumida ou liberada pela reação. A razão dH/dt , indica essa natureza, se positivo a reação libera calor, caso contrário, há absorção dessa energia, a razão é negativa. B é o calor absorvido pela amostra em si e a soma dos termos A e B da origem ao termo C, como salientado acima. Para a amostra de referência, não há reação, pois, esta amostra é inerte, de modo que se tem apenas os termos B' e C', Estes então dão origem a equação 3.

Os parâmetros, c' e c , tal qual os termos k' e k , são muito semelhantes, de modo que:

$$c' = c + \Delta c \quad (4)$$

$$k' = k + \Delta k \quad (5)$$

Tendo em vista a necessidade de seguir protocolos de rigor científico para experimentação, pode-se concluir que:

$$m'_0 = m_0 \quad (6)$$

Nessas condições, a equação 3 é redefinida:

$$g(k + \Delta k) \int_a^x (T_0 - T') dt = m_0(c + \Delta c) \cdot (T' - T'_a) \quad (7)$$

$$gk \int_a^x (T_0 - T) dt + g\Delta k \int_a^x (T_0 - T) dt = m_0\{c(T - T_a) + \Delta c(T' - T'_a)\} \quad (8)$$

Subtraindo a equação 7 da equação 2:

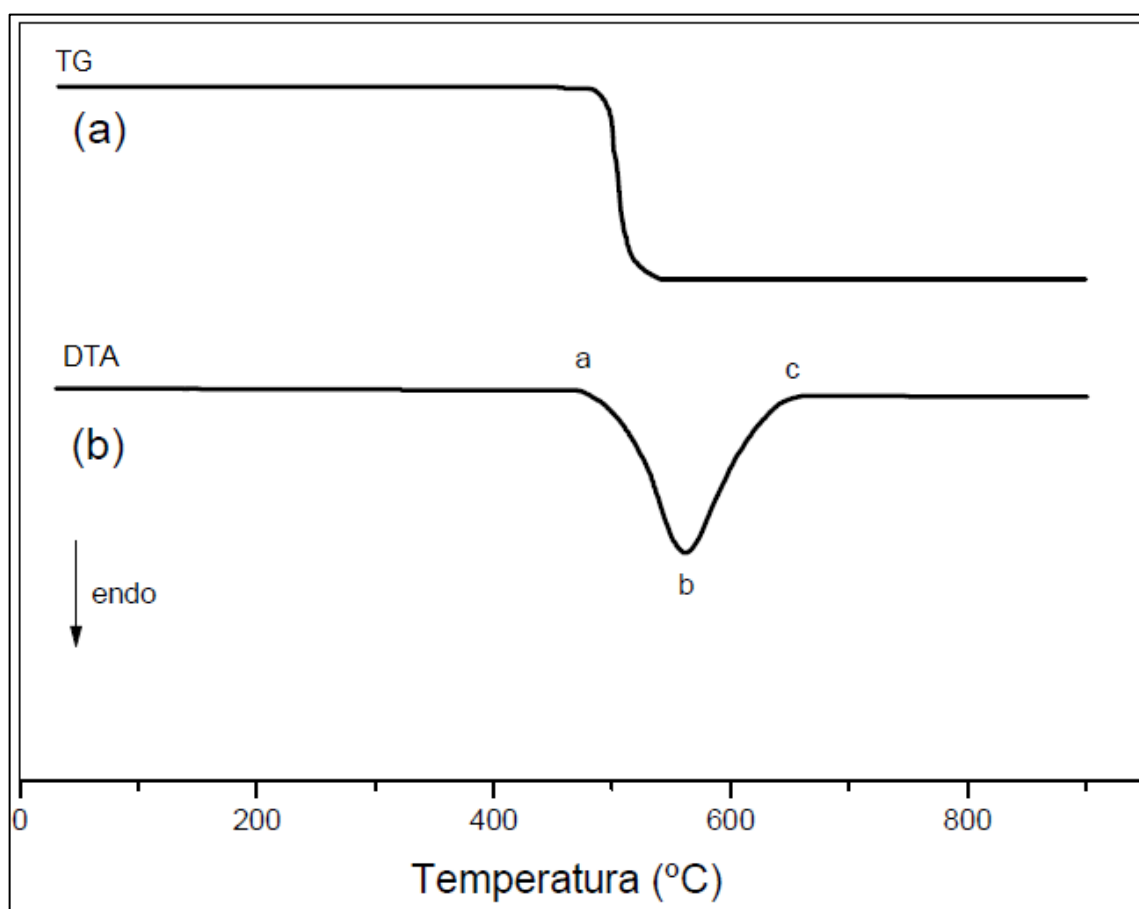
$$m \int_x^x \frac{dH}{dt} dt + gk \int_a^x (T - T) dt - g\Delta k \int_a^x (T_0 - T) dt = m_0\{|c(T - T_a) - (T - T_a) - \Delta c(T - T_a)|\} = m_0\{|c(T - T') - (T_a - T'_a) - \Delta c(T' - T'_a)|\} \quad (9)$$

As temperaturas obtidas pelos termopares ($T_0 - T'$) e Δc e Δk , serem variações de valor pequenos, a equação 9 passa a:

$$m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt + gk \int_a^x \Delta T dt = m_0 c \{ (T - T') - (T_a - T'_a) \} \quad (10)$$

Pela figura a seguir, representando as equações até o momento indicadas:

Figura A.1: Curvas de (a) TGA e (b) DTA de uma hipotética análise



Fonte: (IONASHIRO, 2004, p 50)

Como observado na curva DTA (b) da figura, os pontos a e c, são os limites do pico representado, e, conseqüentemente, da equação 10, reescrita com estes.

$$m \int_a^c \frac{dH}{dt} dt + gk \int_a^c \Delta T dt = m_0 c \{ (T - T') - (T_a - T'_a) \} \quad (11)$$

Na condição que os blocos de suporte das amostras de análise e referência estejam simetricamente posicionados no dispositivo de medição, em relação a fonte de calor, pode-se supor com boa margem científica que $(T_c - T'_c)$ e $(T_a - T'_a)$ são idênticos obedecem a $(T_c - T'_c) = (T_a - T'_a) = 0$. Essa condição geométrica no dispositivo, é rigorosamente definido nos projetos dos equipamentos atuais.

Estas aproximações geram as seguintes equações:

$$(T_a - T'_a) = (T_c - T'_c) \quad (12)$$

$$m \int_a^c \frac{dH}{dt} dt = m\Delta H \quad (13)$$

Originando assim as equações:

$$m\Delta H + gk \int_a^c \Delta T dt = 0 \quad (14)$$

Simplificado a

$$m\Delta H = - gk \int_a^c \Delta T dt \quad (15)$$

$$\frac{m\Delta H}{gk} = - \int_a^c \Delta T dt \quad (16)$$

Na prática, ocorre que o ponto a e c da curva DTA, estão alinhados linearmente, de modo que a equação 13 é proporcional a área delimitada pelo pico abc. Esta equação, também é relacionada a porcentagem de amostra que reage ao calor.

Algumas aproximações, foram realizadas para determinar as equações da teoria que se aplica a interpretação das curvas DTA. De modo que, alguns ajustes práticos podem melhorar ainda mais os resultados, como pré análises específicas para gerar curvas de calibração no equipamento.

Buscando ainda mais exatidão para os resultados sintetizados por essas técnicas, ajustou-se as equações, com a inserção de outros parâmetros, como a interferência do formato do cadinho, ou mesmo sua natureza. Diversas pesquisas foram desenvolvidas para apontar possíveis erros e falhas nas medições térmicas, bem como propor inúmeras soluções, trazendo hoje em dia grande precisão aos dados quantitativos e qualitativos sintetizados.

2. Raios X - Difração

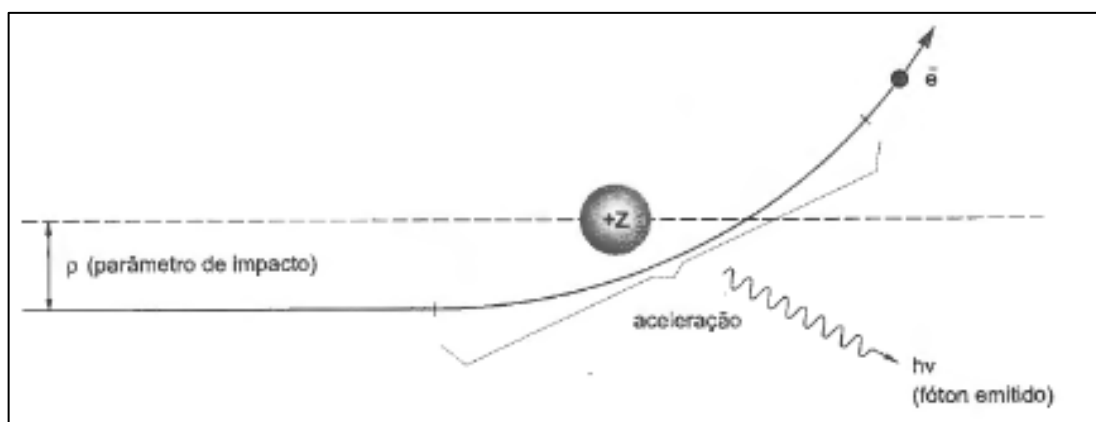
Texto Base: (RODRIGUES, 2005)

Raio x é um conjunto de ondas dentro do espectro eletromagnético, que estão contidas na faixa de frequência compreendidas em $3 \times 10^{16} \text{ Hz}$ a $3 \times 10^{23} \text{ Hz}$ e que possuem comprimentos 10^{-6} nm a 10^{-8} nm .

A difração desses raios ocorre entre os comprimentos de 5 nm a 25 nm. Os raios x foram descobertos Wilhelm Conrad Röntgen⁽¹⁾. Tecnicamente os raios x são gerados em dispositivos conhecidos como “tubos de raio x”, que hoje em dia, possuem um baixo custo relativo, porém, para aplicações em níveis mais complexos e até na medicina, as máquinas raio x são muito mais dispendiosas do ponto de vista financeiro. Independentemente do tipo de dispositivo, os dados sintetizados por meio desses aparelhos são rápidos de serem sintetizados e possibilitam com imagens identificar dadas características do objeto de estudo.

O fenômeno físico em si é originado, quando um elétron, em movimento, interage com um dado núcleo atômico, a partícula então muda sua trajetória, e, concomitantemente, aumenta a sua velocidade. Esta interação emite uma onda eletromagnética, cuja energia ($h\nu$) depende da intensidade da carga do núcleo, da velocidade do elétron e de uma grandeza, chamada parâmetro de impacto (ρ), que é mais bem representado no diagrama a seguir.

Figura A.2: Espalhamento do elétron



¹ Wilhelm Conrad Röntgen, 1845-1923, Antiga Prússia, (Atualmente Alemanha), descobriu os raios X em 1895, em Würzburg. Motivou o Primeiro prêmio Nobel de Física, em 1901. Curiosidade: Na literatura, principalmente alemã, os “raios X” podem ser nominados de “raios Rontgen”.

Na figura observa-se que p é a distância inicial entre as trajetórias, paralelamente posta ao núcleo atômico (+z), anterior a mudança de trajetória ocasionada pela interação entre os corpos.

A emissão do fóton em si, é denominada *emissão de raio x*. Em um sistema projetado, como um grande dispositivo de raios x, haverá um lançador de elétrons, com aceleração pré-definida, que atingirá um dado alvo. Os elétrons, então, interagirão com os átomos do alvo, originando o fenômeno da figura 15. Porém, devido a diferentes parâmetros de impacto, uma vez que há um número significativamente grande de elétrons disparados, em trajetórias diferentes com relação a um dado átomo do alvo, haverá, também, por consequência, fótons emitidos com diferentes energias, de modo assim, formar um espectro. Este foi denominado *Espectro Branco de Emissão de Raios X*, ou simplesmente, *Espectro Contínuo*.

Nesse mesmo contexto, existe ainda, aqueles elétrons que serão incididos frontalmente ao átomo do alvo, de modo que este possuirá, portanto, um parâmetro de impacto igual a zero. Uma vez que estes elétrons se chocam com o núcleo, a energia cinética, no momento do choque iguala-se a zero, pois será totalmente convertida em energia fotônica ⁽²⁾. A energia cinética E_c é então convertida totalmente em energia fotônica, no caso do choque frontal, sendo esta energia máxima possível para o fóton. Obviamente, no caso da interação, onde haverá apenas a mudança de trajetória dos elétrons, bem como sua aceleração, a energia cinética inicial do elétron não será totalmente convertida e energia fotônica, de modo que este não será o fóton de energia máxima.

A relação entre a energia cinética inicial e a emissão do fóton é dada pela equação:

$$E_{max} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{min}} = h \cdot v_{max} = E_c \quad (1)$$

Onde:

E_{max} é a energia fotônica máxima

h é a constante de Planck⁽³⁾

² Energia Fotônica é a energia vinculada ao fenômeno subatômico da produção dos fótons. Macroscopicamente, é a energia vinculada a produção de luz.

³ Max Karl Ernest Ludwig Planck, Físico Alemão (1858 - 1947). Por ser considerado o primeiro físico a realizar estudos em mecânica quântica, deu origem a inúmeras contribuições nessa área, de modo

λ_{min} é o comprimento mínimo de onda

ν_{max} é a frequência máxima de radiação

c é a velocidade da luz ($c \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$)

E_c é a energia cinética

Agora que se entende como origina-se a emissão do fóton, e, como se dá a interação do feixe de elétrons com o alvo, compreende-se que o valor de energia, obtido pela equação 1, cada uma dessas interações, formará um gráfico específico.

Da mecânica quântica, tendo em vista o modelo atômico, onde os elétrons ocupam espaços (orbitais) nas camadas envolta dos núcleos dos elementos, sabe-se que mudança das camadas, por estas subpartículas, ocorrem por meio da absorção de uma dada energia, e, que ao voltar a camada de origem, o elétron deve emitir essa energia absorvida. Essa energia, é, portanto, chamada de fóton.

Como discutido, a interação de elétrons em movimento com dados núcleos geram esse fenômeno. Na realidade, os elétrons disparados contra um alvo, chocam-se com os elétrons da camada dos elementos, e, a energia desse choque, é exatamente a energia que promove a mudança de camada dos elétrons do átomo. Para ser considerado um fóton de raio x, a mudança de elétrons deve ocorrer nas camadas mais internas do átomo.

Como cada elemento possui uma dada configuração eletrônica específica, a emissão de fótons, para cada átomo será característico, de modo, que, obviamente, os gráficos serão específicos para cada elemento. Esse fato então é a origem dos *espectros característicos*. A sobreposição dos espectros branco e característico formam o espectro total.

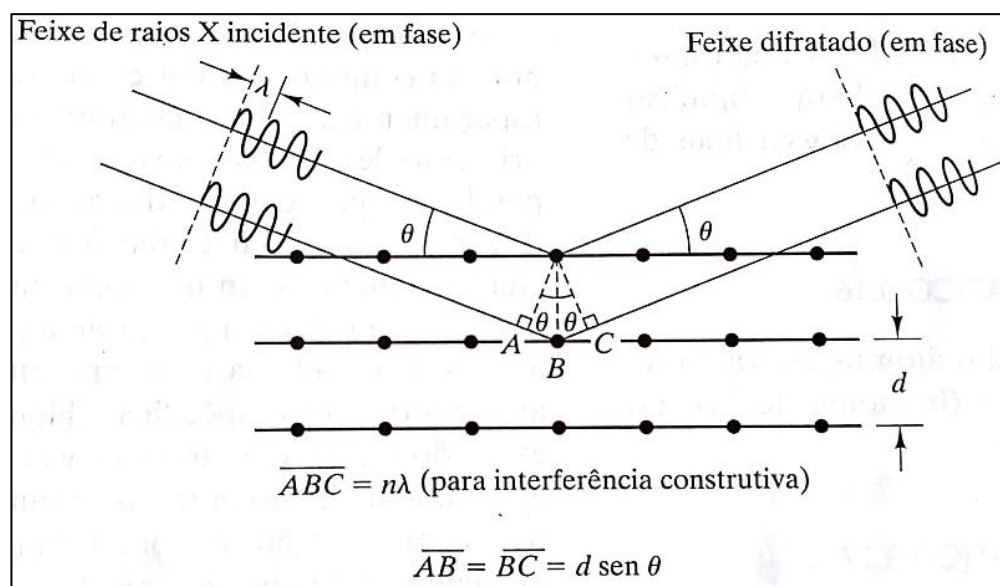
Com base nesses gráficos é possível determinar a estrutura cristalina de um dado material. Conforme o resultado obtido, compara-se com resultados já catalogados em dadas fichas, de modo assim a caracterizar a existência de um novo material, a confirmação de material esperado ou até mesmo variações de fases cristalinas dentro de um material conhecido. A técnica também possibilita identificações químicas da estrutura estudada (SHACKELFORD, 2008).

que foi homenageado, ao ter seu nome vinculado à uma grandeza física utilizada em várias equações dessa teoria. A constante de Planck $h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

A difração do raio x incidente sobre a amostra é o resultado do espalhamento da radiação por dados centros de difusão, regularmente dispostos, com distancias de mesma ordem de grandeza que os comprimentos da onda de radiação. Tendo em vista que os átomos possuem ordem de grandeza menores que as do nanômetro (0,1 nm), pode-se entender um sólido como uma rede de centros de difusão cujo espaçamento nesta mesma escala. A onda que possui esta escala de comprimento é justamente a faixa do espectro eletromagnético que compreende a radiação x (ATKINS e PAULA, 2006)

O feixe de raio x emitido sobre a amostra, difrata com o mesmo ângulo θ da emissão. O ângulo da abertura interna dos raios emitido e difratado é a soma desses ângulos θ , ou seja, 2θ . É importante lembrar que para haver a difração, das teorias básicas da ondulatória, os feixes de raio x espalhados pelos planos devem estar em fase, para que haja interferência construtiva do sistema de ondas. Geometricamente, o sistema é representado pelo diagrama a seguir.

Figura A.3: Diagrama de difração de feixes de raios X



Fonte: (SHACKELFORD, 2008, p. 70)

Da figura, $\overline{AB} = \overline{BC}$ e esses lados dos respectivos triângulos, equivalem ao produto da distância entre os planos cristalográficos e o seno do ângulo θ . Como:

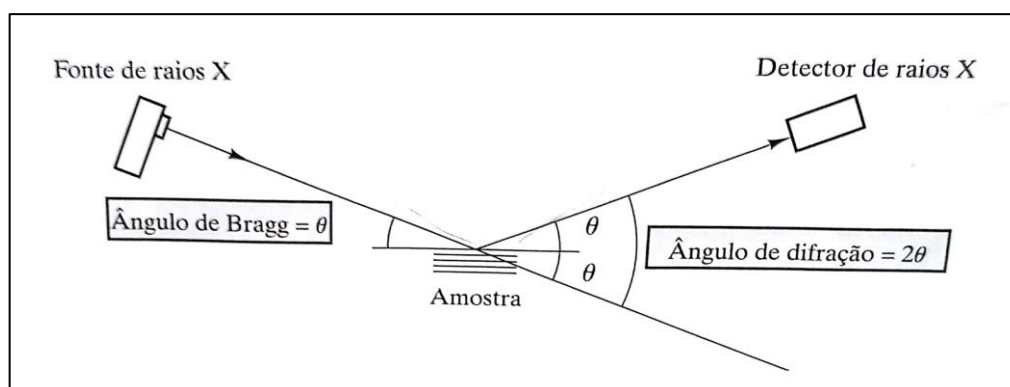
$$\overline{ABC} = n\lambda \text{ e } \overline{ABC} = \overline{AB} + \overline{BC}$$

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (2)$$

A equação é conhecida como Lei de Bragg⁽⁴⁾. O ângulo θ é conhecido como ângulo de Bragg e o 2θ é conhecido como ângulo de difração. É exatamente este valor o resultado obtido pela técnica. A distância d , é a distância interplanar, como já citado. Esta distância relaciona-se como a geometria das células unitárias dos sólidos (SHACKELFORD, 2008, WILLIAN e CALLISTER, 2007).

Definido a origem da radiação de raio x, bem como esta interage com os cristais do sólido, e, por consequência, os resultados que serão sintetizados com a técnica, fica mais fácil de entender o projeto de um dispositivo que caracterize um material por meio dos raios x difratados. O diagrama a seguir é um sistema básico de dispositivo que caracteriza amostras sólidas.

Figura A.4: Relação entre os ângulos de Bragg e o ângulo de difração



Fonte: (SHACKELFORD, 2008, p. 71)

A lei de Bragg, no entanto, não garante resultados de difração para células unitárias que possuam corpos fora dos vértices, como por exemplo, uma amostra metálica cubica de face centrada. Nesse caso, parte da difração que se espera como resultado no detector do dispositivo, perde-se no sistema, absorvido, ou seja, feixes fora de fase, cuja contribuição é destrutiva. A solução para este fator, depende de configurações de peças e certas soluções de natureza física dos dispositivos, como por exemplo, as fontes moveis de raios x, variando o ângulo de Bragg ou emitindo

⁴ Willian Henry Bragg (1862 a 1942) e Willian Lawrence Bragg (1890 a 1971), respectivamente pai e filho, ingleses, foram os cientistas que primeiro aplicaram os cálculos da equação que levam seus sobrenomes para aplicação dos raio x.

feixes concomitantes em vários ângulos diferentes ao mesmo tempo. Entre outras de aspectos muito específicos dos equipamentos.

3. EDS ou EDX – *Energy Dispersive X-Ray*

A Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia, tradução não literal da técnica empregada neste trabalho, é uma técnica analítica usada para caracterizações elementar (composição atômica) de amostras (HECTOR, OLIVERO, *et al.*, 2019). Bem como a análise de raio x, é uma das várias análises dentro do campo da espectroscopia. Normalmente esta técnica é empregada via dispositivos acoplados a equipamentos que executam análises espectrofotométricas, como por exemplo, a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A discussão dessa análise leva em conta a mesma natureza discutida no tópico anterior. Com a promoção do elétron a camadas mais energéticas, em seu salto quântico, de volta a sua camada de origem, há a emissão de fóton, que, se na frequência correta, é classificada como espectro de raio X. A necessidade de acoplagem a outro dispositivo está no fato de haver por parte do dispositivo primário a origem dos fenômenos que promovem a excitação eletrônica da amostra. Para o caso do MEV, citado acima, por exemplo, ao varrer a amostra com o feixe de elétrons, há a interação com a eletrosfera da amostra, gerando a descarga de fótons raio X. O dispositivo secundário EDS, então capta essa emissão, e, no projeto do equipamento, comparara as frequências com valores, em base de dados interno, dos elementos, de modo que, pode então caracterizar a presença dos átomos que compõe o material da amostra (CORBARI, CAMBON-BONAVITA, *et al.*, 2008).