

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**  
**UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA**  
**REGIONAL CATALÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: MESTRADO**

**NARA LÚCIA DE OLIVEIRA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  $\text{SrSnO}_3$  e  $\text{ZnSnO}_3$**   
**OBTIDOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO SEM E COM**  
**TRATAMENTO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

**Catalão/GO**

**2018**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR  
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES  
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico:  Dissertação [ ] Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: *Nara Keúcia de Oliveira*

Título do trabalho: *Síntese e caracterização de  $Sr_2SmO_3$  e  $ZnSmO_3$  Obtidos pelo método de coprecipitação sem e com Tratamento*

3. Informações de acesso ao documento: *Hidrotermico Assistido por micro-ondas*

Concorda com a liberação total do documento  SIM [ ] NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

*Nara Keúcia de Oliveira*  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

*[Assinatura]*  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>

Data: 27 / 03 / 2018

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

<sup>2</sup> A assinatura deve ser escaneada.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS**  
**UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA**  
**REGIONAL CATALÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: MESTRADO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SrSnO<sub>3</sub> e ZnSnO<sub>3</sub>**  
**OBTIDOS PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO SEM E COM**  
**TRATAMENTO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

**Nara Lúcia de Oliveira**

Pesquisa apresentada ao Programa de Pós-Graduação - Mestrado em Química da Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria Rita de Cássia Santos.

Linha de Pesquisa: Química de Materiais.

**Catalão/GO**  
**2018**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Lúcia de Oliveira, Nara  
Síntese e Caracterização de SrSnO<sub>3</sub> e ZnSnO<sub>3</sub> Obtidos pelo Método de Coprecipitação sem e com Tratamento Hidrotérmico Assistido por micro-ondas [manuscrito] / Nara Lúcia de Oliveira. - 2018.  
C. 100 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2018.  
Bibliografia.

1. Nanomateriais. 2. Estanatos. 3. Coprecipitação. 4. Micro-ondas. 5. Hidrotérmico. I. de Cássia Santos, Maria Rita, orient. II. Título.

CDU 54

Relatório de Defesa de Dissertação  
Candidata: **Nara Lúcia de Oliveira**

Aos 27/02/18 às 14:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “**Síntese e Caracterização Estrutural de SrSnO<sub>3</sub> e ZnSnO<sub>3</sub> Obtidos pelo Método de Coprecipitação sem e com Tratamento Hidrotérmico Assistido por Microondas**” apresentada pela candidata: **Nara Lúcia de Oliveira**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Mário Godinho Júnior	Titular	UFG – Catalão
Profa. Dra. Lidiane Maria dos Santos	Titular	IFGoiano – Urutaí

Resultado Final: Aprovada.

Parecer da Comissão Julgadora:

Aprovada com correções indicadas pela banca.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Jainer Diogo Vieira Matos, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos

Prof. Dr. Mário Godinho Júnior

Profa. Dra. Lidiane Maria dos Santos

Representante do PPG Jainer Diogo Vieira Matos  
Assistente em Administração

( ) Não houve alteração no título. ( X ) Houve. O novo título passa a ser:

Síntese e Caracterização de SrSnO<sub>3</sub> e ZnSnO<sub>3</sub> obtidos pelo método de coprecipitação sem e com tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Nara Lúcia de Oliveira, realizada em 27 de fevereiro de 2018.*

*Candidata: Nara Lúcia de Oliveira*

*PARTEIXER COM AVALIAÇÃO DE*

Prof. Dra. Maria Rita de Cássia Santos

Prof. Dr. Mário Godinho Júnior

Prof. Dra. Lidiane Maria dos Santos

*Candida: 27 de fevereiro de 2018.*

*Prof. Dra. Maria Rita de Cássia Santos*

*Prof. Dr. Mário Godinho Júnior*

*Prof. Dra. Lidiane Maria dos Santos*

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Goiás  
Regional Catalão – Avenida Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120, Setor Universitário – CEP: 75.704-020  
Fone: (64) 3441-5322

*Dedico à minha família!*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus por em todos os momentos ser minha força e a luz que manteve sempre acesa dentro de mim a vontade de ser a cada dia uma pessoa melhor.

A minha família, meus pais, meus irmãos e meus filhos João Marcelo e Isabela que nunca mediram esforços em me ajudar e apoiar, sempre me incentivando. Dedico o título de Mestre em Química a vocês que são a razão do meu viver... Obrigada por todos os momentos que vocês estiveram comigo nessa conquista. João Marcelo e Isabela vocês fizeram esse Mestrado comigo e estiveram ao meu lado me apoiando e incentivando todos os momentos. Peço perdão pela ausência, mas está aí, valeu a pena! Papai e mamãe, sem vocês eu não seria ninguém.

A minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Rita de Cássia Santos, pelo voto de confiança, mesmo eu tendo vindo de outra formação e com todas as minhas dificuldades. E por todos os seus conhecimentos compartilhados o meu muito obrigada!

Aos meus amigos e companheiros de pesquisa, Ana Paula, Kellen, Murillo, Douglas e Anivaldo. Obrigada pelo companheirismo, pelos conhecimentos compartilhados, amizade e por todos os momentos juntos!!

Agradeço também as minhas amigas e grandes companheiras Priscilla Andrade e Roberta Borges pelo incentivo, apoio, por ouvir e aguentar meus desabafos em momentos de desesperos. Compreenderam minhas faltas e estavam sempre na torcida. Minhas amigas Meriele Nickhorn, Roberta Elias que sempre me apoiaram. Meu amigo Jorge Maciel que sempre me incentivou, apoiou e acreditou no meu trabalho, minha eterna gratidão. Ao David pelo apoio, companheirismo e carinho. Vocês são muito especiais para mim.

Aos meus companheiros de trabalho da Faculdade UNA de Catalão e também a Faculdade pela oportunidade de compartilhar meus conhecimentos e pela confiança.



À Unidade Acadêmica Especial de Química da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão pela oportunidade de ingressar no curso de Pós-Graduação em Química.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelas medidas de Infravermelho, TG/DTA e Reflectância Difusa.

Ao Laboratório de Microscopia (LabMic) da Universidade Federal de Goiás (UFG), Campus Samambaia, pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras sintetizadas.

## **Resumo**

O desenvolvimento de materiais cerâmicos é importante para o avanço de novas tecnologias e o surgimento de novos materiais economicamente viáveis. Modificar o método de síntese e relacionar as suas características físicas e químicas com possíveis aplicações industriais, faz parte do processo de melhoramento e oferece alternativas à produção atual em melhorar o produto final. No presente trabalho realizou-se o estudo da síntese e a caracterização estrutural de estanatos de estrôncio e de zinco pelo método de coprecipitação, sem e com tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. O interesse no estudo com a aplicação das micro-ondas é no sentido de reduzir o tempo e a temperatura de obtenção da fase principal, perovskita. Dos resultados de Difração de Raios X (DRX) foi possível identificar a formação de estanato de estrôncio e de zinco, monofásico após a adição de polietilenoglicol. O estanato de estrôncio a fase perovskita foi obtida da metodologia com e sem tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas após calcinação a 600 °C por 2 horas. O estanato de zinco com estrutura perovskita foi obtido pela metodologia com e sem tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas sem calcinação. Dos resultados de UV-VIS foram obtidos valores de “gap” óptico utilizando teoria de Wood e Tauc. Estes valores foram todos compatíveis com materiais semicondutores, valores entre 2 e 4 eV. As imagens da caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), mostram a formação de nano-tubos para as amostras de SrSnO<sub>3</sub> e a morfologia de cubos para a amostra de ZnSnO<sub>3</sub>. O melhor desempenho foi apresentado pela amostra de ZnSnO<sub>3</sub> calcinada a 600 °C, após tratamento hidrotérmico, apresentando por DRX a formação fases secundárias, tais como a estrutura espinélio e rutilo.

**Palavras chave:** Materiais Cerâmicos, Nanotecnologia, Estanatos, Coprecipitação, Microondas, Fotocatálise.

## **Abstract**

The development of ceramic materials is important for the advancement of new technologies and the emergence of new economically viable materials. Modifying the synthesis method and relating its physical and chemical characteristics to possible industrial applications is part of the improvement process and offers alternatives to current production in improving the final product. In the present work, the synthesis and structural characterization of strontium and zinc stannates by the co-precipitation method, with and without microwave-assisted hydrothermal treatment, was carried out. The interest in the study with the application of the microwaves is in the sense of reducing the time and temperature of obtaining the main phase, perovskite. From the results of X-ray diffraction (XRD) it was possible to identify the formation of strontium and zinc stannates, monophasic after the addition of polyethylene glycol. The strontium stannate perovskite phase was obtained from the methodology with and without hydrothermal treatment assisted by microwave after calcination at 600 °C for 2 hours. The zinc stannate with perovskite structure was obtained by the methodology with and without hydrothermal treatment assisted by microwaves without calcination. From the UV-VIS results optical values were obtained using Wood and Tauc theory. These values were all compatible with semiconductor materials, values between 2 and 4 eV. The images of the Electronic Transmission Electron Microscopy (ETM) characterization show the formation of nano-tubes for the SrSnO<sub>3</sub> samples and the cube morphology for the ZnSnO<sub>3</sub> sample. The best performance was presented by the sample of ZnSnO<sub>3</sub> calcined at 600 °C, after hydrothermal treatment, presenting by XRD the formation of secondary phases, such as the spinel and rutile structure.

**Key words:** Ceramic Materials, Nanotechnology, Estanatos, Coprecipitation, Microwave, Photocatalysis.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Fotoativação de um semicondutor, e da produção de radicais livres.....	19
<b>Figura 2:</b> Representação esquemática dos níveis individuais de energia ocupados por elétrons no zero absoluto.....	21
<b>Figura 3:</b> Níveis de energia em semicondutores.....	22
<b>Figura 4:</b> Esquema ilustrativo da estrutura do tipo perovskita.....	24
<b>Figura 5:</b> Estruturas cristalinas da perovskita.....	25
<b>Figura 6:</b> Estrutura de Rutilo.....	26
<b>Figura 7:</b> Estrutura cristalina do Espinélio.....	27
<b>Figura 8:</b> Fluxograma de síntese para o $\text{SrSnO}_3$ obtido por coprecipitação, seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.....	39
<b>Figura 9:</b> Fluxograma de síntese para o $\text{SrSnO}_3$ obtido por coprecipitação, com PEG seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.....	41
<b>Figura 10:</b> Fluxograma de síntese para o $\text{ZnSnO}_3$ obtido por coprecipitação, seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.....	42
<b>Figura 11:</b> Fluxograma de síntese para o $\text{ZnSnO}_3$ obtido por coprecipitação, com etilenoglicol seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.....	43
<b>Figura 12:</b> Fluxograma de síntese para o $\text{ZnSnO}_3$ obtido por coprecipitação, com PEG seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente .....	44
<b>Figura 13:</b> Difratomogramas de Raios X – Estanato de estrôncio sem tratamento hidrotérmico.....	51
<b>Figura 14:</b> Difratomogramas de Raios X – Estanato de estrôncio com tratamento hidrotérmico.....	51
<b>Figura 15:</b> UV $\text{SrSnO}_3$ sem HT.....	55
<b>Figura 16:</b> UV $\text{SrSnO}_3$ com HT.....	55
<b>Figura 17:</b> Difratomogramas de Raios X – Estanato de estrôncio sem tratamento hidrotérmico e com PEG.....	56
<b>Figura 18:</b> Difratomogramas de Raios X – Estanato de estrôncio com tratamento hidrotérmico e com PEG.....	57

<b>Figura 19:</b> UV SrSnO <sub>3</sub> sem HT com PEG.....	60
<b>Figura 20:</b> UV SrSnO <sub>3</sub> com HT com PEG.....	60
<b>Figura 21:</b> Imagens de MET SrSnO <sub>3</sub> com HT e PEG 600 °C.....	61
<b>Figura 22:</b> Imagens de MET SrSnO <sub>3</sub> com HT e PEG 600 °C, distância interplanares.....	62
<b>Figura 23:</b> Degradação azul de metileno sem catalisador.....	63
<b>Figura 24:</b> a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e curvas de pseudo ordem zero para o SrSnO <sub>3</sub> sintetizado por coprecipitação com PEG, tratamento hidrotérmico e calcinação a 600 °C.....	64
<b>Figura 25:</b> Difratoformas de Raios X - Estanato de zinco sem tratamento hidrotérmico...66	66
<b>Figura 26:</b> Difratoformas de Raios X - Estanato de zinco com tratamento hidrotérmico..67	67
<b>Figura 27:</b> Resultados ZnSnO <sub>3</sub> sem HT.....	70
<b>Figura 28:</b> Resultados ZnSnO <sub>3</sub> com HT.....	70
<b>Figura 29:</b> a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e Curvas de pseudo ordem zero para o ZnSnO <sub>3</sub> sintetizado por coprecipitação com etilenoglicol, tratamento hidrotérmico e calcinação a 600 °C.....	71
<b>Figura 30:</b> Difratoformas de Raios X - estanato de zinco sem tratamento hidrotérmico e com etilenoglicol.....	73
<b>Figura 31:</b> Difratoformas de Raios X - estanato de zinco com tratamento hidrotérmico e com etilenoglicol.....	74
<b>Figura 32:</b> UV ZnSnO <sub>3</sub> com etilenoglicol e sem HT.....	75
<b>Figura 33:</b> UV ZnSnO <sub>3</sub> com etilenoglicol e com HT.....	75
<b>Figura 34:</b> Imagens de MET ZnSnO <sub>3</sub> com HT e etilenoglicol 600 °C.....	77
<b>Figura 35:</b> Imagens de MET ZnSnO <sub>3</sub> com HT e etilenoglicol 1000 °C.....	78
<b>Figura 36:</b> a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e Curvas de pseudo ordem zero para o ZnSnO <sub>3</sub> sintetizado por coprecipitação com etilenoglicol, tratamento hidrotérmico e calcinação a 600 °C.....	79

<b>Figura 37:</b> Difratomogramas de Raios X - Estanato de zinco sem tratamento hidrotérmico e com PEG.....	81
<b>Figura 38:</b> Difratomogramas de Raios X - Estanato de zinco com tratamento hidrotérmico e com PEG.....	81
<b>Figura 39:</b> UV ZnSnO <sub>3</sub> com polietilenoglicol e sem HT.....	83
<b>Figura 40:</b> UV ZnSnO <sub>3</sub> com polietilenoglicol e com HT.....	84
<b>Figura 41:</b> Imagens de MET ZnSnO <sub>3</sub> com HT e PEG 600 °C.....	85
<b>Figura 42:</b> Imagens de MET ZnSnO <sub>3</sub> com HT e PEG 600 °C, distância interplanares.....	86
<b>Figura 43:</b> a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e Curvas de pseudo ordem zero para o ZnSnO <sub>3</sub> sintetizado por coprecipitação com polietilenoglicol, tratamento hidrotérmico.....	86
<b>Figura 44:</b> a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e Curvas de pseudo ordem zero para o ZnSnO <sub>3</sub> sintetizado por coprecipitação com polietilenoglicol, tratamento hidrotérmico e calcinação a 600 °C.....	88

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Estanato de zinco na degradação de poluentes orgânicos.....	30
<b>Tabela 2</b> – Reagentes especificações dos reagentes utilizados na preparação dos pós (Elaboração da autora).....	37
<b>Tabela 3</b> – Instrumentação (Elaboração da autora).....	38
<b>Tabela 4</b> – Tabela de resultados $\text{SrSnO}_3$ sem HT (Elaboração da Autora).....	53
<b>Tabela 5</b> – Tabela de resultados $\text{SrSnO}_3$ com HT (Elaboração da Autora).....	53
<b>Tabela 6</b> – Tabela de resultados $\text{SrSnO}_3$ sem HT com polietilenoglicol (Elaboração da Autora).....	58
<b>Tabela 7</b> – Tabela de resultados $\text{SrSnO}_3$ com HT com polietilenoglicol (Elaboração da Autora).....	58
<b>Tabela 8</b> – Tabela de resultados $\text{ZnSnO}_3$ sem HT.....	68
<b>Tabela 9</b> - Tabela de resultados $\text{ZnSnO}_3$ com HT.....	69
<b>Tabela 10</b> - Tabela de resultados $\text{ZnSnO}_3$ sem HT com etilenoglicol.....	75
<b>Tabela 11</b> - Tabela de resultados $\text{ZnSnO}_3$ com HT com etilenoglicol.....	75
<b>Tabela 12</b> - Tabela de resultados $\text{ZnSnO}_3$ sem HT com polietilenoglicol.....	82
<b>Tabela 13</b> - Tabela de resultados $\text{ZnSnO}_3$ com HT com polietilenoglicol.....	82

## Lista de Abreviações e Símbolos

BC - Banda de condução

BV – Banda de valência

CR – Cristalinidade relativa

CHT – Com tratamento hidrotérmico

DRX – Difractometria de raios X

FWHM – largura e meia altura

HT – Tratamento hidrotérmico

ICDD - International Center for Diffraction Data

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LABMIC – Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução

LMN – Laboratório Multidisciplinar de Nanomateriais

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

OPM - oxidant peroxo method

POA - Processo Oxidativo Avançado

$\text{SrSnO}_3$  – Estanato de estrôncio

SHT – Sem tratamento hidrotérmico

TC - tamanho de cristalito

UV – Ultravioleta



Vis – Visível

ZnSnO<sub>3</sub> – Estanato de zinco

PEG – polietilenoglicol

## Sumário

Resumo .....	6
Abstract.....	7
Lista de Figuras.....	8
Lista de Tabelas .....	11
Lista de abreviações e símbolo .....	12
1.Introdução .....	16
1.1. Materiais cerâmicos avançado .....	16
1.2 Nanomateriais.....	12
1.3 Processos fotocatalíticos.....	18
1.4 Teoria de bandas.....	20
1.5 Estruturas.....	23
1.5.1 Perovskita.....	23
1.5.2 Rutilo.....	25
1.5.3 Espinélio .....	26
1.6 Estanatos.....	27
1.6.1 Estanato de estrôncio .....	28
1.6.2 Estanato de zinco .....	29
1.7 Coprecipitação.....	31
1.8 Glicóis .....	33
1.9 Método Hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	34
2. Objetivo.....	36
2.1 Objetivo geral.....	36
2.2 Objetivos específicos.....	36
3. Materiais e métodos .....	37
3.1 Reagentes .....	37
3.2 Instrumentação .....	38
3.3 Síntese de SrSnO <sub>3</sub> .....	39

3.4 Síntese de SrSnO <sub>3</sub> com polietilenoglicol.....	40
3.5 Síntese de ZnSnO <sub>3</sub> .....	41
3.6 Síntese de ZrSnO <sub>3</sub> com etilenoglicol .....	42
3.7 Síntese de ZrSnO <sub>3</sub> com polietilenoglicol.....	43
4. Caracterizações .....	45
4.1 Difração de raios X.....	45
4.2 UV -vis .....	47
4.3 MET .....	48
4.4. Degradação por fotocatalise heterogênea.....	49
5. Resultados e discussões .....	50
5.1 Estanato de estrôncio (SrSnO <sub>3</sub> ) .....	50
5.2 Estanato de zinco (ZnSnO <sub>3</sub> ) .....	65
6. Conclusão.....	91
7. Referências .....	92

## 1- Introdução

### 1.1 Materiais Cerâmicos Avançado

As cerâmicas avançadas podem ser definidas como sólidos, produzidos por tratamento térmico. O termo cerâmica vem da palavra grega *keramikos*, que significa material queimado, indicando que as desejáveis propriedades destes materiais são atingidas normalmente através de um processo de tratamento térmico de alta temperatura denominado queima. Podemos dividir a cerâmica em duas classes: cerâmicas tradicionais e avançadas. As tradicionais são aquelas para as quais a matéria prima básica é a argila. Produtos considerados como cerâmicas tradicionais são louça, porcelana, tijolos, telhas, ladrilhos, azulejos, e em adição, vidros e cerâmicas de alta temperatura. As cerâmicas avançadas são nanomateriais que são utilizados em aplicação de alta tecnologia e, envolvem, entre outros, os semicondutores e isolantes (CALLISTER, 2001).

As características de corpos cerâmicos são decorrentes de sua composição química e do processo de fabricação da cerâmica que lhe deu origem, como temperatura de queima, quantidade de determinados componentes e também tamanho médio de grãos utilizados na fabricação. O grande diferencial desses materiais cerâmicos é a potencialização de suas propriedades físicas e químicas que refletem direta e indiretamente em suas aplicações em diversas áreas (SCHULLER, 2008).

A tecnologia de pós cerâmicos, bem como a pesquisa de novos materiais tem evoluído. E no estágio atual, os pós nanométricos constituem uma das linhas de investigação em que o nível de conhecimento técnico e científico também tem evoluído muito rapidamente, tanto em nível de pesquisa como em aplicações industriais. Cada vez mais se observa a presença efetiva de pesquisadores no desenvolvimento de novos nanomateriais, modificando o método de síntese e o processo, relacionando estas investigações com possíveis aplicações industriais, com o intuito de melhorar o processo, ou oferecer alternativas à produção final. A qualidade da superfície, a presença de defeitos, o uso de impurezas, assim como o processamento utilizado na obtenção de sistemas cerâmicos tem forte influência no seu desempenho final (CALLISTER, 2001). Por esta razão o controle micro estrutural e morfológico, o estabelecimento de uma correlação entre esses dois parâmetros e o processamento utilizado é um campo de fundamental importância (BEZERRA, 2015).

A cerâmica avançada desempenha um papel vital no aumento da segurança, custo efetivo e conforto na engenharia veicular e automotiva; é utilizada em todos os tipos de dispositivos e equipamentos, como *lithotripters* e limpadores ultrassônicos ou em produtos odontológicos no campo da cerâmica dentária; proporcionam segurança, controle do processo com baixo desgaste, reduzem as emissões de gases poluentes e garantem o uso eficiente de recursos em muitas áreas de fornecimento de energia e tecnologia do meio ambiente; nas aplicações industriais, quer sejam na tecnologia de moldagem, química ou do meio ambiente, ou na engenharia de precisão, os materiais de cerâmica avançada fazem uma contribuição decisiva para aumentar a vida útil operacional e a capacidade de desempenho das máquinas e sistemas e extraordinária resistência ao desgaste, resistência à temperatura e o alto nível de resistência anticorrosiva (CIUCCIO et. al., 2010).

Assim, modificar o método de síntese e relacionar as suas características físicas e químicas com possíveis aplicações industriais, fazem parte do processo de melhoramento e oferece alternativas à produção atual no sentido de melhorar o produto final de aplicação industrial.

## **1.2 Nanomateriais**

A Nanotecnologia é o estudo de manipulação da matéria numa escala atômica e molecular. Geralmente lida com estruturas com medidas entre 1 a 100 nanômetros segundo RATNER RATNER (2003) em ao menos uma dimensão, e inclui o desenvolvimento de materiais ou componentes. Essa não é uma tecnologia específica, mas todo um conjunto de técnicas, baseadas na Física, na Química, na Biologia, na Ciência e Engenharia de Materiais, e na Computação, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo. A essência da nanotecnologia é a habilidade de trabalhar nestes níveis, gerando estruturas maiores com uma organização molecular mais bem definida. Estas nanoestruturas, feitas a partir de *blocos de construção*, são em princípio, os menores sistemas feitos pelo homem, e apresentam novas propriedades físicas, químicas e biológicas (BUZEA et. al., 2007).

O físico Richard Feynman é considerado o pai da nanotecnologia. Em 1959, em uma conferência no encontro anual da Sociedade Americana de Física, Feynman falou pela primeira vez do controle e da manipulação da matéria na escala atômica. Feynman defendeu que não existia nenhum obstáculo teórico à construção de dispositivos diminutos constituídos por elementos muito pequenos, no limite formado por átomo-a-átomo. Ele

defendeu que, num futuro não muito distante, os cientistas poderiam tomar átomos e colocá-los onde bem entendessem, desde que não fossem violadas as leis da natureza. Com isso, poderiam ser criados materiais com propriedades inteiramente novas (GRUPO ETC, 2005).

Esses materiais podem variar quanto ao tamanho, composição química, forma e superfície. Na escala nanométrica, as propriedades dos materiais podem mudar de forma drástica, denominando-se “efeitos quânticos” a essas mudanças. Os átomos passam a revelar características peculiares, podendo apresentar condutividade elétrica, elasticidade, maior reatividade química, maior resistência, cores diferentes, entre outras características, apenas reduzindo o tamanho, sem mudar a substância (GRUPO ETC, 2005).

Na busca pelo controle da matéria para a produção de novos materiais, desenvolveu-se um crescimento significativo nas pesquisas em nanotecnologia, representando um dos temas mais interessantes da atualidade, alcançando grandes investimentos governamentais e causando mudanças dinâmicas na medicina, informática, química, materiais e farmácia (FERREIRA, 2016). Neste sentido, no presente estudo serão desenvolvidos pós nanométricos voltados para aplicações como fotocatalise.

### **1.3 - Processos fotocatalíticos: fotocatalise heterogênea**

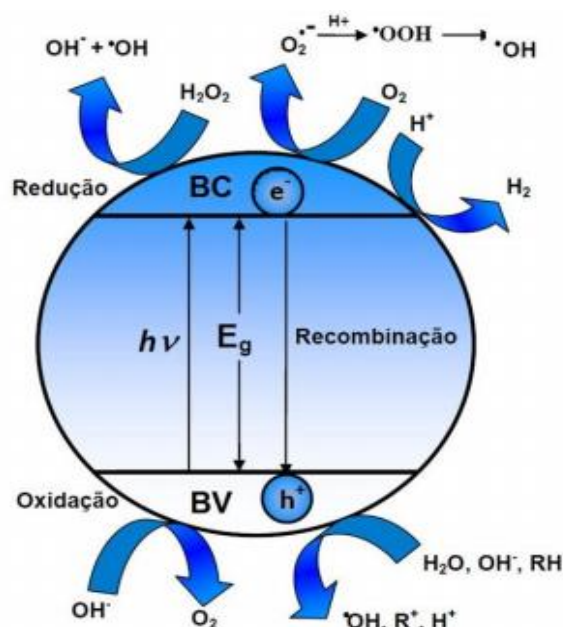
O processo fotocatalítico induzido pela luz tem recebido considerável atenção nas últimas décadas. As reações fotocatalíticas em semicondutores têm sido utilizadas para muitas aplicações, tais como filtros de ar (HOFFMANN et al., 1995), materiais auto-limpantes (LIBBY, 1971) e materiais antibacterianos (WANG et al., 2010).

As indústrias farmacêutica, de couro, de papel, cosméticos, embalagens e têxteis, por exemplo, utilizam grandes quantidades de corantes em escala de produção e consomem água limpa durante esses processos, retornando ao meio ambiente como efluente. O descarte destes efluentes coloridos no ecossistema é uma fonte dramática de poluição ambiental, de eutrofização e de perturbações na vida aquática (LUCILHA, TAKASHIMA, 2009).

Fotocatalise refere-se ao aumento da velocidade de uma fotoreação pela ação de um catalisador. Essa reação química é causada pela absorção de fótons de luz ultravioleta, visível ou infravermelho por compostos (catalisadores) e produção de radicais livres como mostra a Figura 1. Os POAs são métodos de fotocatalise avançada que utilizam como fonte de degradação os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) os quais, são altamente oxidantes e não seletivos

capazes de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos (HOFFMANN et al., 1995; HOUAS et al., 2001; HERRMANN et al., 2007; MACHADO et al., 2008). Os radicais e os portadores de carga formados devido a presença dos par e-/h+ são produtos altamente reativos, pouco seletivos, com elevada capacidade de decomposição de compostos quimicamente estáveis. Em vista disso, essa tecnologia tem sido aplicada em remediação de sistemas aquáticos e atmosféricos, (GAYA,2008) como, por exemplo, no tratamento efluentes industriais e domésticos (ÖZKAN,2004), descontaminação de ambientes hospitalares (MANEERAT,2006), esterilização de superfícies entre outras aplicações. Assim, o desenvolvimento dessa tecnologia poderá trazer grandes contribuições nas questões relacionadas ao meio ambiente e à saúde. Geralmente, a reação reconhecida como fenômenos originados de elétrons e buracos excitados pela absorção de fótons com energia maior que a energia de intervalo de banda dos semicondutores. Os buracos têm um forte potencial para extrair elétrons de contaminantes orgânicos e inorgânicos, resultando na decomposição de materiais perigosos, tais como corantes, pesticidas (LAFI e AL-QODAH , 2006), fungicidas (FENOLL et al., 2011) e inseticidas (KITSIOU e FILIPPIDIS, 2009) e muitos poluentes orgânicos (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

**Figura 1:** Fotoativação de um semicondutor, e da produção de radicais livres.



Fonte: (Machado et al., 2012).

Materiais que visam esse princípio são os semicondutores fotossensíveis como, TiO<sub>2</sub>, CdS, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS são alguns semicondutores fotossensíveis (HOFFMAN, 1995).

Os semicondutores são caracterizados por duas regiões que são elas: a região de energia mais baixa (estados ligantes), onde se situa a banda de valência (BV) e a região de energia mais alta (estados antiligantes), onde se situa a banda de condução (BC) e espaços desocupados de energia mais elevada, onde elétrons que se encontram nela podem gerar campos deslocalizados sobre a estrutura cristalina do material resultando em condutividade elétrica similar à dos metais (OLIVEIRA E SILVEIRA, 2011).

Alguns semicondutores são utilizados na degradação de corantes. Um dos corantes que tem uma ampla gama de aplicação no meio industrial, o azul de metileno (AM), corante aplicado nesse estudo, é comumente utilizado na produção de papel e em outros materiais, como fibras de poliésteres e nylons. Além destas aplicações citadas, o AM é também utilizado como indicador em reações químicas, nas análises biológicas e na indústria farmacêutica (HOUAS et al., 2001; LACHHEB et al., 2002; HONORATO et al., 2015; PAL et al., 2016).

O azul de metileno é um composto aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, com fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  e massa molar 319.85 g/mol. É usado como um corante bacteriológico e como indicador.

O desenvolvimento de tratamentos químicos tem mostrado que a fotocatalise heterogênea, fazendo parte dos processos de oxidação avançados (POAs), representam uma valiosa alternativa para redução de subprodutos e cor desses efluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; PALFI et al., 2011; RAVELLI et al., 2011).

#### **1.4 Teoria das bandas de energia**

A condutividade elétrica em materiais é ocasionada por movimentos de elétrons e buracos em condutores eletrônicos ou de pares de cátions e ânions em condutores iônicos, pode ser classificada como intrínseca e extrínseca. A primeira ocorre com a absorção direta de fótons ou pelo aumento da temperatura, resultando promoção de elétrons de banda de valência para a banda de condução, enquanto que a segunda é decorrente da formação de níveis na zona de energia proibida em função da presença de impurezas do material (BLYTHE, 1980).

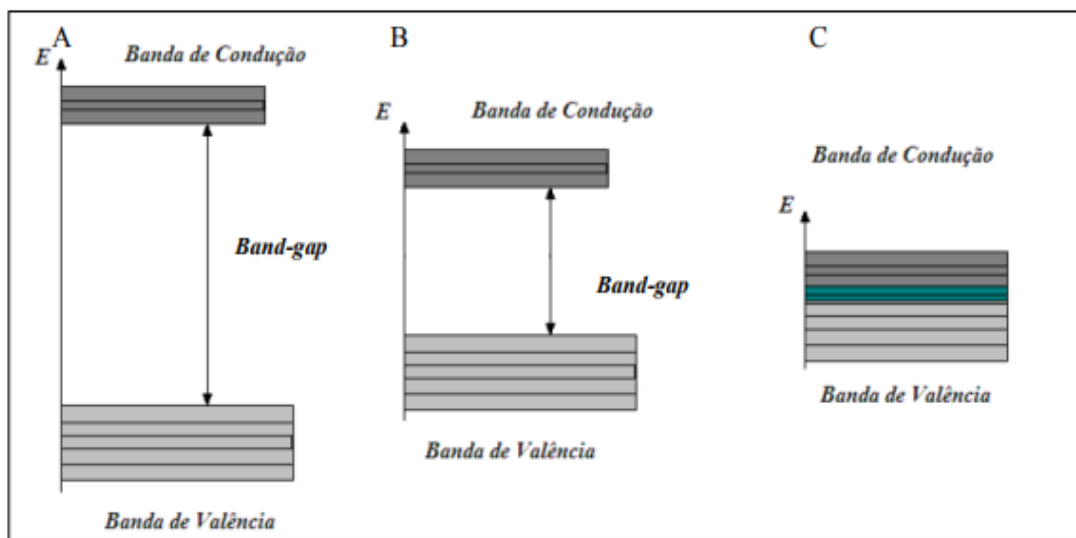
A Equação de Schrödinger nos mostra que ao confinar o movimento de elétrons a uma região limitada do espaço esses podem ocupar apenas estados discretos de energia, dizemos que esses possuem energia quantizada. Os elétrons de cada átomo em um sólido



estão sujeitos à interação com os átomos vizinhos. Ao aproximarmos um átomo isolado a outros, os níveis de energia de cada um são perturbados levemente pela presença do vizinho, pois o Princípio de Exclusão de Pauli não permite que ocupem níveis de energia iguais. Assim, se aproximarmos um grande número de átomos, teremos um grande número de níveis de energia próximos uns dos outros, formando uma "banda de energia" quase contínua no lugar dos discretos níveis de energia que os átomos teriam individualmente (GRIFFITHS, 2004).

Dentro de um sólido as energias possíveis dos elétrons estão agrupadas em bandas permitidas separadas por bandas proibidas (onde temos a energia de gap) devido à periodicidade do potencial criado por íons em sólidos. A Figura 2 mostra a representação das bandas de energia em um sólido. Os orbitais interpenetram-se de tal modo que os níveis de energia originais (bem definidos), separam-se uns dos outros (desdobram-se) e originam as bandas de energia (LEVINE, 2000).

**Figura 2:** Representação esquemática dos níveis individuais de energia ocupados por elétrons no zero absoluto.



Fonte: Adaptado de SILVA, 2010.

As bandas de energia mais profundas completamente ocupadas por elétrons são chamadas de bandas de valência, essas são inertes do ponto de vista elétrico e térmico. Correspondem aos níveis atômicos de energia mais baixa apenas levemente afetados pela

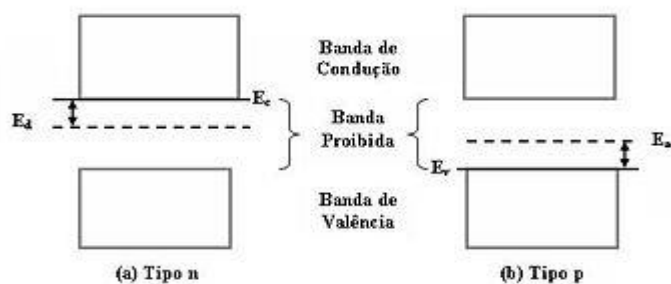
presença de outros átomos no cristal. A banda parcialmente preenchida é chamada de banda de condução (SOUZA, 2009).

Para um sólido em que o nível de energia mais alto ocupado  $E_F$  no zero absoluto está localizado dentro de uma banda permitida os elétrons podem então ser acelerados livremente desde que os níveis de energia mais altos sejam acessíveis a esses é um *condutor*. Em um condutor os elétrons com mais alta energia se comportam aproximadamente como se fossem partículas livres. No entanto, em um sólido em que o estado fundamental é constituído por bandas permitidas inteiramente ocupadas,  $E_F$  será então igual ao limite superior de uma banda permitida. Assim os elétrons não podem ser acelerados, pois os níveis de energia imediatamente superiores são proibidos. Esse é um *isolante* (CARNEIRO, 2010).

Em um isolante os elétrons podem ser excitados apenas atravessando a banda proibida. Um bom isolante em uma temperatura  $T$  qualquer deve ter  $\Delta E \gg k_B T$  (constante de Boltzmann). Analisando, se  $\Delta E$  é igual ou da ordem de  $k_B T$ , certo número de elétrons pode deixar a banda de valência para ocupar estados imediatamente superiores desocupados das bandas permitidas (níveis que estariam completamente desocupados no zero absoluto). O cristal possui então de elétrons de condução, porém em número restrito, este é um semicondutor intrínseco, ou semicondutor puro. Portanto, a condutividade de em um semicondutor intrínseco cresce rapidamente com a temperatura (COHEN-TANNOUDJI, 1977).

As impurezas desempenham um papel muito importante nos semicondutores. Através da presença de impurezas quando em concentrações pequenas e controladas chamamos de dopados. Tais impurezas quebram a regularidade da rede cristalina afetando os níveis de energia e fornecendo novos portadores de corrente. As impurezas em semicondutores apresenta-se de duas formas: Tipo-n e Tipo-p. A Figura 3 mostra a os níveis de energia em semicondutores extrínsecos do (a) Tipo-n e (b) Tipo-p. (LEVINE, 2000).

**Figura 3:** Níveis de energia em semicondutores.



Fonte: A autora

Num semicondutor do tipo-n as impurezas introduzem na banda proibida um novo nível de energia próximo ao mais baixo nível de energia desocupado. A este tipo diz-se uma impureza doadora. Enquanto que em um semicondutor do tipo-p o novo nível de energia é introduzido próximo ao mais alto nível de energia ocupado na banda de valência. A esse tipo diz-se que é uma impureza aceitadora por todo contorno. O que influencia nos valores da energia de gap. As bandas encontram-se separadas por o hiato de energia que é o que chamamos de “*band gap*” e, portanto, quando em medidas entre 2 e 4 eV posso dizer que o material é um semicondutor (PINTO, 2007).

## 1.5– Estruturas

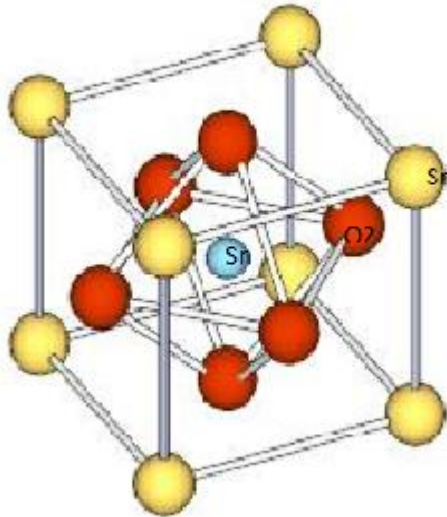
Várias pesquisas tem sido propostas para avaliar a estrutura cristalina dos estannatos, no sentido de se obter materiais monofásicos e com estruturas que permitam uma maior aplicabilidade, visando melhorar fatores como a energia de “*band gap*” e mesmo características eletrônicas que envolvam por exemplo a recombinação do par elétron e buraco. Vários métodos utilizados para se obter diferentes materiais nanométricos e monofásicos. Independentemente do método utilizado busca-se encontrar a fase cristalina de melhor aplicação. Especificamente neste estudo faremos uma revisão das possíveis fases que serão encontradas a partir dos precursores: Perovskita, Rutilo e Espinélio.

### 1.5.1 Perovskita

A perovskita, assim chamada em homenagem ao mineralogista russo Lev A. Perovskita (1792-1856), forma-se em ambientes sob pressões e temperaturas elevadas e foi descoberta nos montes Urais da Rússia por Gustav Rose em 1839. No manto inferior

podem variar de 23 a 135 gigapascal (1 gigapascal é cerca de 10 mil vezes maior que a pressão na superfície terrestre) e 2.000 °C a 4.000 °C (FIORAVANT, 2012).

**Figura 4:** Esquema ilustrativo da estrutura do tipo perovskita.



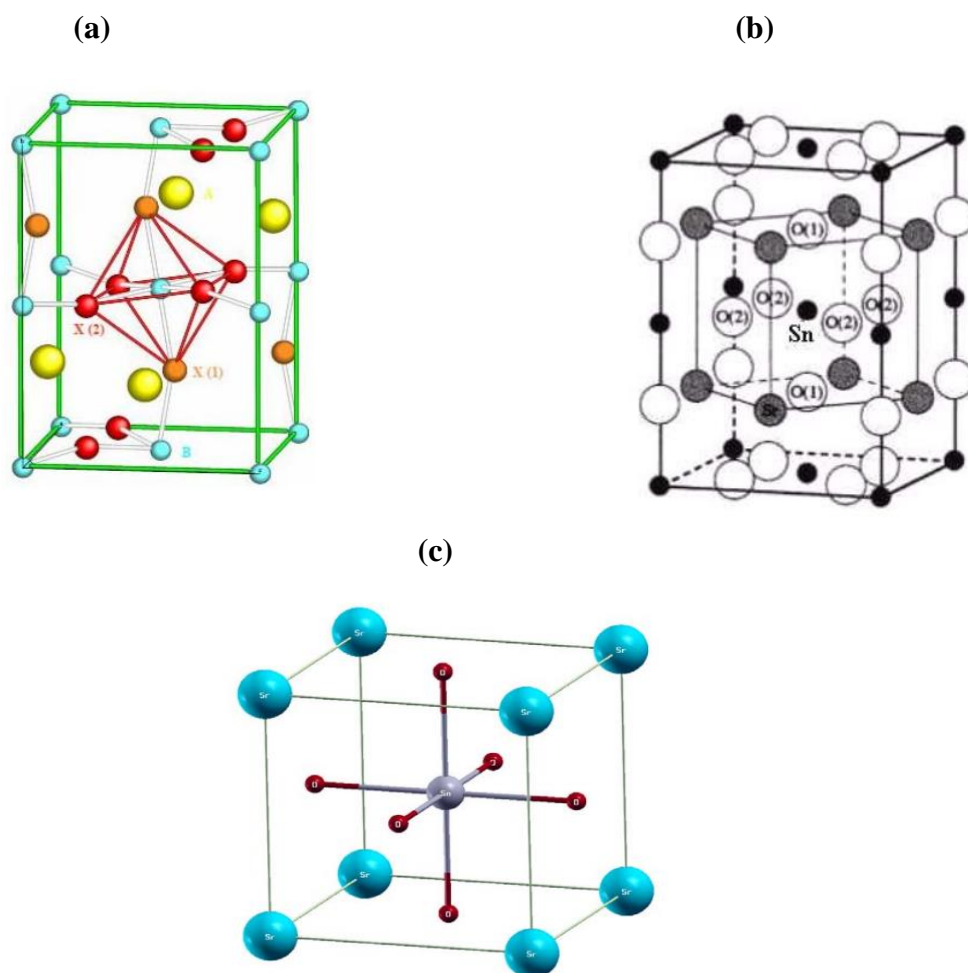
Fonte: GLERUP et, al 2005.

A classe de compostos com estrutura perovskita, Figura 4, favorece as pesquisas por acomodar uma grande quantidade de defeitos e aplicações elétricas, ferroelétricas, piezoelétrica, magnéticas, entre outras (SOUZA, 2009).

Perovskitas do tipo  $ABO_3$  podem ser facilmente preparadas com impurezas como as terras raras no sítio do cátion A. Podem apresentar-se nos arranjos ortorrômbico, tetragonal e cúbico, conforme Figura 5.

A perovskita é um mineral isométrico relativamente raro ocorrendo na forma de cristais ortorrômbicos (pseudocúbicos) (CHAVES, 2001).

**Figura 5:** Estruturas cristalinas da perovskita. **a)** arranjo ortorrômbico. **b)** arranjo tetragonal. **c)** arranjo cúbico



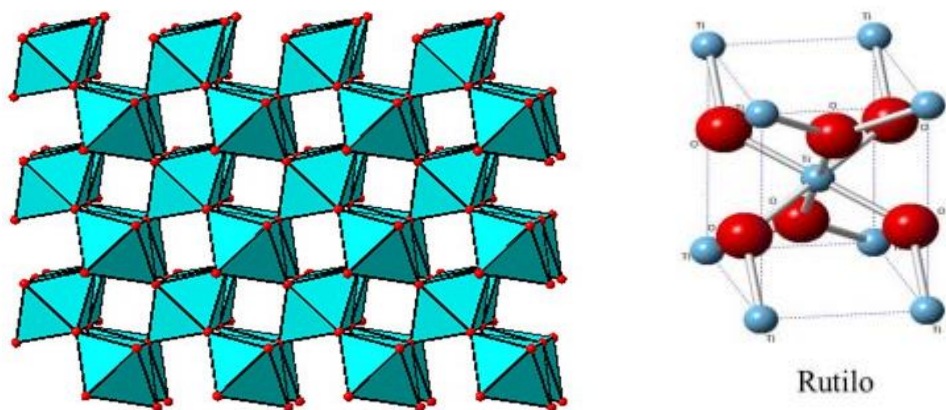
Fonte: (GLERUP et al. 2005).

### 1.5.2 Rutilo ( $\text{SnO}_2$ )

Dióxido de estanho é um semiconductor que apresenta uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo e é bem conhecido para aplicações como sensor de gás (BRUNET et.al. 2012), eletrodos condutores transparentes e varistores (CASSIA-SANTOS et.al., 2001). A estrutura rutilo, Figura 6, é amplamente empregada em fotocatalise (MACHADO et.al., 2012). Nos últimos anos, têm sido reportado que o  $\text{SnO}_2$  nanoestruturado possui propriedades equivalentes à do material na forma de pastilhas. Nanoestruturas de  $\text{SnO}_2$

foram primeiramente produzidas em 2001. Essas nanoestruturas possuíam secção transversal retangular (nanofitas) e eram monocristalinas (PAN, 2001).

**Figura 6:** Estrutura de Rutilo.



Fonte: SANTOS, 2017 (Modificado pela Autora).

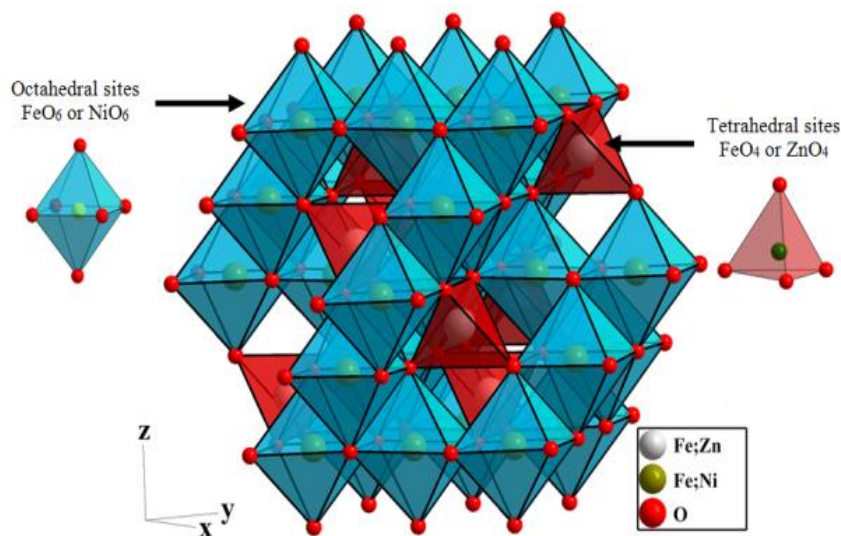
### 1.5.3 Espinélio ( $\text{Sn}_2\text{O}_4$ )

Os espinélios são uma das estruturas cristalinas mais interessantes no desenvolvimento de pigmentos estáveis e quimicamente inertes (COSTA et.al., 2010). Nesta estrutura, íons de diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em octaédricos. Além disso, existem diversas formas de se arranjar os cátions nesses sítios (espinélio normal e inverso). Essas características levaram ao desenvolvimento de diferentes cores, sendo estas intensas e estáveis, adequadas ao uso como pigmentos (KINGERY, 1976).

Espinélios, Figura 7, possuem estruturas cúbicas e são os óxidos de fórmula básica  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Para um composto com estrutura tipo espinélio, há 96 interstícios entre ânions em uma célula unitária cúbica de face centrada, sendo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto, somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 sítios octaédricos. Dessa forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios no espaço intersticial da estrutura que, conceitualmente, poderia conter um cátion (COSTA, 2010).

A estrutura do espinélio pode ser observada de acordo com a Figura 7.

**Figura 7:** Estrutura cristalina do Espinélio.



Fonte: JOB, 2014.

Dentro do grupo de espinélio destacam-se titanatos e estanatos por possuírem grande aplicação na área dos materiais cerâmicos, como por exemplo sensores de umidade, sensores de gás (FU et.al., 2002), material anódico de pilhas de lítio (YU et.al., 2002), fotocatalisador para poluentes orgânicos (CUN, et al., 2002) e corantes têxteis (FOLETTTO, et al., 2013) catálise de hidrogenação (CHEN, et al., 1996) e propriedades fotoluminescentes (CHAVES, et. al., 2006).

## 1.6 - Estanatos

Os estanatos de metais alcalinos terrosos, que possuem fórmula geral  $M\text{SnO}_3$  e  $M_2\text{SnO}_4$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$  e  $\text{Ba}$ ) têm sido estudados, por apresentarem propriedades muito interessantes, com grande potencial para aplicação em eletrônica, como em capacitores termicamente estáveis com baixa permissividade, além de sensores de vários gases, incluindo  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e catalisadores, visando reduzir a quantidade produzida de substâncias poluentes, tal como  $\text{NO}_x$  (NASCIMENTO et al., 2008).

As propriedades dos estanatos tem atraído pesquisadores para o desenvolvimento de novos materiais e a classe de compostos a base de estanatos com estrutura pirocloro

favorece as pesquisas por uma grande quantidade de aplicações elétricas, ferroelétricas, piezoelétrica, magnéticas, fotocatalíticas, etc. Materiais sintetizados à base de estانات com Terras Raras tipo pirocloro vêm sendo reportado pela literatura como tecnologicamente importantes com grande potencial para aplicação (SCHULLER, 2008).

A perovskita em maior área de estudo é o estanato de estrôncio,  $\text{SrSnO}_3$ . É um material dielétrico de grande importância tecnológica, sendo sintetizado normalmente em temperaturas acima de 1000 °C, por reação no estado sólido entre  $\text{SrCO}_3$  ou  $\text{SrO}$  e  $\text{SnO}_2$ , cristalizando-se no sistema pseudo-cúbico, com estrutura perovskita (NASCIMENTO et al., 2008).

Vários trabalhos foram publicados, descrevendo a síntese de estانات: reação do estado sólido, coprecipitação e combustão, síntese hidrotermal, precursores peróxidos e polimerização pelo método complexo polimerizado (NASCIMENTO et al., 2008).

### **1.6.1 Estanato de estrôncio ( $\text{SrSnO}_3$ )**

Estanato de estrôncio tem sido relatado na literatura pelo seu vasto campo de aplicação. Na literatura são citados alguns métodos de síntese para  $\text{SrSnO}_3$ , tais como: método de combustão (WANG, 2007), coprecipitação (WANG, 2007) e precursor polimérico (ALVES, 2009). Dentre esses métodos, um dos mais utilizados tem sido o método do precursor polimérico que consiste na formação de uma resina polimérica com cátions distribuídos de forma uniforme partindo inicialmente de um poliácido (ácido cítrico) e um poli álcool (etilenoglicol). Neste estudo o método utilizado foi o de coprecipitação com tratamento e sem tratamento hidrotérmico assistido por microondas.

O  $\text{SrSnO}_3$  tem se destacado por suas propriedades dielétricas e, recentemente, por suas propriedades fotoluminescentes, sensoras e fotocatalíticas (LUCENA, 2013).

O estudo envolvendo as cerâmicas a base de  $\text{SrSnO}_3$  também tem se destacado pela avaliação de suas aplicações com a adição de impurezas, tais como descritos abaixo no trabalho de (BEZERRA, 2015):

$\text{Ba}^{2+}$  - UDAWATTE (1998) sintetizou o  $\text{SrSnO}_3$  puro e com a adição de bário utilizando o método Pechini (modificado). Em análise ao difratograma mostrou transições de fase com desvios da rede cúbica perfeita para a formação de uma estrutura pseudo-cúbica. Dentre as vantagens da adição do bário neste estudo está a formação de uma solução



solida em temperaturas reduzidas (500-600 °C) quando comparado ao sistema puro (700 °C).

Ca<sup>2+</sup> - ALVES (2007) observou modificações na ordem a curto e longo alcance ao substituir o cálcio pelo estrôncio. A adição de cálcio proporciona uma maior ordem a curto alcance e maior facilidade no processo de cristalização.

Ni<sup>2+</sup> - NASCIMENTO (2007) observou que a adição de níquel a matriz SrSnO<sub>3</sub> ocasiona a formação de fase secundária. A 700 °C, o SrSnO<sub>3</sub> apresenta fase ortorrômbica. Com a adição de níquel a rede foi observado uma transição de fase para pseudocúbica. Com a presença do dopante, ocorreu uma desordem a curto alcance e uma diminuição na ordem a longo alcance. Além disso, o dopante provoca a saída parcial do estanho da estrutura e conseqüentemente ocorre a precipitação da fase secundária (cassiterita).

Nd<sup>3+</sup> - SOUZA (2009) demonstra que a adição de neodímio ao SrSnO<sub>3</sub> ocasiona uma maior organização do sistema a curta distância. A estrutura perovskita no estanato de estrôncio é formada a partir de 600 °C para os sistemas dopados com 0,1 e 0,2 %, nos quais se observa o início da cristalização a temperaturas a partir de 250 °C.

La<sup>3+</sup> - CASSIA SANTOS (2007) observou da adição de lantânio no SrSnO<sub>3</sub>, a estrutura perovskita se mantém estável. O tamanho de cristalito diminui com a adição de lantânio, o que indica que o lantânio pode estar agindo como possível inibidor de crescimento de partícula e, conseqüentemente, diminuindo o tamanho de cristalito. Os resultados de área de superfície específica mostram que a adição de lantânio favorece, de forma geral, a formação de sólidos com maior área. Os valores de "band gap" óptico obtidos pela teoria de Tauc estão entre 3,81 e 3,98 eV, apresentando um aumento gradativo em função da adição de lantânio.

As propriedades dos materiais podem ser modificadas a partir da adição de um elemento dopante. Em sistemas com estrutura perovskitas a substituição total ou parcial dos sítios A/B podem ocasionar mudanças significativas no produto final, como, o BaTiO<sub>3</sub> que apresenta modificações em suas propriedades elétricas pela a adição do lantânio como dopante (VIJATOVIC, 2010).

### 1.6.2 Estanato de zinco (ZnSnO<sub>3</sub>)

O Estanato de Zinco tem sido estudado por apresentar atividade fotocatalítica (LI, et.al., 2000); (YUAN, et.al., 2011); (CHEN, et.al., 2014); (COSTA, 2015). O processo

fotocatalítico induzido pela luz tem recebido considerável atenção nas últimas décadas (COSTA, 2015). As reações fotocatalíticas em semicondutores têm sido utilizadas para muitas aplicações, tais como filtros de ar (HOFFMANN et al., 1995), materiais auto-limpantes (LIBBY, 1971) e materiais antibacterianos (WANG et al., 2010). Além disso aumenta a possibilidade de reutilização da água com sua ação fotocatalítica.

Geralmente, a reação reconhecida como fenômenos originados de elétrons e buracos excitados pela absorção de fótons com energia maior que a energia de intervalo de banda dos semicondutores. Os buracos têm um forte potencial para extrair elétrons de contaminantes orgânicos e inorgânicos, resultando na decomposição de materiais perigosos, tais como corantes, pesticidas (LAFI E AL-QODAH , 2006), fungicidas (FENOLL ET AL., 2011) e inseticidas (KITSIOU E FILIPPIDIS, 2009) e muitos poluentes orgânicos (KONSTANTINO E ALBANIS, 2004).

Outros trabalhos reportam a degradação de diversos corantes e outros poluentes orgânicos a partir do estanato de zinco, sendo alguns deles representados na Tabela 1. (COSTA, 2015).

**Tabela 1:** Estanato de Zinco na degradação de diversos corantes e poluentes orgânicos.

Material	Método	Poluente	Degradação (%)	Tempo (min)
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	Alaranjado de metila	70,3	100
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	Azul de metileno	70,0	60
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	Vermelho congo	85,0	245
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	Hidrotérmico	Azul turquesa	91,0	120
		Preto reativo	95,0	
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>	Hidrotérmico	Azul de metileno	90,0	120

Fonte: COSTA, 2015 (Modificado pela Autora).

FOLETTTO et al. (2013), sintetizaram o Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e avaliaram as propriedades fotocatalíticas frente à degradação

do corante vermelho reativo sob radiação solar. Após um tempo de 270 min, a taxa de descoloração foi de 50% para o espinélio sintetizado em 10 min e de 38% para o tempo de síntese de 5 min.

Segundo COSTA (2015), o melhor resultado de degradação pode ser atribuído a uma série de fatores, tais como: elevada área superficial e tamanho do poro. Devido a sua alta mobilidade eletrônica, alta condutividade elétrica e baixa absorção no visível, o estanato de zinco apresenta aplicações promissoras sendo um importante membro da família dos estanatos e vem ganhando grande destaque nos últimos anos devido sua vasta aplicação, em dispositivos fotoeletrônicos, material de detecção de gás, material anódico para pilhas de lítio, células sensibilizadoras para detecção de corantes, adsorvente para remoção de corante e como fotocatalisador para degradação de benzeno, fenol e corantes têxteis (COSTA, 2015).

## **1.7 Coprecipitação**

Na literatura química, o termo coprecipitação refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis, que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions, os quais se deseja precipitar. Assim, o coprecipitado é um componente que contamina o precipitado de interesse. Na área de ciências e engenharia de materiais, o termo coprecipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores, onde a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal maneira que estes precipitem juntos. Portanto, o método da coprecipitação, a rigor, é o da precipitação simultânea de cátions de interesse (YAMAGATA, 2000).

De acordo com SOUSA FILHO (2015), as reações de coprecipitação envolvem a formação de espécies de baixa solubilidade em situações de supersaturação, sendo que tais condições são atingidas, geralmente, por meio de reação química. No âmbito da síntese de nanomateriais inorgânicos, a coprecipitação de nanopartículas a base de óxidos, oxossais, calcogenetos e haletos tende a envolver mecanismos consideravelmente mais complexos que as reações de formação de nanopartículas metálicas. Ao contrário dos metais, os compostos mencionados cristalizam-se com menor facilidade nas condições de síntese em solução que, normalmente, levam à formação de precipitados amorfos. Além disso, de maneira geral, agentes para o recobrimento de superfície ou estabilizantes são necessários para a minimização da aglomeração de partículas. Embora a cristalização direta dessas

nanopartículas inorgânicas seja possível, normalmente a reação de coprecipitação leva à formação de um precursor que, após uma etapa de secagem ou calcinação, gera os produtos.

O método da coprecipitação consiste na preparação de pós onde mistura-se a solução de cátions com uma outra solução contendo o agente precipitante, tais como, hidróxido de potássio utilizada neste trabalho, podendo ser também hidróxido de amônia, hidróxido de sódio. O coprecipitado é separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo e lavado com água destilada, seco em estufa e calcinado para obtenção do óxido correspondente aos cátions, e como proposto por esse trabalho levado também parte para o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas antes da calcinação. Neste método (Síntese hidrotérmica assistido por micro-ondas) os cátions presentes na solução são precipitados em condições de temperaturas superiores a 100 °C e pressão acima do normal. O pó obtido é ultrafino, ideal para ser utilizado como precursor de cerâmicas de alto desempenho DELL'AGLI, et al., (2001).

Na obtenção de pós cerâmicos nanométricos existem vários processos, podendo inclusive ser utilizado a combinação de mais de um tipo de método, como apresentado no presente trabalho em que se propõe a utilização do método coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico onde busca-se por uma qualidade melhor do pó final, bem como obtenção do pó a custo menor. A proposta fica de acordo com as características do produto final que se deseja obter.

O processo de coprecipitação possui vários parâmetros que influem não só no equilíbrio químico envolvido, como também na pureza e propriedades físicas do precipitado. A concentração dos íons presentes, o pH, a sequência e o procedimento de adição do agente precipitante, a temperatura, os ânions presentes e a lavagem do precipitado são alguns destes parâmetros (YAMAGATA, 2004).

MATIJEVIC (1978) ressalta a grande importância dos efeitos dos parâmetros da precipitação na preparação de precursores de pós cerâmicos, a partir de hidróxidos. Isto se deve à complexidade do comportamento das soluções de sais precursores, nas quais são efetuadas as precipitações, principalmente aquelas constituídas por íons polivalentes. Também de acordo com o autor, as características finais dos precipitados são extremamente sensíveis aos parâmetros do processo de precipitação.

O método da coprecipitação apresenta a vantagem da facilidade no controle dos parâmetros do processo e a obtenção de pós com partículas finas, elevada área superficial específica e homogeneidade química. As características do pó resultante do método da precipitação permitem a obtenção de cerâmicas densas em temperaturas de sinterização

inferiores às temperaturas necessárias para pós obtidos por outros métodos. Outra vantagem do método da precipitação é o uso de reagentes de baixo custo (YAMAGATA, 2004).

## 1.8 Glicóis

Glicol é um tipo de composto orgânico que apresenta em sua estrutura dois grupamentos hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) ligados a átomos de carbono separados. Outro nome desses compostos é diol. Os glicóis estão relacionados aos álcoois, que possuem um grupamento hidroxila ligado a um átomo de carbono (ALVES, 2013).

Nesta pesquisa foram realizadas sínteses utilizando etilenoglicol e polietilenoglicol. A solução é misturada com o álcool polihidroxílico e então aquecida para promover reações. O aumento de temperatura promove esterificação da solução. Os íons metálicos são quelados pelos grupos carboxílicos e se distribuem homogeneamente por toda a rede.

Etilenoglicol (monoetileno glicol - MEG, nome IUPAC: etano-1, 2-diol) é um álcool com dois grupos-OH (um diol), um composto químico (ELERT, 2007).

Poli (etileno glicol) (PEG) é um homopolímero sintético, linear, cuja fórmula molecular é  $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ , onde  $n$  é o número médio de grupos de óxido de etileno presentes na molécula, chamado grau de polimerização. É um polímero levemente higroscópico, solúvel em água, em acetona, em etanol, miscível em outros glicóis e em hidrocarbonetos aromáticos, insolúvel em éter e hidrocarbonetos alifáticos. Os PEGs líquidos, de baixa massa molecular, podem ser diretamente utilizados como solventes, com ou sem a adição de água (GASPAR, 2007).

De acordo com SOUZA FILHO (2015) a utilização de diferentes agentes estabilizantes em solução durante as sínteses hidrotermais tende a permitir um controle mais amplo da morfologia dos sólidos finais. Preferencialmente, tais aditivos devem tanto possuir alta afinidade pelos cátions em solução quanto capacidade de se adsorver à superfície das partículas e impedir seu crescimento e agregação posteriores, sendo, ainda, estáveis ou inócuos em relação à hidrólise (isto é, não sofrer hidrólise ou, se sofrer, gerar produtos que não contaminem as partículas finais). Nesse contexto, diversos estabilizantes podem preencher tais características e se adaptar às condições de síntese, como, por exemplo, ácido cítrico ( $\text{H}_3\text{cit}$ ), ácido láctico ( $\text{Hlat}$ ), ácido etilenodiaminotetraacético ( $\text{H}_4\text{edta}$ ), acetilacetona ( $\text{Hacac}$ ), além de polímeros como poli (ácido acrílico) (PAA) e poli(vinilpirrolidona) (PVP), entre outros.

Outro solvente comumente utilizado em condições solvotermais, combinado ou não com água ou aditivos, é o etilenoglicol. Suas principais vantagens consistem, inicialmente, em seu poder coordenante; por se tratar de um 1,2-diol, sua ação quelante é capaz de estabilizar eficientemente cátions em solução, além de sua habilidade em se adsorver à superfície das partículas e diminuir sua taxa de agregação. Além disso, seu alto ponto de ebulição (197 °C) permite que as sínteses sejam realizadas em temperaturas bastante elevadas com relativa segurança devido às menores pressões geradas (SOUZA FILHO, 2015).

Entretanto, tal como outros (propilenoglicol, PG, dietilenoglicol, DEG, trietilenoglicol, TEG, polietilenoglicol PEG, etc.), seu uso normalmente deve considerar a atividade oxidorrredutora das espécies em solução, pois, trata-se de um solvente de fácil oxidação. Pelo mesmo motivo, comumente é conveniente que o sistema de reação solvotermal seja desaerado (com fluxo de argônio ou nitrogênio), a fim de que se elimine o O<sub>2</sub> dissolvido no solvente e presente no volume morto do frasco reacional. Contudo, o emprego do etilenoglicol normalmente resulta em um alto controle da morfologia e cristalinidade dos materiais, sendo, portanto, um dos solventes mais empregados em sínteses solvotermais (SOUZA FILHO, 2015).

### **1.9 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas**

Desde a década de 60 a utilização de micro-ondas tem crescido na área científica e tecnológica, visando ao processamento de materiais, em virtude de uma série de vantagens em relação aos métodos convencionais de aquecimento. No processamento de materiais cerâmicos, o forno de micro-ondas vem ganhando cada vez mais destaque e importância em diversas aplicações como: síntese, secagem, calcinação e sinterização, devido às vantagens oferecidas, tais como a redução de energia, o tempo menor de processamento e a melhoria da microestrutura dos materiais (MENEZES, 2007; SANSEVERINO, 2002; VOLANTI et al., 2007; MARINHO, 2017).

A técnica de síntese hidrotérmica tem se tornado mais atrativa, devido ao interesse dos cientistas por diferentes rotas sintéticas, particularmente nos últimos quinze anos. O termo hidrotérmico tem puramente sua origem a partir de estudos geológicos. Foi usado pela primeira vez pelo geólogo britânico, Roderick Murchison (1792-1871), para descrever

a ação da água à elevada temperatura e pressão onde esta provocará mudanças na crosta terrestre, conduzindo à formação de várias rochas e minerais (RABENAU, 1985).

Um melhor entendimento da formação dos minerais na natureza sobre elevadas condições de pressões e temperaturas permitiu o desenvolvimento da técnica de processamento hidrotérmico. Isto foi adotado com sucesso por Schafthaul (1845) para a obtenção de cristais de quartzo a partir de um precipitado ácido de silício (LAUDISE, 1961).

Portanto, como sumário sobre o processamento hidrotérmico, nada mais é que o tratamento térmico de materiais em altas pressões e temperaturas, em sistemas fechados (HUANG et. al., 2003). Nestas condições, vários autores observaram a tendência à cristalização de fases amorfas (ROSSETTI et al.,1992) principalmente óxidos em formatos não usuais e, principalmente, em fases metaestáveis. O conceito como descrito anteriormente, é inspirado no geohidrotermalismo, processo no qual os minerais são cristalizados na crosta e manto terrestre. Observando as etapas de formação mineral, Penn e Banfield (YANAGISA e OVENSTONE,1999), (BANFIELD et al.,2000) sugeriram recentemente que o crescimento de nanocristais nestas condições seria fortemente influenciado pelo mecanismo de coalescência orientada epitaxial de monocristais por ajuste da orientação relativa entre estes. Em outro trabalho, (RIBEIRO et al.,2003) sugeriram, através de um modelo cinético simples, que este processo estaria associado à formação de estruturas anisotrópicas nanométricas, tais como nanofitas e nano bastões.

Os processos de cristalização de fases amorfas e crescimento de cristais associados ao processo hidrotérmico foram investigados por autores, inclusive observando-se a cristalização de fases metaestáveis. A proposta de uso da técnica vai desde a cristalização de filmes calcinados até a associação a métodos de síntese sem resíduos orgânicos, como o recente método dos peróxidos oxidantes, proposto por Camargo e Kakihana (BANFIELD et. al. 2000) e os métodos de precipitação de óxidos nanométricos por hidrólise de sais solúveis e diálise.

Os materiais cerâmicos são em geral transparentes às micro-ondas, são também materiais dielétricos e o aquecimento do dielétrico é obtido através da interação do material com as ondas eletromagnéticas. A transformação da energia eletromagnética em calor, no interior do material, ocorre por um conjunto de mecanismos em escala atômica e molecular, entre os quais, sobressaem-se a condução iônica e a rotação dipolar. Em processos de secagem de materiais em fornos de micro-ondas, o principal fenômeno responsável pelo aquecimento e conseqüente extração de água, é a rotação dipolar. Pode-se descrever

sucintamente esse fenômeno admitindo-se que a molécula de água apresenta-se como um dipolo elétrico. Sob a ação de um campo elétrico externo, esse dipolo tende a girar, orientando-se na direção do campo elétrico. Essa rotação do dipolo encontra resistência e resulta em dissipação de energia sob a forma de calor, com o conseqüente aumento da temperatura (KINGSTON, 1988).

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas confinadas a uma faixa do espectro que se estende de 300 a 300.000 Hz. A utilização da tecnologia de micro-ondas tem sido verificada no tratamento térmico de muitos materiais (KEYSON, et al., 2006).

Uma das principais ocorrências do uso do forno micro-ondas em aplicações que não o aquecimento de alimento, remonta da década de 60 quando foi utilizado pela primeira vez para secagem de cerâmicas vermelhas (KEYSON, et al., 2006).

Devido ao curto tempo gasto durante o processo de cristalização desses materiais, sínteses por micro-ondas provém métodos sintéticos de materiais porosos com economia de tempo de reação dentro de alguns minutos, oferecendo seletividade de etapas e facilidade no controle morfológico (WANDERLEY, 2011)

## **2 - Objetivo**

### 2.1 Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar a formação de estanatos, como de estrôncio e de zinco, estanato de zinco com etilenoglicol e polietilenoglicol, estanato de estrôncio com polietilenoglicol pelo método de coprecipitação seguido de tratamento hidrotérmico e sem o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas.

### 2.2 Específico

- Avaliar a formação da estrutura cristalina por DRX (difração de Raio X);
- Avaliar a morfologia dos compostos por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão);
- Averiguar característica de semicondutor por espectroscopia no Visível (cálculo do Gap Óptico) pelo Método de Wood e Tauc;
- Estudar a possibilidade destes materiais apresentarem resultados fotocatalíticos frente a degradação de corantes.



### 3 - Materiais e métodos

#### 3.1 Reagentes

O sistema proposto nesse trabalho foram preparados pelo método de coprecipitação sem e com tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os reagentes utilizados para a síntese dos pós cerâmicos e suas especificações encontram-se descritos na Tabela 2.

**Tabela 2** – Reagentes Especificações dos reagentes utilizados na preparação dos pós.

Reagente	Fórmula Química	M.M Massa Molar (g.Mol <sup>-1</sup> )	Pureza (Teor mín.%)	Fornecedor
Cloreto de estanho (OSO) P.A. – A.C.S.	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	225,65	98,0 – 103,0%	Synth
Nitrato de estrôncio P.A. – A.C.S.	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	211,63	99,0%	Synth
Nitrato de zinco P.A.	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	297,49	96,0 – 103,0%	Synth
Hidróxido de potássio	KOH	56,11	85%	Synth
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	63,01	65%	Synth
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62,07	99%	Synth
Polietilenoglicol	(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> H <sub>2</sub> O	PEG 300	99%	Sigma
Azul de metileno	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	373,90		Quimios

Fonte: A Autora.

### 3.2 Instrumentação

**Tabela 3** – Equipamentos e instrumentos utilizados.

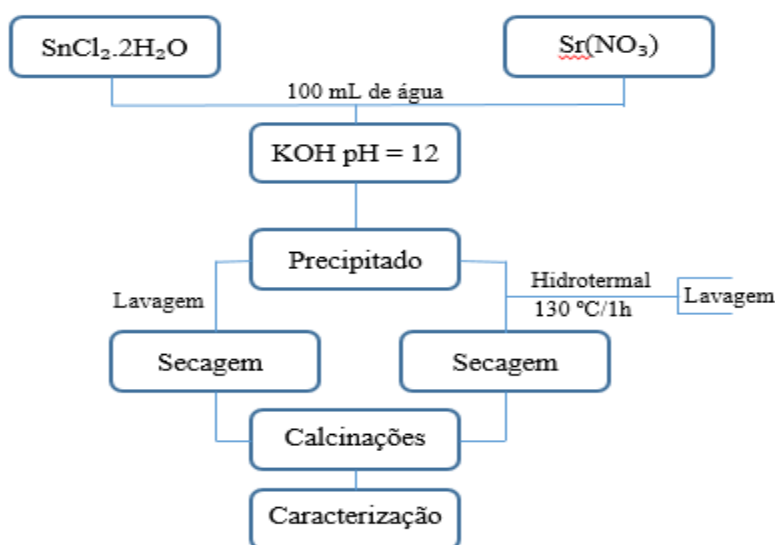
<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>	<b>Localização</b>
Micro-ondas Hidrotérmico	Panasonic	NNST357WRPK (Adaptado)	LMN – UFG Regional Catalão
Estufa	Quimis	Q317M-32	LMN – UFG Regional Catalão
Agitador magnético	Alfa Mare	IKA C-MAG HS 4	LMN – UFG Regional Catalão
Purificador de água	Quimis	QB42-210	LMN – UFG Regional Catalão
Balança analítica	BioPrecisa	FA2104N	LMN – UFG Regional Catalão
Espectrofotômetro UV-Vis	Shimadzu	UV – 1201	LAFOT – UFU
Difratômetro de raios X	Shimadzu	XRD-6100	(LC-RX) UFG-Regional Catalão
Bomba a vácuo	Biomec	B2P-740/SCN	LMN – UFG Regional Catalão
MET (Microscópio eletrônico de transmissão)	Jeol	JEM-2100	LabMic – UFG Campus Samambaia
Mufla	-	-	LMN - UFG Regional Catalão
Centrífuga	Quimis	Centrifuga para tubos 02227296	Laboratório 1 – Ensino de Química UFG
Banho maria	AAKER	-	Laboratório 1 – Ensino de Química UFG
Fotocatálise	-	-	Laboratório 1 – Ensino de Química UFG
Fita de pH	-	-	Laboratório 1 – Ensino de Química UFG

Fonte: A Autora.

### 3.3 - Síntese de Estanato de Estrôncio

O  $\text{SrSnO}_3$  foi preparado pelo método de coprecipitação utilizando como agente mineralizador o hidróxido de potássio (KOH) adicionado diretamente sobre a solução contendo estanho e estrôncio. Para preparar a solução, após os cálculos estequiométricos pesou-se 8,86g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e dissolveu-se em 50 mL de água e deixou sob agitação por 10 minutos a 80 °C; e pesou-se 8,31g de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e também dissolveu-se em 50 mL de água destilada e deixou sob agitação magnética por 10 minutos de agitação. Posteriormente misturou-se as duas soluções continuando por agitação por mais 10 minutos, para então colocar o agente mineralizador (sol. Básica) de KOH puro diretamente na solução até atingir pH 12 medido em fita de pH. Assim formou-se o precipitado da solução. Logo em seguida dividiu-se a solução em duas partes de 50 mL. Metade da solução preparada foi para o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (130 °C/1 hora) e a outra metade do precipitado foi lavado com auxílio de uma bomba a vácuo até atingir pH 7 (neutro) medido em fita de pH. Ambas as amostras foram colocadas para secar em estufa a 80 °C/24 horas depois de serem lavadas. Após a síntese as amostras foram levadas para tratamento térmico, calcinação, por 4 horas na mufla, nas temperaturas de 200, 400, 600, 800 e 1000 °C e posteriormente os sistemas em estudos foram caracterizados.

**Figura 8:** Fluxograma de síntese para o  $\text{SrSnO}_3$  obtido por coprecipitação, seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.



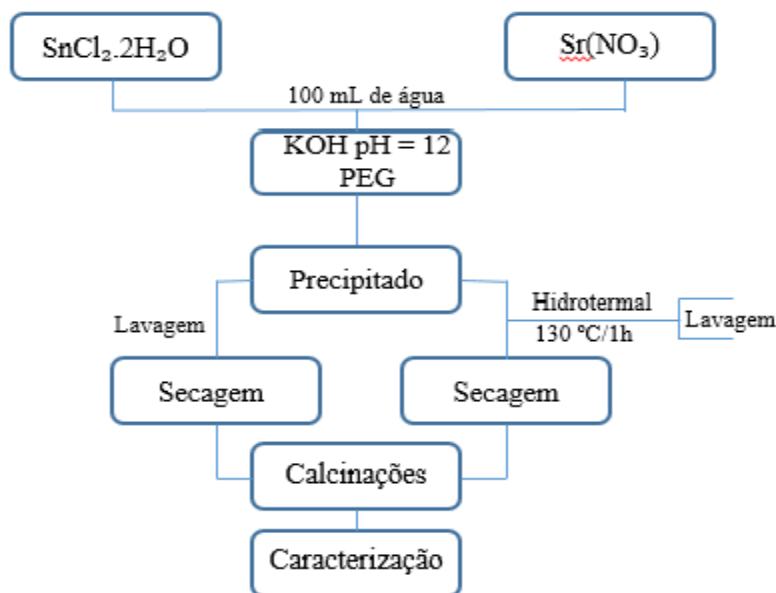
Fonte: A autora

### 3.4 Síntese de Estanato de Estrôncio com Polietilenoglicol

O  $\text{SrSnO}_3$  foi preparado pelo método de coprecipitação, sendo que, para preparar a solução primeiramente realizou-se a abertura do estanho com ácido nítrico. Pesou-se 8,89 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , adicionou-se diretamente o ácido nítrico e um pouco de água e assim realizou-se a abertura do estanho. Posteriormente, em um béquer, adicionou-se uma mistura de 50 mL água destilada e 8,32g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 80 °C. A solução foi agitada até completa solubilização sendo aproximadamente 10 minutos. Posteriormente misturou-se as duas soluções e então acrescentou-se o agente mineralizador o hidróxido de potássio (KOH) puro diretamente na solução até atingir pH 12 (básico) adicionado diretamente sobre a solução contendo estanho e estrôncio formando-se então o precipitado da solução. Em seguida acrescentou-se 3,67 mL de polietilenoglicol com auxílio de pipeta automática. Logo em seguida dividiu-se a solução em duas partes de 50 mL. Metade da solução preparada foi para o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (130 °C/1 hora) e a outra metade do precipitado foi lavado com auxílio de uma bomba a vácuo até atingir pH 7 (neutro) medido em fita de pH. Ambas as amostras foram colocadas para secar em estufa a 80 °C/24 horas depois de serem lavadas. Após a síntese as amostras foram levadas para tratamento térmico, calcinação, por 4 horas na mufla, nas temperaturas de 400, 600 e 1000 °C e posteriormente os sistemas em estudos foram caracterizados por difração de raios X bem como posteriores caracterizações propostas nesse estudo.

Para calcular o volume de polietilenoglicol a ser utilizado dividiu-se o número de mols do  $\text{SrSnO}_3$  por dois para que se tenha ao final 50% de polietilenoglicol, em relação ao produto desejado.

**Figura 9:** Fluxograma de síntese para o  $\text{SrSnO}_3$  obtido por coprecipitação, com PEG e seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.



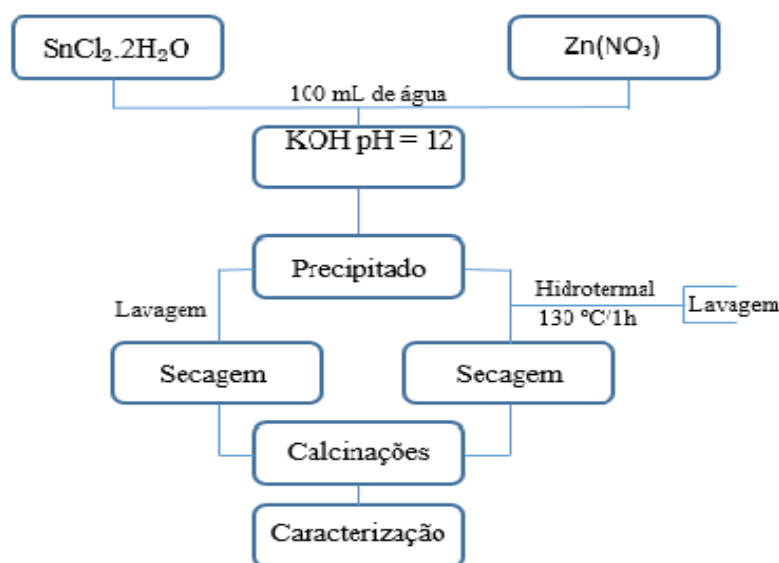
Fonte: A autora

### 3.5 – Síntese do Estanato de Zinco

Para síntese do estanato de zinco primeiramente realizou-se a abertura do estanho com ácido nítrico e então adicionou-se em um béquer uma mistura de 50 mL água destilada e 9,72 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aberto em ácido nítrico. A solução foi agitada em um agitador magnético até sua solubilização com temperatura de 80 °C por 10 minutos. E em outro béquer adicionou-se a mistura de 50 mL de água destilada a 12,81 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e levou-se para agitação magnética também por 10 minutos. Posteriormente, as duas soluções são misturadas e acrescentados agente mineralizador (sol. Básica) de KOH puro diretamente na amostra. Foram adicionados aproximadamente 5 g de KOH à amostra e observou-se a formação do precipitado. Após esse procedimento metade da amostra foi lavada com água destilada com auxílio de bomba a vácuo até ficar com pH 7 (neutro) medido em fita de pH e colocada juntamente com o filtro em estufa a 80 °C por 24 horas. A outra metade da amostra foi para o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a (130 °C/1 hora) e posteriormente lavada até ficar com pH 7 (neutro) para então ser colocada

na estufa a 80 °C por 24 horas. Com os pós obtidos realizou-se calcinação a 400, 600 e 1000 °C por 4 horas na mufla para então caracterizar por difração de raios X (DRX) as amostras sem tratamento térmico e após tratamento térmico, bem como posteriores caracterizações.

**Figura 10:** Fluxograma de síntese para o  $ZnSnO_3$  obtido por coprecipitação e seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.



Fonte: A autora

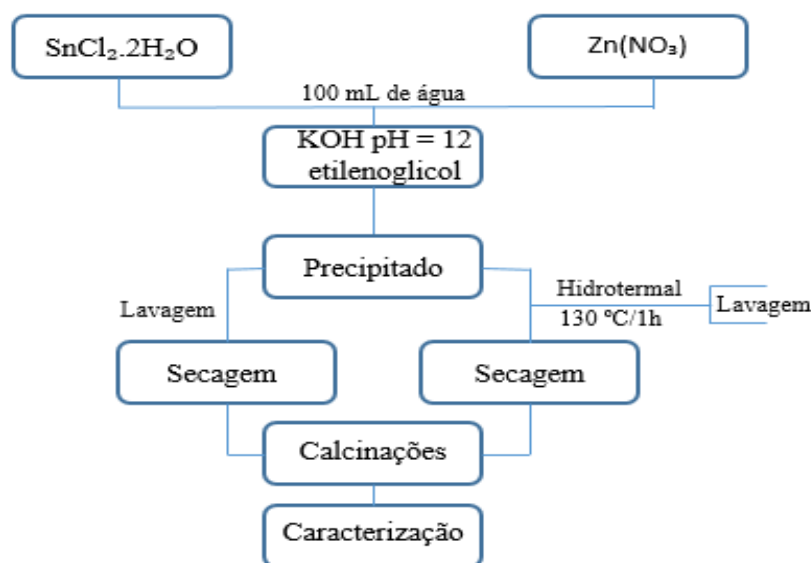
### 3.6 Síntese Estanato de Zinco com Etilenoglicol

Para realizar a síntese do estanato de zinco com etilenoglicol, primeiramente realizou-se a abertura do estanho com ácido nítrico. Pesou-se 9,72g de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , adicionou-se diretamente o ácido nítrico e um pouco de água e assim realizou-se a abertura do estanho. Posteriormente, em um béquer, adicionou-se uma mistura de 50 mL água destilada e o  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  a 80 °C. A solução foi agitada até completa solubilização por aproximadamente 10 minutos. Em outro béquer fez-se a mistura de 50 mL de água destilada a 12,81 g de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  sob agitação (10 minutos). Após solubilização das duas amostras em béqueres separados, realizou-se a mistura das duas soluções e acrescentou-se o agente mineralizador (sol. Básica) de KOH puro aproximadamente 20 g de KOH e mais 50 mL de água destilada à amostra para deixá-la com pH 12 (básico) e

ficou sobre agitação por mais 10 minutos. Após isso acrescentou-se 1,20 mL de etilenoglicol, mais 10 minutos de agitação e observou-se então a formação do precipitado. Após esse procedimento metade da amostra foi lavada com água destilada com auxílio de bomba a vácuo até pH 7 (neutro) medidas em fita de pH e colocada juntamente com o filtro em estufa a 80 °C por 24 horas. A outra metade da amostra foi para tratamento hidrotérmico com micro-ondas a (130 °C/1 hora) e posteriormente lavada para então secar em estufa a 80 °C por 24 horas. Após secagem em estufa as amostras foram levadas a tratamento térmico, calcinação por 4 horas na mufla nas temperaturas de 400, 600 e 1000 °C para posteriores caracterizações propostas nesse estudo.

Para calcular o volume de etilenoglicol a ser utilizado dividiu-se o número de mols do  $Zn_2SnO_4$  por dois para que se tenha ao final 50% de etilenoglicol, em relação ao produto desejado.

**Figura 11:** Fluxograma de síntese para o  $ZnSnO_3$  obtido por coprecipitação, com etilenoglicol e seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.



Fonte: A autora

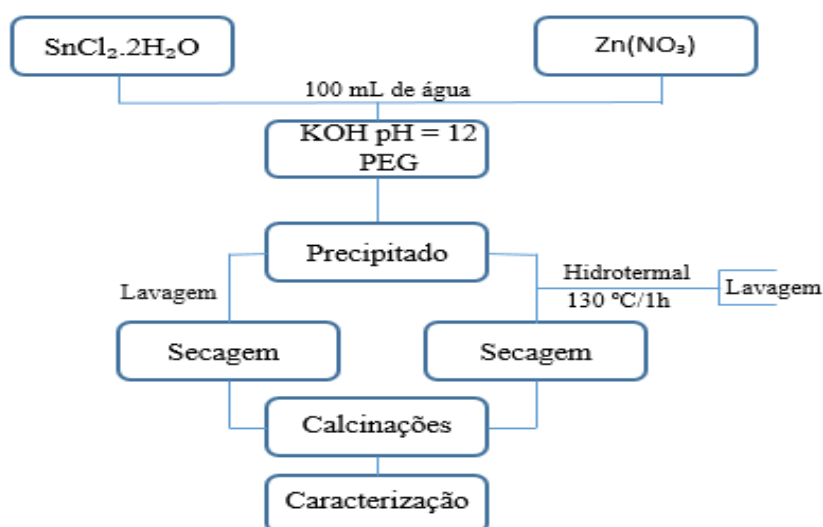
### 3.7 Síntese Estanato de Zinco com Polietilenoglicol

Para realizar a síntese do estanato de zinco com polietilenoglicol, primeiramente realizou-se a abertura do estanho com ácido nítrico. Pesou-se 9,72 g de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , adicionou-se diretamente o ácido nítrico e um pouco de água e assim realizou a abertura

do estanho. Posteriormente, em um béquer, adicionou-se uma mistura de 50 mL água destilada e o  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . A solução foi agitada até completa solubilização sendo aproximadamente 10 minutos. Em outro béquer fez-se a mistura de 50 mL de água destilada a 12,80 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sob agitação (10 minutos). Após solubilização das duas amostras em béqueres separados, realizou-se a mistura das duas soluções e acrescentou-se o agente mineralizador (sol. básica) de KOH puro aproximadamente 20 g de KOH e mais 50 mL de água destilada à amostra para deixá-la com pH 12 (básico) e ficou sobre agitação por mais 10 minutos. Após isso acrescentou-se 4,02 mL de polietilenoglicol, mais 10 minutos de agitação e observou-se então a formação do precipitado. Após esse procedimento metade da amostra foi lavada com água destilada com auxílio de bomba a vácuo até pH 7 (neutro) medido com fita de pH e colocada juntamente com o filtro em estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. A outra metade da amostra foi para tratamento hidrotérmico com micro-ondas a ( $130\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ hora}$ ) e posteriormente lavada para então secar em estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. Após secagem em estufa as amostras foram levadas a tratamento térmico, calcinação por 4 horas em mufla nas temperaturas de 400, 600 e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para posteriores caracterizações propostas nesse estudo.

Para calcular o volume de polietilenoglicol a ser utilizado dividiu-se o número de mols do  $\text{ZnSnO}_3$  por dois para que se tenha ao final 50% de polietilenoglicol, em relação ao produto desejado.

**Figura 12:** Fluxograma de síntese para o  $\text{ZnSnO}_3$  obtido por coprecipitação, com PEG e seguido de tratamento hidrotérmico e tratado termicamente.



Fonte: A autora



## 4. Caracterizações

### 4.1 Difração de Raios X

A caracterização da estrutura cristalina foi feita por DRX em um Difratorômetro XRD-6100 SHIMADZU, e uma fonte monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54148 \text{ nm}$ ), no intervalo angular compreendido entre  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . O passo para contagem foi de  $0,02^\circ$  e o tempo de contagem 3 segundos. Como padrão de difração foi utilizado o silício cristalino. Esse Difratorômetro encontra-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão.

As fases cristalinas foram identificadas através da ficha cristalográfica ICDD (International Center for Diffraction Data), em comparação com os resultados experimentais. A atribuição dos picos de Bragg no difratograma experimental e sua correlação com o tamanho do cristalito foi estimada a partir do parâmetro da largura de banda e meia altura dos picos. O material obtido pela síntese foi caracterizado por DRX, cálculo de *Scherrer* (tamanho de cristalito) e cálculo de FWHM (largura a meia altura). Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Siemens D-5000, com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  e um monocromador de LiF 100 com as amostras na forma de pó (Equação 2). Esses difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo ICDD (International Centre for Diffraction Data) (CÂMARA, 2004).

$$TC = \frac{0,9\lambda}{(\sqrt{\beta m^2 - \beta s^2}) \cos\theta} \quad \text{Equação 1}$$

onde,  $t$  é o tamanho médio dos cristais,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe de Raio X do equipamento,  $\beta M$  e  $\beta S$  a largura em radianos dos picos de difração medidos a meia altura da amostra e do padrão de sílica, respectivamente (CALLISTER, 2008).

Partículas menores que 1 nanômetro apresentam intensidades difratadas com valores  $2\theta$  um pouco superiores ou inferiores ao valor do ângulo de Bragg, causando alargamento do pico difratado. Tal fato se deve ao menor número de planos de difração que não cancelam os ângulos próximos ao de Bragg.

O alargamento do pico  $\beta$  pode ser relacionado as dimensões do cristalito  $L_{hkl}$  através da equação de Scherrer (1918):

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad \text{Equação 2}$$

$K$  = fator de forma, usualmente o  $q$  (supondo esfera);

$\lambda$  = comprimento de onda dos Raios – X incidentes;

$\theta$  = ângulo de Bragg do pico  $hkl$  em graus;

$\beta_{hkl}$  = alargamento de linha devido ao efeito do cristalito pequeno, dado em radianos.

$$\beta_{hkl} = B - B_0$$

$B$  = largura total a  $\frac{1}{2}$  altura da intensidade máxima (FWHM) da linha de difração observada.

$B_0$  = alargamento do pico devido ao instrumental ou FWHM do pico padrão do tamanho do cristalito maior que 1 nanômetro, que não apresenta alargamento de pico além do instrumental.

Supondo que a convolução dividido pelo alargamento causado pelo tamanho de cristalito e pelo instrumento de medida, é uma função gaussiana, o valor de  $\beta_{hkl}$  pode ser calculado pela equação de Warren (1941):

$$\beta_{hkl} = \sqrt{Ba^2 - B_0^2} \quad \text{Equação 3}$$

A equação de Scherrer não é válida para cristalitos muito pequenos ou muito grandes. Para cristalitos grandes a largura de pico é governada pela coerência dos raios incidentes e não pelo tamanho de partículas. Para nanocristais, a lei de Bragg falha e deve-se usar a equação de Debye:

$$\text{Scherrer (1918):} \quad B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{Equação 4}$$

O tamanho representa a extensão dos domínios coerentes. Está relacionado com a largura dos picos de difração no espaço recíproco.

Equação de Scherrer: 
$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta}$$
 Equação 5

D = diâmetro médio das partículas;

K = Constante que depende da forma das partículas e planos de incidência e reflexão;

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação eletromagnética;

$\theta$  = ângulo de difração (posição do pico em graus)

$\beta(2\theta)$  = largura na  $\frac{1}{2}$  altura do pico de difração devido ao efeito de cristalito pequeno em radianos

## 4.2 UV-vis

Na espectrometria de UV-Visível um feixe de radiação eletromagnética de energia relativamente alta, na faixa de 200 a 800 nm, é incidida em uma amostra para promover transições eletrônicas.

A espectroscopia de UV-Visível somente é possível porque esse tipo de radiação fornece energia suficiente para transferir os elétrons dos orbitais moleculares ligantes para orbitais antiligantes levando a molécula a um estado eletrônico excitado. Onde, através de um detector é possível obter dados como a absorbância, transmitância e reflectância. Na área de materiais é uma técnica muito utilizada na caracterização/validação do “*band gap*” óptico do material possibilitando identificá-lo como condutor/semicondutor/isolante. Para esta caracterização um método muito utilizado e que apresenta excelentes resultados experimentais é o método de WOOD e TAUC (WOOD e TAUC, 1972; LUCENA,2004).

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^2$$
 Equação 6

Onde:  $\alpha$  = Coeficiente de Absorção;

$h\nu$  = Fóton de energia incidente;

$E_g$  = “*Band gap*”.

Os resultados das medidas de UV-vis para as amostras SHT e HT. Estes espectros de absorção foram obtidos em parceria com LAFOT da UFU – Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um feixe duplo UV-Vis-NIR, com espectrofotômetro UV no modo refletância. As amostras são analisadas no modo contínuo variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. Os resultados de absorção óptica por refletância permitem avaliar o material como condutor, semicondutor ou isolante.

### **4.3 MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão)**

A técnica possibilita a aquisição de imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em consequência da utilização de elétrons para a formação das imagens. O fundamento da técnica consiste em um feixe de elétrons atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com o material geram raios X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra (RUNYAN, 1998).

As medidas são feitas a partir de suspensões dos materiais em acetona. Adiciona-se uma gota da suspensão no substrato de sílica.

O MET é um dos principais métodos de análise em uma vasta gama de campos científicos, tanto em ciências físicas quanto biológicas. (RUNYAN, 1998)

Nas pequenas ampliações, o (contraste) na imagem deve-se à absorção de elétrons pelo material, como consequência da sua espessura e composição (PORTER, 1953). A ampliações maiores, a intensidade da imagem é resultante de um conjunto complexo de interações de ondas, o que requer a análise das imagens obtidas por parte de peritos. A alternância entre estas formas de uso permite observar através do MET modulações na composição química, orientação de cristais, estrutura eletrônica e a indução da mudança da fase eletrônica bem como as comuns imagens baseadas na absorção do material (GOLDSTEIN, 1981).

A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Alta Resolução (LabMic), da Universidade Federal de Goiás – *Campus Samambaia*.

#### 4.4 Degradação por fotocatalise heterogênea

Os ensaios foram realizados utilizando como valor padrão do fotocatalisador de 0,03 gramas e solução do corante azul de metileno e adicionados a 300 mL de água destilada. Após preparo da solução fotocatalítica, este foi transferido para um reator de vidro borosilicato que possui fluxo de água para resfriamento da solução durante o tempo de fotodegradação sob constante agitação.

Após preparo da amostra, a mesma foi colocada em repouso dentro da caixa reatora fotoquímica por 15 minutos. Após, foi coletada uma alíquota da amostra e realizada leitura de absorbância. A lâmpada de vapor de mercúrio é então ligada para iniciar o processo de fotodegradação. Uma pequena alíquota de solução era coletada a cada 15 minutos e realizada leitura no UV-vis em um comprimento de onda correspondente ao corante de 664 nm, com tempo de reação equivalente a 120 minutos. Os pós catalisadores foram recuperados a cada síntese com o intuito de se avaliar a eficiência catalítica após dois reusos.

A porcentagem de descoloração do corante azul de metileno foi calculada usando a equação a seguir:

$$\% \text{ Descoloração} = 100 - (A_f \times 100) / A_i \quad \text{Equação 7}$$

Onde:  $A_f$  corresponde ao último valor de absorbância da reação fotocatalítica;

$A_i$  corresponde ao primeiro valor de absorbância da reação fotocatalítica;

## 5. Resultados e Discussões

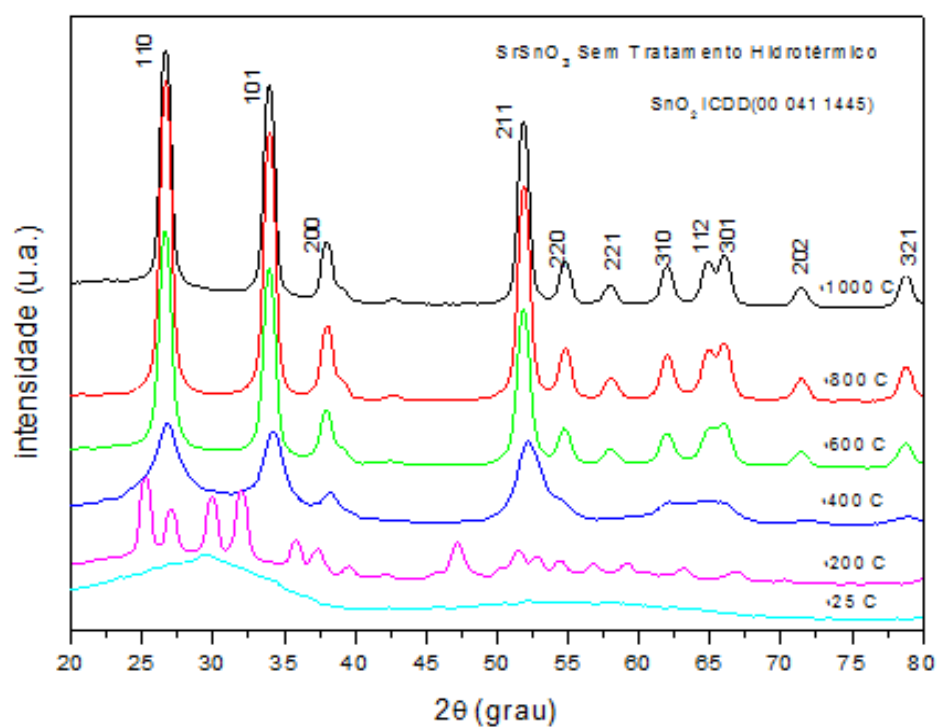
### 5.1 Estanato de Estrôncio ( $\text{SrSnO}_3$ )

As medidas de DRX para o sistema  $\text{SrSnO}_3$  foram realizadas em função da síntese (sem hidrotérmico, SHT, e com hidrotérmico, CHT) e da temperatura do tratamento térmico 200, 400, 600, 800 e 1000 °C por 4 h.

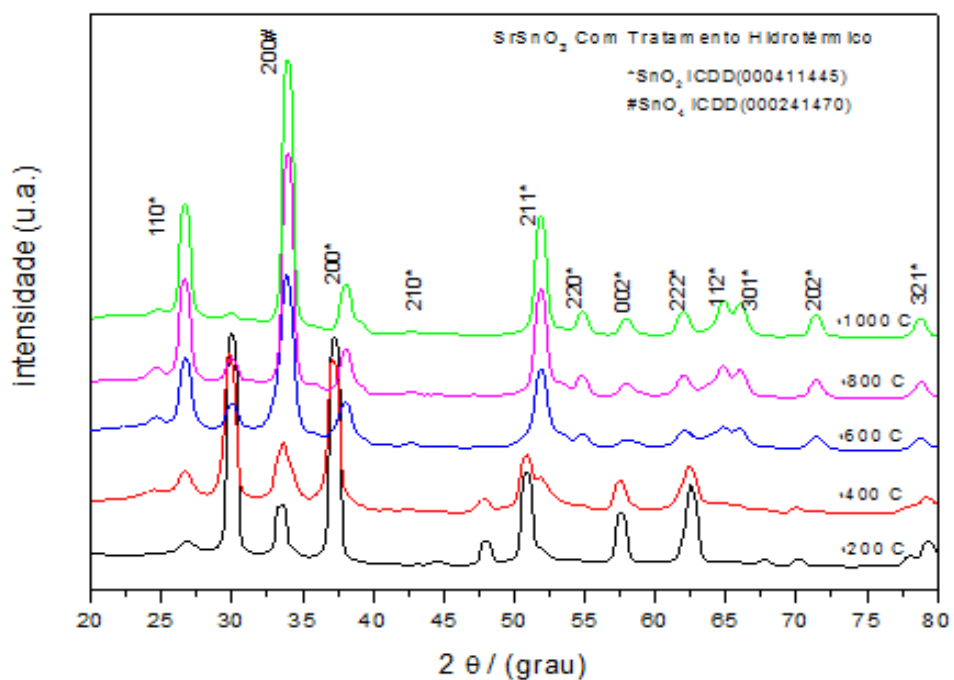
Dos resultados DRX para as amostras de  $\text{SrSnO}_3$ , sem tratamento hidrotérmico, Figura 13, observa-se a 25 °C apenas indícios da formação da estrutura cristalina da perovskita,  $\text{SnO}_3$ . O aumento da temperatura de calcinação, após síntese, para 200 °C/4h promove a formação de picos de difração característicos de fases do tipo perovskita (difração do pico 100% em  $2\theta$  em 31°) e rutilo,  $\text{SnO}_2$  (ICDD 00 041445 com difração do pico 100% em  $2\theta = 26,9^\circ$ ). A partir de 400 °C se observa a definição da fase de  $\text{SnO}_2$  como fase majoritária. Nestas amostras o aumento da temperatura de calcinação promove o aumento da cristalinidade do sistema, tal como se esperava pelos valores de FWHM (Tabela 5).

Os valores de FWHM de 25 a 200 °C diminuem em função da passagem de um material totalmente amorfo, desordenado, para um material com picos de difração característico de maior ordenamento cristalino, porém ainda com picos de mais de uma estrutura cristalina, mostrando nos demais difratogramas a mais alta temperatura, um menor grau de ordenamento. Para cálculo do FWHM foi utilizado o pico de difração 100% de  $\text{SnO}_2$  que é a estrutura cristalina que se mantém nas demais temperaturas. Em 400 °C não se observa as mesmas fases da temperatura de 25 e 200 °C, há uma melhor definição das fases cristalinas, motivo pelo qual não se observa uma linearidade no ordenamento/desordenamento das amostras até essa temperatura. Resultado que se mantém para temperaturas acima de 400 °C. De 800 a 1000 °C a amostra está com estrutura definida e o aumento da temperatura também promove o aumento da cristalinidade do material conforme se pode observar na Figura 13 e também nos resultados de FWHM e tamanho de cristalito desta amostra na Tabela 4.

**Figura 13:** Difratomogramas de Raios X para amostras de estanato de estrôncio sem tratamento hidrotérmico.



**Figura 14:** Difratomogramas de Raios X – Estanato de estrôncio com tratamento hidrotérmico.



A amostra de estanato também foi sintetizada com a adição da interferência das micro-ondas pelo tratamento hidrotérmico a 130 °C/1h. Os resultados da difração de raios X para estas amostras após tratamento térmico de 200 a 1000 °C/4h, em forno tipo mufla estão apresentados na Figura 14. Desta figura observa-se que a 200 °C a amostra apresenta alto grau de cristalinidade com picos de difração intensos e estreitos. Estes picos de difração são característicos da estrutura cristalina tetragonal de SnO (ICDD nº 00 055 0837, pico 100% em 29,8°). Em 200 e 400 °C a fase majoritária é a de SnO. No entanto, em 600 °C é que se tem maior definição da cristalinidade da amostra sendo suprimida a fase do SnO dando maior margem de quantidade a fase do SnO<sub>2</sub>. Ou seja, o aumento da temperatura promoveu o decréscimo da concentração de SnO e aumento das fases SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>4</sub>. Com aumento da temperatura de calcinação observa-se que há influência da temperatura em tornar o material mais próximo de cristalino, a 800 °C. A fase majoritária, a maior temperatura, é de SnO<sub>2</sub>, porém observa-se ainda o pico de 100% em aproximadamente 34° referente a fase de SnO<sub>4</sub>. A 1000 °C esperava-se a obtenção de picos de difração mais estreitos e mais intensos que seriam relativos a um alto grau de cristalinidade nesta temperatura, no entanto, observa-se que esses picos ainda estão baixos e alargados o que se deve à presença das linhas de difração das três fases muito próximas, a citar: SnO, SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>4</sub> possuem difração em aproximadamente 26,9, 29,9 e 34° (os demais com baixa intensidade também apresentam essa proximidade de difração o que dificulta a separação e identificação da porcentagem de fases).

Os valores de FWHM, Tabela 5, são diferentes e não apresenta linearidade, tal como esperado, pois nas temperaturas de 200 e 400 °C foi obtido o valor para o pico de difração de 100% da estrutura tetragonal do SnO,  $2\theta = 29,987^\circ$ . Para 600 °C o aumento da desordem ocorre em função do aumento da presença de fases secundárias no sistema em estudo. Observa-se dos dados de FWHM que a fase de SnO<sub>2</sub> está se ordenando com o aumento da temperatura, aumenta a cristalinidade e a intensidade dos picos. No entanto a fase referente ao SnO se organiza de 200 a 400 °C, temperatura a partir da qual volta a um maior grau de desordem, pois o aumento da temperatura está promovendo o decréscimo quantitativo desta fase em detrimento do surgimento/aumento da porcentagem das outras fases. A desordem nesta temperatura está relacionada com a quantidade/presença de fases secundárias no sistema.

O tamanho dos cristalitos foi determinado em relação à largura das linhas obtidas no difratograma de raios X (Figura 13 e 14), utilizando a Equação de Scherrer (2-5). O pico de difração de maior intensidade (100%) na amostra com tratamento hidrotérmico está em



34°, portanto, o plano (200); e na amostra sem tratamento hidrotérmico está em torno de 26°, portanto o plano (110), sendo, a 34° SnO<sub>4</sub> e em torno de 26° SnO<sub>2</sub>.

Da Tabela 4 e 5 têm-se os valores de tamanho de cristalito das amostras SHT e CHT. Esses valores são altamente dependentes dos valores de FWHM e do ângulo (2θ) do pico de difração 100% de cada estrutura cristalina presente na amostra. Por este motivo, o tamanho de cristalito foi calculado em função da temperatura e de cada uma das fases presentes no sistema. Para as amostras sem HT foi realizado o cálculo somente para a fase de SnO<sub>2</sub>. Para as amostras com HT foi realizado o cálculo considerando as três fases que foram possíveis de identificar. Dos tamanhos de cristalito observa-se que as partículas são nanométricas, mantendo-se na média entre 50 e 120 nm. Valores de “*Band gap*”, Tamanho de Cristalito (TC) e Largura a meia altura (FWHM) para as amostras de SrSnO<sub>3</sub> em função da temperatura encontram-se nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4:** SrSnO<sub>3</sub> sem HT

Temperatura (°C)	“ <i>Band gap</i> ” (eV)	Tamanho de Cristalito SnO <sub>2</sub> (nm)	FWHM
25	2,50	--	--
200	3,66	113,33	0,74
400	3,04	52,72	1,57
600	3,11	60,72	1,35
800	3,39	108,20	0,77
1000	3,47	115,15	0,73

**Tabela 5:** SrSnO<sub>3</sub> com HT.

Temperatura (°C)	“ <i>Band gap</i> ” (eV)	Tamanho de Cristalito (nm)			FWHM		
		SnO	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>4</sub>	SnO	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>4</sub>
130	0,81	--	--	--	--	--	--
200	1,13	83,84	--	--	0,17	--	--

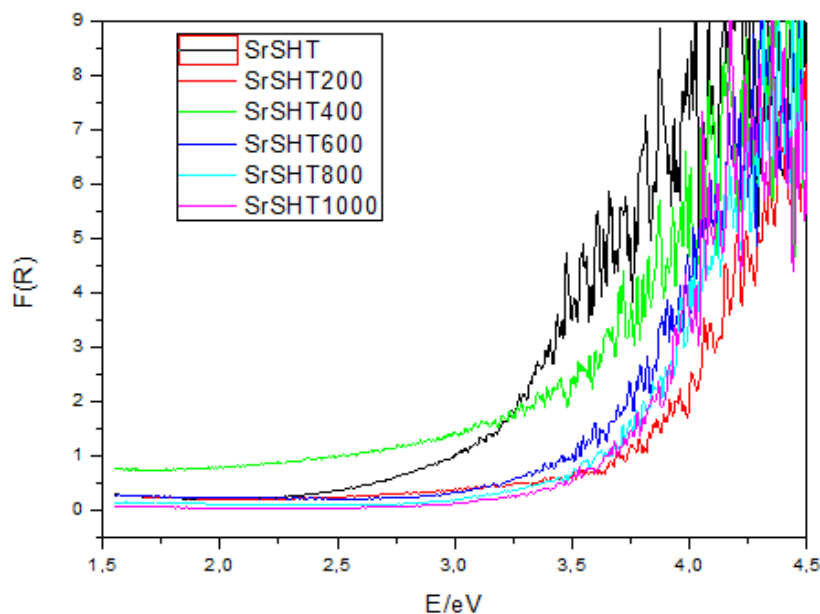
400	1,31	112,92	101,50	78,94	0,75	0,82	1,06
600	1,68	110,01	109,61	97,61	0,77	0,76	0,87
800	2,83	110,76	118,75	122,19	0,76	0,71	0,70
1000	3,07	--	121,49	124,62	--	0,69	0,69

O modelo Wood e Tauc (1972) foi utilizado para obter os valores experimentais do “*band gap*” óptico das amostras em função da temperatura de tratamento térmico e em função da síntese (HT e SHT). Esses valores foram apresentados nas Tabelas 4 e 5 e Figuras 15 e 16.

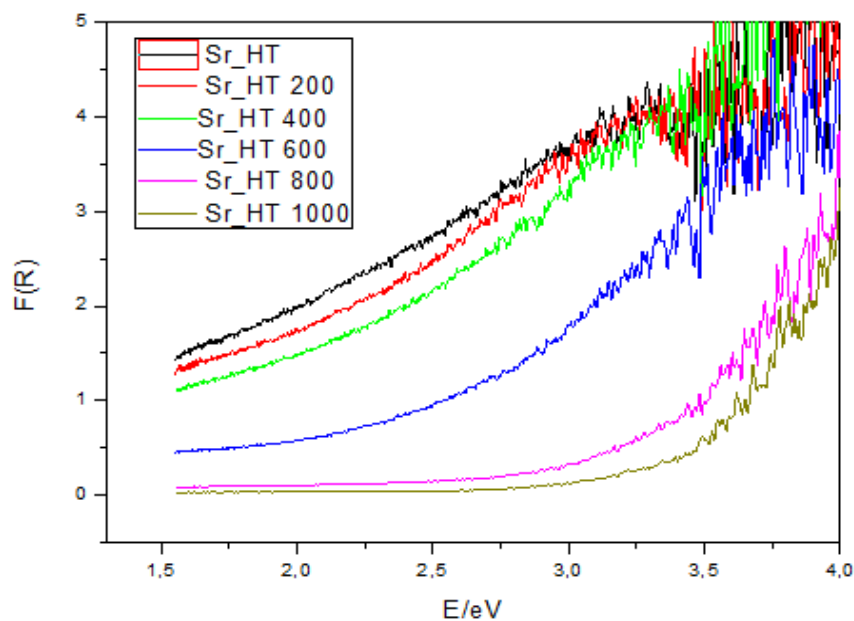
Para a amostra de estanho de estrôncio sem tratamento hidrotérmico, após a primeira calcinação, a 200 °C, se observa um “*band gap*” característico de semicondutor (“*band gap*” = 3,6 eV). Esse valor se mantém praticamente inalterado com o aumento da temperatura. O menor valor de “*band gap*” a 25 °C para a amostra SHT está relacionado ao fator do alto grau de desordem estrutural característico da amostra ainda em estado amorfo. Apesar de haver um indício de formação de fase cristalina, não há a definição da mesma podendo coexistir várias fases promovendo o alto grau de desordem e por consequência a inserção de defeitos entre a banda de valência e a banda de condução, levando a valores baixos de “*band gap*”, ou seja, proporcionando o caráter condutor da amostra. À medida que se define as estruturas cristalinas, 400 °C, e aumenta-se a temperatura ocorre o reordenamento dos defeitos e os valores de “*band gap*” são maiores e característicos de semicondutor, acima de 2 eV.

As amostras com tratamento hidrotérmico apresentaram maior ordenamento estrutural a 200 °C e apresentaram baixos valores de “*band gap*”. Este resultado pode estar associado à quantidade de fases cristalinas presentes nessa amostra (SnO, SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>4</sub>). A presença de três fases coexistindo simultaneamente na amostra leva a formação de defeitos no “*band gap*” permitindo a obtenção de baixos valores mesmo em amostra com alto grau de cristalinidade, visto que os defeitos surgem pela desordem intrínseca ou extrínseca. No entanto, o aumento da temperatura para estas amostras promove o aumento do “*band gap*” e o ordenamento estrutural. Após a calcinação a 1000 °C esse valor se altera evidenciando a formação de um material com características semicondutoras,  $gap = 3,07$  eV.

**Figura 15:** UV vis SrSnO<sub>3</sub> sem HT.



**Figura 16:** UV vis SrSnO<sub>3</sub> com HT.



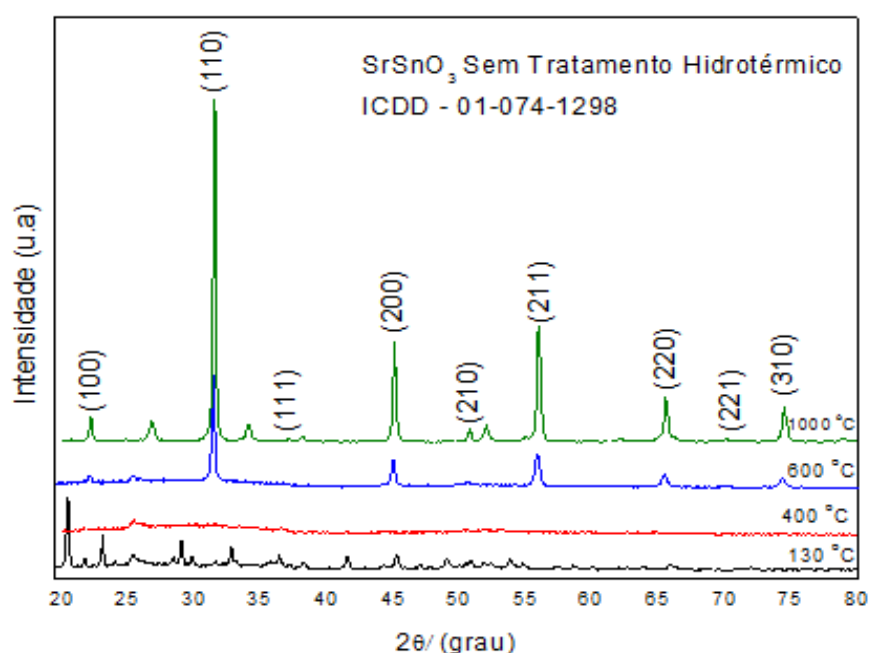
Dos resultados DRX para as amostras de SrSnO<sub>3</sub> com PEG, sem tratamento hidrotérmico, Figura 17, observa-se a 25 °C apenas indícios da formação de fase SnO<sub>2</sub>. O aumento da temperatura de calcinação para 400 °C/4h promove a formação de picos de difração parecidos com material amorfo, porém isso pode ser explicado como desordem

das partículas para iniciar o processo de organização estrutural. Essa temperatura promove a excitação das partículas que passam a se organizar apresentando indícios da fase perovskita. As medidas de DRX para o sistema  $\text{SrSnO}_3$  foram realizadas em função da síntese (SHT e CHT) e da temperatura do tratamento térmico (no geral: 400, 600 e 1000 °C por 4 h).

Para essa amostra acrescentou-se PEG por ser um estabilizante que apresenta uma molécula maior, e isso faz com essa estrutura complexa orgânica estabilize os núcleos críticos, pois por ser estabilizante a precipitação fica mais lenta e assim obtenha-se melhores resultados de material nanométrico.

Nas amostras de  $\text{SrSnO}_3$  com PEG e SHT (Figura 17) a calcinação a 600 °C pode-se então observar a formação do material monofásico da fase perovskita conforme a ficha ICDD 01-074-1298. O aumento da temperatura para 1000 °C promove um perda na cristalinidade do material, porém ainda observa-se a fase perovskita.

**Figura 17:** Difratogramas de raios X – Estanato de estrôncio com PEG sem tratamento hidrotérmico.



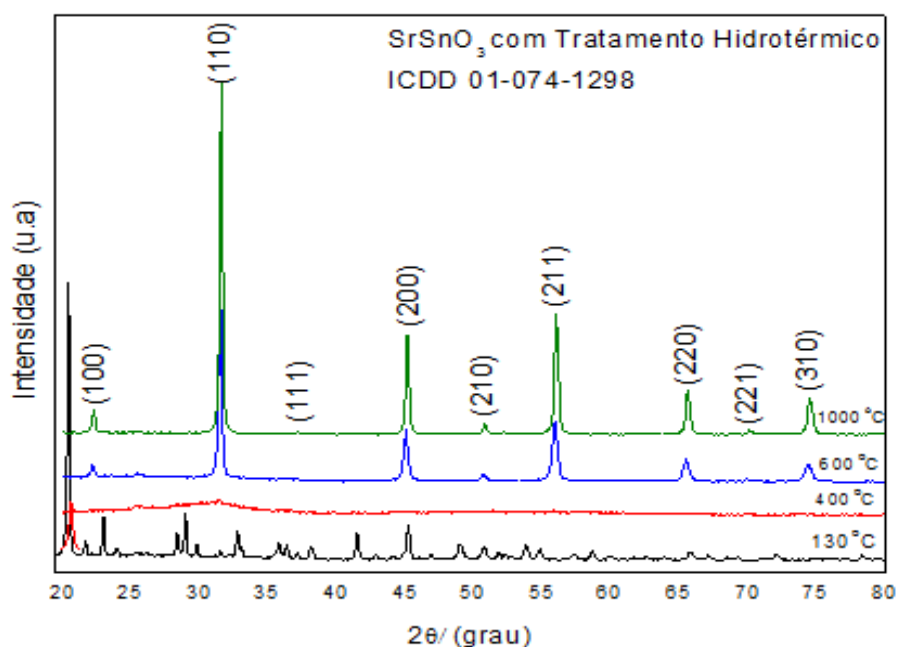
Nas amostras de  $\text{SrSnO}_3$  CHT, com PEG (Figura 18) a calcinação a 600 °C pode-se então observar a formação do material monofásico da fase perovskita conforme a ficha ICDD 01-074-1298. O aumento da temperatura para 1000 °C não modifica a fase do material e se mantém cristalino.

BOHNEMANN, et. al. (2009) relata que o método hidrotérmico é eficiente para este tipo de síntese por estar relacionado a um processo de transferência de calor e devido a irradiação de micro-ondas ser distribuída de forma mais uniforme dentro da amostra, favorecendo a cristalização e reduzindo o tempo de síntese.

Os autores NASCIMENTO, et al. (2008) relatam em seu estudo que o  $\text{SrSnO}_3$  é normalmente sintetizado acima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por reação do estado sólido entre o  $\text{SrCO}_3$  ou  $\text{SrO}$  e  $\text{SnO}$ , o qual cristaliza-se em um pseudo-cúbico com estrutura perovskita, mas que através da síntese pelo método de Precursor Polimérico (PECHINI, 1967) obtém o material puro a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Neste estudo obteve-se  $\text{SrSnO}_3$  monofásico, estrutura perovskita pelo método de coprecipitação SHT e CHT a uma temperatura menor, de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo que, o tratamento hidrotérmico influenciou a obter-se um material monofásico mais cristalino e a manter a fase do material mesmo após aumento de temperatura, conforme (Figura 18) porém, SHT também consegue-se obter a estrutura perovskita.

**Figura 18:** Difratogramas de raios X – Estanato de estrôncio com PEG e com tratamento hidrotérmico.



Da Tabela 6 e 7 têm-se os valores de tamanho de cristalito das amostras SHT e CHT. Esses valores são altamente dependentes dos valores de FWHM e do ângulo ( $2\theta$ ) do pico

de difração 100% de cada estrutura cristalina presente na amostra. O tamanho de cristalito foi calculado para a fase perovskita no sistema. Para as amostras SHT e CHT observa-se que na fase perovskita tem-se os maiores tamanhos de cristalito. Isso ocorre por nessa temperatura de 600 °C o material está mais cristalino. O resultado está tanto para amostras SHT como também CHT. Porém, CHT observa-se que a 600 °C tem um valor de tamanho de cristalito um pouco maior e largura meia altura também. Esse resultado é comprovado pelos difratogramas de raios X das Figuras 17 e 18 onde temos o melhor resultado com a presença de hidrotérmico.

**Tabela 6:** SrSnO<sub>3</sub> sem HT e com PEG.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>“Band gap” (eV)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>	<b>FWHM</b>
25	4,09	20,43	0,22
400	3,73	-	-
600	3,63	31,40	0,25
1000	3,72	20,43	0,22

**Tabela 7:** SrSnO<sub>3</sub> com HT e com PEG.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>“Band gap” (eV)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>	<b>FWHM</b>
25	3,90	20,07	0,18
400	3,72	-	-
600	3,63	31,49	0,27
1000	3,95	20,42	0,18

O modelo Wood e Tauc (1972) foi utilizado para obter os valores experimentais do *gap* óptico das amostras em função da temperatura de tratamento térmico e em função da síntese (HT e SHT). Esses valores foram apresentados nas Tabelas 6 e 7.

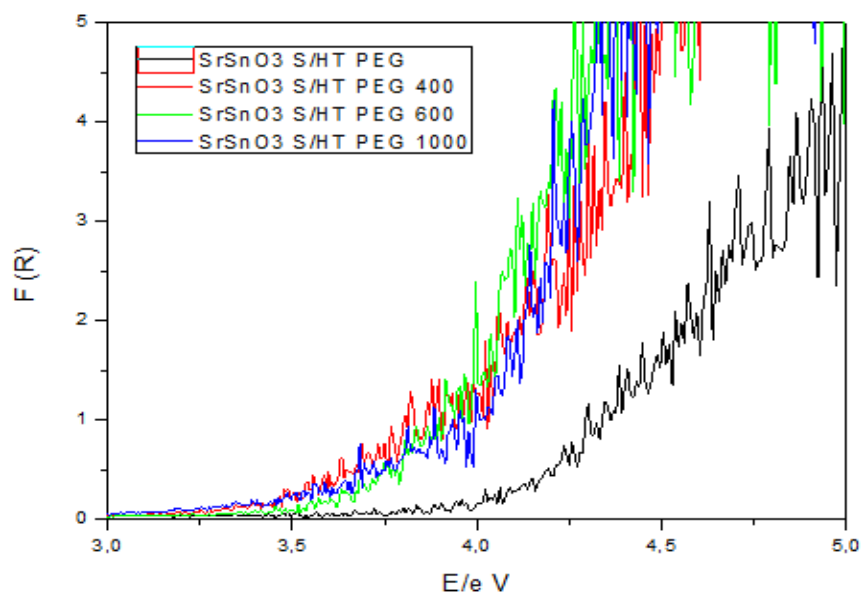
Para a amostra de estanato de estrôncio SHT com PEG, após a calcinação 600 °C se observa um “*band gap*” característico de semicondutor (“*band gap*” = 3,63 eV). À medida que se define as estruturas cristalinas, e o material se torna cristalino a 600 °C ocorre o reordenamento dos defeitos e os valores de “*band gap*” são maiores e característicos de semicondutor, acima de 3 eV.

As amostras com CHT apresentaram maior ordenamento estrutural a 600 °C onde se tornam cristalinos e apresentaram valores de “*band gap*” de semicondutores de 3,63. Os resultados de “*band gap*” como sendo semicondutor sugerem a presença de par elétron buraco.

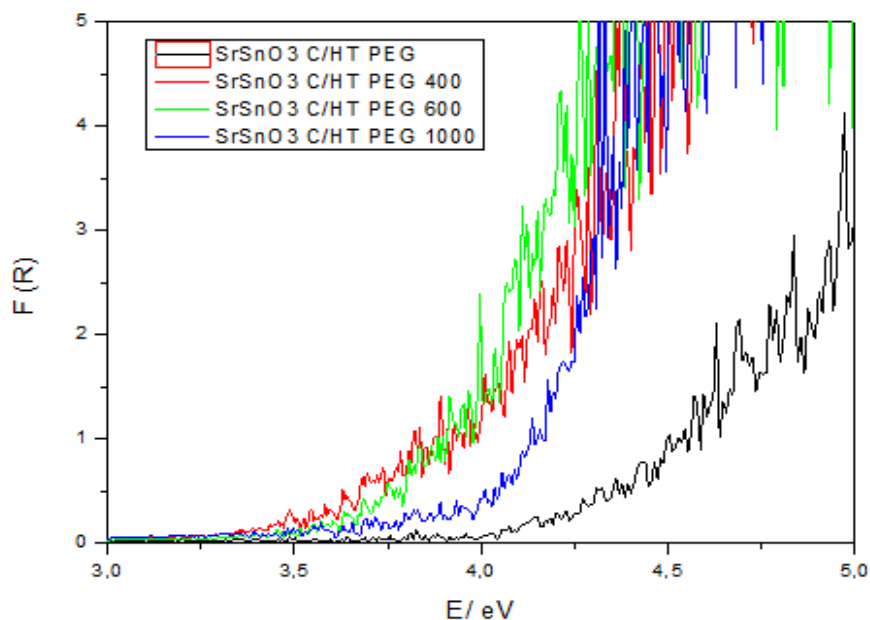
LUCENA, et al. (2013) obteve valores de *gap* de 3,7 eV e 4,3 da estrutura Perovskita do SrSnO<sub>3</sub> pelo método de Pechini modificado utilizando precursores diferentes. MENDES (2013) também por Pechini, obteve o SrSnO<sub>3</sub> e tratou termicamente a 600, 800 e 1000 °C, apresentando valores de *gap* óptico de 3,71 eV, 3,80 eV e 3,83 eV respectivamente. ALAMMAR, et al. (2017) sintetizaram o SrSnO<sub>3</sub> por síntese de micro-ondas em vários líquidos diferentes seguido de processo de tratamento térmico para otimizar a cristalinidade dos materiais, obtendo valores de *gap* que variam de 3,90 eV a 3,99 eV.

Este valor de energia de “*band gap*” está próximo ao que foi encontrado, porém sendo um melhor resultado que ao descrito na literatura.

**Figura 19:** UV vis SrSnO<sub>3</sub> sem HT com polietilenoglicol.



**Figura 20:** UV vis SrSnO<sub>3</sub> com HT com polietilenoglicol.



As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos pós de SrSnO<sub>3</sub>, da fase perovskita, sintetizados com polietilenoglicol e CHT 600 °C estão apresentadas na Figura 21. Observa-se destas imagens que os pós são constituídos de nanotubos. Na imagem em algumas regiões observa-se que as estruturas são ocas, o que



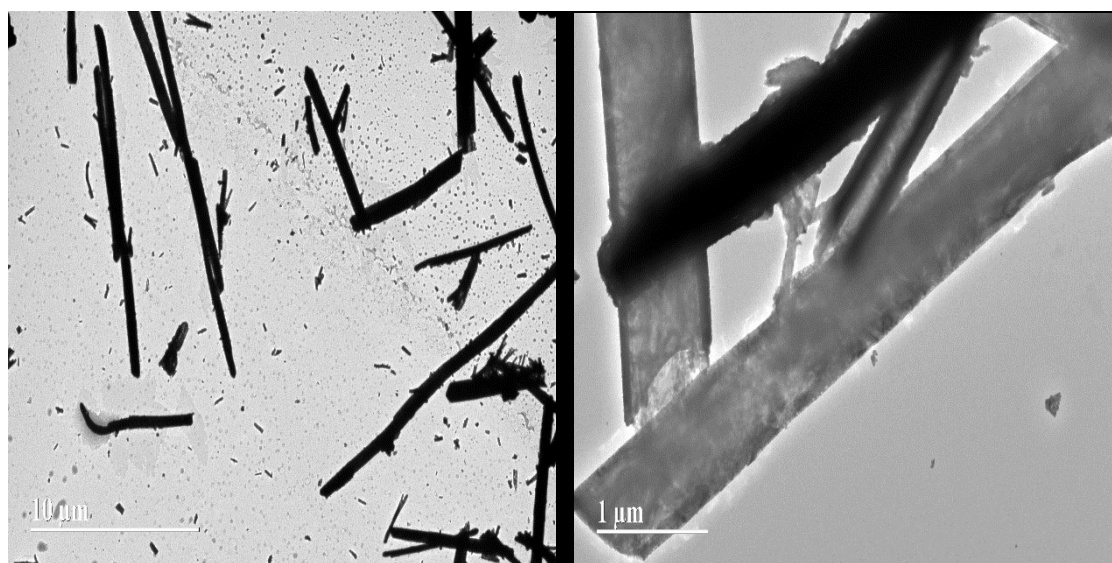
confirma a formação de nanotubos. Observam-se nas imagens vários pontos mais claros dando ao material um aspecto de maior superfície de contato e também parede mais espessa onde confirmamos a imagem de tubos.

OHTANI, et. al. (1997) definiram que para se ter uma alta atividade fotocatalítica, é importante apresentar grande área superficial para absorção de substratos e porosidade na morfologia do material para reduzir a taxa de recombinação do par elétron-buraco. Os nanotubos aumentam a disponibilidade de elétron/ buraco.

O mecanismo de crescimento dos nanomateriais é de grande importância, pois o controle do tamanho e da morfologia pode levar a diferentes propriedades e aplicações destes materiais (OHNO et al., 2001).

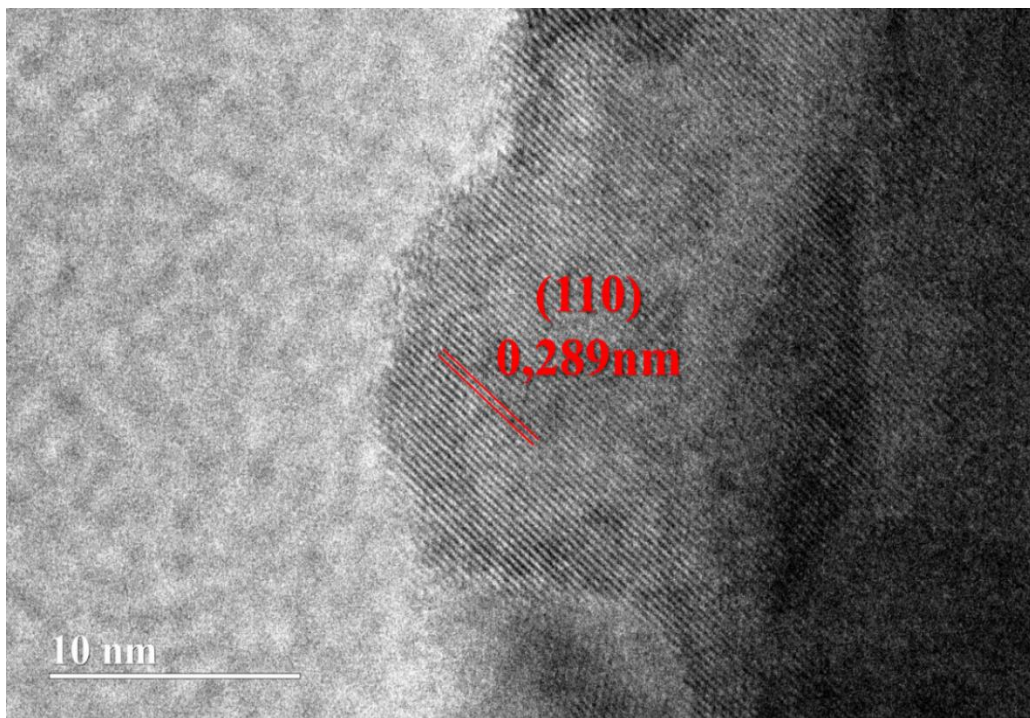
Ao observar as imagens do  $\text{SrSnO}_3$  com polietilenoglicol e CHT 600 °C conclui-se que o material nesta temperatura e por esse método apresenta-se como nanotubos, portanto, nanopartículas e também aspectos de porosidade o que pressupõe-se que o material é promissor em fotocatalise. Fazendo a correlação com os resultados de raios X e “*band gap*” podemos confirmar que as imagens são de material cristalino e monofásico conforme nos mostram as imagens, os raios X e pelos valores de “*band gap*” onde os resultados são de material semiconductor. O tratamento hidrotérmico nessa amostra resulta em partículas nanométricas o que proporciona maior área de superfície que poderia ser confirmada com BET.

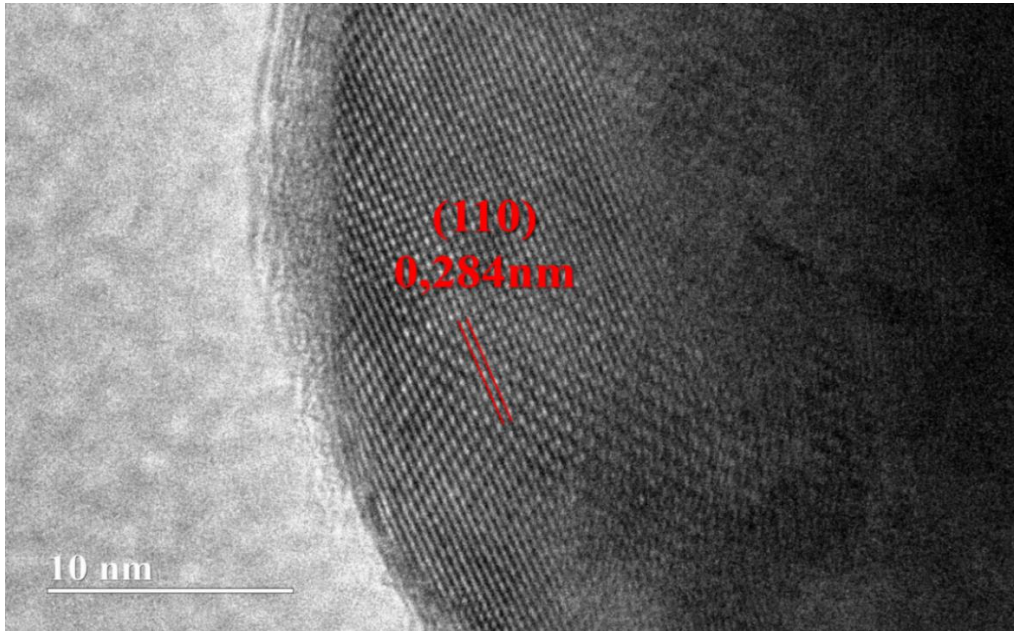
**Figura 21:** Imagens de MET  $\text{SrSnO}_3$  com HT e PEG 600 °C.



Na Figura 22 abaixo apresenta-se a imagem de MET relativa organização dos planos cristalográficos, com a direção/orientação dos planos cristalinos. Esta imagem certifica os resultados de caracterização de DRX de que realmente foi obtido um material esperado com alto grau de cristalinidade, monofásico e com partículas nanométricas. Os planos cristalográficos para essa partícula apresenta espaçamentos interplanares de 0,289 nm, medidas que confirmam o plano 110 do pico de 100% da perovskita de  $\text{SrSnO}_3$  conforme as imagens de DRX da figura 18.

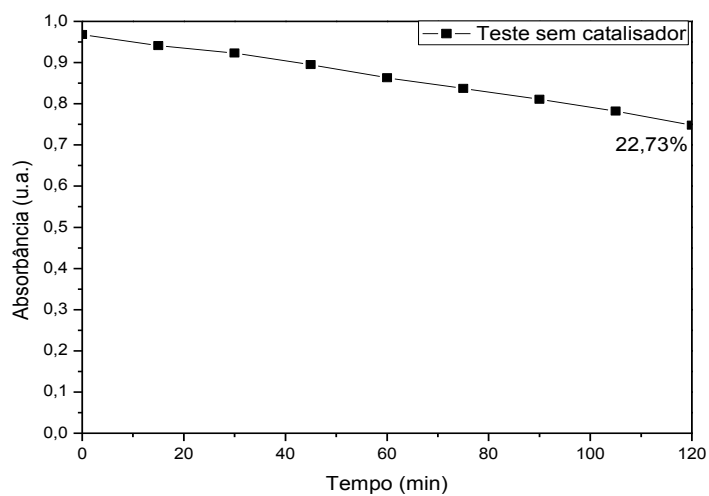
**Figura 22:** Imagens de MET  $\text{SrSnO}_3$  com HT e PEG 600 °C, distância interplanares.





A atividade fotocatalítica do  $\text{SrSnO}_3$  foi realizada com o objetivo de se verificar a resposta catalítica deste material na presença de luz na degradação do corante azul de metileno. O catalisador foi recuperado e reutilizado em uma nova fotocatalise com o intuito de avaliar se o mesmo pode ser reaproveitado com o reuso. Os resultados de fotodegradação podem ser observados nos gráficos a seguir.

**Figura 23:** Degradação azul de metileno sem catalisador.

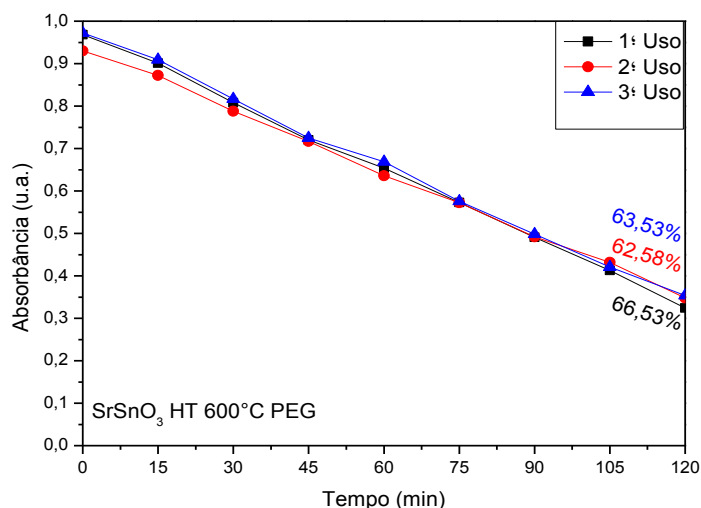


Com base nos valores de absorvância da Figura 24 observa-se que o corante com o catalisador sob a exposição de luz obteve uma degradação de 66,52% do corante por um período de 120 minutos.

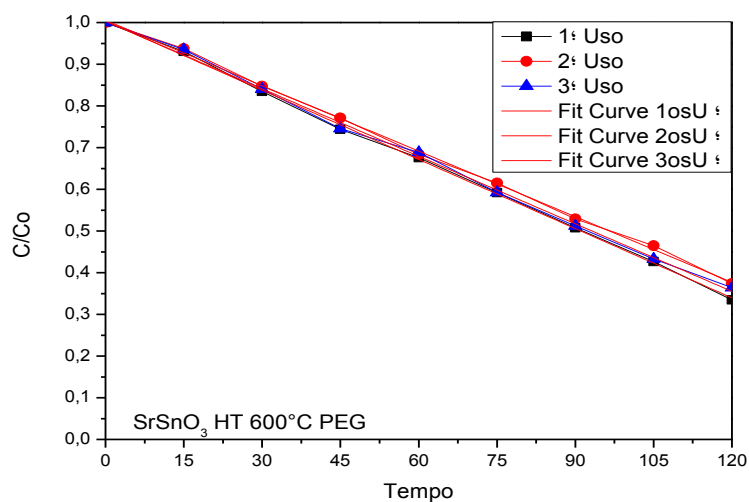
O sinergismo das fases com par elétron/buraco, sendo um material semiconductor, também indica ser promissor em fotocatalise. A presença de PEG favorece o tempo em que o elétron deixa o buraco o que melhora os resultados de fotocatalise.

**FIGURA 24:** a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e curvas de pseudo ordem zero para o SrSnO<sub>3</sub> sintetizado por coprecipitação com PEG, CHT e calcinação a 600 °C.

a)



b)



O resultado de fotocatalise para  $\text{SrSnO}_3$  com PEG e CHT a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pode ser considerado como um promissor material fotocatalisador. A atividade fotocatalítica do material após reuso sendo mantida também nos mostra que esse é um material promissor. Os resultados fotocatalíticos obtidos por esta amostra podem estar associados à área superficial, pois o material é constituído por partículas bem pequenas.

Ao compararmos com resultados obtidos descritos em literatura como NASCIMENTO, et al. (2008); WANG, (2007); os resultados desse material são promissores, pois por esse método obteve-se o material a temperaturas menores do que as encontradas, e o material também pode ser obtido sem tratamento hidrotérmico, apenas com o método de coprecipitação e calcinação.

Dos resultados acima conclui que se pode obter  $\text{SrSnO}_3$  na fase perovskita, cristalino CHT e SHT a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  com a presença de PEG o que comprova a influência do glicol. Esse material apresenta resultados eletrônicos de UV vis onde confirma-se ser um semicondutor e as imagens de material nanométrico onde se correlaciona muito bem com os bons resultados de fotocatalise.

SUMAN et. al. (2014) obteve através de síntese de hidrotérmico, porém com carbono nanoestruturas  $\text{SnO}_2$  onde afirmou que esses monocristais poderiam controlar a morfologia gerando assim nanotubos. Nessa síntese de  $\text{SrSnO}_3$  com PEG e CHT a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pode-se obter conforme nos mostra a morfologia nanotubos. E conforme SUMAN et. al (2014) esses nanotubos são promissores em aplicações de sensores de gás.

A síntese do  $\text{SrSnO}_3$  por coprecipitação, CHT e PEG contribui em nos comprovar através dos resultados de caracterizações, a obtenção desse material na estrutura cristalina perovskita, com nanotubos, semicondutora e com bom resultado em fotocatalise a uma temperatura mais baixa com relação aos da literatura e por um processo mais rápido o que é uma das vantagens do método hidrotérmico.

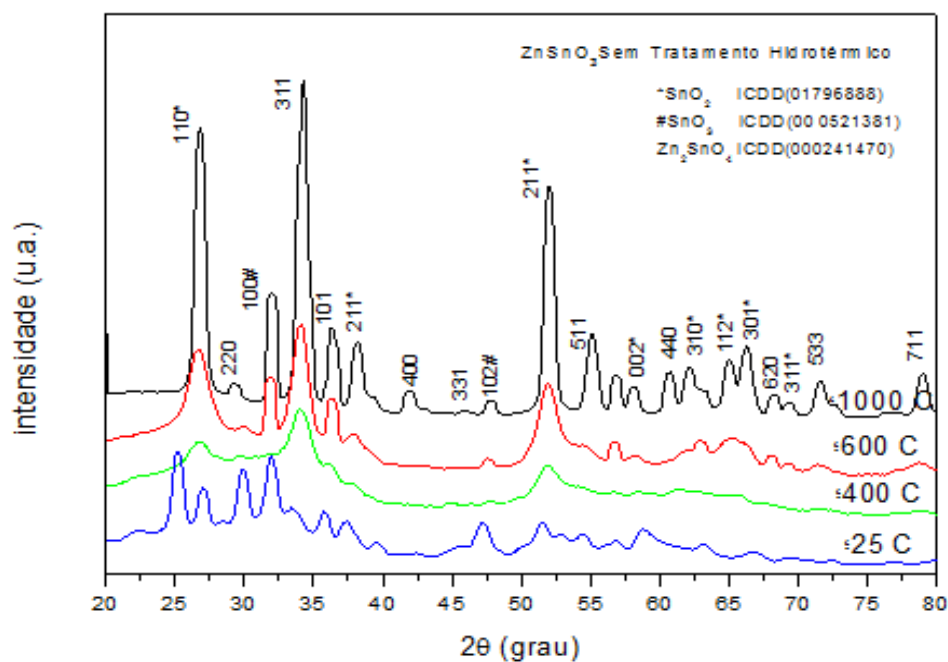
## **5.2 Estanato de Zinco ( $\text{ZnSnO}_3$ )**

As medidas de DRX para o sistema  $\text{ZnSnO}_3$  foram realizadas em função da síntese (SHT e CHT) e da temperatura do tratamento térmico  $400$ ,  $600$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h.

Na Figura 25, para a amostra obtida sem a influência de tratamento hidrotérmico observa-se a formação, a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , de picos de difração característicos de material com pouco grau de cristalinidade. Ao avaliar esses picos de difração têm-se a formação de três estruturas

cristalinas coexistindo simultaneamente:  $\text{SnO}_2$  – com picos de difração em  $26,6^\circ$  (ICDD nº 00 179 6888);  $\text{SnO}_3$  em  $31,8^\circ$  (ICDD nº 00 052 1381) e  $\text{SnO}_4$  em  $34,28^\circ$  (ICDD nº 00 024 1470). Além da difração em  $2\theta = 30^\circ$  que pode ser  $\text{SnO}$  (ICDD nº 00 055 0837). A estrutura cristalina de  $\text{SnO}_3$  é uma perovskita romboédrica, a fase relativa ao  $\text{SnO}_2$  é rutilo tetragonal e  $\text{SnO}_4$  é um espinélio cúbico. O aumento da temperatura de calcinação promove o aumento da cristalinidade das amostras, no entanto, a  $400^\circ\text{C}$  observou-se o aumento do grau de desordem estrutural, visto que o difratograma dessa amostra é mais característico de um sistema mais amorfo (desorganizado) que o obtido a  $25^\circ\text{C}$ . Esta desordem a mais alta temperatura pode estar associada ao rearranjo das fases cristalográficas, evidenciando desordem estrutural. Acima desta temperatura o sistema volta a se organizar modificando o número de fases apenas para duas, das fases observadas, ou seja:  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_4$ .

**Figura 25:** Difratogramas de Raios X - Estanato de zinco sem tratamento hidrotérmico.



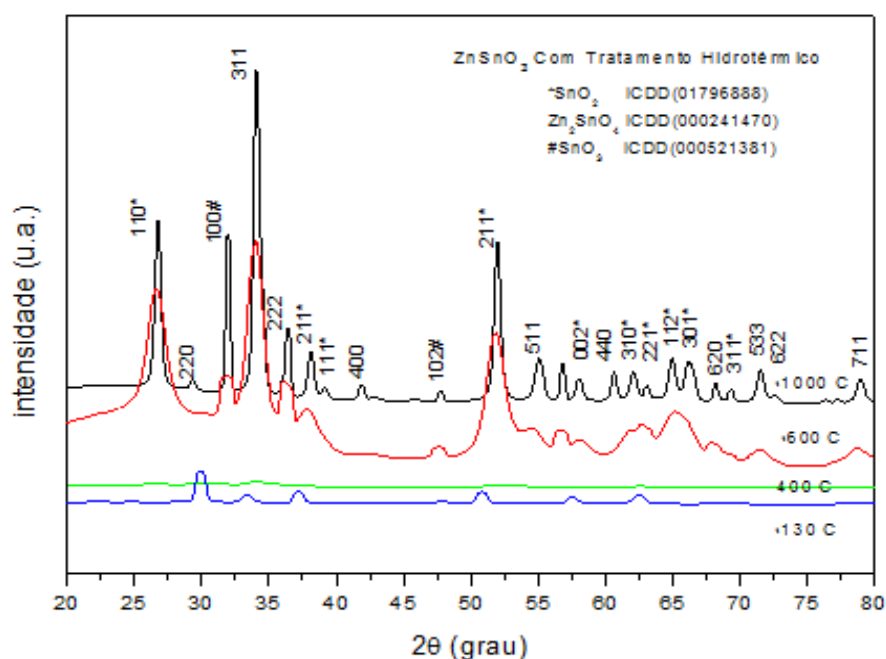
Na Figura 26 ilustra-se os resultados da amostra sintetizadas em micro-ondas, a  $130^\circ\text{C}$ , têm-se um resultado de difração característico de amostra com desordem estrutural não sendo possível observar a formação de picos de difração característicos da estrutura cristalina, apenas uma banda de baixíssima intensidade em torno de  $35^\circ$ . Com aumento da temperatura para  $400^\circ\text{C}$  é possível observar a formação de alguns picos de difração, ainda com alto grau de desordem observado pela largura à meia altura destes picos. Nessa

temperatura observa-se um material mais organizado, cristalograficamente, que a amostra sintetizada sem o uso das micro-ondas, observando nessa amostra fase cristalina apenas do SnO (ICDD n° 00 055 0837).

A 600 °C observa-se um aumento da intensidade destes picos de difração ilustrando o aumento da ordenação do sistema com alto grau de cristalinidade com picos intensos estreitos característicos da estrutura cristalina do  $Zn_2SnO_4$  (cúbico),  $SnO_2$  (tetragonal) e  $SnO_3$  (cúbico). Para essa amostra observa-se que as micro-ondas foram efetivas no sentido de diminuir a quantidade de fases, ou seja, não se observa indícios de SnO (no  $2\theta=30^\circ$ ).

Deste resultado avalia-se que a utilização das micro-ondas na obtenção da estrutura perovskita de  $ZnSnO_3$  a baixas temperatura não foi possível. No entanto, a utilização do sistema hidrotérmico, contribuiu com a diminuição da formação de fases secundárias.

**Figura 26:** Difratomogramas de Raios X - Estanato de zinco com tratamento hidrotérmico.



O tamanho dos cristalitos foi determinado em relação à largura das linhas obtidas no difratograma de raios X (Figuras 25 e 26), utilizando a Equação de Scherrer (2-5). O pico de difração de maior intensidade (100%) na amostra com tratamento hidrotérmico está em 34°, portanto, o plano (311); e na amostra sem tratamento hidrotérmico também se encontra em 34° sendo, portanto característicos de  $Zn_2SnO_4$ . Observa-se também a presença do pico

em torno de  $26^\circ$  que indica presença de  $\text{SnO}_2$  e também a presença de picos de  $\text{SnO}_3$  em menor quantidade.

Das Tabelas 08 e 09 têm-se os valores de tamanho de cristalito das amostras SHT e CHT. Esses valores são altamente dependentes dos valores de FWHM e do ângulo ( $2\theta$ ) do pico de difração 100% de cada estrutura cristalina presente na amostra. Por este motivo, o tamanho de cristalito foi calculado em função da temperatura e de cada uma das fases presentes no sistema. Para as amostras SHT observa-se que a 200 e 400 °C os valores de FWHM aumentam e o tamanho de cristalito diminui conforme aumenta-se a temperatura e após a calcinação de 600 °C acontece o inverso, as medidas de FWHM diminuem e o tamanho de cristalito aumento. Isso acontece, devido a um desordenamento das partículas para a partir de 600 °C. Para as amostras CHT as medidas de FWHM aumentam e o tamanho de cristalito diminui com aumento da temperatura até 600 °C e a 1000 °C as medidas de FWHM diminuem e o tamanho de cristalito aumenta mostrando que em maior temperatura obtém-se um maior grau de cristalinidade e uma melhor definição de fases do que nas temperaturas inferiores a 1000 °C. Esses dados podem ser observados pelas Figuras 25 e 26. Dos tamanhos de cristalito observam-se que as partículas são nanométricas, mantendo-se na média entre 50 e 120 nm. Valores de “*Band gap*”, tamanho de cristalito (TC) e largura a meia altura (FWHM) para as amostras de  $\text{ZnSnO}_3$  em função da temperatura encontram-se nas Tabelas.

**Tabela 8:**  $\text{ZnSnO}_3$  sem HT.

Temperatura (°C)	“ <i>Band gap</i> ” (eV)	Tamanho de Cristalito (nm)			FWHM		
		$\text{SnO}_2$	$\text{SnO}_3$	$\text{SnO}_4$	$\text{SnO}_2$	$\text{SnO}_3$	$\text{SnO}_4$
25	3,15	109,24	116,83	--	0,77	0,73	--
400	3,01	56,45	--	34,00	1,45	--	1,34
600	3,05	60,35	48,10	79,62	1,36	1,72	1,06
1000	2,95/3,61	121,15	79,05	103,56	0,70	1,06	0,82



**Tabela 09:** ZnSnO<sub>3</sub> com HT.

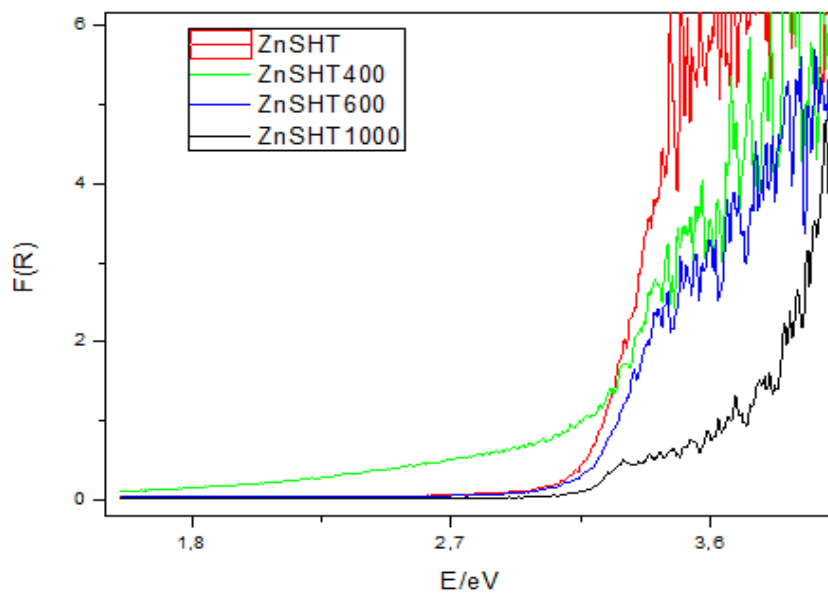
Temperatura (°C)	“Band gap” (eV)	Tamanho de Cristalito (nm)	FWHM
130	1,06	105,98	0,79
400	3,00	90,22	0,93
600	3,16	76,55	1,10
1000	3,58	201,04	0,45

Nas Figuras 27 e 28 são apresentados os resultados das medidas de UV-vis para as amostras SHT e HT.

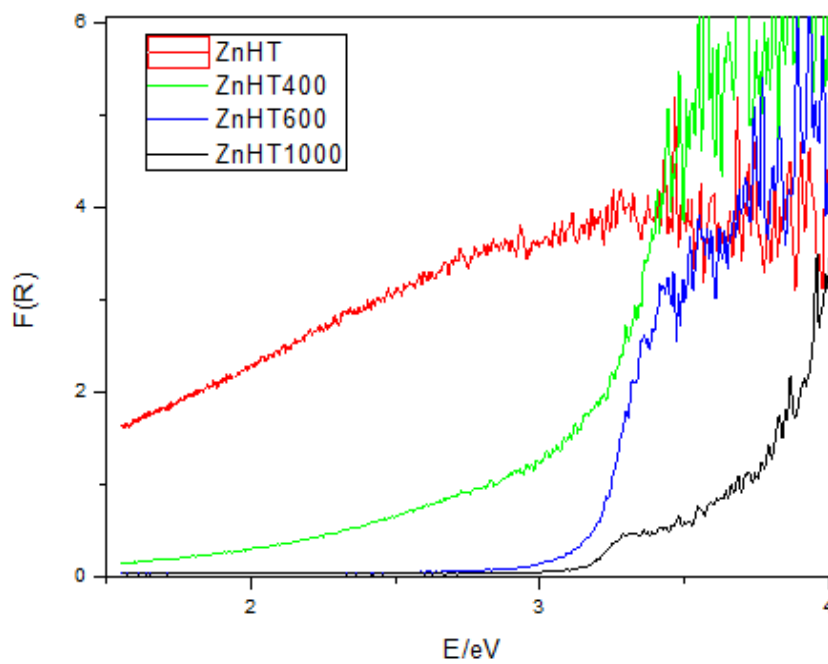
O modelo Wood e Tauc (1972) foi utilizado para obter os valores experimentais do *gap* óptico das amostras em função da temperatura de tratamento térmico e em função da síntese (CHT e SHT). Esses valores foram apresentados nas Tabelas 08 e 09 acima.

Para a amostra de estanato de zinco os resultados de UV (Figuras 27 e 28) e conforme as Tabelas 08 e 09 do estanato de zinco CHT e SHT mostram que o material é um semiconductor, pois apresenta “*band gap*” em torno de 3, sendo esse resultado tanto para as amostras CHT e SHT, tendo exceto a 130° C que é a temperatura logo após o tratamento hidrotérmico um “*band gap*” em torno de 1 eV característico de um material condutor. O aumento da temperatura leva a maiores valores de “*band gap*” o que é esperado conforme PINTO (2007), visto que ocorre o aumento de energia térmica promovendo o aumento da vibração dos átomos e por consequência a maior possibilidade de rearranjos, quebras de ligação e/ou formação de novas ligações, fatores esses que aumentam a probabilidade de formação de defeitos modificando a distância entre a banda de valência e banda de condução. Neste caso a formação de defeitos estruturais e eletrônicos ocorreu no sentido de aumentar estes valores mostrando que estes defeitos foram formados juntos a banda de condução.

**Figura 27:** UV vis  $\text{ZnSnO}_3$  sem HT.



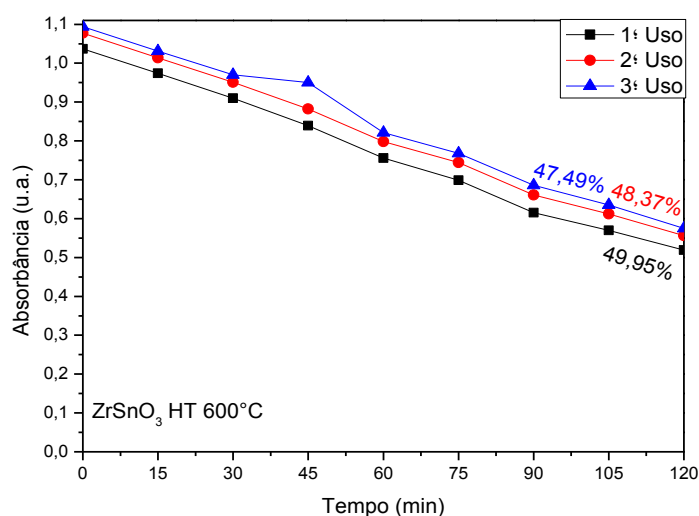
**Figura 28:** UV vis  $\text{ZnSnO}_3$  com HT.



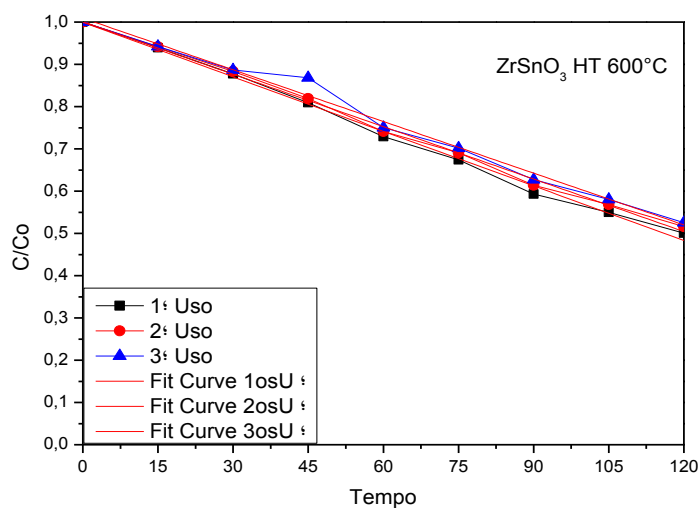
Com base nos valores de absorvância da Figura 29 observa-se que o corante com o catalisador sob a exposição de luz obteve uma degradação de 49,64% do corante pelo período de 120 minutos.

**Figura 29:** a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e Curvas de pseudo ordem zero para o  $ZnSnO_3$  sintetizado por coprecipitação, CHT e calcinação a 600 °C.

a)



b)



Na busca em melhorar os resultados de caracterizações do  $\text{ZnSnO}_3$  acrescentou-se etilenoglicol na síntese por ser uma estrutura orgânica que age como quelante e estabilizando a estrutura.

Dos resultados DRX para as amostras de  $\text{ZnSnO}_3$  com etilenoglicol com aplicação dessa metodologia pode-se observar através da difração de raios X (figuras 30 e 31) a formação de 2 fases. De acordo com as curvas de difração nos gráficos observa-se que a síntese por micro-ondas realizada a  $130^\circ\text{C}$  apresenta-se ainda uma amostra com desordem estrutural não sendo possível observar a formação de picos de difração característicos da estrutura cristalina formada, apenas uma banda em torno de  $35^\circ$ .

Com aumento da temperatura para  $400^\circ\text{C}$  é possível observar a formação de alguns pontos, picos de difração, ainda com alto grau de desordem observado pela largura à meia altura destes. A  $600^\circ\text{C}$  têm-se um aumento da intensidade destes picos de difração ilustrando o aumento da ordenação do sistema com alto grau de cristalinidade. Os resultados se repetem com a síntese do  $\text{ZnSnO}_3$  sem a presença de etilenoglicol, porém na presença de etilenoglicol acontece uma diminuição de fases que antes desta síntese sem etilenoglicol, eram 3 e agora passa a ter 2 fases.

A análise das estruturas e fases referentes às amostras foi realizada comparando-se os dados experimentais conforme as fichas cristalográficas ICDD. Observa-se a presença de  $\text{SnO}_2$  cúbico conforme a ficha ICDD nº 01 796888 e também a presença de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  cúbico conforme a ficha ICDD nº 01 0731725. E com a presença de etilenoglicol a formação da fase de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  está em bem maior quantidade conforme picos de raios X do que sem a presença de etilenoglicol justamente por o etilenoglicol agir como estabilizante o que torna a precipitação mais lenta, e ao formar a estrutura de forma mais lenta influencia na estabilização das estruturas e formação de material nanométrico. Nesses difratogramas a estrutura cristalina predominante, em maior quantidade, é do  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ .

Outra observação desses difratogramas pode ser feita em relação do tratamento hidrotérmico e sem tratamento hidrotérmico. Os resultados após a utilização das micro-ondas, exibidos nos difratogramas, mostra curvas praticamente iguais e com picos de difração praticamente de mesma intensidade, porém, com pequena alteração nos valores de tamanho de cristalito e de FWHM. Esta pequena diferença leva a modificação nos valores de tamanho de cristalito.

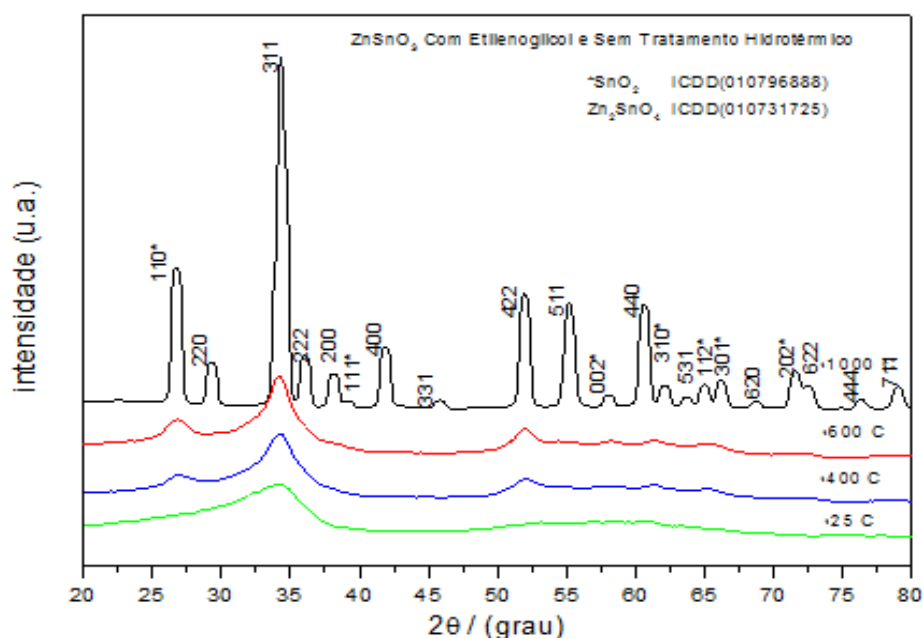
Destes resultados avalia-se que o tratamento hidrotérmico possa estar ativando um crescimento heterogêneo das partículas levando a uma descentralização da linha de base e uma maior desordem, modificando a linha de base dos picos de difração. A linha de base

de um difratogramas de raios X é fortemente influenciada pelo tamanho dos cristalitos, pela forma e pela distribuição homogênea ou heterogênea dos tamanhos destas partículas, ou seja, existe uma grande possibilidade de se encontrar uma distribuição polimodal de tamanhos de partículas o que resultaria na modificação da linha de base dos picos levando a uma visualização de difratograma mais amorfo, desordenado, mesmo em temperaturas mais altas. Portanto, essa desordem não estaria associada à desordem cristalina, mas desordem da distribuição das partículas.

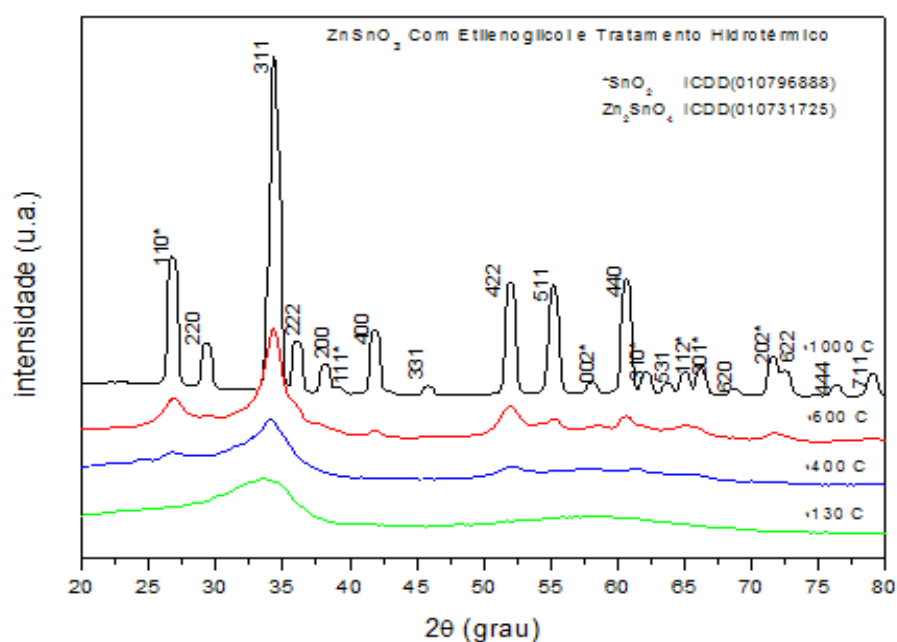
De acordo com JEYADHEEPAN E SANJEEVIRAJA (2014), uma desordem local nos sítios de  $Zn^{2+}$  e  $Sn^{4+}$  na estrutura espinélio limita significativamente a mobilidade dos carregadores de cargas. Isso ocorre porque, no espinélio, há a formação de uma cadeia tipo rutilo, com octaedros compartilhando arestas. A elevada proximidade cátion-cátion aumenta a mobilidade eletrônica. Quando os octaedros são deformados, pode ocorrer uma mudança nesse compartilhamento de arestas, reduzindo a mobilidade.

As figuras de difratogramas de raios X confirmam a presença das duas fases (espinélio e rutilo) sendo melhor definidas com a presença do etilenoglicol.

**Figura 30:** Difratogramas de Raios X - Estanato de zinco sem tratamento hidrotérmico e com etilenoglicol.



**Figura 31:** Difratomogramas de Raios X - Estanato de zinco com tratamento hidrotérmico e etilenoglicol.



O tamanho dos cristalitos foi determinado em relação à largura das linhas obtidas no difratograma de raios X (Figura 30 e 31) utilizando a Equação de Scherrer (2-5). O pico de difração de maior intensidade (100%) na amostra CHT está em 34°, portanto, o plano (311); e na amostra SHT também está em torno de 34°, portanto o plano (311), sendo então o pico de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Nessa amostra a presença de SnO<sub>2</sub> está ainda em pequena quantidade e não aparece mais picos referentes a ZnO sendo ainda que a presença de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> está em maior quantidade. Esses resultados mostram que a presença de etilenoglicol tem influência em reduzir a quantidade de fases.

**Tabela 10:** ZnSnO<sub>3</sub> com etilenoglicol e sem HT.

Temperatura (°C)	"Band gap" (eV)	Tamanho de Cristalito (nm)	FWHM
25	2,69/ 3,27	54,98	1,52
400	2,81	--	--
600	3,00	61,08	1,37

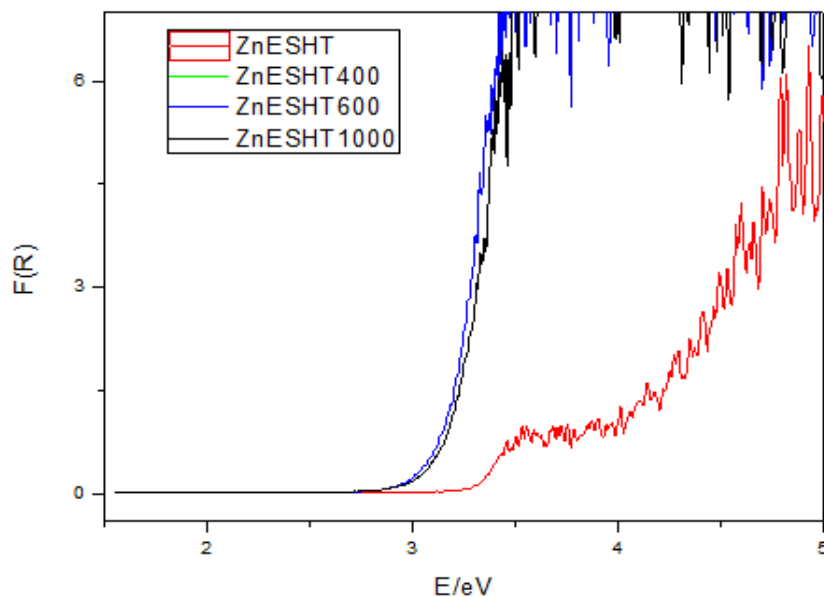
1000	2,97	110,99	0,77
------	------	--------	------

**Tabela 11:** ZnSnO<sub>3</sub> com etilenoglicol e com HT.

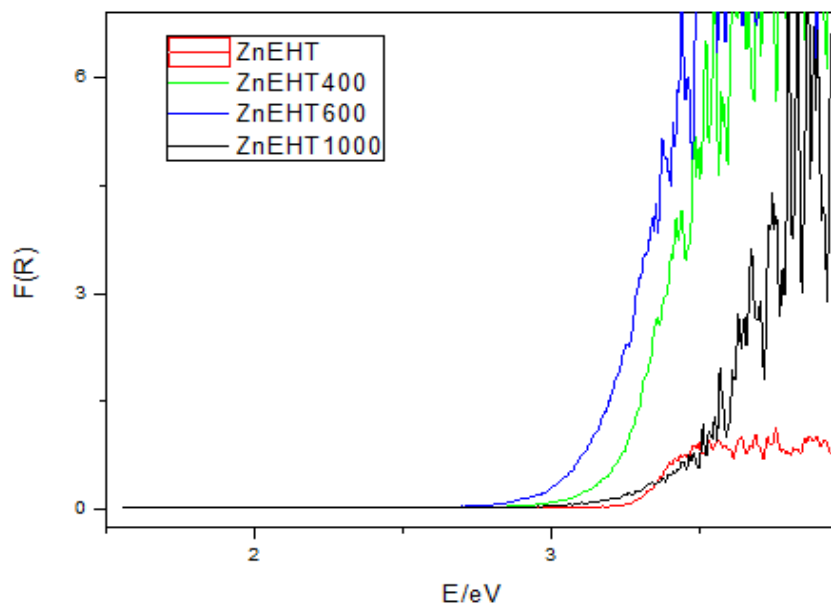
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>“Band gap” (eV)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>	<b>FWHM</b>
130	3,19	62,65	1,33
400	3,03	24,30	3,41
600	2,96	82,81	1,02
1000	3,09	114,77	0,74

Os resultados de UV vis conforme às Tabelas 10 e 11 e Figuras 30 e 31 do estanho de zinco com etilenoglicol CHT e SHT mostram que o material é um semicondutor, pois apresenta “*band gap*” em torno de 3 eV, sendo esse resultado tanto para as amostras CHT e SHT. Para estas amostras o aumento da temperatura não promove de forma significativa alterações nos valores do “*band gap*” o que também foi observado nos difratogramas, evidenciando a estabilidade a nível eletrônico neste sistema. Resultados que se confirmam com obtidos na literatura JACULINE, et al. (2013); TOKUMOTO (2000), que afirmam que Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> é um semicondutor.

**Figura 32:** UV vis  $\text{ZnSnO}_3$  com etilenoglicol e sem HT.



**Figura 33:** UV vis  $\text{ZnSnO}_3$  com etilenoglicol e com HT.



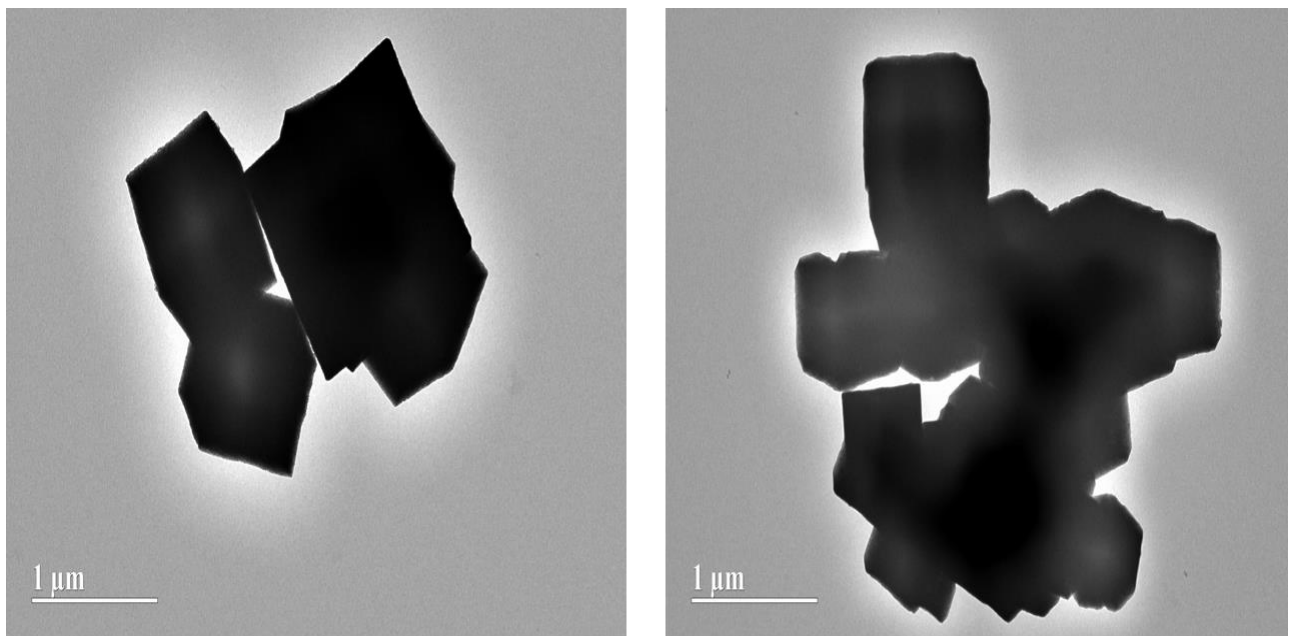
As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos pós de  $\text{ZnSnO}_3$  com etilenoglicol e CHT a 600 e 1000°C, sintetizados por coprecipitação, estão apresentadas nas figuras 34 e 35 respectivamente. As imagens foram realizadas nessas temperaturas onde ocorre conforme nos mostra nas imagens de DRX a definição das fases



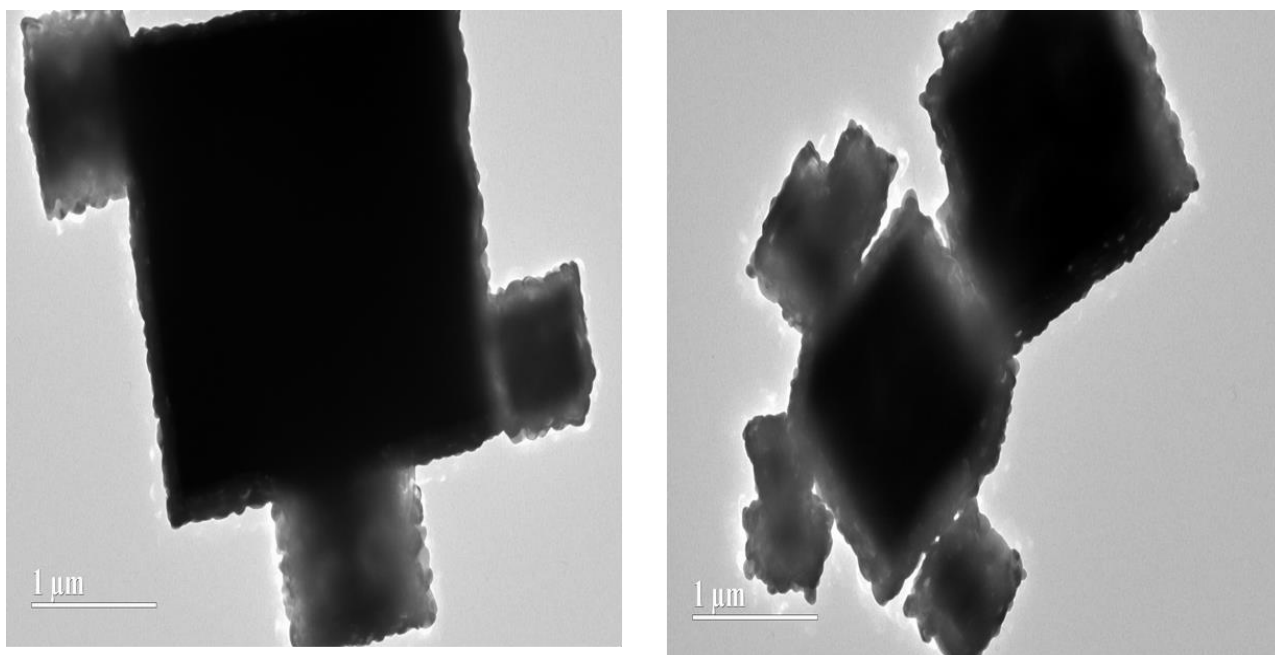
cristalinas da amostra e para observar se ocorre mudança na morfologia da amostra com aumento de temperatura. Observa-se destas imagens que os pós são constituídos de cubos, na ordem de 1 micrometro. Na imagem em algumas regiões observa-se que as estruturas são cúbicas típicas da fase, que de acordo com ALPUCHE-AVILLES, (2009) a estrutura espinélio inverso de simetria cúbica é apresentada para esta fase e pode ser confirmada para essa amostra pelos resultados de estruturas apresentados pelos os raios X nas figuras 30 e 31.

Pode-se observar também que o aumento da temperatura promoveu um aumento dos grãos (partículas), pois a 600 °C observa-se que a imagem nos mostram partículas mais agregadas e a 1000 °C consegue-se perceber pelas regiões mais claras, onde se visualiza um aumento dos grãos. Como a 1000 °C temos uma maior cristalinidade e maior incidência de picos da fase  $Zn_2SnO_4$  pode-se confirmar o resultado promissor com a presença do etilenoglicol que contribuiu na definição de fases conforme os resultados de raios X e “*band gap*” como também a influência da temperatura.

**Figura 34:** Imagens de MET  $ZnSnO_3$  com HT e etilenoglicol 600 °C.



**Figura 35:** Imagens de MET ZnSnO<sub>3</sub> com HT e etilenoglicol 1000 °C

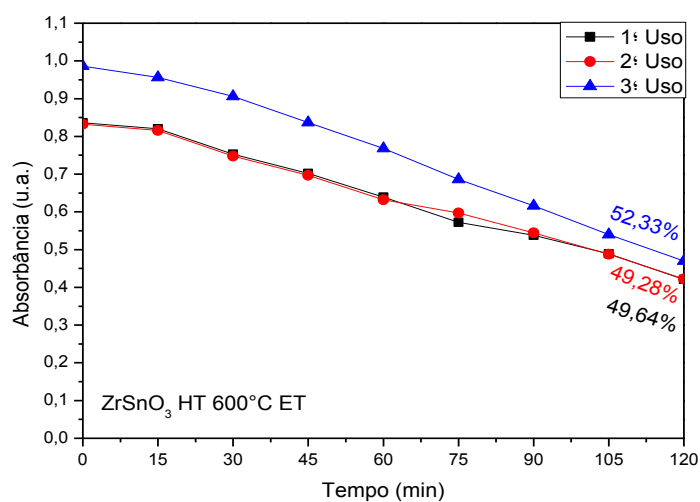


Com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica do corante com catalisador ZnSnO<sub>3</sub> com etilenoglicol CHT sintetizados, estudou-se a degradação do azul de metileno em presença de luz ultravioleta.

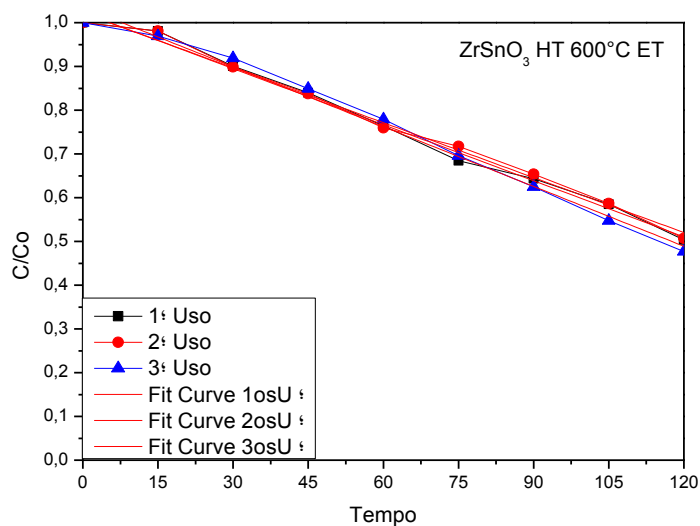
Com base nos valores de absorvância da Figura 36 observa-se que o corante com catalisador sob a exposição de luz obteve uma degradação de 49,64% do corante pelo período de 120 minutos.

**Figura 36:** a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e Curvas de pseudo ordem zero para o  $ZnSnO_3$  sintetizado por coprecipitação com etilenoglicol, CHT e calcinação a 600 °C.

a)



b)



As medidas de fotocatalise foram realizadas na temperatura de 600 °C por ser nessa temperatura que tem-se conforme resultados de raios X a definição de fases. Nessa temperatura observa-se a presença das estruturas espinélio e rutilo que segundo estudos de

COSTA (2015), são estruturas que apresentam propriedade fotocatalítica. Porém, pelas imagens obtidas seria interessante realizar fotocatalise das amostras sintetizadas na temperatura de 1000 °C. Mas como a proposta é obter um material fotocatalítico a temperaturas menores, com menos gasto de energia fica inviável um material a temperatura muito alta.

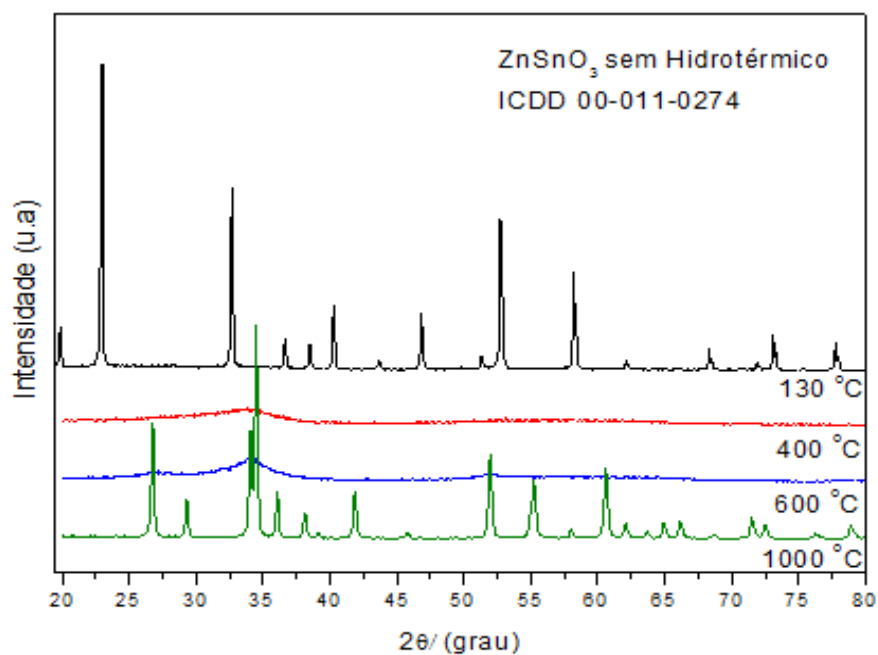
Posteriormente, foram realizadas as caracterizações do  $ZnSnO_3$  com então polietilenoglicol, pois assim como proposto para o  $SrSnO_3$ , o polietilenoglicol por ser uma estrutura complexa orgânica estabiliza os núcleos críticos por ser estabilizante na precipitação, que ocorre mais lentamente e assim maiores resultados de material nanométrico. E entre etilenoglicol e polietilenoglicol a cadeia carbônica do polietilenoglicol é bem maior. Portanto, mais lentamente é formado o precipitado e mais nanométrico e estável o material.

Dos resultados DRX para as amostras de  $ZnSnO_3$  com polietilenoglicol, pode-se observar através dos difratogramas das figuras 37 e 38 a formação da fase perovskita CHT e SHT, sendo as duas amostras sem calcinação. A análise das estruturas e fases referentes às amostras foi realizada comparando-se com os dados experimentais conforme as fichas cristalográficas ICDD. Esse resultado está de acordo com gráficos e observa-se que a síntese resulta em material cristalino e monofásico conforme ficha ICDD 00-011-0274 tanto CHT de temperatura 130 °C quanto em temperatura ambiente SHT podendo se observar, portanto, a fase perovskita do estanato de zinco.

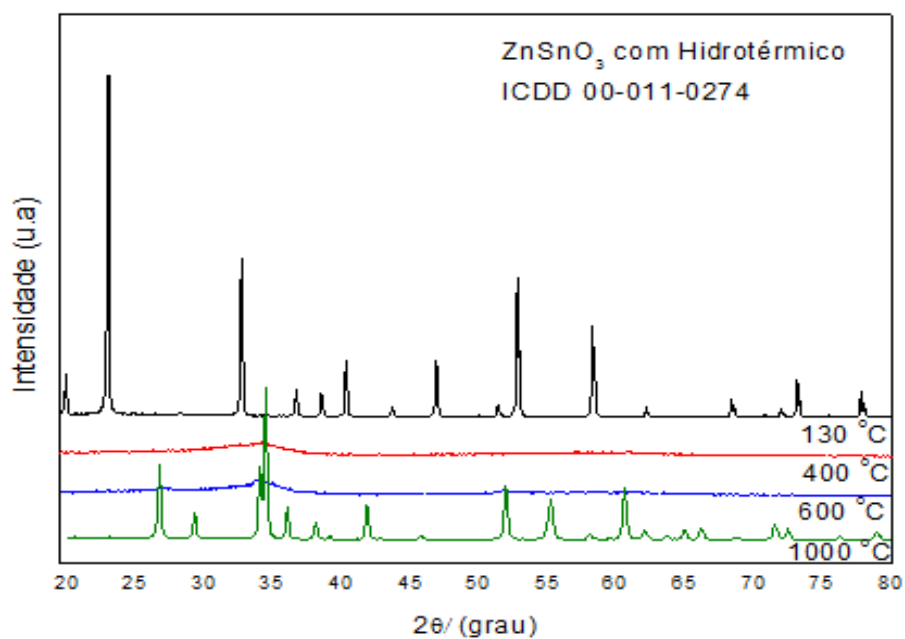
Com aumento da temperatura para 400° C e também para 600 °C observa-se que o material perde sua estrutura cristalina ocorrendo desordem e ordem a 1000 °C, sendo assim observada a mudança de fase e surgimento de outras fases. Esses resultados mostram que apesar de ser um material obtido sem grandes gastos de energia ele não permaneceu estável ao aumento de temperatura.

Outra observação desses difratogramas pode ser feita em relação à CHT e SHT são que os resultados após a utilização das micro-ondas quase não demonstra influência nos resultados para essa amostra. Isso pode ser confirmado ao observarmos as medidas de tamanho de cristalito e “*band gap*” conforme as Tabelas 12 e 13.

**Figura 37:** Difratomogramas de Raios X - Estanato de zinco sem tratamento hidrotérmico e com polietilenoglicol.



**Figura 38:** Difratomogramas de raios X - estanato de zinco com tratamento hidrotérmico e polietilenoglicol.



O tamanho dos cristalitos foi determinado em relação à largura das linhas obtidas no difratograma de raios X (Figura 37 e 38), utilizando a Equação de Scherrer (2-5).

**Tabela 12:** ZnSnO<sub>3</sub> com polietilenoglicol e sem HT.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>“Band gap” (eV)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>	<b>FWHM</b>
25	3,29	22,97	0,17
400	3,24	-	-
600	3,12	-	-
1000	3,51	34,48	0,25

**Tabela 13:** ZnSnO<sub>3</sub> com polietilenoglicol e com HT.

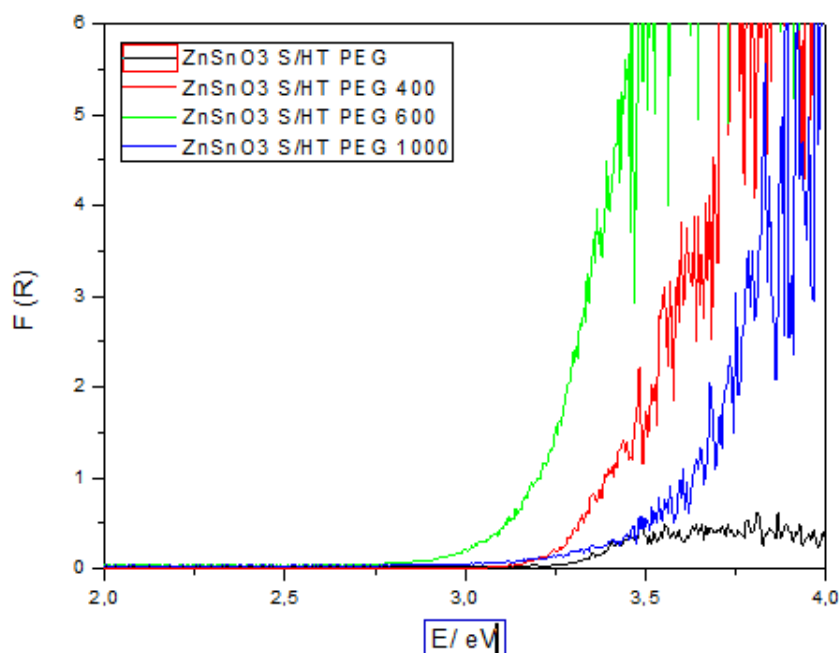
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>“Band gap” (eV)</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>	<b>FWHM</b>
130	3,26	22,98	0,17
400	3,20	-	-
600	3,15	-	-
1000	3,40	34,43	0,24

Os resultados de UV conforme as Tabelas 12 e 13 e Figuras 39 e 40 do estanho de zinco com PEG, CHT e SHT mostram que o material é um semicondutor, pois apresenta “band gap” em torno de 3 eV, sendo esse resultado tanto para as amostras CHT e SHT. Para estas amostras o aumento da temperatura não promove de forma significativa alterações nos valores do “band gap”, porém observa-se a mudança de fases com aumento de temperatura. O “band gap”, permanece dentro da classificação de semicondutor, pois

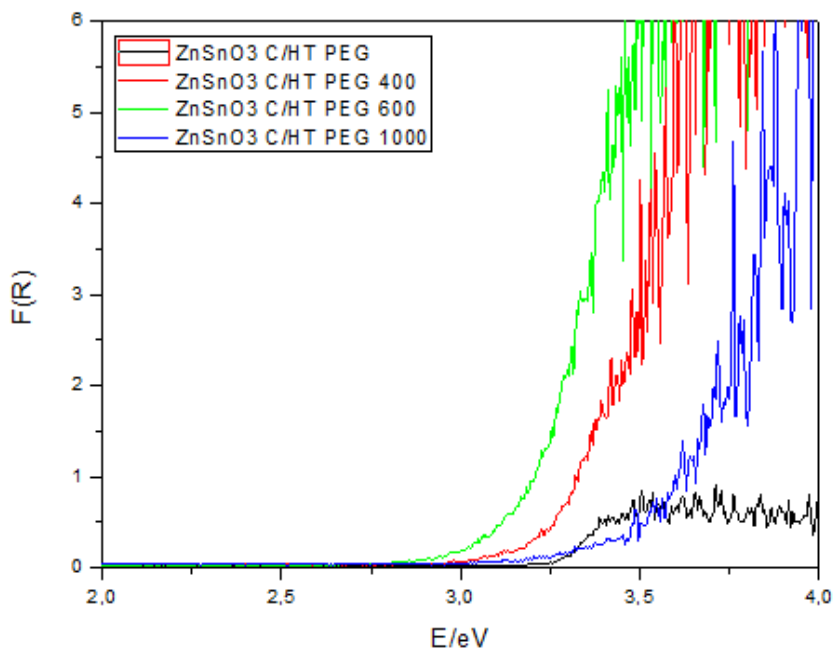
as fases que surgem com aumento da temperatura são as fases encontradas nos materiais de  $\text{ZnSnO}_3$  acima discutidos, que nos mostram resultados de semicondutores, onde ainda que com esse aumento de temperatura a presença de mais fases pode atribuir em segurar o elétron e deixar assim por mais tempo o buraco do par elétron/ buraco.

A literatura reporta que uma maior mobilidade eletrônica pode aumentar a taxa de transferência dos elétrons fotogerados no semicondutor, evitando a recombinação elétron/buraco e aumentando a meia vida dos carregadores de cargas fotogerados HOSSAIN, et al. (2015). E com a presença de PEG aprisionando o elétron pode-se obter melhores resultados fotocatalíticos.

**Figura 39:** UV vis  $\text{ZnSnO}_3$  com polietilenoglicol e sem HT.



**Figura 40:** UV vis  $\text{ZnSnO}_3$  com polietilenoglicol e com HT.



As micrografias obtidas por MET dos pós de  $\text{ZnSnO}_3$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , sintetizados por coprecipitação, CHT e com PEG são apresentadas na Figura 41. As imagens foram realizadas nessa temperatura onde, conforme nos mostra nas imagens de DRX, Figuras 37 e 38, existe um grau de desordem onde ocorre mudança de fases e podemos observar a presença de  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  e  $\text{SnO}_2$ . Observa-se destas imagens que os pós são constituídos de cubos, na ordem 1 micrometro. A presença dessas duas fases juntas com a presença de PEG promovem a propriedade fotocatalítica com o melhor resultado. Isso ocorre pois o polietilenoglicol aprisiona o elétron o que pode proporcionar então melhores resultados fotocatalíticos. Aguardamos as imagens de  $\text{ZnSnO}_3$  CHT e PEG onde obteve-se o material monofásico para comparar.

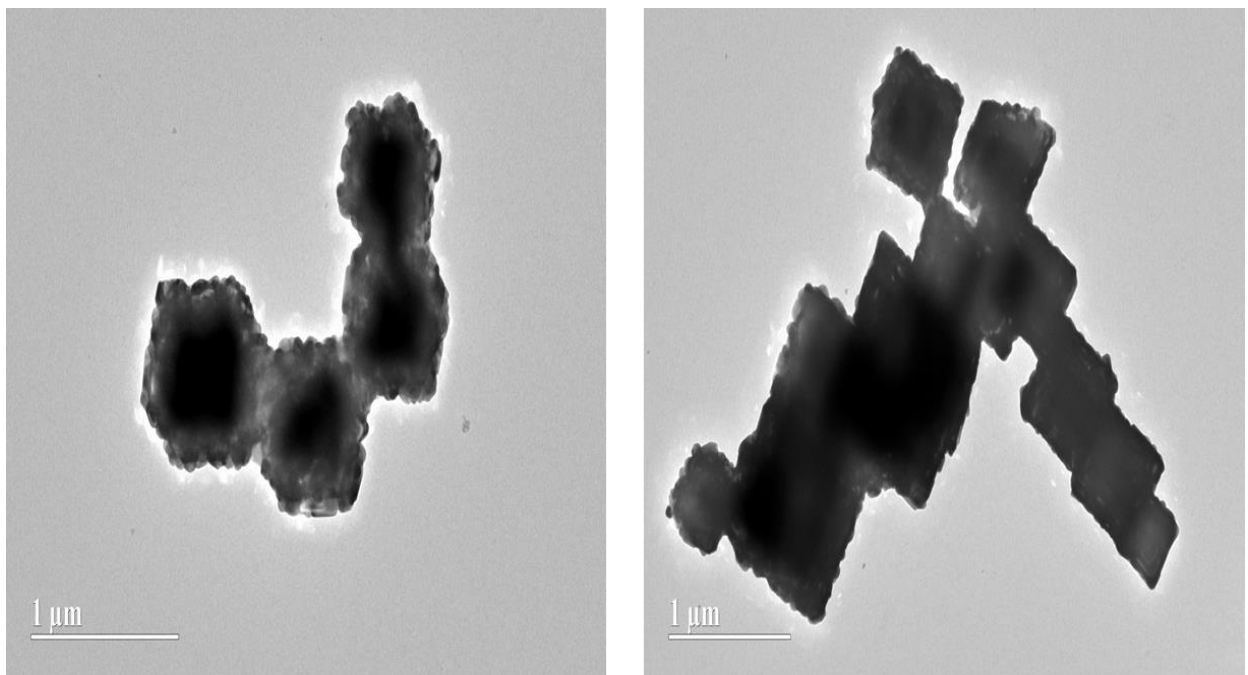
Nessas imagens a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pode-se observar que as partículas não estão compactadas e agregadas como nas amostras com etilenoglicol e sem presença de glicol. As imagens nos mostram amostras mais claras com certa porosidade o que aumenta a superfície de contato e pode melhorar os resultados de fotocatalise, apesar de que, de acordo com YANG et.al. (2012), apesar de a área superficial ser um parâmetro importante para fotocatalise, não é o predominante, pois outros parâmetros físicos e químicos do catalisador também favorecem.



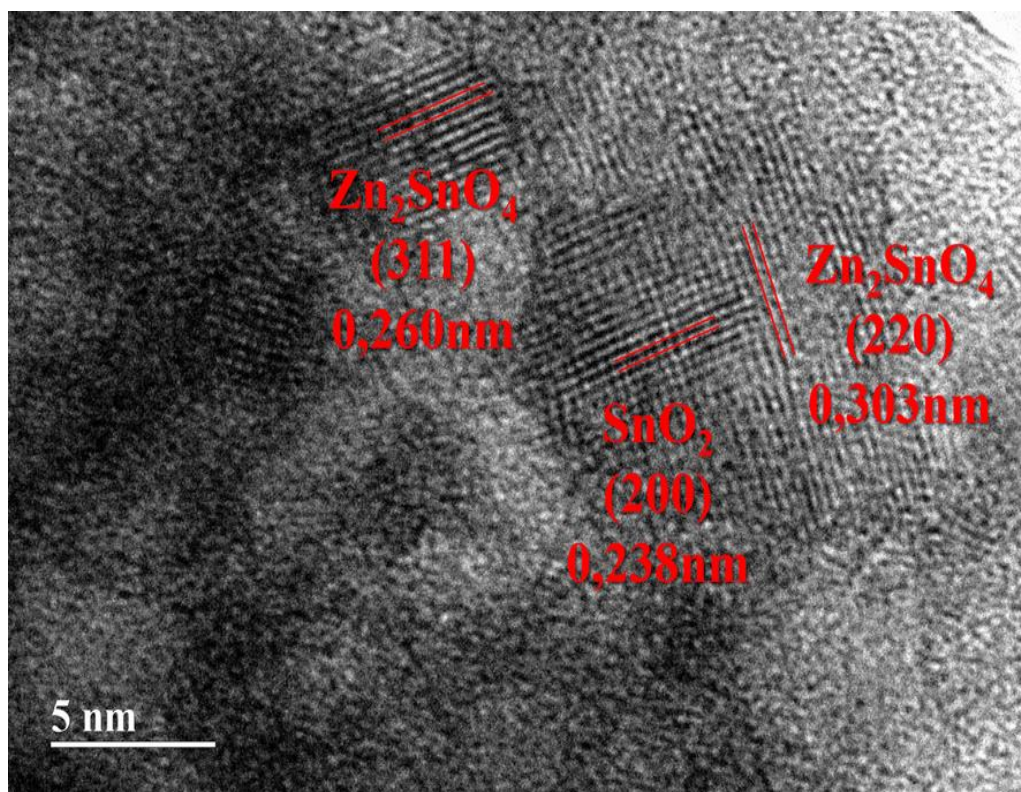
Na figura 42 observa-se a presença de grupos interplanares onde se confirma juntamente com resultados de raios X a presença nessa temperatura de mais de uma fase, sendo, portanto, os planos correspondentes as fases de  $Zn_2SnO_4$  e  $SnO_2$ .

O polietilenoglicol apresenta uma cadeia carbônica maior que a dos demais, desorganizando o sistema e introduzindo defeitos que resultam na fase secundária com o aumento da temperatura. Portanto, perde-se a fase perovskita com aumento da temperatura.

**Figura 41:** Imagens de MET  $ZnSnO_3$  com HT e PEG 600 °C.



**Figura 42:** Imagens de MET  $\text{ZnSnO}_3$  com HT e PEG 600 °C, distância interplanares.

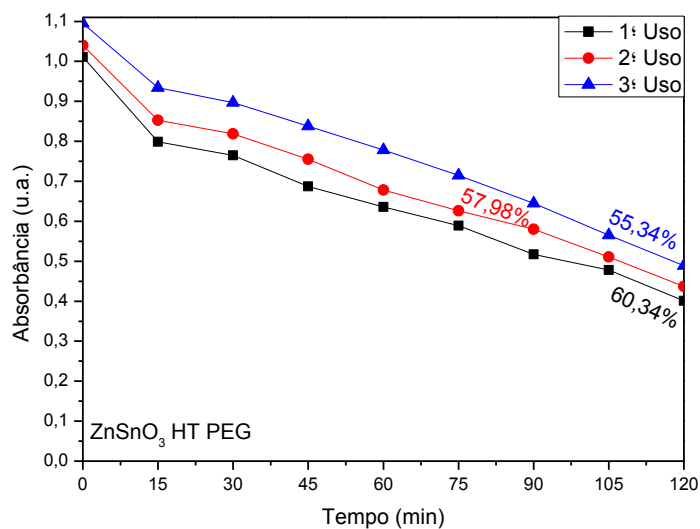


Com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica do catalisador  $\text{ZnSnO}_3$  CHT e com PEG sem calcinação (fase perovskita) e também a 600 °C (duas fases) sintetizados, estudou-se a degradação do azul de metileno em presença de luz ultravioleta.

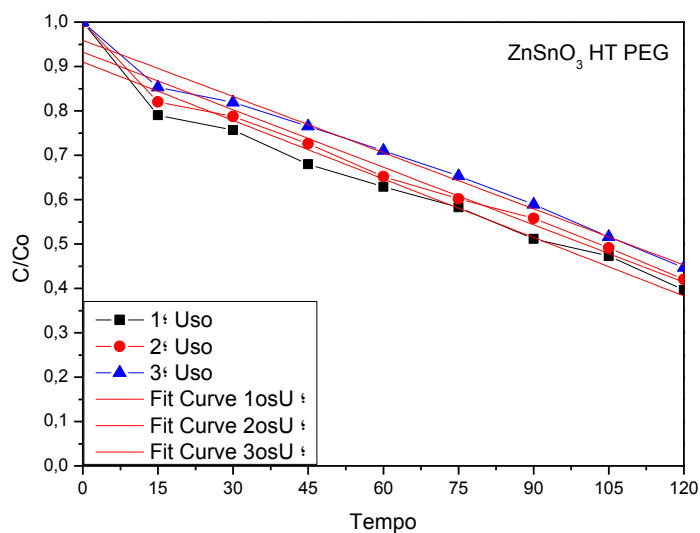
Com base nos valores de absorvância da Figura 43 observa-se que o catalisador sem calcinação CHT e com PEG sob a exposição de luz obteve uma degradação de 60,27 % do corante pelo período de 120 minutos.

**Figura 43:** a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e Curvas de pseudo ordem zero para o  $\text{ZnSnO}_3$  sintetizado por coprecipitação com polietilenoglicol, CHT.

a)



b)

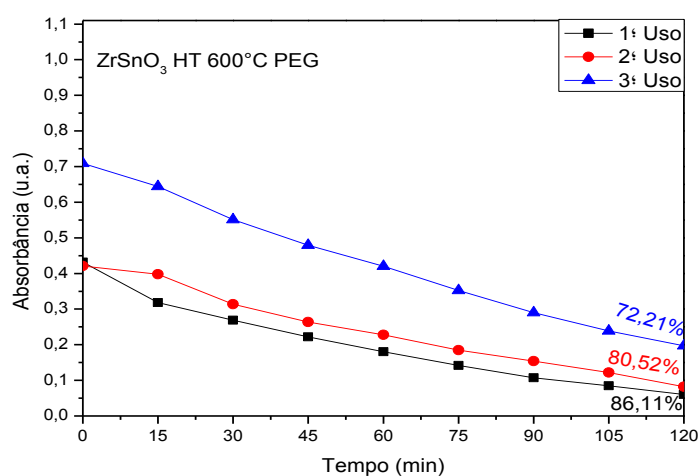


O valor de absorbância da Figura 44 observa-se que o catalisador com calcinação a 600 °C sob a exposição de luz obteve uma degradação de 86 % do corante pelo período de 120 minutos. Esse resultado mostra que conforme resultados de raios X e MET dessa amostra a presença de PEG e aumento da temperatura proporcionou um maior número de

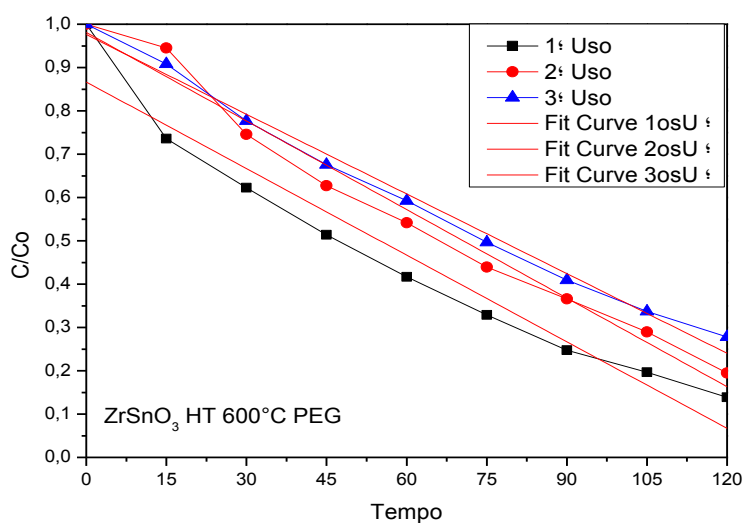
fases na amostra pelo aumento da temperatura e com estabilidade proporcionada pela presença de PEG que são resultados que confirmam então a melhora nos resultados de fotocatalise.

**Figura 44:** a) Descoloração e porcentagem de degradação; b) Descoloração em concentração relativa e Curvas de pseudo ordem zero para o  $ZnSnO_3$  sintetizado por coprecipitação com polietilenoglicol, CHT e calcinação a 600 °C.

a)



b)



Os resultados nos mostram que  $ZnSnO_3$  pode ser obtido na fase perovskita sem gasto de energia, apenas com a coprecipitação e adição de polietilenoglicol. O tratamento hidrotérmico apresentou influencia em proporcionar mais cristalinidade às fases.

Todas as amostras apresentaram-se como semicondutores. Na literatura outros autores também apresentam esse resultado. LOU (2006), LEHNENE (2012), FU (2009) sintetizaram o estanato de zinco pelo método hidrotérmico convencional e obtiveram um gap de 3,2; 3,6 e 3,7 eV, respectivamente.

Das imagens tem-se que o uso de diferentes glicóis na síntese influenciou no tamanho das partículas, devido ao aumento da cadeia carbônica nas estruturas dos glicóis, sendo que para o polietilenoglicol de maior cadeia aumentam-se o tamanho dos grãos e porosidade. As imagens mostram cubos, típicos das estruturas encontradas e confirmadas pelas caracterizações.

Na fotocatalise correlacionando todos os resultados das caracterizações do estanato de zinco observa-se que para o  $ZnSnO_3$  com PEG a 600 °C obtém-se o melhor resultado de fotocatalise, porém também pode se concluir que sem calcinação, na fase perovskita os resultados fotocatalíticos foram satisfatórios, tendo em vista que não foi necessário gasto de energia para sintetização deste material.

De acordo com estudos de LOU et.al. (2006) obtém-se uma boa eficiência fotocatalítica de partículas de  $Zn_2SnO_4$  na fotodegradação do corante azul reativo, mostrando uma descoloração do corante acima de 90% após exposição à luz UV o que confirma que melhores resultados de fotocatalise podem ser obtidos quando temos a formação do material  $Zn_2SnO_4$ , portanto, a 600 °C.

Sendo assim, sintetizamos um material semicondutor com a presença de PEG onde a influência do PEG juntamente com aumento das fases devido ao aumento da temperatura proporciona os melhores resultados de fotocatalise. A eficiência do corante com catalisador em todas as amostras foi relativamente diminuída ao observar após reuso o que pode ser consequência da diminuição de material que consegue-se recuperar a cada reação fotocatalítica. Conforme pode-se observar as curvas de ordem zero, conclui-se que esses materiais não dependem da concentração do corante, ou seja, uma concentração maior ou menor do azul de metileno não vai interferir na degradação. Esse resultado é confirmado por Hoffman (1995).

LIU et. al. (2016) apresenta um material de  $ZnSnO_3$  onde ele relata que esse material se dissolve e recristaliza quando aumentamos a temperatura desse material de forma ininterrupta de 200 °C e a alteração que ocorre está na morfologia podendo se formar

microcubo ocos se for por aumento de tempo em tratamento hidrotérmico ou microcubos como os que foram obtidos neste estudo por aumento de temperatura. Ao realizar este estudo LIU et. al (2016) comprovou que o  $ZnSnO_3$  é metaestável enquanto o  $Zn_2SnO_4$  é estável ao aumento de temperaturas. Portanto, observamos que temos a formação de  $Zn_2SnO_4$  estável pelas análises de raios X, morfologia de microcubos, um “*band gap*” característico de semicondutor e um bom resultado de fotocatalise para futura aplicação comercial deste sistema que foi obtido por um método simples, rápido e barato.

## 6 . Conclusão

A utilização de coprecipitação e tratamento hidrotérmico para obter óxidos com estrutura perovskita, dentro da metodologia proposta, foi promissora. Amostras de estanato de estrôncio monofásica, cristalina e com estrutura perovskita foram obtidas com e sem tratamento hidrotérmico a 600 °C. Estanato de zinco monofásico, cristalino e com estrutura perovskita também foi obtido com tratamento hidrotérmico e sem hidrotérmico (sem calcinação). Esses resultados foram obtidos com a adição de polietilenoglicol na síntese, material que age como quelante estabilizando a estrutura da rede, o que o torna promissor para obter as fases propostas por esse estudo.

Quanto à aplicação, os dois materiais apresentam bons resultados como semicondutores e fotocatalíticos. Porém, para melhores resultados fotocatalíticos do estanato de zinco, a fase perovskita não é a mais indicada. Além do processo de adsorção, os processos de transferência de carga também devem ser considerados na avaliação dos resultados catalíticos.

Os resultados obtidos nesse estudo permitem concluir que foram obtidos catalisadores com eficiência fotocatalítica por esse método potencializada para aplicação em fotocatalise, além de o  $ZnSnO_3$  ser promissor para aplicações tais como produção fotocatalítica de hidrogênio.

## 7. Referências

COSTA, A.F., PIMENTEL, P. M., MELO, D. M. A., MELO, M. A. F., AQUINO, F. M. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionado. *Cerâmica* 57, 2010.

ALAMMAR, T.; HAMM, I.; GRASMIK, V.; WARK, M.; MUDRING, A-V. Microwave-Assisted Synthesis of Perovskite SrSnO<sub>3</sub> Nanocrystals in Ionic Liquids for Photocatalytic Applications. *Inorg. Chem.*, 56, 6920–6932, 2017.

ALPUCHE-AVILLES, M. A.; WU, Y. Photoelectrochemical Study of the Band Structure of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Prepared by the Hydrothermal Method. *Journal of the American Chemical Society*. 131, 3216- 3224, 2009.

BANFIELD, J. F., WELCH, S. A., ZHANG, H., EBERT, T. T., PENN, R. L., Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science*, v. 289, n. 5480, p. 751-754, 2000.

BEZERRA, M. M. M; Síntese e Caracterização de Óxido Semicondutor à Base de Estanatos pelo Método Precursor Polimérico, 2015.

CALLISTER, W. D.Jr., *Fundamentals of Materials Science and Engineering* 5th Edition, 1236p, 2001.

CÂMARA, M. S. C. Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li<sub>2</sub>(M)Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, M = Zn, Co e Ni pelo método de Pechini. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química-UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 114 p.

CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 4, p. 1181-1184, 2001.

CARNEIRO, J. A. O. *Semicondutores: modelo matemático da célula fotovoltaica*, 2010. <<http://hdl.handle.net/1822/16960>> Acesso em 07/2017.

CASSIA-SANTOS M. R.; MENDES S. B.; GURGEL, M. F. C.; FIGUEIREDO, A. T.; GODINHO JR. M.; BRAZ, C. E. M.; LONGO, E.; Influência do lantânio nas propriedades estruturais do SrSnO<sub>3</sub> Cerâmica vol.60, no.354, São Paulo, 2014.

CHAVES, Alaor S. *Física*. 4. Rio de Janeiro: Reichmann & Affonso. p. 105. ISBN 85-87148-53-2, (2001).

CHAVES, A.C. et. al.; Photoluminescence in disordered Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. Journal of Solid Chemistry. 179, 985-992, 2006.

COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. Quantum Mechanics, 1<sup>a</sup> edição. Wiley, Vol. 2, p. 1442-1446, 1977.

CIUCCIO, R. L.; LUIZ, N. E.; JACOMINI, A. F.; SOARES, M. A. D; PEREIRA, V. A. Análise comparativa de propriedades de cerâmica avançada para aplicações em implantodontia, 2010.

CONSTANT, P.B.L., STRIGHETA, P.C., SANDI, D. Corantes alimentícios. Boletim CEPPA, v.20, p.203-220, 2002.

COSTA, J. M.; Espinélios de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> e Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> obtidos pelo método Pechini modificado, aplicados na descoloração de azo corante, 2015.

COSTA, A. F. , PIMENTEL P. M. , MELO D. M. A., MELO M. A. F., AQUINO F. M.. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador; Cerâmica 57.

CUN, W. et al.; Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Journal of Materials Science. 37, 2989-2996, 2002.

BRUNET. E; MAIER, T. ; MULTINATI, G. C; STEINHAEUER, S; KOCK, A. ; GSPAN, C. and GROGGER, W. ,Sens. Actuators, B 165, 110, 2012.



BUZEA, Cristina; PACHECO, Ivan; ROBBIE, Kevin; «Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity». *Biointerphases*. 2: MR17, 2007.

DELL'AGLI, G.; MASCÓLO, G., Agglomeration of 3% mol Y-TZP powders synthesized by hydrothermal treatment, /. *Euro. Ceram. Soc.*, 21, p.29-35, 2001.

ELERT, Glenn. Viscosity. *The Physics Hypertextbook*. Retrieved on 2007-10-02.

FENOLL, J., RUIZ, E., HELLIN, P., FLORES, P., NAVARRO, S., *Chemosphere*, 85 (8) (2011), pp. 1262–1268, 2011.

FERREIRA, V. B.; E-science e políticas públicas para ciência, tecnologia e inovação no brasil: colaboração, infraestrutura e repercussão nos institutos nacionais de ciência e tecnologia da área de nanotecnologia, 2016.

FIORAVANT, A. R.; H robust and networked control of discrete-time MJLS through LMIs, 2012.

FOLETTTO, E. L. et al., Application of  $Zn_2SnO_4$  photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight. *Ceramics International* 39, 4569-4574, 2013.

FU, X. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of  $Zn_2SnO_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 182, 517-524, 2009.

GASPAR, R.T.. Simulação de poli(etileno glicol) em água por dinâmica molecular. 2007. 72 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2007. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/100462>>.

GAYA, U. I.; ABDULLAHA, A. H.; Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*: 9, 1, 2008.

GOLDSTEIN, G. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; FIORI, C.; LIFSHIN, E.; Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York: Plenum Press, 1981.

GRIFFITHS, D. J. Introduction to Quantum Mechanics (em inglês) 2ª ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2004.

GRUPO ETC – Grupo de Ação Sobre Erosão, Tecnologia e Informação (Org). Nanotecnologia: os riscos da tecnologia do futuro: saiba sobre produtos invisíveis que estão no nosso dia-dia e o seu impacto na alimentação e na agricultura. Porto Alegre: L&pm, 197 p, 2005.

Grupo ETC. Nanotecnologia: os riscos da tecnologia do futuro. Porto Alegre: L&PM Editores, 197p, 2005.

HOFFMANN et al., 1995 M.R. Hoffmann, S.T. Martin, et al., Chem. Rev., 95, pp. 69–96, 1995.

HOSSAIN, M. M. KU, B.C.; HALN, J.R. Synthesis of an efficient white-light photocatalyst composite of graphene and ZnO nanoparticles: application to methylene blue dye decomposition. Applied Surface Science, 2015.

HUANG, F. et al. The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. Journal of Physical Chemistry B, v. 107, n. 38, p. 10470-10475, 2003.

JACULINE, M. M. RAJ, C. J. DAS, J.C Hydrothermal synthesis of highly crystalline Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanoflowers and their optical properties. Journal of Alloys and Compounds. 577, 131-137, 2013.

JOB. A. E. et al. Utilization of composites and Nanocomposites on natural rubber and ceramic nanoparticles as control agents for leishmania. Interch Open Science. 414-440, 2014.

KEYSON, D. et al. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico. *Cerâmica* [online]. 2006, vol.52, n.321, pp. 50-56. ISSN 0366-6913. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132006000100007>>. Acesso em 01/2017.

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. Introduction to microwave sample preparation theory and practice. Washington: ACS, 1988.

KITSIOU and FILIPPIDIS, 2009 V. Kitsiou, N. Filippidis *Appl. Catal. B*, 86, pp. 27–35, 2009.

KONSTANTINOUC L., ALBANIS T. *Appl. Catal. B Environ.* 49 (1) (2004), pp. 1–14

LAFI and AL-QODAH, 2006 W. Lafi, Z. Al-Qodah *J. Hazard. Mater.*, 137, pp. 489–497, 2006.

LAUDISE, R. A.; NIELSEN, J. W. *Solid state physics*. New York: Academic Press, 1961.

LEITE, E. R. et al.; Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 8, p. 1566-1568, 2003.

LEHNEN, T.; ZOPES, D; MATHUR, S. Phase-selective microwave synthesis and inkjet printing applications of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> (ZTO) quantum dots. *Journal Materials Chemical*. 22, 17732, 2012.

LIBBY, 1971 W.F. *Libby Science*, 171 (3970) pp. 499–500, 1971.

XIONG LIU, CHAOJIANG NIU, JIASHEN MENG, XIAOMING XU, XUANPENG WANG, BO WEN, RUITING GUO AND LIQIANG; Gradient-Temperature Hydrothermal Fabrication of Hierarchical Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Hollow Boxes Stimulated by Thermodynamic Phase Transformation, 2016.

LOU, X. et al. Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanocrystal. *Materials Science and Engineering A*. 432, 221–225, 2006.

ALVES, L.. «Funções orgânicas», 2013.

LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M.G. Fotoluminescência em Matérias com Desordem Estrutural. *Cerâmica*. V.50, p.138, 2004.

LUCENA G. L.; SOUZA J. J. N.; MAIA A. S; SOLEDADE L. E. B.; LONGO E.; SOUZA A. G.; SANTOS I. M. G. Nova metodologia para síntese rápida de SrSnO<sub>3</sub> pelo método Pechini modificado, 2013.

LUCILHA, A. C.; TAKASHIMA, K. Efeitos de agentes oxidantes e oxigênio dissolvido na descoloração do azo corante acid orange 7 por fotólise e fotocatalise. *Quimica Nova*. 32, 1399-1404, 2009.

MACHADO, A.E.H. et al. Potencial Applications for Solar Photocatalysis: From enviromental remediation to energy conversion cap.19 ``Solar Radiation``. Ed. In Tech. Rijeka, Coratia, 2012.

MANEERAT, C.; HAYATA, Y. Antifungal activity of TiO<sub>2</sub> photocatalysis maoagainst *Penicillium expansumin vitro* and in fruit. *Journal of Food Microbiology*, 107: 99, 2006.

MARINHO, J. Z. Influência dos íons Ce<sup>4+</sup>, Sm<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco. Tese de Doutorado apresentado no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2017.

MATIJEVIC, E., Preparation and properties of monodispersed colloidal metal hydrous oxides, *Pure AppL Chem.*, 50, p.1 193-1210, 1978.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI. R. H. G. A. Microwave sintering of ceramics. Part III: Sintering of zirconia, mullite and alumina. *Cerâmica*, v. 53, p. 218-226, 2007. Nascimento, M. R. et al. Influência da adição de níquel na síntese do SrSnO<sub>3</sub>. *Cerâmica*. Associação Brasileira de Cerâmica, v. 54, n. 329, p. 120-128, 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/30028>> acesso em dez/2016.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM.W.F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21:1,1998. ÖZKAN, A. et al. Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO<sub>2</sub> or Ag- TiO<sub>2</sub> particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* ,163 :29–35, 2004.

OLIVEIRA, J.S.S., SILVEIRA, L. G., Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. *Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da URI*, Vol. 7(12), p.91-104, 2011.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1 p. 82-86, 2001.

OHTANI, B.; OGAWA, Y.; NISHIMOTO, S.I. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 101, 3746-3752, 1997.

PORTER, K and BLUM, J. «A study in Microtomy for Electron Microscopy». *The anatomical record*, 1953.

RABENAU, A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie, International Edition*, v. 24, n. p. 1026-1040, 1985.

RATNER, M.; RATNER, D. *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*. Prentice Hall Professional, 2003.

RIBEIRO, C. et al. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. *Chemphyschem*, v. 6, n. 4, p. 690-696, 2005.

ROSSETTI, G. A. et al. Kinetics of the hydrothermal crystallization of the perovskite lead titanate. *Journal of Crystal Growth*, v. 116, n. 3-4, p. 251-259, 1992.

R. RUNYAN, T. J. SHAFFNER; Semiconductor measurements and instrumentation; McGraw-Hill Professional, 1998.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. Química Nova, 2002.

SANTOS, L. M. Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> com modificações superficiais para aplicações em fotocatalise heterogênea, 2017.

SILVA, T. G. Caracterização óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de óxido de zinco (ZnO) fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico. 2010. 118f.. Dissertação (Mestrado em Física da matéria Condensada) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SOSMAN, L.P.; FONSECA, R.J.M; JUNIOR, A.D.T.; ABRITTA, T. Fotoluminescência em Amostras Policristalinas de Galato de Magnésio Dopado com Ni<sup>2+</sup>. Cerâmica, 52: 200, 2006.

SOUZA, S.C.; Estrutura E Fotoluminescência Do Sistema Srsno<sub>3</sub>: Nd<sup>3+</sup>. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SOUSA FILHO, P. C., SERRA, O. A., Metodologia de Síntese em Fase Líquida para a Obtenção de Nanomateriais inorgânicos à Base de Terras Raras, 2015. Quím. Nova, Vol.38, N°5, 679-696, 2015.

SUMAN, P.H.; LONGO, E.; VARELA, J.A. E ORLANDI, M.O. Controlled Synthesis of Layered Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanobelts by Carbothermal Reduction Method and Their Gas Sensor Properties, 2014.

COSTA, A. F.; Síntese e Caracterização de espinélios a Base de Cu, Fe e Cr para pigmentos Cerâmicos, 2010.

Suhua Wang and Shihe Yang, Zurong Dai and Zhong L. Wang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 2001.

SCHULLER, D.; BIANCHI, E.C.; AGUIAR, P.R. Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. 2008.

UDAWATTE, C. P.; KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M.; Preparation of pure perovskite-type BaSnO<sub>3</sub> powders by the polymerized complex method at reduced temperature, 1998.

JEYADHEEPAN, K.; SANJEEVIRAJA, C. Preparation and crystal structures of some A<sub>1</sub>VB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> compounds: powder X-ray diffraction and rietveld analysis. Journal of chemistry, 2014, 245918-1 245918-6, 2014.

KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R., Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1976.

VIJATOVIC, M. M.; STOJANOVIC, B. D.; BOBIC, J. D.; B, T. R.; BOWEN, P. "Properties of lanthanum doped BaTiO<sub>3</sub> produced from nanopowders". Ceramics International., 36: 1817–1824, 2010.

WANDERLEY, K. A.; ALVES JUNIOR, S. and PAIVA-SANTOS, C. O.; Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica [ZN(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. *Quím. Nova* [online]. 2011, vol.34, n.3, pp. 434-438. ISSN 0100-4042. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000300013>.> Acesso em 06/2017.

WANG et al., 2010 H. Wang, H. Yang, *et al.* Chin. J. Process Eng., 10 (5) ,pp. 1025–1029, 2010.

WANG,S.M.; LU, M.K.; ZHOU, Y.Y; ZHANG, H.P; WANG, S.F.; YANG, Z.S. "Synthesis and luminescence properties of La<sub>2-x</sub>Re<sub>x</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = Eu and Dy) phosphor nanoparticles". Materials Science and Engineering B 133: 231-234, 2014.

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. Physical Review B. Volume 5, Number 8. Page 3144, 1972.

YU, J.H; CHOI, G.M.J.2002) Selective CO gas detection of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. Journal of Electroceramics. 8, 249-255, 2002.

YAMAGATA, C.; Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com mgo e aplicação no sistema zrO<sub>2</sub>-mgo-y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2004.

YANAGISA, W. A. K.; OVENSTONE, J. Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature. Journal of Physical Chemistry B, v. 103, n. 37, p. 7781-7787, 1999.

Z.W. Pan, Z.R. Dai and Z.L. Wang, *Science*, Nanobelts of semiconducting oxides, 291 (2001) 1947-1949.

(Z.X. Chen, et al.; Dehydrogenation of isobutene over zinc titanate thin film catalysts. Journal of Catalysis. 161, 730–741, 1996.