

Deise Cristina Carvalho do Rosário

**Estabilidade de Nanopartículas de SnO₂ - ZnO dopados:
Um estudo termodinâmico**

São Paulo

2017

Deise Cristina Carvalho do Rosário

**Estabilidade de Nanopartículas de SnO₂ - ZnO dopados:
Um estudo termodinâmico**

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Doutor em
Ciências

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo

2017

Ficha Catalográfica

Rosário, Deise Cristina Carvalho do

Estabilização das nanopartículas de SnO₂ - ZnO dopados: Um estudo termodinâmico / D. C. C. Rosário – versão corr -- São Paulo, 2017.

88 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Estabilização de nanopartículas 2.Excesso de superfície 3.Energia de superfície 4.Termodinâmica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

A minha mãe, luz da minha vida.

“...I am not going away;

I am going to stay here

and stand the fire

like Shadrach, Meshach and Abednego...”

Sojourner Truth in Tothe Preachers’ Poem

Agradecimentos

Em primeiro lugar, ao meu Deus por tudo.

Aos meus pais, Eloide e Girlene que com amor, sempre me apoiaram. Sempre.

À amiga Joice Miagava por diversas vezes ceder seu tempo para me orientar em relação a dúvidas referentes a este trabalho.

Ao Kaique Quilles Gomes, que embora esteja presente há tão pouco tempo, se mostrou um leal companheiro e incentivador.

Ao amigo Gilberto Pereira, pela ajuda nas análises de picnometria e por compartilhar seus conhecimentos.

Aos amigos que fiz no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, sempre dispostos a ajudar, às vezes compartilhando equipamentos e outras vezes compartilhando ouvidos e gargalhadas.

Ao Prof. Douglas Gouvêa pela orientação nesses últimos 8 anos.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade concedida.

Resumo

A inserção de aditivos em sistemas nanométricos tem como objetivo usual a estabilização destes materiais. A distribuição do aditivo nas interfaces é fundamental para o controle do balanço energético e das características da nanopartícula. Neste trabalho, foi estudado o efeito termodinâmico da inserção de Zn^{2+} e Sn^{4+} nos pós de SnO_2 e ZnO , respectivamente, sintetizados pelo método dos precursores poliméricos baseado em Pechini. A quantificação do excesso de interface pela lixiviação ácida e o estudo da evolução do tamanho das partículas e de suas áreas de superfície e de contorno de grão, permitiram calcular a distribuição do aditivo no sistema e avaliar sua influência em cada região onde este estava localizado. À $500^\circ C$, para baixas concentrações, há a solubilização dos aditivos na rede, promovendo o crescimento das nanopartículas. Para as concentrações acima de 0,05 mol%, o aditivo tende a se concentrar no contorno de grão e na superfície, promovendo uma estabilidade a estas regiões, possibilitando nanopartícula menores no que as dos pós sem aditivo e com baixa aglomeração. O ensaio cinético reforçou a ideia da correlação entre estabilidade e distribuição do aditivo nas interfaces, além de mostrar um efeito de aceleração do processo de estabilização com o aumento da concentração de aditivos. Também foi possível calcular o calor de segregação para o contorno de grão ($\Delta H_{segr}^{CG} = 48,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) e superfície ($\Delta H_{segr}^S = 37,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), o que permitiu determinar as energias das interfaces, mostrando que a estabilização provocada pela inserção de aditivos esta diretamente associada a diminuição destas energias.

Palavras-chave: Estabilização de nanopartículas; Excesso de interface; Energia de superfície; Termodinâmica

Abstract

The inclusion of additives in nanometric systems has the usual purpose of stabilizing these materials. This distribution in the interfaces is critical to the control of energy balance and nanoparticle characteristics. In this work, we studied the thermodynamic effect of the inclusion of Zn^{2+} and Sn^{4+} in the powders of SnO_2 and ZnO , respectively, synthesized by the polymeric precursor method based on Pechini. The quantification of interface excess by acid leaching and the study of the evolution of particle size, surface areas and grain boundary, allowed to calculate the distribution of the additive in the system and evaluate its influence in each region where it was located. At 500 °C, for low concentrations, there is a solubilization of additives in the bulk, promoting growth of the nanoparticles. For concentrations above 0.05 mol%, the additive tends to concentrate on grain boundary and surface, promoting the stability of these regions. This stability enables smaller nanoparticles and with low agglomeration. The kinetic assay strengthened the idea of correlation between stability and distribution of the additive in the interfaces, besides showing an accelerating effect of the stabilization process by increasing the concentration of additives. It was also possible to calculate the heat of segregation of the grain boundary ($\Delta H_{segr}^{GB} = 48.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$) and surface ($\Delta H_{segr}^S = 37.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), which allowed to determine the energies of the interfaces. This showed that the stabilization brought about by the inclusion of additives is directly associated with the reduction of these energies

Keys-work: Stabilization of nanoparticles; Surface excess; Surface energy; Thermodynamics.

Lista de Figuras

- Figura 1: Célula primitiva convencional do bulk da estrutura rutilo, com duas unidades de SnO₂ na célula unitária. Esferas cinzas representam os cátions Sn⁴⁺ e as esferas vermelhas representam os ânions O²⁻ 8
- Figura 2: Imagens de microscopia de varredura de algumas morfologias de ZnO: a) e b) são estruturas tetrapod; c) estrutura de diâmetros variáveis; d) nanofolhas; e) nanoconchas; f) multipods; g),h) e i) nanobastões 9
- Figura 3: Estrutura wurtzita para ZnO mostrando as coordenadas tetraédricas de Zn – O 10
- Figura 4: Curva de calibração obtida a partir da análise química por fluorescência de raios X das amostras de SnO₂ contendo Zn²⁺ sintetizadas à 500°C. 18
- Figura 5: Difrátogramas das amostras de óxido de estanho com concentração de íons de Zn²⁺ variando de 0,00 à 10,00% molar sintetizadas à 500°C. 19
- Figura 6: Áreas de superfície específica das amostras de óxido de estanho com diferentes concentrações de Zn²⁺ sintetizadas à 500°C obtidas através do método BET. Em destaque, a ampliação da faixa de concentração entre 0,00 e 0,01% de Sn²⁺. 21
- Figura 7: Espectro de infravermelho das amostras de SnO₂ com concentrações de 0,00% à 10,00% mol de ZnO, no intervalo de bandas entre 4000 à 400 cm⁻¹. 25
- Figura 8: Espectros de infravermelho das amostras de óxido de estanho dopados com concentrações de 0,00% a 10,00% mol de Zn²⁺. Os intervalos variam de 4000 à 2800 cm⁻¹ para a figura (a), e de 800 à 1800 cm⁻¹ para a figura (b). 26
- Figura 9: Curvas de mobilidade eletroforética dinâmica em função do pH para as amostras de SnO₂ com concentrações molares de Zn²⁺ 0,00%, 0,01%, 0,05%, 0,10% e 0,50% sintetizadas à 500°C. 27

Figura 10: Curvas de condutividade iônica em função do pH para as amostras de SnO ₂ com concentrações molares de Zn ²⁺ 0,00%, 0,01%, 0,05%, 0,10% e 0,50% sintetizadas à 500°C.	27
Figura 11: Curvas de mobilidade eletroforética dinâmica em função do pH para as amostras de SnO ₂ com concentrações molares de Zn ²⁺ 0,00%, 1,00%, 5,00% e 10,00% sintetizadas à 500°C.	28
Figura 12: Curvas de condutividade iônica em função do pH para as amostras de SnO ₂ com concentrações molares de Zn ²⁺ 0,00%, 1,00%, 5,00% e 10,00% sintetizadas à 500°C.	29
Figura 13: Curva de variação de pH de equilíbrio das dispersões das amostras de SnO ₂ sintetizadas à 500°C após uma hora de moagem para realização do ensaio de Mobilidade Eletroforética.	29
Figura 14: Excesso de superfície nas interfaces das nanopartículas de SnO ₂ sintetizadas à 500°C.	33
Figura 15: Entalpia de segregação para as interfaces sólido-sólido (Contorno de grão) e sólido-vapor (superfície) para as amostras de SnO ₂ contendo Zn ²⁺ sintetizadas à 500°C.	36
Figura 16: Energia de superfície para as interfaces sólido-sólido (Contorno de grão) e sólido-vapor (superfície) para as amostras de SnO ₂ contendo Zn ²⁺ sintetizadas à 500°C.	36
Figura 17: Difractogramas das amostras de óxido de estanho com concentração de íons de 0,00, 5,00 e 10,00% de Zn ²⁺ molar sintetizadas à 900°C.	38
Figura 18: Áreas de superfície total, Área de superfície específica (BET) e Área de contorno de grão (CG) das amostras de SnO ₂ com diferentes concentrações de Zn ²⁺ calcinadas à 900°C.	41
Figura 19: Difractogramas das amostras de óxido de estanho puro à 650°C e tempo de tratamento térmico variando de 0 à 120 minutos.	43

Figura 20: Difractogramas das amostras de óxido de estanho com 0,02 mol% de ZnO à 650°C e tempo de tratamento térmico variando de 0 à 120 minutos	44
Figura 21: Difractogramas das amostras de óxido de estanho com 1,02 mol% de ZnO à 650°C e tempo de tratamento térmico variando de 0 à 120 minutos	44
Figura 22: Evolução dos volumes das nanopartículas de SnO ₂ pura, e com 0,02 e 1,02 mol% de ZnO durante os tempos de tratamento térmico a 650°C.....	46
Figura 23: Evolução dos parâmetros de rede para o SnO ₂ puro durante os tempos de tratamento térmico a 650°C.	47
Figura 24: Evolução dos parâmetros de rede para o SnO ₂ com 0,02 mol% durante os tempos de tratamento térmico á 650°C.	47
Figura 25: Evolução dos parâmetros de rede para o SnO ₂ com 1,02 mol% durante os tempos de tratamento térmico a 650°C.	48
Figura 26: Evolução das densidades para o SnO ₂ puro, com 0,02 e 1,02 mol% de ZnO durante os tempos de tratamento térmico a 650°C.	49
Figura 27: Evolução das áreas de superfície específica e de contorno de grão para SnO ₂ puro durante o ensaio cinético à 650°C.	50
Figura 28: Evolução das áreas de superfície específica e de contorno de grão para SnO ₂ com 0,02 mol% de ZnO durante o ensaio cinético à 650°C.	50
Figura 29: Evolução das áreas de superfície específica e de contorno de grão para SnO ₂ com 1,02 mol% de ZnO durante o ensaio cinético à 650°C.	51
Figura 30: Excesso de interface para a amostra de SnO ₂ com 0,02 mol% de ZnO..	52
Figura 31: Excesso de interface para a amostra de SnO ₂ com 1,02 mol% de ZnO..	53
Figura 32: Curva de calibração obtida a partir da análise química por fluorescência de raios X das amostras de ZnO contendo Sn ⁴⁺ sintetizadas à 500°C.....	55
Figura 33: Difratorgramas das amostras de óxido de zinco com concentração de íons de Sn ⁴⁺ variando de 0,00 à 10,00% molar.	56

- Figura 34: Comportamento das áreas de superfície específica das amostras de óxido de zinco com diferentes concentrações de Sn^{4+} obtidas através do ensaio de adsorção-desorção de gás pelo método BET. Em destaque, a ampliação da faixa de concentração entre 0,00 e 0,10% de Sn^{2+} 58
- Figura 35: Espectros de infravermelho das amostras de óxido de zinco dopados com concentrações variando de 0,00% a 10,00% mol de Sn^{4+} 60
- Figura 36: Espectros de infravermelho das amostras de óxido de zinco dopados com concentrações variando entre 0,00% e 10,00% mol de Sn^{4+} . Os intervalos variam de 4000 à 2200 cm^{-1} para a figura (a), e de 1900 à 1000 cm^{-1} para a figura (b)..... 61
- Figura 37: Curvas de mobilidade eletroforética dinâmica em função do pH para as amostras com concentrações molares de Sn^{4+} 0,00%, 1,00%, 5,00% 10,00% sintetizadas à 500°C. 62
- Figura 38: Curvas de condutividade iônica em função do pH para as amostras de ZnO com concentrações molares de Sn^{4+} 0,00%, 1,00%, 5,00% e 10,00% sintetizadas à 500°C..... 62
- Figura 39: Espectros de infravermelho das amostras de óxido de zinco dopados com concentrações variando de 0,00% a 10,00% mol de Sn^{4+} . Os intervalos variam de 400 à 1200 cm^{-1} 64

Lista de Tabelas

Tabela 1: Categorização de Óxidos e Relação com Processos de Dissolução	13
Tabela 2: Concentrações reais das amostras de óxido de estanho dopados com íons Zn^{2+} sintetizadas à 500°C obtidas através do ensaio de fluorescência de raios X....	18
Tabela 3: Dimensões do cristalito nas direções a, b e c dadas pelo método de refinamento por Rietveld das amostras de SnO_2 contendo Zn^{2+} sintetizadas à 500°C.	20
Tabela 4: Valores das áreas de superfície específica das amostras de óxido de estanho com diferentes concentrações molares do íon Zn^{2+} obtidas através do ensaio de adsorção de gás pelo método BET	22
Tabela 5: Áreas de superfície total (AST), Área de superfície específica (A_{BET}) e Área de contorno de grão (A_{CG}).....	24
Tabela 6: Concentrações molares de íons Zn^{2+} distribuídos na rede e na superfície dadas pela lixiviação ácida das amostras de SnO_2 sintetizadas à 500°C.	30
Tabela 7: Tensão de rede para as amostras de SnO_2 dopadas com diferentes concentrações de Zn^{2+} calcinadas à 500°C	31
Tabela 8: Concentração molar do Zn^{2+} na rede, no contorno de grão e na superfície das nanopartículas de SnO_2 dopada com ZnO e sintetizadas à 500°C.....	32
Tabela 9: Frações volumétricas e frações molares para as amostras de SnO_2 dopadas com ZnO.	34
Tabela 10: Característica energéticas do SnO_2 dopado com Zn^{2+} e sintetizadas à 500°C determinadas neste trabalho.	35
Tabela 11: Dimensões do cristalito nas direções a, b e c dadas pelo método de refinamento por Rietveld para as amostras de SnO_2 sintetizadas à 900°C.	39
Tabela 12: Valores da densidade, tamanho da partícula, Área de superfície total (AST), Área de superfície específica (A_{BET}) e Área de contorno de grão (A_{CG}) das	

amostras de óxido de estanho com diferentes concentrações molares do íon Zn^{2+} sintetizadas à $900^{\circ}C$	40
Tabela 13: Concentrações molares de íons Zn^{2+} distribuídos na rede e na superfície dadas pela lixiviação ácida das amostras de SnO_2 sintetizadas à $900^{\circ}C$	42
Tabela 14: Dimensões do cristalito nas direções a e c dadas pelo método de refinamento por Rietveld das amostras de SnO_2 pura e com 0,02 e 1,02 mol% de ZnO à $650^{\circ}C$ com tempo de tratamento térmico variando entre 0 e 120 minutos.	45
Tabela 15: Distribuição de ZnO na rede, no contorno de grão e na superfície das nanopartícula de SnO_2	52
Tabela 16: Concentrações das amostras de óxido de zinco dopados com íons Sn^{4+} , obtidas através do ensaio de fluorescência de raios X.	54
Tabela 17: Dimensões do cristalito nas direções a e c dadas pelo método de refinamento de Rietveld.	57
Tabela 18: Valores da densidade, tamanho da partícula, Área de superfície total (AST), Área de superfície específica (A_{BET}) e Área de contorno de grão (A_{CG}) das amostras de ZnO com diferentes concentrações molares do íon Sn^{4+} sintetizadas à $500^{\circ}C$	63

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Objetivo Geral	2
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Estabilidade de Nanopartículas.....	3
2.2	Excesso de Superfície e Entalpia de Segregação.....	4
2.3	Estrutura do sistema SnO ₂ - ZnO.....	8
2.4	Quantificação do Excesso de Superfície	11
3.2	Caracterização das Amostras	16
3.3	Lixiviação	17
3.4	Ensaio de Crescimento de Partícula	17
4	Resultados e Discussão	18
4.1	SnO ₂ dopados com Zn ²⁺ sintetizado a 500°C.....	18
4.2	SnO ₂ dopados com Zn ²⁺ sintetizado à 900°C.....	38
4.3	Estudo do crescimento das nanopartículas de SnO ₂ com Zn ²⁺	42
4.4	Óxido de zinco dopado com íons Sn ⁴⁺ sintetizados à 500°C	54
5	Conclusões.....	66
	Referências.....	68

1 Introdução

Os nanomateriais ganharam grande significância no final do século XX e por definição, são materiais que possuem estrutura na ordem de grandeza entre 1 a 100 nanômetros. Já autores mais rígidos definem dimensões estruturais entre 1 e 10 nanômetros¹⁻³.

As dimensões em ordem nanométrica proporcionam a esta classe de material uma alta área de superfície específica e de contorno de grão, as quais podem alterar significativamente as propriedades físicas e químicas quando comparados com os materiais convencionais⁴.

Além das mudanças nas propriedades do material, a alta área de superfície e de contorno de grão confere ao nanomaterial uma alta energia livre, a qual pode ser descrita pela Equação 1:

$$G_s = \sum \gamma \cdot A \quad \text{Equação 1}$$

onde G_s é a energia livre de superfície, γ é a energia da superfície ou do contorno de grão por unidade de área e A é a área.

O alto valor de energia livre torna os nanomateriais termodinamicamente instáveis. Quando exposto a altas temperaturas tendem a aumentar suas dimensões, perdendo suas características nanométricas^{5;6}.

Por outro lado, a instabilidade das nanopartícula também pode ser amenizada através de mudanças da composição química do material através da introdução de íons aditivos⁷. Quando um íon é adicionado a um sistema, três fenômenos podem ocorrer⁸:

- Nucleação de uma segunda fase;
- Formação de uma solução sólida extensiva;
- Formação um excesso do superfície.

Cada fenômeno pode ocorrer de forma individual ou simultânea, e cada um terá uma influência específica sobre o sistema.

Acreditasse que a formação de uma solução sólida extensiva geraria vacâncias com o objetivo de manter a neutralidade elétrica do material. Esse aumento de vacâncias pode ser prevista conhecendo as diferenças entre as valências e tamanho

de raios iônicos, entre soluto e solvente. Uma vez que o número de vacâncias aumente, haveria o aumento do processo difusional, aumentando as dimensões das nanopartículas.

Já a formação do excesso de superfície atuaria como uma barreira estérica a qual bloquearia o processo difusional e impediria o aumento das dimensões^{2;9}. Por outro lado, trabalhos recentes mostraram uma relação entre o excesso de superfície e estabilidade das nanopartículas através da redução da energia das interfaces.

Castro demonstrou através de ensaios de calorimetria de dissolução de alta temperatura a diminuição das energias de superfície e de contorno de grão de 1,20 e 0,70 J.m⁻², para 1,12 e 0,37 J.m⁻², respectivamente, para o SnO₂ dopado com 8,53 mol% de Mn²⁺¹⁰. Contudo, o excesso de superfície foi determinado através da suposições de números de camadas de aditivos para a superfície e contorno de grão e com base nisso, sua aplicação em modelos equacionais.

Desta forma, este trabalho propõe um método direto da quantificação do excesso na superfície e no contorno de grão através da lixiviação ácida, possibilitando os cálculos da energia das interfaces para os sistemas SnO₂ e ZnO.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho propõe uma nova metodologia de quantificação de excesso de superfície em sistemas nanométricos de SnO₂ e ZnO preparados pelo método do precursor polimérico baseado na patente de Pechini, O trabalho visa ainda identificar um limite de solubilidade do aditivo nos sistemas e identificar o perfil de distribuição dos componentes na nanopartícula à 500°C, possibilitando o cálculo das energias da superfície e do contorno de grão. Um estudo de crescimento e estabilização das nanopartícula de SnO₂ à 650°C também foi realizado, relacionando as variações das propriedades morfológicas com a distribuição do aditivo nas nanopartícula.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Estabilidade de Nanopartículas

A alta área de superfície específica é uma das principais características dos materiais em escala nanométrica. Esta característica somada aos defeitos característicos da superfície como o alto número de ligações atômicas insatisfeitas geram um alto valor de energia livre ¹¹⁻¹³, como mostra a Equação 1.

A alta energia livre torna o nanomaterial termodinamicamente instável, logo, quando uma composição química fixa é submetida a variações de temperatura, há a redução da área de superfície para diminuição desta energia e perdendo as propriedades relativas a alta área de superfície.

Todavia, o termo superfície é considerado a única contribuição para este fenômeno, negligenciando a influência do contorno de grão. O contorno de grão nada mais é que uma região de interface sólido-sólido, e assim como a superfície, possui uma alta energia de superfície contribuindo significativamente para a instabilidade do material nanométrico.

A instabilidade dos nanomateriais pode ser reduzida sem mudar as características destes materiais através da mudança da composição química. A mudança da composição química se dá através da introdução de aditivos durante a síntese do material. Este aditivo tem como finalidade melhorar as aplicações dos materiais, como mudanças das temperaturas de transição de fase, aumento das propriedades catalíticas, etc.

Quando um material aditivo é introduzido em um sistema cristalino ele pode seguir diferentes caminhos ⁸:

- Formar um solução sólida extensiva com o material solvente;
- Formar um excesso de superfície;
- Formar uma segunda fase.

Esses fenômenos podem ocorrer de forma individual ou simultaneamente, contudo sua configuração final será determinada pelo balanço energético entre os fenômenos, de forma a minimizar a energia livre total do sistema. Embora podendo ocorrer simultaneamente, cada fenômeno influencia de maneira distinta sobre a estabilidade do sistema.

A formação de uma segunda fase é um fenômeno indesejado quando o objetivo é manter ou melhorar as propriedades características do material solvente, pois leva a perdas das propriedades características do material solvente.

A solução sólida extensiva tende a formar defeitos, o que aumentaria a difusão e levaria a um aumento da nanopartícula. Esse aumento geraria na redução das áreas de superfície e de contorno de grão. Já o excesso de superfície é um fenômeno controverso, tendo sua influência baseada em fenômenos cinéticos e termodinâmicos, todavia, tem grande significância, o que leva a necessidade de uma discussão mais profunda¹⁴.

2.2 Excesso de Superfície e Entalpia de Segregação

O excesso de superfície é a diferença de concentração de um soluto presente em um material solvente, onde grandes concentrações se localizam nas regiões adjacentes a superfície até uma área de separação geométrica¹⁵.

Sua influência sobre a estabilidade da nanopartícula tem sido alvo de pesquisa nas últimas décadas, com tudo, o estabelecimento de um modelo para explicar o fenômeno tem sido controverso, sendo dividido entre a termodinâmica e a cinética.

Sobre o ponto de vista da termodinâmica, a formação do excesso de superfície ocorre devido as condições energéticas do sistema, as quais estão relacionadas com quatro fatores principais que influenciam na entalpia de segregação¹⁶. Esse fator pode ser descritos na Equação 2:

$$\Delta H_{seg} = \Delta H_{\gamma} + \Delta H_{\varepsilon} + \Delta H_{\omega} + \Delta H_{\phi} \quad \text{Equação 2}$$

ΔH_{γ} é a contribuição da variação entre as energias de superfície do sistema e é dada por Equação 3:

$$\Delta H_{\gamma} = (\gamma_B - \gamma_A)A \quad \text{Equação 3}$$

onde γ_B é a energia de superfície do solvente, γ_A a energia de superfície do soluto e A é a área de superfície molar A . Essa equação mostra que para ocorrer o excesso de superfície é necessário que a energia de superfície do solvente seja menor que a do soluto.

ΔH_ε é a componente mecânica do sistema. Representa a contribuição da energia de deformação decorrente da diferença entre os raios catiônicos r_A e r_B dos componentes A e B, sendo influenciado pelo módulo compressão K de B e pelo módulo de cisalhamento G de A, conforme a Equação 4:

$$\Delta H_\varepsilon = - \frac{24 \pi K G r_A r_B (r_B - r_A)^2}{4 G r_A + 3 K r_B} \quad \text{Equação 4}$$

ΔH_ω é a contribuição da interação química soluto-solvente que é dada pela entalpia de mistura (ΔH_{mix}), como mostra a Equação 5:

$$\Delta H_\omega = - \frac{\Delta H_{mix}}{Z^* x_A^b x_B^b} \quad \text{Equação 5}$$

onde Z^* é um número relacionado à coordenação dos íons na superfície, x_A^b e x_B^b são a fração molar dos componentes A e B no *bulk*.

ΔH_ϕ é a contribuição do potencial eletrostático interno. Para um sistema iônico e covalente que apresentam cargas elétricas é necessário a representação das diferenças de valência do sistema (Q) que causam um campo elétrico (ϕ_∞) gerado pela formação de defeitos intrínsecos ao próprio material, pois quanto maior for a diferença de cargas entre os íons do soluto e do solvente, maior será o efeito da segregação. Esta contribuição é representada pela Equação 6:

$$\Delta H_\phi = -Q e^{\phi_\infty} \quad \text{Equação 6}$$

Uma interação semelhante também foi proposta por Chookajorn¹⁷ e colaboradores para a segregação no contorno de grão em sistemas metálicos. Eles propuseram uma relação entre entalpia de segregação e sua influência por interações química, diferenças volumétricas e diferenças energéticas entre os componentes presentes no sistema, como mostra a Equação 7:

$$\Delta H_{seg} = z \left[\omega_c - \frac{\omega_s}{2} - \frac{\Omega_B \gamma_B^- - \Omega_A \gamma_A}{2zt} \right] \quad \text{Equação 7}$$

onde z é o número de coordenação, ω_c é o parâmetro de interação no interior do cristal e ω_s é o parâmetro de interação na superfície, t é a espessura da camada superficial e γ_A e γ_B são as energias de superfície, Ω_A e Ω_B são os volumes atômicos dos componentes A e B, respectivamente.

A consequência direta do excesso de superfície em sistemas óxidos é a diminuição da energia de superfície¹⁴. Inúmeros autores vem utilizando equações baseadas na termodinâmica de Gibbs para mostrar o efeito tensoativo do excesso de superfície sobre óxidos.

Castro¹⁰ e colaboradores apresentaram uma completa descrição da segregação do íon manganês na superfície e no contorno de grão de nanopartículas de SnO₂. Através da combinação da calorimetria de alta temperatura e microcalorimetria de adsorção de água, quantificou-se o calor de segregação e estimou o excesso de superfície. Baseado na termodinâmica, propuseram que através deste dados era possível obter a energia de superfície para a superfície e para o contorno de grão de uma nanopartícula. O calor de segregação foi estimado utilizando uma variação da equação de Lagmuir-Mclean, como mostra a Equação 8:

$$\frac{x_{CG}}{1-x_{CG}} = \frac{x_b}{1-x_b} \exp\left(-\frac{\Delta H_{seg_{CG}}}{RT}\right) \quad \text{Equação 8}$$

onde x_{CG} é a fração de íon aditivo segregado no contorno de grão, x_b é a fração de aditivo solubilizado no *bulk* e $\Delta H_{seg_{CG}}$ é o calor de segregação do contorno de grão.

Weissmuller¹⁸, Kirch-heim^{19;20} e Liu²¹ propuseram uma equação alternativa para mostrar a variação da energia de superfície e sua relação com o excesso de superfície (Equação 9):

$$\gamma_{CG} = \gamma_{CG0} - \Gamma_{CG} \cdot \Delta H_{seg} \quad \text{Equação 9}$$

onde γ_{CG} é a energia de superfície do material dopado, γ_{CG0} é a energia de superfície do material puro, Γ_{CG} é o excesso de superfície no contorno de grão e ΔH_{seg} é a entalpia de segregação. Portanto, o excesso de superfície estaria diretamente relacionada a uma diminuição da energia do contorno de grão. Esta diminuição estaria restrita ao limite de solubilidade do contorno de grão e após a saturação dos sítios passíveis de ocupação, mesmo com o aumento da concentração de aditivo, a energia

do contorno de grão se tornaria constante e a nucleação de uma segunda fase seria esperada.

Todavia, autores mostraram a formação do excesso de superfície sobre a interface sólido-gás, ou seja, mais especificamente, a superfície. Pereira²² e colaboradores quantificaram o excesso de superfície através da lixiviação ácida do SnO₂ dopado com Mg²⁺, todavia, não se considerou a possível formação de excesso sobre o contorno de grão, considerando a fração solubilizada no material como a fração do *bulk*. Sendo assim, acreditasse que a nucleação de uma segunda fase só irá ocorrer após a saturação das interfaces pelo aditivo.

Mesmo o efeito termodinâmico sendo preponderante sobre a estabilidade de uma nanopartícula, não se pode descartar o efeito cinético. O modelo de maturação de Ostwald⁸ mostra a relação entre os fatores cinéticos e termodinâmicos no processo de coalescência, descrito na Equação 10:

$$d^3 - d_0^3 = \frac{3 \cdot D \cdot C_0 \cdot \gamma \cdot M}{4 \cdot \rho \cdot R \cdot T} \cdot t \quad \text{Equação 10}$$

onde d é o raio da partícula final; d_0 é o raio inicial da partícula; D é o coeficiente de difusão; C_0 é a solubilidade de equilíbrio de um cristal com uma superfície plana; γ é a energia interfacial entre o cristal e o meio líquido; ρ e M são a densidade e a massa molar do material respectivamente; T é a temperatura absoluta; e R é a constante universal dos gases. t é o tempo. Neste modelo, a diferença de tamanho de partículas é o motor termodinâmico.

De acordo com este modelo, quando o material é aquecido a uma temperatura suficientemente alta, ocorre um movimento atômico. Considerando que as partículas maiores apresentam uma menor solubilidade quando estão em equilíbrio em um líquido saturado, ocorre o desaparecimento das partículas menores e o crescimento das partículas maiores. Este fenômeno causa a diminuição do número de partículas e a conservação do volume, todavia, tendo este fenômeno a influência direta do tempo de reação, o coeficiente de difusão e a energia de superfície do material.

Chen^{23;24} e seus colaboradores tem reportado um extensivo trabalho no controle de crescimento de grãos em inúmeros óxidos como CeO₂, ZrO₂ e Y₂O₃. Enquanto os íons reduzem a mobilidade do contorno de grão, a ausência de dados termodinâmicos impedem uma separação entre os efeitos cinéticos e termodinâmicos,

sendo todo o fenômeno atribuído a cinética. Contudo, com os dados termodinâmicos disponíveis, essa situação vem perdendo força, já que a influência da termodinâmica tem se mostrado muito mais relevante.

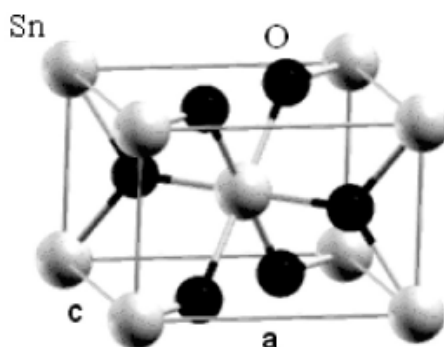
2.3 Estrutura do sistema SnO₂- ZnO

O estudo termodinâmico de nanopartículas baseados em dióxido de estanho e óxido de zinco, tem sido amplo e fornecido inúmeros resultados que tem contribuídos para o entendimento da estabilização de nanopartículas.

O dióxido de estanho, SnO₂, é um óxido que tem seu sistema amplamente conhecido além de um vasta gama de aplicações. Trata-se de uma material versátil, abundante e quimicamente estável. Suas propriedades elétricas e físicas permitem aplicações variadas destacando-se na produção de células fotovoltaicas, equipamentos ópticos, catalisadores e sensores de gases ²⁵⁻²⁸.

Sua aplicabilidade está atrelada as suas característica como semicondutor do tipo *n* com *band gap* de aproximadamente 3,7 eV. Sua condução elétrica é resultado da existência de defeitos puntiformes como vacância de oxigênio, da existência de átomos nativos ou estranhos que agem como doadores ou aceitadores de carga elétrica²⁹.

Figura 1: Célula primitiva convencional do bulk da estrutura rutilo, com duas unidades de SnO₂ na célula unitária. Esferas cinzas representam os cátions Sn⁴⁺ e as esferas vermelhas representam os ânions O²⁻.



Fonte: ³⁰

O SnO₂, encontrado na natureza na forma de *cassiterita*, possui uma estrutura cristalina tetragonal semelhante ao óxido de titânio na fase rutilo (TiO₂) como mostra a Figura 1. Sua célula unitária contem seis átomos: quatro átomos de oxigênio e dois de estanho. Cada átomo de estanho está centralizado em um octaedro formado por

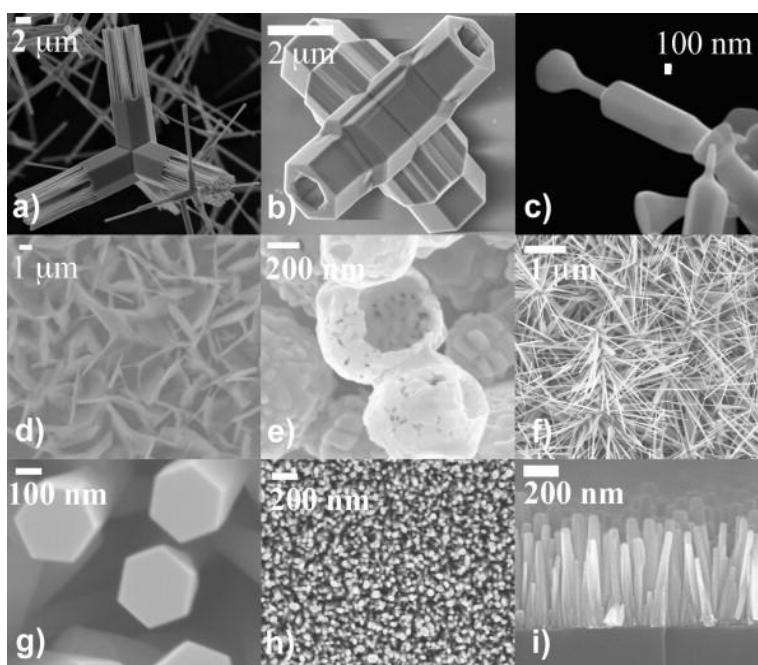
seis átomos de oxigênio localizados aos cantos de um octaedro regular, todo átomo de oxigênio é circunvizinhado por três átomos de estanho que estão próximos aos vértices de um triângulo equilátero.

Os parâmetros de rede para o SnO_2 são $a = b = 0,4737 \text{ nm}$ e $c = 0,3186 \text{ nm}$ e seus raios iônicos são $1,40 \text{ \AA}$ e $0,71 \text{ \AA}$ para o O^{2-} e para o Sn^{4+} , respectivamente, além de possuir uma densidade teórica de $6,99 \text{ g.cm}^{-3}$ 27;28.

O óxido de zinco, encontrado na natureza sob a forma de *zincita*, ganhou destaque nas últimas décadas devido a novas propriedades associadas a nanoestruturas, além de um baixo custo de obtenção.

Sua diversidade de nanoestruturas (Figura 2), confere ao material uma vasta gama de aplicações como sensores, catalisadores, lasers no ultravioleta, díodos emissores de luz. Trata-se de um semicondutor intrínseco de “*gap*” direto de $3,37 \text{ eV}$, com alta energia de ligação excitônica (60 meV), elevada atividades óptica e luminescente, além de possuir uma estabilidade sob alta energia de radiação³¹.

Figura 2: Imagens de microscopia de varredura de algumas morfologias de ZnO : a) e b) são estruturas tetrapod; c) estrutura de diâmetros variáveis; d) nanofolhas; e) nanoconchas; f) multipods; g),h) e i) nanobastões

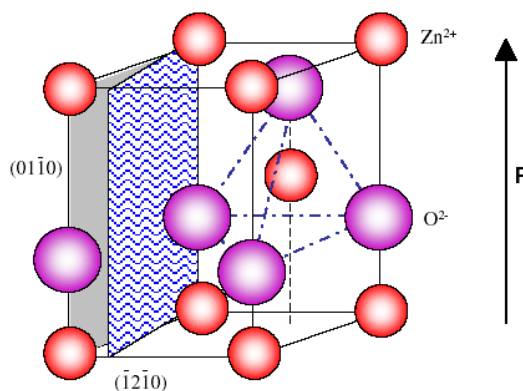


Fonte: 32

O óxido de zinco é um cristal covalente com uma estrutura hexagonal do tipo *wurtzita* (ZnS), consiste em uma estrutura hexagonal que na célula unitária, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro, coordenado a quatro outros átomos

de oxigênio³³. Esta estrutura pode ser descrita simplesmente como uma série de planos alternados compostos de íons de O^{2-} e Zn^{2+} em coordenadas tetraédricas empilhados ao longo do eixo c , como mostra a Figura 3.

Figura 3: Estrutura wurtzita para ZnO mostrando as coordenadas tetraédricas de Zn – O



Fonte: ³⁴

O ZnO possui parâmetros de rede $a = 0,32539$ nm e $c = 0,52098$ nm; e um raio iônico de $0,071$ nm. Possui grupo espacial $P6_3mc$ e sua densidade é de $5,6$ g.cm⁻³. Devido a sua coordenação tetraédrica, o zinco apresenta uma configuração central e assimétrica, fazendo do óxido de zinco o único que possui propriedades duais de piroeletricidade e piezeletricidade.

Mesmo sendo materiais com inúmeras propriedades, a inserção de aditivos tem como objetivo otimiza-los através da influência sobre suas propriedades. Trabalhos mostraram a influência do aditivo na redução de nanopartículas e sua influência em estabilização de fases. Miagava³⁵ mostrou a relação da diminuição de energia de superfície no SnO₂ dopado com Ti⁴⁺, sendo esta diminuição relacionada a formação de excesso de superfície pelo aditivo.

A quantificação de excesso de aditivo em SnO₂ dopado com Mg²⁺ foi mostrada por Pereira¹², que através da lixiviação ácida, quantificou o excesso além de avaliar a implicação da retirada deste excesso nas características morfológicas das nanopartículas. Todavia, o autor desconsiderou a formação de excesso de superfície no contorno de grão, o que mais tarde foi mostrado por Castro¹⁰ e colaboradores, que ao avaliar a formação do excesso de superfície em SnO₂ dopado com Mn²⁺, observou além de mudanças na morfologia da nanopartícula, a redução da energia de superfície

para as interfaces, que variou de $0,70 \text{ J.m}^{-2}$ e $1,20 \text{ J.m}^{-2}$, para o contorno de grão e superfície, respectivamente.

Já o estudo sobre a influência do excesso de superfície no ZnO é limitado devido a sua superfície altamente reativa a grupos de carbono, além de sua solubilidade em meio ácido. Xu³⁶ e colaboradores mostraram o efeito da adição de copolimerizmeros em ZnO para a produção de nanopartículas hierarquicamente porosas. Embora a variação da entalpia da superfície tenha sido relativamente pequena, o que mostra uma baixa contribuição energética neste sistema, não se descartou a possibilidade da influência do aditivo na superfície controlando de forma direcional a morfologia da partícula.

Contudo os valores de entalpia obtidos poderiam estar comprometidos, pois não se considerou a concentração de grupos de carbonos na superfície, o que alteraria estes valores. Esta variação foi mostrada por Gouvêa³⁷ e colaboradores ao avaliar a influência de CO e H₂O (na superfície) na entalpia de ZnO. Observou-se variações significativas nos valores de entalpia para amostras de ZnO tratadas e não tratadas sobre pressão e temperatura.

Sendo assim, torna-se de grande importância os grupos presentes na superfície e suas concentrações no momento de se verificar as entalpias de superfícies para o ZnO.

Além dos estudos relacionando os sistemas em questão e a influência do excesso de superfície, outra característica importante para a escolha destes, foi a a solubilidade de cada material. Mesmo ambos sendo semicondutores do *tipo-n*, apresentam solubilidades diferenciadas, o que possibilitou a realização da lixiviação e posterior quantificação do excesso de superfície.

2.4 Quantificação do Excesso de Superfície

O excesso de superfície tem se mostrado um fator preponderante na estabilidade de nanopartículas, logo sua quantificação é de grande relevância, principalmente na avaliação da influência do excesso de superfícies sobre as energias das interfaces.

Atualmente, quando se trata de caracterizar a superfície de um material a técnica mais utilizada é a Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*). O XPS trata-se de um método de análise qualitativo e quantitativo que consiste incidir raios X na amostra coletando os

fotoelétrons e quantificando-os, tanto em quantidade quanto em velocidade. Esta análise permite identificar e quantificar elementos químicos presentes na superfície da amostra³⁸. Contudo, trata-se de um método de acesso limitado, visto que é necessário um equipamento de alto custo.

Sendo assim, este trabalho propõe um método baseado na solubilidade dos óxidos em meio aquoso. A reação de um óxido em solução pode ser abordada pela química de superfície. Esta leva em consideração os grupos de óxidos segundo suas propriedades comuns, seus defeitos (*bulk* e superfície) e a modificação estrutural. O mecanismos de reação varia de acordo com o grupo de óxidos e pode ser resumidamente como:

- Adsorção (de prótons, íons hidróxidos, ânions, agentes de superfície ativos);
- Penetração de prótons e troca de íons (na superfície do óxido);
- Reações de dissolução (incluindo a formação de íons, protonação, transferência de íons e hidrólise catalisada por base);
- Mudanças de fase (de superfície ou modificações grandes quantidades de óxido);
- Catalíticas de reações (nas superfícies dos óxidos);
- Reações fotocatalíticas (como em óxidos semicondutores utilizados para a conversão de energia solar).

Os óxidos podem ser classificados de acordo com suas características elétricas e de suas ligações químicas. A Tabela 1 resume essas categorias de óxidos e traz os principais os principais processos de dissolução, além de exemplos de óxidos para cada categoria³⁹.

Tabela 1: Categorização de Óxidos e Relação com Processos de Dissolução

Iônicos (Íons na superfície)	Semicondutores (Ionicidade parcial na superfície)				Covalentes (Rede covalentes de íons)
Isolantes	Tipo - p		Tipo - n		Isolantes
	Condutividade		Condutividade		
	alta	baixa	alta	baixa	
Taxa de dissolução dos óxidos em água					
Muito rápida	Rápida	Lenta	Rápida	Lenta	Muito lenta
MgO	CoO	NiO	ZnO	α -Fe ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
CaO	MnO	CuO	CdO	MnO ₂	TiO ₂
BeO	TiO	UO ₂	-	SnO ₂	SiO ₂
Mecanismo de dissolução em água					
Reconstrução da superfície ↓ Alteração da carga da superfície ↓ Transferência de M ⁿ⁺ para a solução ↓ Transferência do H ⁺ para o íon O ⁻² ↓ Transferência de OH ⁻ (ou H ₂ O) para a solução	Transferência de carga para a superfície ↓ Formação dos íons (M ⁿ⁺ ou O ⁻²) ↓ Transferência de M ⁿ⁺ para a solução ↓ Transferência do H ⁺ para o íon O ⁻² ↓ Transferência de OH ⁻ (ou H ₂ O) para a solução			Hidrólise catalisada por base ↓ Formação de íon M(OH) _x ^{y+} ↓ Transferência para a solução do íon M(OH) _x ^{y+} ↓ Transferência do H ⁺ para o íon O ⁻² ↓ Transferência de OH ⁻ (ou H ₂ O) para a solução	

Fonte: ³⁹

Tanto SnO₂ e ZnO são óxidos semicondutores do tipo – n e suas taxas de dissolução variam substancialmente. ZnO dissolve rapidamente em solução ácida e sua taxa de dissolução não é afetada por dopantes. Já o SnO₂ apresenta uma dissolução lenta e sua taxa de dissolução é fortemente afetada por dopantes. Todavia, ambos possuem o mesmo mecanismos de dissolução, o que os torna aptos para o desenvolvimento deste trabalho.

O método de lixiviação ácida é um método simples e tem como objetivo solubilizar o material que está formando o excesso de superfície, a qual está em camadas mais superficiais. Para isso, baseou-se no sistema SnO₂ dopado com ZnO, onde o material que está no excesso de superfície é o ZnO, material com uma taxa de dissolução de $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Para o SnO₂ a taxa de solubilização apresentada é muito baixa, apresentando cerca de uma concentração de 10^{-5} mol/dm^3 quando em um experimento, amostras de 50 mg de SnO₂ foram postas em soluções de HCl e NaOH, respectivamente após 49 dias⁴⁰.

3 Materiais e Metodologia

3.1 Síntese

O método escolhido para obtenção dos óxidos foi o método do precursor polimérico baseado na síntese de Pechini^{41;42}. Trata-se de um método de baixo custo e fácil, que tem como produto um material de alta homogeneidade, elevada pureza e um controle estequiométrico. De forma simples, o método consiste na formação de um poliéster onde os cátions de interesse estão distribuídos de forma homogênea pela cadeia polimérica e sua pirolise resulta nos cristalitos óxidos.

Para a síntese foram utilizados os seguintes reagentes:

- Cloreto de estanho P.A. – $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 98,0% - Synth;
- Hidróxido de amônio P.A. – NH_4OH – 27,0% – Synth;
- Nitrato de zinco P.A. – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Synth;
- Ácido nítrico P.A. – HNO_3 – 70,0% – Synth;
- Etilenoglicol P.A. – $\text{C}_2\text{OH}_5\text{OH}$ – 99,0 % – Synth;
- Ácido cítrico anidro P.A. – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 99,5% – Synth.

Como precursor do SnO_2 optou-se pelo citrato de estanho para evitar a presença de outros elementos químicos como cloretos, fluoretos, nitretos e sulfetos, que possam influenciar na morfologia e reatividade do pó. O citrato de estanho foi obtido a partir de uma solução aquosa de cloreto de estanho (II) (0,5 mol/L) e ácido cítrico anidro (0,25 mol/L) a qual adicionou-se hidróxido de amônio P.A. até a obtenção de um pH próximo a 3 e precipitação do citrato de estanho. O citrato de estanho foi filtrado e lavado com água deionizada (3L de água para cada 100 g de produto obtido) para evitar a presença de contaminação por cloretos. Em seguida, o mesmo foi seco em estufa à 60°C por 24 horas, dando sequência a síntese.

O precursor polimérico foi preparado pela adição de citrato de estanho à uma solução de ácido cítrico anidro e etilenoglicol na proporção de 20,6% , 47,7% e 31,7% em massa, respectivamente⁴². Seguiu-se a solubilização dos reagentes à 70°C, seguindo da poliesterificação a 120 °C, tendo como produto final uma resina límpida.

O precursor polimérico de ZnO foi preparado a partir da adição de nitrato de zinco a uma solução de ácido cítrico anidro e etilenoglicol na proporção de 15,69%, 50,65% e 33,66% em massa, respectivamente. Da mesma forma que o precursor de SnO_2 , a temperatura foi elevada até 120°C para poliesterificação.

Após gravimetria, as resinas poliméricas foram misturadas em proporções pré estabelecidas e parcialmente pirolisada a 450 °C por 4 horas. O material foi desaglomerado e novamente pirolisado a 500°C por 15 horas para oxidação dos cátions, formação dos cristalitos e estabilização das nanopartículas. As composições químicas dos pós obtidos foram avaliadas por fluorescência de raios X⁴³⁻⁴⁶ sem o uso de padrões (*standardless*) de elementos químicos de flúor a urânio, utilizando um espectrômetro Panalytical – Axios Advanced.

3.2 Caracterização das Amostras

As estruturas cristalinas dos pós foram caracterizadas por difração de raios X (DRX)⁴⁷. Utilizou-se um difratômetro X'PERT com radiação de cobre ($\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas com passo de 0,02° e tempo de coleta de 100 segundos, entre o intervalo de $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Aplicou-se o método Rietveld aos difratogramas obtidos para determinar as dimensões dos cristalitos, parâmetros de rede e tensão de rede. Esses valores foram obtidos através do software *Materials studio 6.0* com a utilização de padrões como óxido de cério e fluorita.

As áreas de superfície específica foram obtidas aplicando o método de Brunauer-Emmett_Teller (BET) às isotermas de adsorção de N₂⁴⁸. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics –Gemini III 2375 *Surface Area Analyser* após tratamento à 300°C sob vácuo por 12 horas.

A densidade real dos pós foi obtida por picnometria à hélio⁴⁹ em um aparelho AccuPycII 1340 da Micromeritics. As amostras foram previamente tratadas à 400°C sob vácuo por 24 horas, seguido de uma etapa de degaseificação por 200 purgas com gás hélio dentro da câmara amostral do aparelho.

A identificação dos grupos funcionais presentes nas superfícies das nanopartícula foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier⁵⁰⁻⁵². O ensaio foi realizado em modo de refletância difusa (DRIFT) utilizando o equipamento Thermo-Nicolet 6700 com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹ (infravermelho médio) e resolução de 4 cm⁻¹.

O estudo dos grupos funcionais adsorvidos na superfície continuou com através de ensaio de mobilidade eletrocinética (ESA)^{53;54} utilizando o equipamento ESA 9800 – *Zeta Potencial Analyzer* da matec Applied Sciences. Suspensões dos materiais sintetizados foram preparadas em meio aquoso (H₂O deionizada) utilizando uma quantidade de 0,5 % em volume de sólidos e desaglomeradas em moinho de bolas

para a quebra de aglomerados resultantes dos tratamentos térmicos por 1 h. As titulações potenciométricas foram realizadas com soluções de HNO_3 (2 N – Synth) e KOH (2 N – Synth) com a finalidade de determinar o ponto isoelétrico de cada amostra.

3.3 Lixiviação

Para quantificar o excesso de superfície causado pelo íon aditivo, realizou-se uma lixiviação em banho ultrassônico das amostras de SnO_2 e ZnO . Logo, para as amostras de SnO_2 , pesou-se aproximadamente 0,10 g de cada amostra e adicionou-se 2 mL de ácido nítrico 70% P.A. As amostras foram colocadas em um banho ultrassônico por 1 h e em seguida centrifugadas por 10 min. Coletou-se 1 mL da solução ácida sem a presença de sobrenadantes, diluindo-se em 10 mL de água destilada a qual foi analisada por espectrometria ótica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado⁵⁵ (ICP OES, Radial) da marca espectro, modelo Arcos.

3.4 Ensaio de Crescimento de Partícula

O ensaio de crescimento de partículas foi realizado prensando amostras de SnO_2 na forma de pastilhas utilizando 1T por cm^2 . As concentrações escolhida forma 0,00, 0,02 e 1,02 mol% de ZnO .

As pastilhas foram tratadas termicamente em um forno tubular na temperatura de 650°C por tempos variados: 0, 5, 15, 30, 60 e 120 minutos.

Após o tempo de tratamento, as pastilhas foram retiradas, resfriadas rapidamente e analisadas por DRX com refinamento por Rietveld, Picnometria à He e aferição de área de superfície específica a partir dos isoterms de adsorção de N_2 .

4 Resultados e Discussão

4.1 SnO₂ dopados com Zn²⁺ sintetizado a 500°C

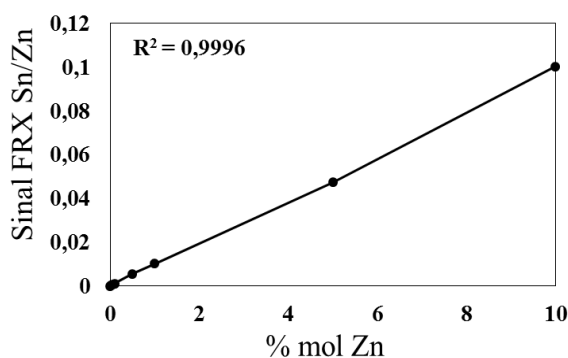
A Tabela 2 apresenta as concentrações reais obtidos por fluorescência de raios X (FRX) de estanho e óxido de zinco presentes nas amostras:

Tabela 2: Concentrações reais das amostras de óxido de estanho dopados com íons Zn²⁺ sintetizadas à 500°C obtidas através do ensaio de fluorescência de raios X.

Amostras	SnO ₂ (mol%)	ZnO (mol%)
SnO ₂ – Zn 0,00%	100,00	0,00
SnO ₂ – Zn 0,01%	99,98	0,02
SnO ₂ – Zn 0,05%	99,94	0,06
SnO ₂ – Zn 0,10%	99,89	0,11
SnO ₂ – Zn 0,50%	99,44	0,56
SnO ₂ – Zn 1,00%	98,98	1,02
SnO ₂ – Zn 5,00%	95,48	4,52
SnO ₂ – Zn 10,00%	90,88	9,12

Embora, haja pequenas concentração de impurezas detectadas pelo ensaio de FRX, para a realização do cálculo da concentração do íon Zn²⁺, considerou-se como massa total o somatório das massas de óxido de estanho e de óxido de zinco presentes nas amostras. Com as concentrações obtidas traçou-se a relação entre as concentrações nominais Zn²⁺ e a relação entre os sinais de FRX, como mostra a Figura 4:

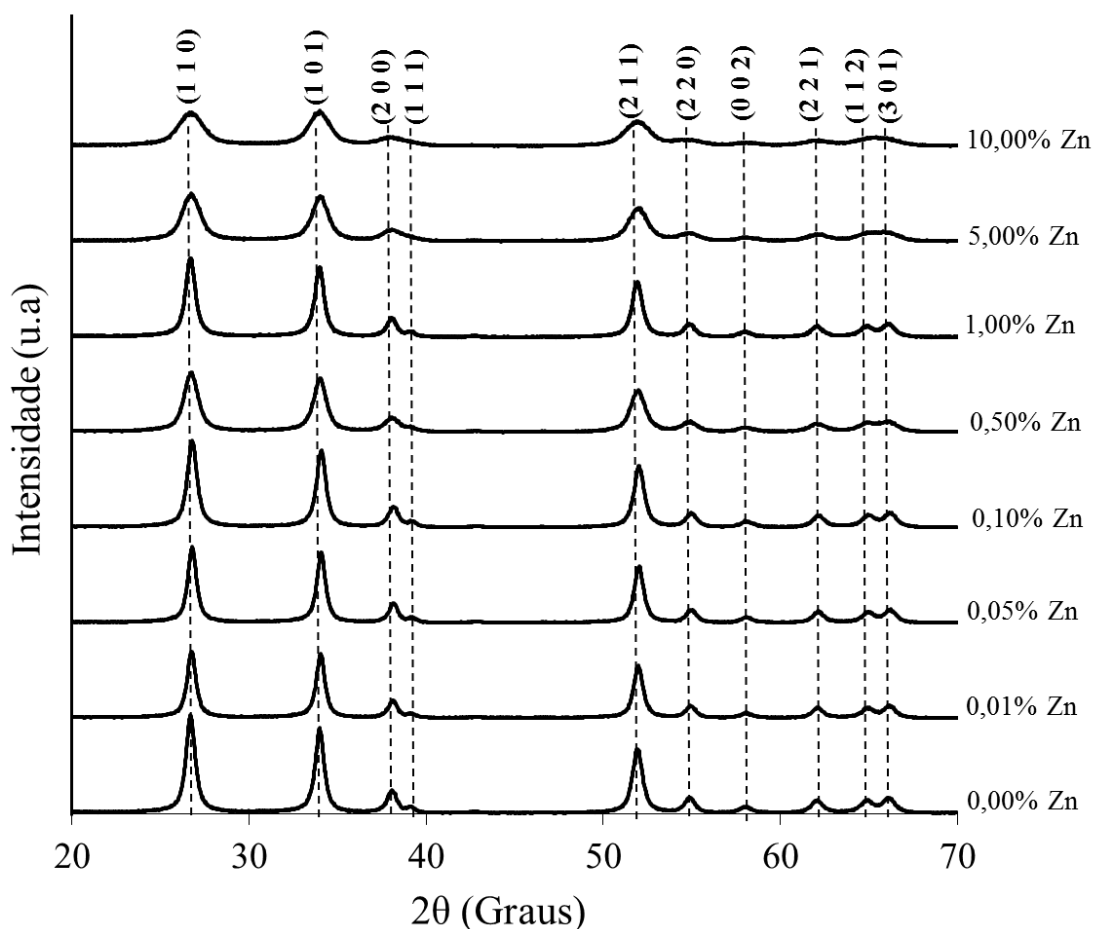
Figura 4: Curva de calibração obtida a partir da análise química por fluorescência de raios X das amostras de SnO₂ contendo Zn²⁺ sintetizadas à 500°C.



A reta obtida apresentou um coeficiente de correlação de 0,9996, o que indica uma boa correspondência entre as concentrações nominais e as concentrações reais. Sendo assim, as amostras foram validadas reafirmando a eficiência da síntese baseada no método de Pechini.

Os difratogramas de raios X de SnO_2 com concentração molar de Zn^{2+} variando entre 0,00% a 10,00% são apresentados na Figura 5:

Figura 5: Difratogramas das amostras de óxido de estanho com concentração de íons de Zn^{2+} variando de 0,00 à 10,00% molar sintetizadas à 500°C.



Os picos presentes nos difratogramas correspondem a *cassiterita*, SnO_2 , (Ficha Catalográfica 088-0287 ICDD). Observa-se a ausência de picos relacionados a outras fases, descartando-se a possibilidade da formação de uma segunda fase para estas concentrações e para a faixa de temperatura a qual as amostras foram calcinadas (500°C).

Além disso, pode se afirmar que não há deslocamentos laterais dos picos, o qual poderia indicar uma variação dos parâmetros de rede. Entretanto, observa-se um alargamento nas bases, o qual aumenta gradualmente com o aumento da concentração. Tal alargamento estaria relacionado a redução da cristalinidade causado por uma diminuição do cristalito associado a estabilização das nanopartículas.

A Tabela 3 apresenta as dimensões *a* e *c* dos cristalitos das amostras de SnO₂ determinadas pelo refinamento dos difratogramas utilizando o método de Rietveld, além dos parâmetros de rede:

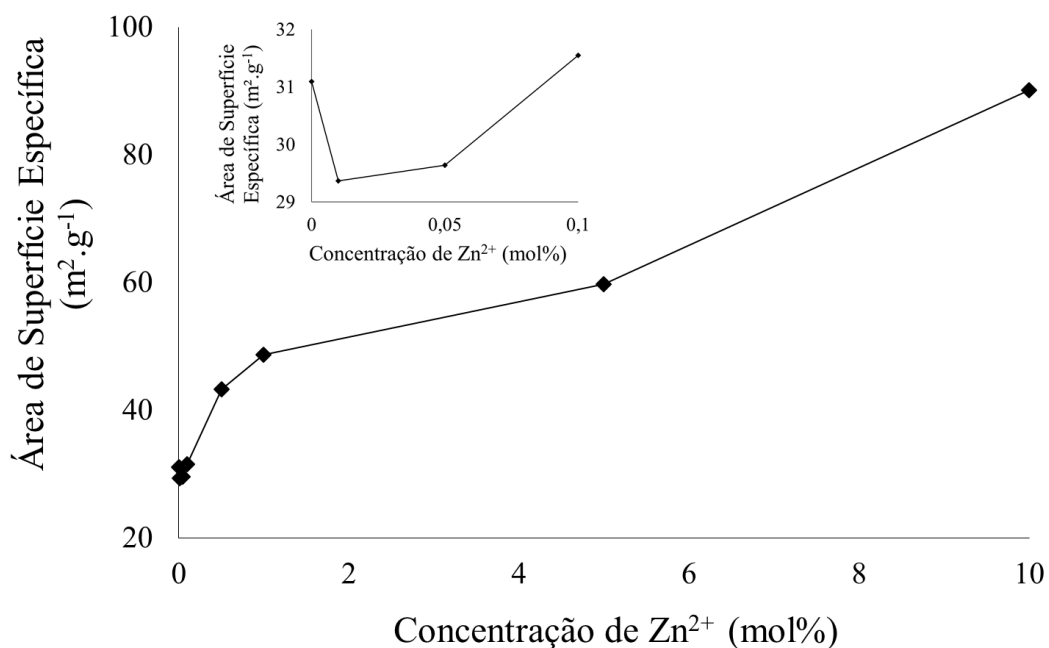
Tabela 3: Dimensões do cristalito nas direções a, b e c dadas pelo método de refinamento por Rietveld das amostras de SnO₂ contendo Zn²⁺ sintetizadas à 500°C.

Amostras	Tamanho de Cristalito		Parâmetros de Rede	
	Direção a (nm)	Direção c (nm)	A/B	C
SnO ₂ -Zn 0,00%	11,1 ± 0,2	13,1 ± 0,3	0,473 ± 0,001	0,318 ± 0,001
SnO ₂ -Zn 0,01%	11,7 ± 0,1	17,1 ± 0,3	0,473 ± 0,001	0,318 ± 0,001
SnO ₂ -Zn 0,05%	11,9 ± 0,1	14,6 ± 0,4	0,473 ± 0,001	0,318 ± 0,001
SnO ₂ -Zn 0,10%	10,3 ± 0,1	13,1 ± 0,4	0,473 ± 0,001	0,318 ± 0,001
SnO ₂ -Zn 0,50%	7,3 ± 0,1	9,8 ± 0,4	0,472 ± 0,001	0,317 ± 0,001
SnO ₂ -Zn 1,00%	6,5 ± 0,1	7,8 ± 0,2	0,473 ± 0,001	0,318 ± 0,001
SnO ₂ -Zn 5,00%	5,3 ± 0,1	6,8 ± 0,2	0,473 ± 0,001	0,318 ± 0,001
SnO ₂ -Zn 10,00%	4,0 ± 0,1	5,6 ± 0,1	0,472 ± 0,001	0,317 ± 0,001

Observa-se um aumento das dimensões do cristalito na direção “a” para as amostras com 0,01 e 0,05 mols% de Zn²⁺, seguindo de uma diminuição para as amostras com concentrações acima de 0,05 mols% de Zn²⁺. Na direção “c” ocorre um aumento significativo do tamanho com a primeira adição de ZnO, que passa a diminuir com a concentração de aditivo a partir de 0,01 mol% de Zn²⁺.

Seguindo na caracterização da evolução da estrutura das nanopartículas foram determinadas as áreas de superfície específica (*A_{BET}*) determinadas a partir das isotermas de adsorção de N₂ (método BET - Figura 6).

Figura 6: Áreas de superfície específica das amostras de óxido de estanho com diferentes concentrações de Zn^{2+} sintetizadas à $500^{\circ}C$ obtidas através do método BET. Em destaque, a ampliação da faixa de concentração entre 0,00 e 0,01% de Sn^{2+} .



Para baixas concentrações, há uma diminuição da A_{BET} como mostra o quadro em destaque na Figura 6. Entretanto, com o aumento da concentração para valores maiores que 0,05% mol de Zn^{2+} , a A_{BET} aumenta até $90,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Na Tabela 4 são apresentadas também as densidades reais dos pós e, a partir destes valores e assumindo que as partículas são esféricas, foi possível calcular o tamanho de partícula BET de acordo com a Equação 11:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_{ABET}} \quad \text{Equação 11}$$

onde D_{BET} é o tamanho de partícula, ρ é a densidade real do pó e A_{BET} é a área de superfície específica.

Tabela 4: Valores das áreas de superfície específica das amostras de óxido de estanho com diferentes concentrações molares do íon Zn^{2+} obtidas através do ensaio de adsorção de gás pelo método BET

$$D_{BET} = 6/(\rho / A_{BET}).$$

Amostra	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	D_{BET} (nm)
SnO ₂ -Zn 0,00%	31,09	6,80	29,37
SnO ₂ -Zn 0,01%	29,37	6,94	29,42
SnO ₂ -Zn 0,05%	29,64	6,89	29,37
SnO ₂ -Zn 0,10%	31,55	6,75	28,16
SnO ₂ -Zn 0,50%	43,30	6,56	21,10
SnO ₂ -Zn 1,00%	48,74	6,55	18,79
SnO ₂ -Zn 5,00%	59,75	6,60	15,19
SnO ₂ -Zn 10,00%	90,10	6,48	10,28

Comparando a evolução do tamanho de cristalito e de partículas em função da concentração de ZnO é possível distinguir um primeiro momento onde a concentração é baixa e há uma relativa estabilidade dos tamanhos e um segundo onde o crescimento é bloqueado e o tamanho médio de partículas ou de cristalino diminui com aumento da concentração do aditivo. Uma possível explicação para esse comportamento está relacionada à solubilidade relativa dos íons de zinco nas partículas de SnO₂.

Existem duas possibilidades de solubilização sem que haja a formação de outras fases: a primeira é a solubilidade no interior dos grãos e a segunda nas interfaces. O excesso de superfície ou segregação, que é aqui considerado como a solubilidade nas interfaces, pode ocorrer em dois tipos principais de interfaces, que neste caso refere-se à superfície e os contornos de grãos.

Posto isso, uma possível explicação para a variação do tamanho de partículas com a concentração de aditivos pode vir da solubilidade do aditivo nos grãos e nas interfaces. Para baixas concentrações (até aproximadamente 0,05%), o aditivo se solubiliza preferencialmente na rede do SnO₂ afetando muito pouco o crescimento das partículas, já que a única variação esperada seria a da concentração de defeitos.

A solubilização de um íon com menor valência que o Sn⁴⁺ geraria defeitos na rede levando ao equilíbrio de cargas elétricas e formando assim vacâncias de oxigênio que promoveria a difusão, como mostra a Equação 12:



A formação de vacâncias aumentaria o coeficiente de difusão, que por sua vez, favoreceria um crescimento na partícula e indiretamente a diminuição da área de superfície específica (A_{BET}). Contudo, a quantidade de defeitos seria muito pequena e a difusão seria pouco afetada, principalmente pois considera-se que para grãos manométricos a difusão deve ocorrer principalmente pela superfície e muito pouco pela rede ^{8;13}.

Uma vez que o limite de solubilidade é alcançado no interior dos grãos, para concentrações superiores a 0,05%, o aditivo começa a se concentrar nas interfaces e modificando profundamente a energia de superfície do SnO₂. Essa modificação afeta o crescimento das partículas de forma importante, já que pequenas quantidades segregadas diminuem muito a energia de superfície e retardam o crescimento das partículas ⁵⁶.

A evolução do tamanho de partícula BET em função da concentração de Zn²⁺ acompanha a do tamanho de cristalito. A adição de Zn²⁺ causa uma acentuada diminuição no tamanho de partícula em relação ao SnO₂ sem aditivo. Contudo, o tamanho de partícula BET é de 2 a 3 vezes maior que o tamanho de cristalito, indicando a aglomeração das partículas. A formação de aglomerados, ou mais precisamente agregados, implica na formação de interfaces entre os grãos, ou seja, contornos de grãos. A estimativa da área total das interfaces permite visualizar a formação de contornos de grãos.

O cálculo da área de superfície total, AST, foi realizado considerando a forma geométrica da partícula como uma elipsoide e as dimensões dos cristalitos serviram de base para este cálculo. A área de contorno de grão (A_{CG}) foi calculada através da Equação 13, lembrando-se que para cada dois grãos existe uma única interface de contorno de grãos ⁵⁷.

$$A_{\text{CG}} = \frac{(AST - A_{\text{BET}})}{2} \quad \text{Equação 13}$$

A Tabela 5 apresenta os valores para estas áreas:

Tabela 5: Áreas de superfície total (A_{ST}), Área de superfície específica (A_{BET}) e Área de contorno de grão (A_{CG}).

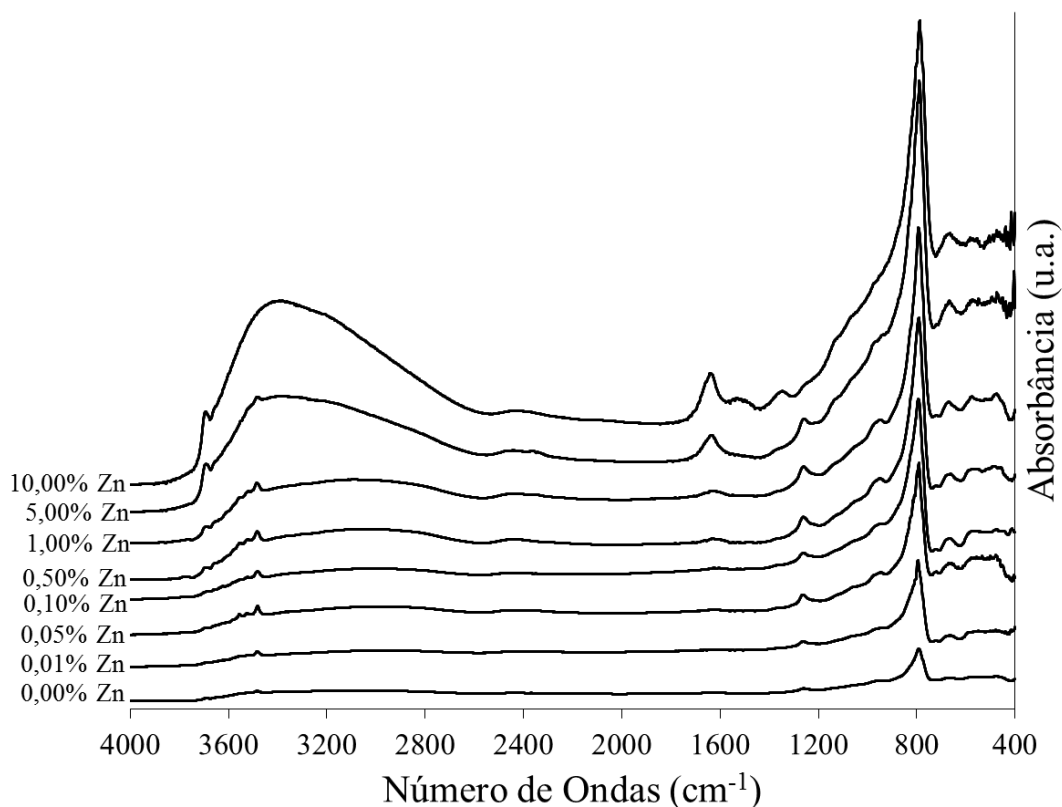
Amostra	A_{ST} ($m^2.g^{-1}$)	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	A_{CG} ($m^2.g^{-1}$)
SnO ₂ – Zn 0,00%	75,4	31,1	22,2
SnO ₂ – Zn 0,01%	69,7	29,4	20,1
SnO ₂ – Zn 0,05%	68,6	29,6	19,5
SnO ₂ – Zn 0,10%	80,3	31,5	24,4
SnO ₂ – Zn 0,50%	114,5	43,3	35,6
SnO ₂ – Zn 1,00%	133,1	48,7	42,2
SnO ₂ – Zn 5,00%	158,7	63,0	47,8
SnO ₂ – Zn 10,00%	209,6	90,1	59,7

Em média, a área do contorno de grãos é cerca de 74% da área da superfície, o que indica uma grande aglomeração. Isso é esperado levando em conta que os pós foram preparados por calcinação por um longo tempo.

Tendo em vista a segregação dos íons do aditivo para a superfície da partícula, investigou-se possíveis alterações sobre a química de superfície da partícula, isso porque quando um íon migra para a superfície ele ocupa os sítios superficiais ali localizados, gerando mudanças quanto a reatividade de moléculas adsorvidas à superfícies.

A Figura 7 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) das amostras de SnO₂ com concentrações variando de 0,00% à 10,00% mol de Zn²⁺. Para uma análise mais detalhada, limitou-se as faixas de comprimento de ondas por figuras.

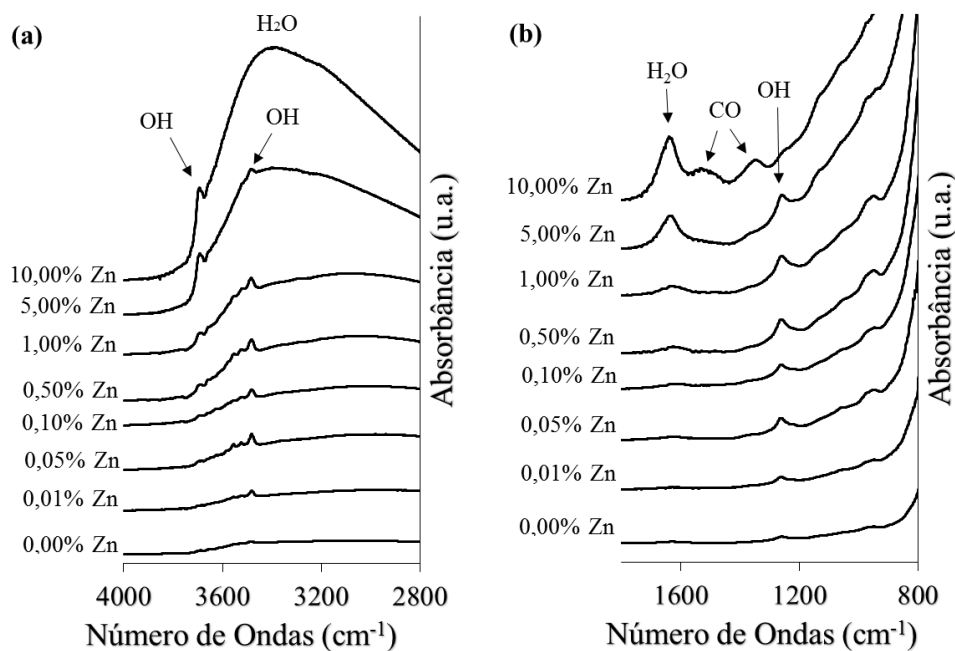
Figura 7: Espectro de infravermelho das amostras de SnO₂ com concentrações de 0,00% à 10,00% mol de ZnO, no intervalo de bandas entre 4000 à 400 cm⁻¹.



A Figura 8(a) apresenta os espectro para os comprimentos de ondas variando de 4000 à 2800 cm⁻¹ e a Figura 8(b) os espectro para os comprimentos de ondas variando de 800 à 1800 cm⁻¹. Para as amostras com concentração variando de 0,00 a 0,50 mol% Zn²⁺ observa-se que não há mudanças relacionadas as bandas 3480 e 1260 cm⁻¹ as quais estão relacionada às hidroxilas ácidas ⁵⁸. Logo, para baixas concentrações de aditivos, não se observou alterações nos grupos químicos funcionais.

Para as concentrações de aditivos maiores que 1,00 mol% Zn²⁺, observou-se uma nova banda em 3700 cm⁻¹, banda esta que se refere a hidroxilas de caráter básico. Em paralelo, houve a diminuição da banda 3480 cm⁻¹ (hidroxila de caráter ácido). Também se observou uma intensificação da banda localizada no intervalo em 3300 a 3600 cm⁻¹ para a amostra com 10 mol% de Zn²⁺. Esta banda refere-se a água fisicamente adsorvida, logo sua intensificação pode estar associada ao aumento da A_{BET} para esta amostra.

Figura 8: Espectros de infravermelho das amostras de óxido de estanho dopados com concentrações de 0,00% a 10,00% mol de Zn^{2+} . Os intervalos variam de 4000 à 2800 cm^{-1} para a figura (a), e de 800 à 1800 cm^{-1} para a figura (b).



Observou-se a formação de uma banda em 1637 cm^{-1} , a qual também está relacionada a água fisicamente adsorvida, e assim como a banda no intervalo entre 3300 a 3600 cm^{-1} , sua intensificação estaria relacionado ao aumento da ASE. Também foi possível observar a diminuição da banda em 1260 cm^{-1} característica de hidroxilas ácidas, e a discreta formação de duas bandas 1353 e 1525 cm^{-1} , ambas referentes aos grupos carbonatos.

Acredita-se que essas alterações estariam associadas a formação do excesso de superfície. Com a migração do íon de Zn^{2+} para a superfície da partícula, mudanças na química da superfície poderiam ocorrer, sendo uma das possíveis mudanças a tendência da partícula de SnO_2 assumir características pertinentes ao ZnO , como o caráter básico.

O ponto isoelétrico (PIE) foi determinado por medida de Amplitude Sônica Eletrocinética (ESA). As Figura 9 e 10 apresentam as curvas de mobilidade eletroforética dinâmica e a curva de condutividade iônica, respectivamente, para as concentrações variando de 0,00% a 0,10% mol de Zn^{2+} . Observou-se que para as concentrações de 0,01, 0,05 e 0,10%, as variações para os PIE são muito pequenas, mantendo-se próximo ao valor do PIE de SnO_2 , pH 4,2. Esta variação pode ser

atribuída apenas a erros relativos das medidas. Contudo, para a amostra com 0,50%, houve um aumento do PIE para um pH de 4,7.

Figura 9: Curvas de mobilidade eletroforética dinâmica em função do pH para as amostras de SnO₂ com concentrações molares de Zn²⁺ 0,00%, 0,01%, 0,05%, 0,10% e 0,50% sintetizadas à 500°C.

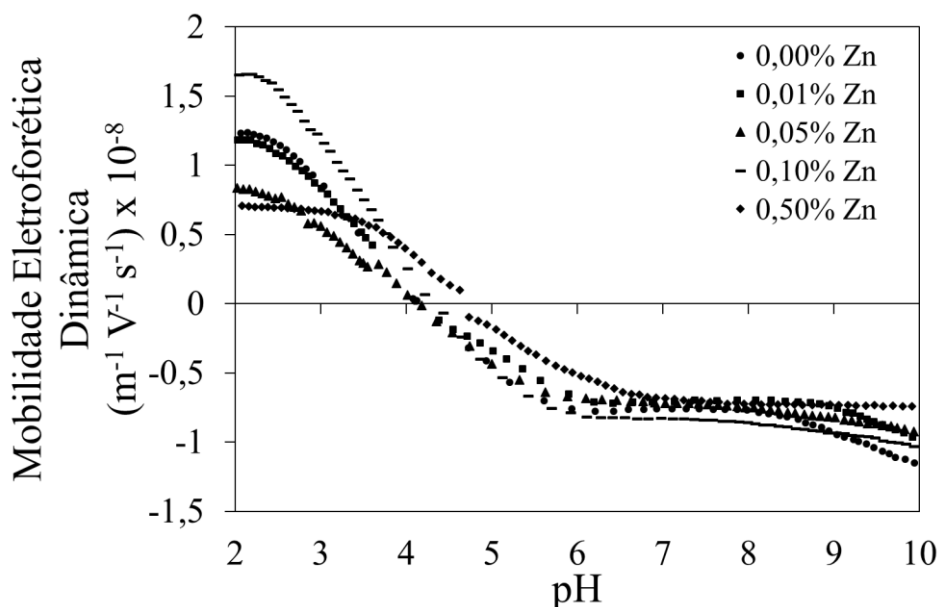
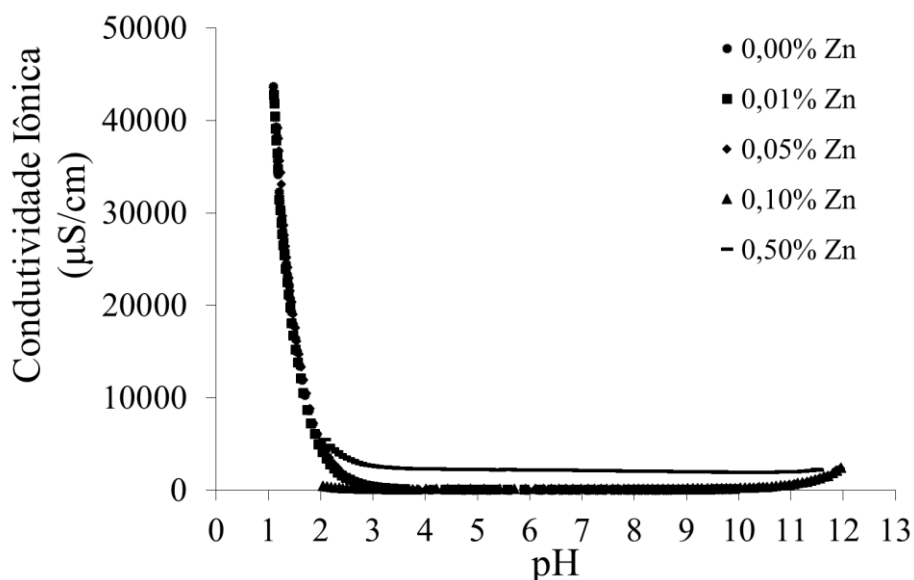


Figura 10: Curvas de condutividade iônica em função do pH para as amostras de SnO₂ com concentrações molares de Zn²⁺ 0,00%, 0,01%, 0,05%, 0,10% e 0,50% sintetizadas à 500°C.



As Figura 11 e 12 apresentam as curvas de mobilidade eletroforética dinâmica e a condutividade iônica em função do pH para as amostras com concentrações que variam de 1,00 a 10,00 mol% de Zn²⁺, tendo 0,00 mol% como referência. Há uma

variação do PIE para estas amostras quando comparado ao PIE do SnO₂. A variação foi de pH 4,8 para 1,00 mol%, pH 6,3 pra 5,00 mol% e pH 7,6 para 10,00 mol%.

Esta variação indica modificações na composição da superfície da nanopartícula, onde suas características estão tendendo as características apresentadas pelo ZnO, cujo PIE é de 9,0. Considerando estas variações dos PIE, além das variações dos grupos funcionais obtidos pelos espectros de FT-IR, a formação de um excesso de superfície tornou-se mais evidente.

Figura 11: Curvas de mobilidade eletroforética dinâmica em função do pH para as amostras de SnO₂ com concentrações molares de Zn²⁺ 0,00%, 1,00%, 5,00% e 10,00% sintetizadas à 500°C.

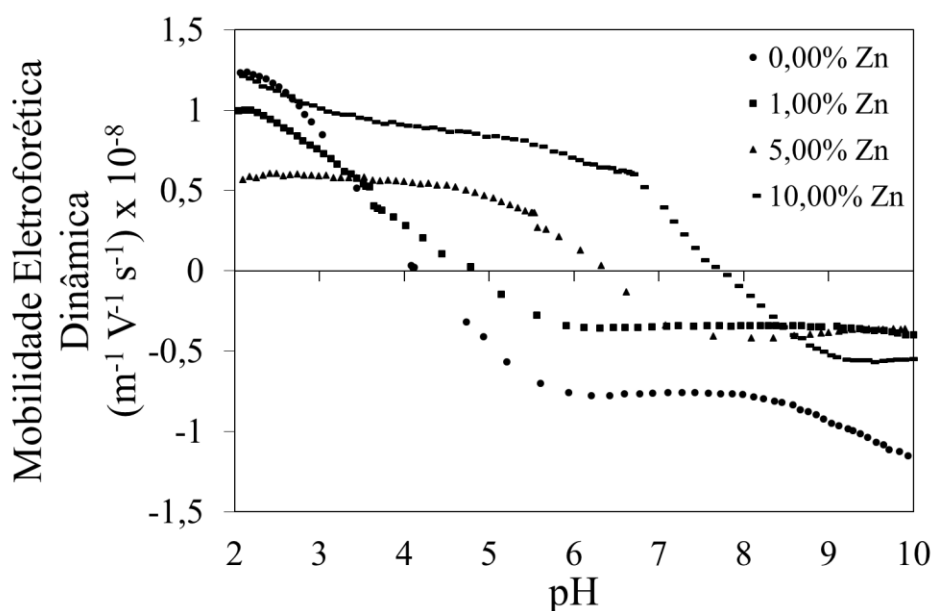
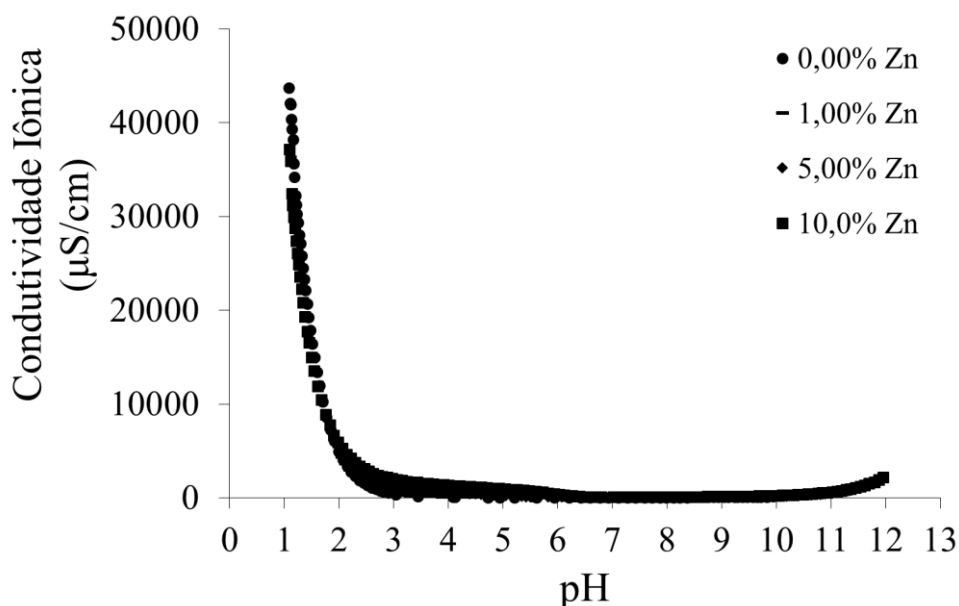
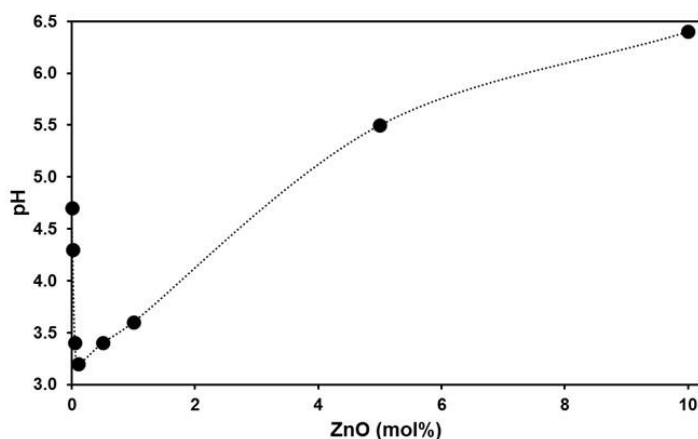


Figura 12: Curvas de condutividade iônica em função do pH para as amostras de SnO₂ com concentrações molares de Zn²⁺ 0,00%, 1,00%, 5,00% e 10,00% sintetizadas à 500°C.



Outra evidência da segregação é apresentada na Figura 13, a qual mostra uma variação do pH de acordo com a variação da concentração do íon Zn²⁺ nas amostras de SnO₂. Observa-se que houve uma diminuição de pH para as amostras com até 1,00 mol% de concentração de Zn²⁺, o que é um pouco incoerente, pois acreditava-se que com o aumento da concentração e a formação do excesso de superfície a tendência era de um aumento. Entretanto, este só é observado para as amostras com 5,00 e 10,00 mol%.

Figura 13: Curva de variação de pH de equilíbrio das dispersões das amostras de SnO₂ sintetizadas à 500°C após uma hora de moagem para realização do ensaio de Mobilidade Eletroforética.



Através da lixiviação ácida das amostras foi possível quantificar o excesso de Zn. Com as concentrações determinadas, traçou-se uma curva comportamental do íon em relação a superfície segregada. A Tabela 6 apresenta as concentrações de Zn²⁺ distribuídos na rede e na superfície das nanopartículas de SnO₂:

Tabela 6: Concentrações molares de íons Zn²⁺ distribuídos na rede e na superfície dadas pela lixiviação ácida das amostras de SnO₂ sintetizadas à 500°C.

Amostra	FRX Zn ²⁺ (% mol)	Porcentagem molar (mol %)	
		Rede	Superfície
SnO ₂ – Zn 0,00%	0,00	0	0
SnO ₂ – Zn 0,01%	0,02	90,69	9,31
SnO ₂ – Zn 0,05%	0,06	81,74	18,26
SnO ₂ – Zn 0,10%	0,11	80,70	19,30
SnO ₂ – Zn 0,50%	0,56	68,88	31,12
SnO ₂ – Zn 1,00%	1,02	65,58	34,42
SnO ₂ – Zn 5,00%	4,52	21,98	78,02
SnO ₂ – Zn 10,00%	9,12	9,94	90,06

O íon Zn²⁺ se solubiliza tanto na rede quanto na superfície, ocorrendo um aumento contínuo da concentração para ambas as situações. O aumento contínuo na rede cristalina difere da abordagem da literatura, a qual propõe um limite de solubilidade em soluções sólidas para uma temperatura constante. A abordagem desse limite pela literatura demonstra valores relativamente pequenos para o limite de solubilidade, como o limite de solubilidade de 0,05% do íon Fe no sistema de SnO₂ demonstrado por Seah e Hondros⁵⁹.

Considerando a evolução da A_{BET} das nanopartículas e seus respectivos tamanhos de cristalitos; correlacionados com os dados apresentados pela literatura a respeito de solubilidade em uma solução sólida, admitiu-se um limite de solubilidade do íon aditivo na rede cristalina, 0,02%, e supôs-se que a quantidade de aditivo extrapolada estaria segregado em outra região, neste caso, o contorno de grão.

Sabe-se que a região de contorno de grão é uma região muito instável devido ao grande número de defeitos presentes nesta região, logo com a tendência do íon

aditivo de migrar para regiões mais desordenadas a fim de minimizar a energia livre total, embasaria essa possibilidade^{8;60}.

Todavia, com a formação do excesso de superfície ainda poderia se dar seu embasamento teórico por cinética, ou seja pela formação de uma barreira que diminuiria a difusão superficial.

Ao formar o excesso de superfície, o íon aditivo teria duas possibilidades de ocupação, sítios ativos de Sn^{2+} ou sítios intersticiais. Caso o corresse a ocupação intersticial, um efeito esperado seria a distorção da tensão de rede, isso porque ambos os cátions, Sn^{4+} e Zn^{2+} possuem raios iônicos próximos, 0,071 e 0,074 nm, respectivamente.

A Tabela 7 traz os valores da tensão de rede obtidas pelo refinamento dos difratogramas de DRX pelo método de Rietveld:

Tabela 7: Tensão de rede para as amostras de SnO_2 dopadas com diferentes concentrações de Zn^{2+} calcinadas à 500°C

Amostra	Tensão de rede (%)	
	A/B	C
$\text{SnO}_2 - \text{Zn } 0,00\%$	$0,018 \pm 0,001$	$0,143 \pm 0,023$
$\text{SnO}_2 - \text{Zn } 0,01\%$	$0,018 \pm 0,001$	$0,130 \pm 0,023$
$\text{SnO}_2 - \text{Zn } 0,05\%$	$0,018 \pm 0,001$	$0,130 \pm 0,020$
$\text{SnO}_2 - \text{Zn } 0,10\%$	$0,018 \pm 0,001$	$0,140 \pm 0,021$
$\text{SnO}_2 - \text{Zn } 0,50\%$	$0,018 \pm 0,001$	$0,162 \pm 0,019$
$\text{SnO}_2 - \text{Zn } 1,00\%$	$0,018 \pm 0,001$	$0,162 \pm 0,013$
$\text{SnO}_2 - \text{Zn } 5,00\%$	$0,018 \pm 0,001$	$0,149 \pm 0,012$
$\text{SnO}_2 - \text{Zn } 10,00\%$	$0,018 \pm 0,001$	$0,160 \pm 0,015$

Os resultados mostram que não há variação significativa na tensão de rede das amostras com Zn^{2+} para A e B. Todavia, C apresentou uma variação similar a área, o que pode supor que esta variação pode estar relacionada com a face da partícula que teve maior variação, face c.

Embora, havendo uma pequena variação pode se descartar a ocupação intersticial do aditivo e sugerir a ocupação dos sítios catiônicos ativo. Mais uma vez, com a ocupação dos sítios catiônicos pelo íon aditivo, ocorreria a formação de vacâncias de oxigênio para a estabilização energética do sistema, já que Sn^{4+} e Zn^{2+}

possuem vacâncias diferentes. Logo, o aumento de vacâncias de oxigênio induziria o aumento da difusão, o que proporcionaria um aumento no tamanho da nanopartícula.

Todavia, os resultados obtidos mostraram que o excesso de superfície induziu a diminuição da partícula, sugerindo que a influência do excesso de superfície estaria sobre a energia de superfície, logo, sobre a energia livre do sistema.

O número de mols de ZnO nas interfaces da nanopartícula, contorno de grão e superfície, foram calculado através da diferença entre o número total de ZnO (n_{Total}), o número de mols solubilizado na rede (n_{Rede}), o número de mols segregado na superfície ($n_{Superfície}$) e o número de mols segregado no contorno de grão (n_{CG}).

Considerou-se que o número de mols solubilizado na rede foi o valor proposto ao limite de solubilidade. Para a superfície, considerou-se o valor determinado pela lixiviação, logo, para o contorno de grão, o número de mols segregados nesta região foi determinado pela Equação 14:

$$n_{CG} = n_{Total} - n_{Rede} - n_{Superfície} \quad \text{Equação 14}$$

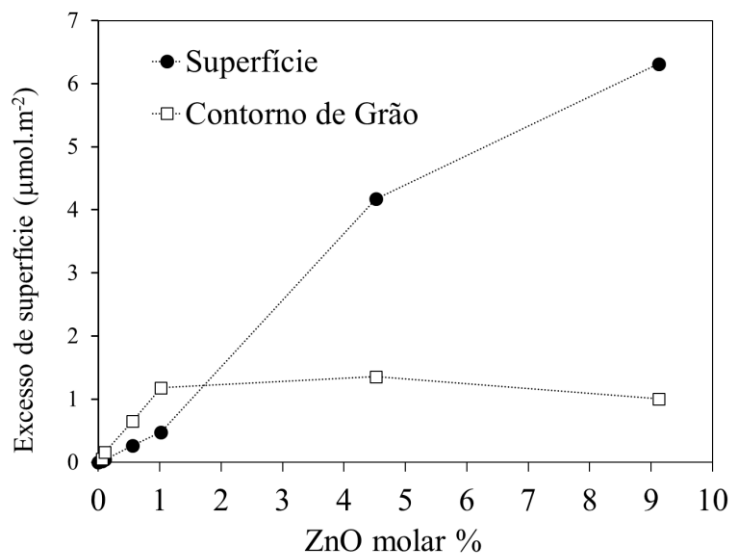
Sendo assim, Sendo assim, determinou-se as concentrações na rede, no contorno de grão e na superfície, bem como as frações molares do aditivo em cada região, como mostra a Tabela 8:

Tabela 8: Concentração molar do Zn^{2+} na rede, no contorno de grão e na superfície das nanopartículas de SnO_2 dopada com ZnO e sintetizadas à 500°C.

Amostra	FRX Zn^{2+} (%mol)	Mol ZnO / g		
		Rede	Contorno de Grão	Superfície
$SnO_2 - Zn$ 0,00%	0,00	0,00	0,00	0,00
$SnO_2 - Zn$ 0,01%	0,02	$2,00 \times 10^{-6}$	$2,3253 \times 10^{-07}$	$2,2921 \times 10^{-07}$
$SnO_2 - Zn$ 0,05%	0,06	$2,00 \times 10^{-6}$	$1,0303 \times 10^{-06}$	$6,7680 \times 10^{-07}$
$SnO_2 - Zn$ 0,10%	0,11	$2,00 \times 10^{-6}$	$3,9636 \times 10^{-06}$	$1,4261 \times 10^{-06}$
$SnO_2 - Zn$ 0,50%	0,56	$2,00 \times 10^{-6}$	$2,3438 \times 10^{-05}$	$1,1495 \times 10^{-05}$
$SnO_2 - Zn$ 1,00%	1,02	$2,00 \times 10^{-6}$	$6,2842 \times 10^{-05}$	$2,9031 \times 10^{-06}$
$SnO_2 - Zn$ 5,00%	4,52	$2,00 \times 10^{-6}$	$6,5388 \times 10^{-05}$	$2,3919 \times 10^{-04}$
$SnO_2 - Zn$ 10,00%	9,12	$2,00 \times 10^{-6}$	$6,0752 \times 10^{-05}$	$5,6862 \times 10^{-04}$

Com as concentrações determinadas, traçou-se uma curva comportamental do íon em relação a superfície segregada. A Figura 14 mostra que inicialmente há uma tendência do íon a se concentrar no contorno de grão. Possivelmente isto está associada a instabilidade desta região, a qual possui inúmeros defeitos tornando-se uma região atrativa para o íon aditivo.

Figura 14: Excesso de superfície nas interfaces das nanopartículas de SnO₂ sintetizadas à 500°C.



Entretanto, a partir de 1,00 mol % de Zn²⁺, a concentração do íon no contorno de grão fica constante e passa a aumentar na superfície. Acredita-se que tal fenômeno ocorre devido a estabilização de defeitos da região atrelada a um limite de solubilidade para a região. Sendo assim, com o contorno de grão estabilizado, o íon tende a segregar na próxima região mais instável, a superfície.

A quantificação dos excessos de superfície, possibilitou o cálculo da entalpia de segregação e da energia de superfície para cada amostra. A entalpia de segregação foi calculada utilizando o modelo de Langmuir-Mclean como proposto por Castro e colaboradores⁶¹.

Considerando o princípio da conservação, a distribuição do aditivo na partícula pode ser calculada através da Equação 15:

$$x_T = \sum_j f_j x_j = f_S x_S + f_{CG} x_{CG} + f_R x_R \quad \text{Equação 15}$$

onde x_j e f_j representam a fração molar total e a fração volumétrica respectivamente. A fração volumétrica foi calculada através da Equação 16:

$$f_j = \sum_i \frac{V_i}{V_T} = \sum_i \rho m_j A_j \Omega^{1/3} \quad , \quad \Omega = \frac{a \cdot b \cdot c}{n f u} \quad \text{Equação 16}$$

onde a , b e c são os parâmetros de rede, ρ a densidade, A_i a área da interface (superfície ou contorno de grão), $n f u$ o número de SnO₂ por célula unitária e m_i o número de monocamadas formadas pelo excesso de superfície. Os números de monocamadas forma otimizados para a concentração total, logo, os valores das monocamadas são 5 e 3 para a superfície e contorno de grão, respectivamente.

As frações molares no contorno de grão e na superfície, x_s e x_{CG} foram calculadas através da Equação 17:

$$x_i = \frac{\Gamma_i A_i M_w}{f_i} = \frac{\Gamma_i M_w}{\rho \Omega^{1/3}} \quad \text{Equação 17}$$

onde i é o contorno de grão ou a superfície da nanopartícula.

Os valores das frações volumétricas e frações molares são apresentados na Tabela 9:

Tabela 9: Frações volumétricas e frações molares para as amostras de SnO₂ dopadas com ZnO.

Amostras	f_i		x_i	
	Contorno de grão	Superfície	Contorno de grão	Superfície
SnO ₂ – Zn 0,01%	0,051	0,06722	0,0000	0,00000
SnO ₂ – Zn 0,05%	0,046	0,06715	0,0000	0,00006
SnO ₂ – Zn 0,10%	0,044	0,06710	0,0004	0,00016
SnO ₂ – Zn 0,50%	0,054	0,07002	0,0009	0,00033
SnO ₂ – Zn 1,00%	0,077	0,09337	0,0052	0,00200
SnO ₂ – Zn 5,00%	0,091	0,09330	0,0097	0,00362
SnO ₂ – Zn 10,00%	0,105	0,09419	0,0421	0,03124

Aplicando a Equação 8 obteve-se a variação de calor de segregação para cada adição de ZnO e com a integral deste diferencial, a entalpia de segregação. Assim, com a Equação de Gibbs modificada, Equação 9⁶², obteve-se a energia de superfície para cada interface. Os valores estão apresentados na Tabela 10:

Tabela 10: Características energéticas do SnO₂ dopado com Zn²⁺ e sintetizadas à 500°C determinadas neste trabalho.

Amostra	dΔH _{Seg} (J.mol ⁻¹)		γ (J.m ⁻²)	
	Contorno de grão	Superfície	Contorno de grão	Superfície
SnO ₂ – Zn 0,00%	0,0	0	0,700	1,200
SnO ₂ – Zn 0,01%	-1,0	-3,2	0,699	1,200
SnO ₂ – Zn 0,05%	2,9	-0,5	0,697	1,199
SnO ₂ – Zn 0,10%	5,7	1,3	0,692	1,198
SnO ₂ – Zn 0,50%	9,3	5,8	0,668	1,190
SnO ₂ – Zn 1,00%	10,4	7,2	0,651	1,182
SnO ₂ – Zn 5,00%	11,1	12,7	0,634	1,045
SnO ₂ – Zn 10,00%	10,4	13,8	0,651	0,966
$\sum \Delta H_{Seg} = \Delta H_{seg}$	48,8	37,0		

A Figura 15 mostra a curva comportamental das entalpias de segregação. Nota-se que a curva tende a se tornar constante a partir de 1 mol% de ZnO. Tal fato pode estar associado ao limite de solubilidade do íon aditivo nas regiões de interfaces. Para SnO₂ dopado com Fe e Mg encontrasse valores de 30 mol%, formando segunda fase a partir desta concentração. Todavia, como não foi determinado o limite de solubilidade para o sistema dopado com Zn, ao se avaliar a variação de entalpia de segregação, observa-se que a variação entre as últimas concentrações, 5 e 10% mol de Zn, é menor do que a variação para as demais concentrações. Salientando que a variação entre as concentrações iniciais são menores do que a variação entre 5 e 10 mol% Zn. Sendo assim, o valor da entalpia de segregação para o sistema é próximo ao somatório das diferenças de entalpias de cada concentração para o contorno de grão e para a superfície, 48,8 e 37,0 J.mol⁻¹, respectivamente.

Figura 15: Entalpia de segregação para as interfaces sólido-sólido (Contorno de grão) e sólido-vapor (superfície) para as amostras de SnO₂ contendo Zn²⁺ sintetizadas à 500°C.

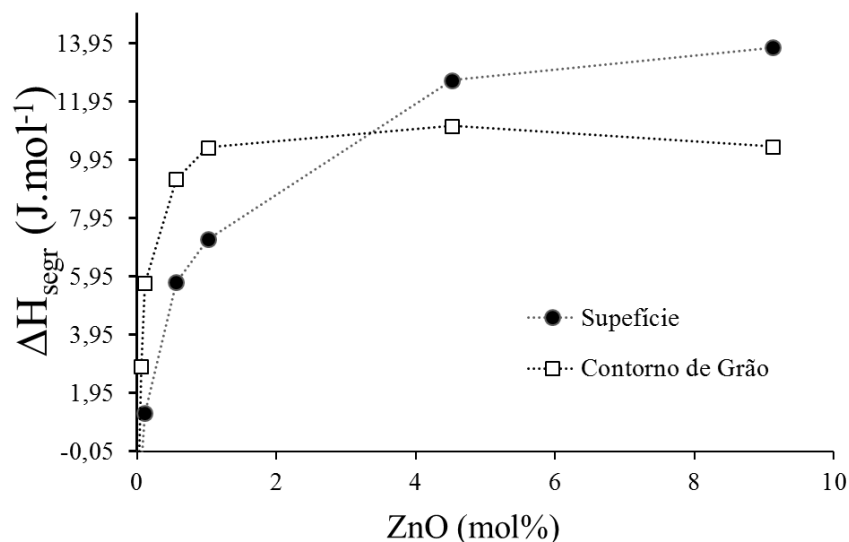
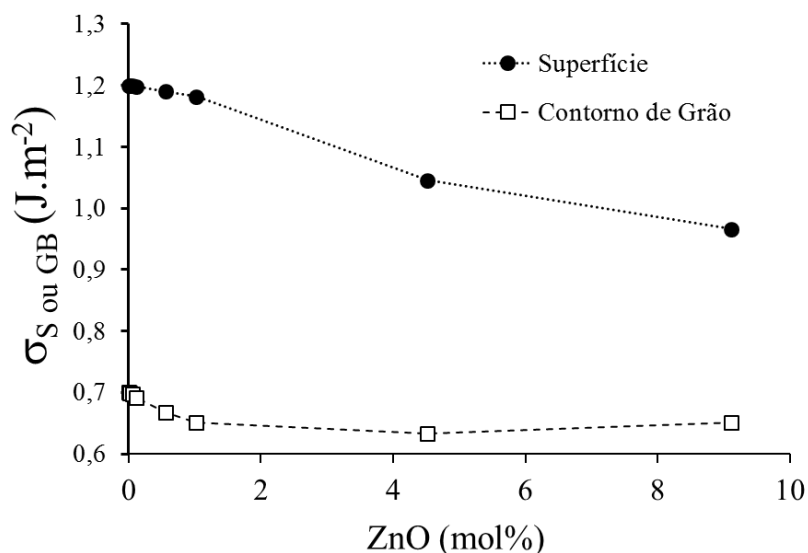


Figura 16: Energia de superfície para as interfaces sólido-sólido (Contorno de grão) e sólido-vapor (superfície) para as amostras de SnO₂ contendo Zn²⁺ sintetizadas à 500°C.



A Figura 16 apresenta os valores de energia de superfície calculados através das concentrações de aditivos nas interfaces e suas respectivas entalpias de segregação do sistema.

Adotou-se os valores de energia de superfície de 1,20 J.m⁻² e 0,70 J.m⁻² para o contorno de grão e superfície, respectivamente encontrados na literatura para o SnO₂ sem aditivos^{10;61}. Observou-se a diminuição da energia de superfície para as interfaces. Todavia, houve uma estabilização desta queda para o contorno de grão

em uma concentração de aditivo relativamente baixa, mantendo a energia constante a partir de 1 mol% de Zn^{2+} . Entretanto, para a superfície, a energia de superfície manteve uma tendência a queda. Tal fenômeno pode estar associado a alta solubilidade do aditivo na superfície do dióxido de estanho, ou seja, maior que 10 mol%. Fato este compatível com a literatura onde para outros aditivos como Mg e Fe, o limite de solubilidade foi em torno de 30 mol%^{63;64}.

Os resultados de energia de superfície calculados, além do comportamento evolutivo do mesmo parecem coerente, similares aos resultados apresentados para o sistema de dióxido de estanho dopado com outros íons aditivos e com suas medidas de energia de superfície realizadas por métodos de calorimetria de dissolução e por calorimetria de dissolução de alta temperatura^{10;65}.

A diminuição das energias de interfaces e a estabilização da nanopartícula de SnO_2 pode ser justificada pela redução da cinética de crescimento, ou seja, pela diminuição da energia livre do sistema.

Sendo o potencial químico a força motriz de crescimento da partícula, pode defini-lo como a combinação de fatores mecânicos e termodinâmicos da abordagem da energia de Gibbs⁶⁶, como mostra a Equação 18:

$$dG = \sum(\gamma_i dA_i)_{T,P,n} = \sum(\mu_i^S dn_i^S)_{T,P,n} \quad \text{Equação 18}$$

onde μ_i^S é o potencial químico e n_i^S é o número de íons na interface.

Simplificando a Equação 18, o potencial químico pode ser descrito como uma relação entre energia de superfície, área e número de íons presente na interface, como mostra a Equação 19:

$$\mu_i^S = \gamma_i \frac{dA_i}{dn_i^S} \quad \text{Equação 19}$$

Como o potencial químico tem uma relação direta com o fluxo de material (J), logo, este terá uma ligação com a energia de superfície, como mostra a Equação 20:

$$J = K \sum \nabla \mu_i^S = K \sum \nabla \gamma_i \frac{dA_i}{dn_i^S}, K = \text{constante} \quad \text{Equação 20}$$

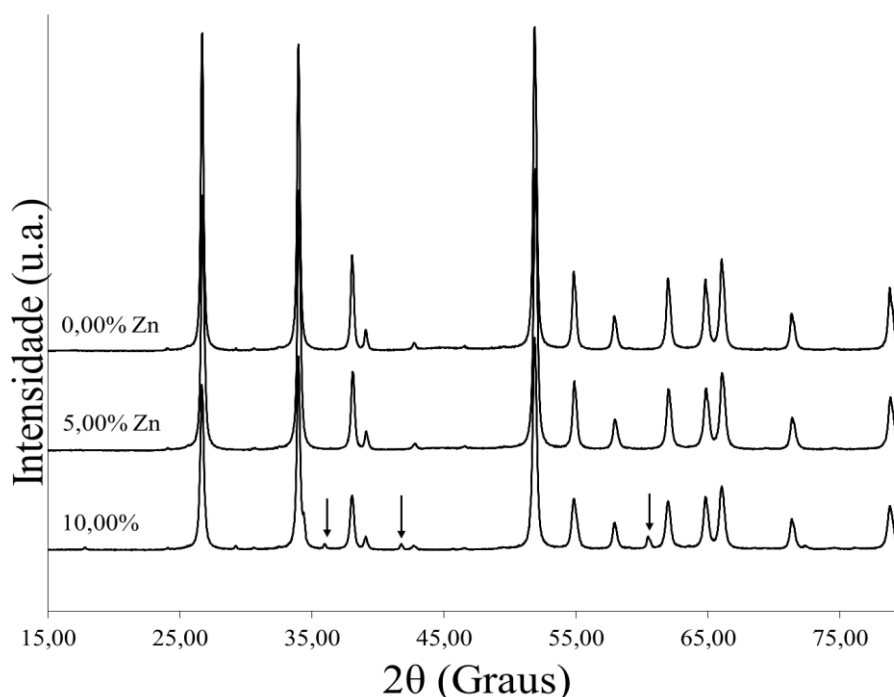
Sendo assim, com a diminuição da energia de superfície e por consequência uma redução do potencial químico, o fluxo de material diminui e o crescimento da partícula cessa, estabilizando a partícula.

4.2 SnO₂ dopados com Zn²⁺ sintetizado à 900°C

Buscando uma comparativa para avaliar o efeito do aumento da temperatura sobre o sistema, tratou-se as amostras de SnO₂ dopadas com Zn²⁺ e pura à uma temperatura de 900°C por 15 horas. A

Figura 17 apresenta os difratogramas para amostras de SnO₂ com 5,00 e 10,00 mol% de Zn²⁺ e para a amostra de SnO₂ sem aditivo:

Figura 17: Difratogramas das amostras de óxido de estanho com concentração de íons de 0,00, 5,00 e 10,00% de Zn²⁺ molar sintetizadas à 900°C.



Observou-se que as amostras com até 5,00 mol% de Zn²⁺ apresentaram picos correspondentes apenas a *cassiterita*. Todavia, a amostra com 10,00 mol% de Zn²⁺ apresentou picos referentes a uma segunda fase identificada como estanato de zinco (ficha catalográfica 96-100-1188). As concentrações menores (0,01; 0,05; 0,10; 0,50; e 1,00) não foram apresentadas por brevidade, mas apresentam padrões semelhantes a concentração de 0,00 e 5,00 mol%, sem fases secundárias, apenas uma alargamento na base dos picos.

Pode se afirmar que não há deslocamentos laterais dos picos, um indicativo de que não houve variação no parâmetro de rede. Todavia, o alargamento na base dos picos para as amostras dopadas com Zn^{2+} , indica uma diminuição da cristalinidade associada a uma diminuição da partícula.

A Tabela 11 apresenta as dimensões dos cristalitos das amostras com diferentes concentrações de Zn^{2+} calcinadas à $900^{\circ}C$ determinado pelo refinamento dos difratogramas pelo Método de Rietveld:

Tabela 11: Dimensões do cristalito nas direções a, b e c dadas pelo método de refinamento por Rietveld para as amostras de SnO_2 sintetizadas à $900^{\circ}C$.

Amostras	d na direção a e		$A_{Total} (m^2 \cdot g^{-1})$
	b (nm)	c (nm)	
$SnO_2 - Zn 0,00\%$	$41,6 \pm 0,4$	$70,4 \pm 1,3$	19,4
$SnO_2 - Zn 0,01\%$	$38,7 \pm 0,4$	$69,0 \pm 1,3$	20,9
$SnO_2 - Zn 0,05\%$	$37,6 \pm 0,3$	$64,6 \pm 1,1$	21,7
$SnO_2 - Zn 0,10\%$	$25,0 \pm 0,1$	$37,4 \pm 0,3$	35,1
$SnO_2 - Zn 0,50\%$	$21,9 \pm 0,1$	$30,3 \pm 0,2$	43,2
$SnO_2 - Zn 1,00\%$	$23,4 \pm 0,1$	$28,4 \pm 0,2$	41,3
$SnO_2 - Zn 5,00\%$	$31,5 \pm 0,2$	$39,6 \pm 0,4$	28,5
$SnO_2 - Zn 10,00\%$	$25,7 \pm 0,3$	$34,5 \pm 0,5$	33,4

Houve uma diminuição considerável no tamanho da partícula devido ao aumento da temperatura para $900^{\circ}C$. Todavia, o comportamento apresentado não foi semelhante ao apresentado a $500^{\circ}C$.

Para $500^{\circ}C$, observou-se um aumento da partícula para as concentrações de 0,01 e 0,05 mol% de Zn^{2+} . Um comportamento que foi associado a preferência do aditivo a rede (*bulk*), criando vacâncias de oxigênio, aumentando a difusão, e assim favorecendo o crescimento da partícula. Já, para as amostras à $900^{\circ}C$ o comportamento apresentado foi de apenas diminuição, não apresentando o comportamento característico de elevação de partículas para baixas concentrações de aditivos. Contudo, não é possível descartar a formação de vacâncias de oxigênio, visto que há uma diminuição da densidade com o aumento da concentração de aditivo, como mostra a Tabela 12, a qual apresenta os valores das áreas e densidade, os

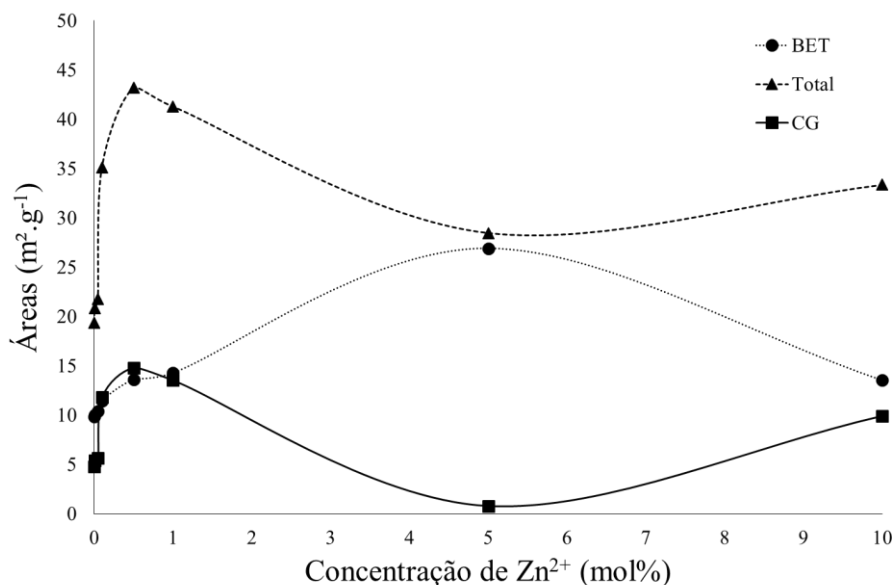
quais permitiram avaliar aglomeração das partículas através do dimensionamento da partícula BET.

Tabela 12: Valores da densidade, tamanho da partícula, Área de superfície total (AST), Área de superfície específica (A_{BET}) e Área de contorno de grão (A_{CG}) das amostras de óxido de estanho com diferentes concentrações molares do íon Zn^{2+} sintetizadas à 900°C.

Amostras	Densidade ($g.cm^{-3}$)	D_{BET} (nm)	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	A_{Total} ($m^2.g^{-1}$)	A_{CG} ($m^2.g^{-1}$)
SnO ₂ – Zn 0,00%	6,43	94,62	9,86	19,37	4,75
SnO ₂ – Zn 0,01%	6,36	93,87	10,05	20,84	5,39
SnO ₂ – Zn 0,05%	6,32	91,11	10,42	21,74	5,66
SnO ₂ – Zn 0,10%	6,09	85,93	11,47	35,10	11,80
SnO ₂ – Zn 0,50%	5,76	76,61	13,59	43,20	14,80
SnO ₂ – Zn 1,00%	5,84	71,92	14,26	41,30	13,52
SnO ₂ – Zn 5,00%	6,24	35,73	26,90	28,46	0,78
SnO ₂ – Zn 10,00%	6,41	69,26	13,52	33,35	9,91

Observa-se um aumento das áreas de superfície específica e total condizentes com a diminuição da partícula (Figura 18). Contudo, é possível observar um aumento da aglomeração até 1 mol%, característico de um sistema nanométrico. Após esta concentração, acreditasse que esteja ocorrendo o início da transformação da segunda fase (estanato de zinco), resultado compatível com o aumento das dimensões do cristalito a partir de 1 mol% de Zn^{2+} , indicando uma faixa de transição de fases, concluindo com a formação de estanato de zinco em 10 mol%.

Figura 18: Áreas de superfície total, Área de superfície específica (BET) e Área de contorno de grão (CG) das amostras de SnO₂ com diferentes concentrações de Zn²⁺ calcinadas à 900°C



O excesso de superfície foi quantificado para as amostras de SnO₂ calcinadas a 900°C e os valores obtidos estão na Tabela 13. Observa-se que o íon Zn²⁺ se solubiliza tanto na rede quanto na superfície. Analisando os valores de forma quantitativa, há um aumento contínuo da concentração para ambas as situações. Esse aumento contínuo pode ser explicado pela deposição do íon aditivo no contorno de grão.

Tabela 13: Concentrações molares de íons Zn^{2+} distribuídos na rede e na superfície dadas pela lixiviação ácida das amostras de SnO_2 sintetizadas à $900^\circ C$.

Amostra	FRX Zn^{2+} (%mol)	Porcentagem molar (mol %)	
		Rede	Superfície
$SnO_2 - Zn$ 0,00%	0,00	0	0,00
$SnO_2 - Zn$ 0,01%	0,02	87,16	12,84
$SnO_2 - Zn$ 0,05%	0,06	66,34	33,66
$SnO_2 - Zn$ 0,10%	0,11	65,85	34,15
$SnO_2 - Zn$ 0,50%	0,56	40,54	59,46
$SnO_2 - Zn$ 1,00%	1,02	65,48	34,52
$SnO_2 - Zn$ 5,00%	4,52	Diluição da amostra	
$SnO_2 - Zn$ 10,00%	9,12	Diluição da amostra	

Sabe-se que com o aumento da temperatura, há o aumento da solubilidade da partícula, todavia, para sistemas nanométricos essa solubilidade ainda seria muito pequena, o que levanta a hipótese da segregação do ativo no contorno de grão. Como o sistema não apresentou um comportamento semelhante a $500^\circ C$, o qual possibilitou a identificação do limite de solubilidade do sistema para 0,02 mol% ZnO, não foi possível quantificar as concentrações de aditivo na rede e no contorno de grão. Contudo, acreditasse que o limite de solubilidade na rede tenha aumentado quando relaciona-se a evolução do contorno de grão com a concentração de aditivo na rede.

4.3 Estudo do crescimento das nanopartículas de SnO_2 com Zn^{2+}

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos íon aditivos e sua influência nas propriedades das nanopartículas, realizou-se um ensaio cinético à $650^\circ C$ com as amostras de SnO_2 . As amostras escolhidas para a realização deste trabalho foram 0,00, 0,01 e 1,00 mol% de ZnO. Esta escolha foi feita devido as características apresentadas pelas nanopartícula sobre a influência dessas concentrações à $500^\circ C$.

Sendo assim, as amostras foram prensadas e tratadas à $650^\circ C$ com o tempo variando entre 0 e 120 minutos, passando por um resfriamento rápido para manter as características das partículas a esta temperatura e tempo.

Os difratogramas referentes as amostras tratadas termicamente estão apresentados nas Figura 19, 20 e 21. Os picos presentes nos difratogramas correspondem a *cassiterita*, ou seja, SnO_2 (ficha catalográfica 088-0287 ICDD), não havendo formação de uma segunda fase. Observou-se um estreitamento dos picos em função do aumento de temperatura para as três concentrações, indicando um aumento na cristalinidade, evidenciando um aumento do tamanho de cristalito.

Figura 19: Difratogramas das amostras de óxido de estanho puro à 650°C e tempo de tratamento térmico variando de 0 à 120 minutos.

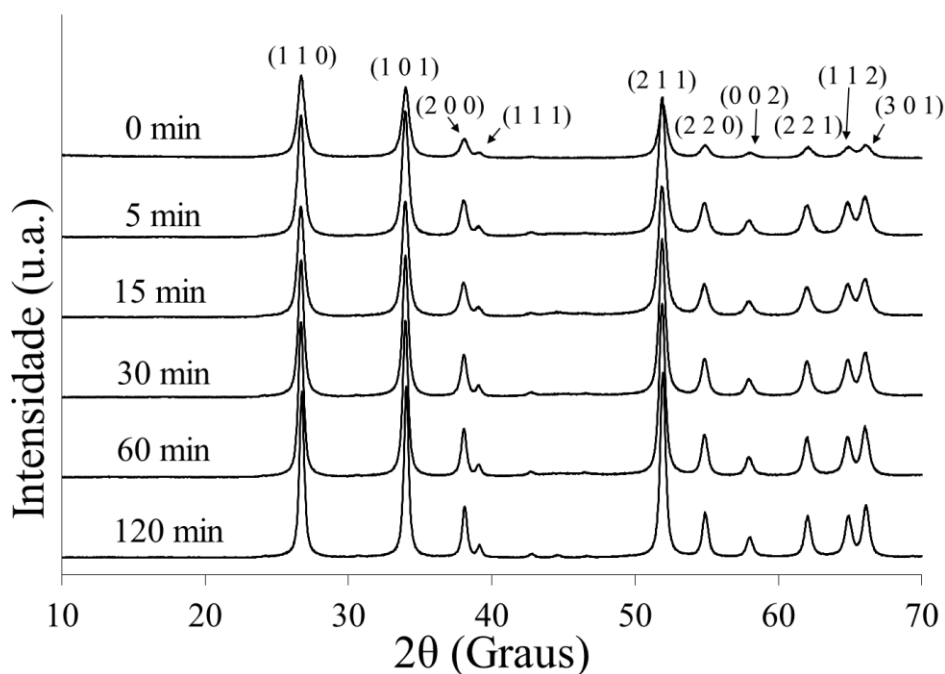


Figura 20: Difratogramas das amostras de óxido de estanho com 0,02 mol% de ZnO à 650°C e tempo de tratamento térmico variando de 0 à 120 minutos

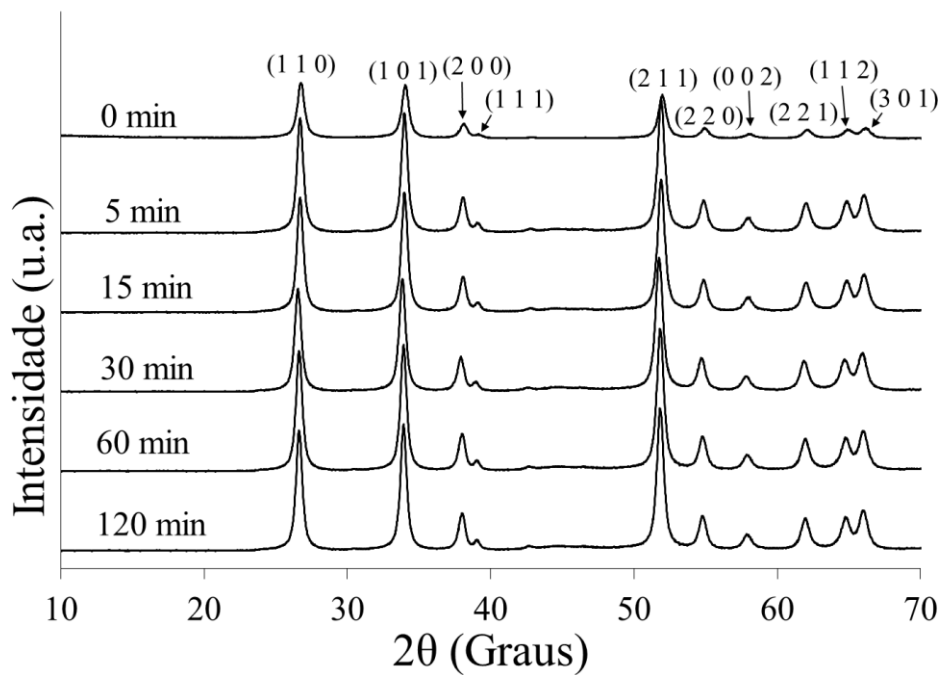
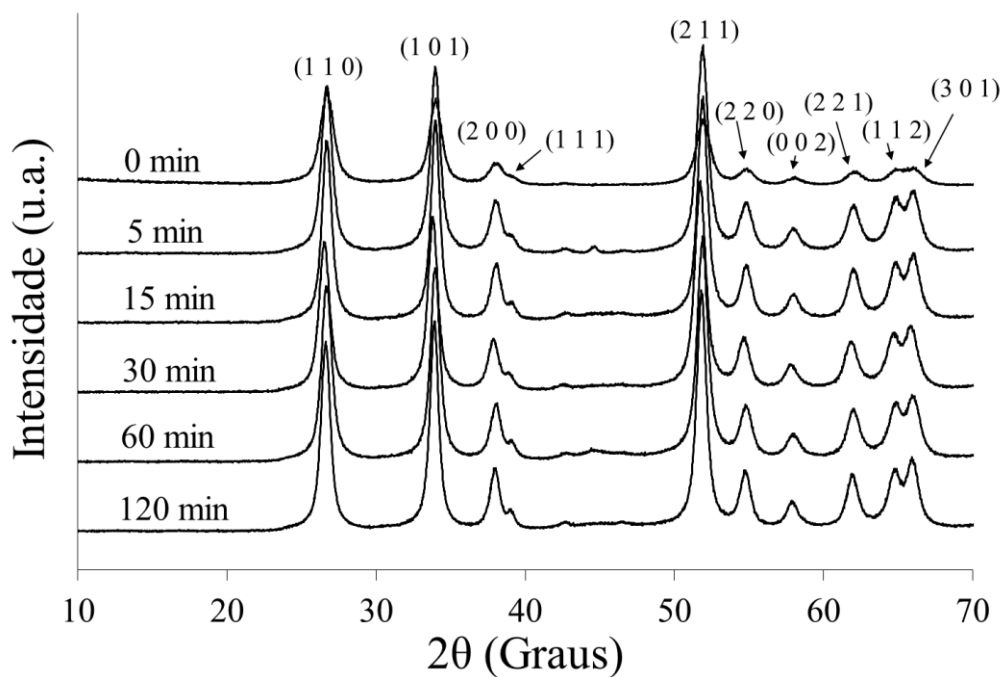


Figura 21: Difratogramas das amostras de óxido de estanho com 1,02 mol% de ZnO à 650°C e tempo de tratamento térmico variando de 0 à 120 minutos



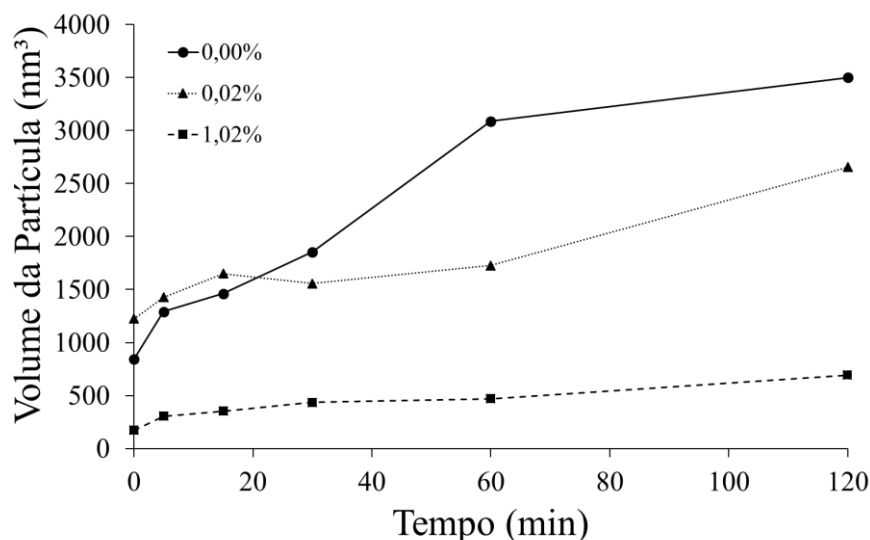
A Tabela 14 apresenta as dimensões dos cristalitos das amostras de SnO₂. Embora, tenha-se observado uma alternância entre crescimento e diminuição nas dimensões do cristalito, o balanço final é um aumento nas dimensões das partículas, o que era esperado pelo aumento da temperatura. Todavia, fica claro, que a amostra com 1,02% apresentou variações mais significativas em relação as outras concentrações, 0,00% e 1,02%. Tendo a dimensão “c” um aumento de 93,57% em relação ao início do ensaio.

Tabela 14: Dimensões do cristalito nas direções a e c dadas pelo método de refinamento por Rietveld das amostras de SnO₂ pura e com 0,02 e 1,02 mol% de ZnO à 650°C com tempo de tratamento térmico variando entre 0 e 120 minutos.

Tempo (min)	0,00% Zn²⁺		0,02% Zn²⁺		1,02% Zn²⁺	
	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)
0	11,1 ± 0,2	13,1 ± 0,3	11,7 ± 0,1	17,1 ± 0,3	6,5 ± 0,1	7,8 ± 0,2
5	12,7 ± 0,3	15,2 ± 0,9	12,6 ± 0,4	17,0 ± 1,5	7,4 ± 0,2	10,6 ± 0,6
15	13,3 ± 0,2	15,7 ± 0,9	13,7 ± 0,2	16,8 ± 1,0	8,1 ± 0,2	10,4 ± 0,4
30	14,5 ± 0,5	16,9 ± 1,1	13,5 ± 0,3	16,3 ± 1,1	8,3 ± 0,1	12,2 ± 0,8
60	17,4 ± 0,5	19,5 ± 1,3	13,9 ± 0,3	17,0 ± 1,1	8,5 ± 0,1	12,3 ± 0,8
120	17,8 ± 0,6	21,2 ± 1,5	16,2 ± 0,4	19,4 ± 1,5	9,4 ± 0,1	15,1 ± 1,0

Outro ponto importante é que mesmo com o comportamento inicial apresentando variações, todas as amostras apresentam um perfil de crescimento para os volumes da partícula, como mostra a Figura 22. O cálculo do volume foi realizado considerando a geometria da partícula como uma elipsoide.

Figura 22: Evolução dos volumes das nanopartículas de SnO₂ pura, e com 0,02 e 1,02 mol% de ZnO durante os tempos de tratamento térmico a 650°C.



Tanto as variações de volume como as variações dos cristalitos apresentadas durante a evolução do tempo ainda não está claro, podendo ser associada a instabilidade do sistema. Sabe-se que para que haja a estabilização de um sistema em condições isotérmicas, é necessário um tempo maior que 120 minutos. Todavia, pode se notar que esta condição de estabilidade começa a surgir a partir de 15 minutos para as amostras sem aditivo e com 0,02 mol% de ZnO, onde as variações entre as dimensões das partículas passam a apresentar apenas um perfil de crescimento. Já para o sistema com 1,02 mol% de ZnO, tanto para os cristalitos como para o volume, a estabilização se apresenta desde o primeiro tempo de tratamento, 5 minutos, apresentando apenas o aumento da nanopartícula.

Os parâmetros de rede determinados através do refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld, são apresentados nas Figura 23, 24 e 25. Embora as variações estejam na terceira casa, é possível identificar um aumento nos valores dos parâmetros de rede.

A amostra sem aditivo apresentou alternâncias ao longo do tempo, crescendo e diminuindo. Tal comportamento não foi apresentado pelas demais amostras, com exceção de um aumento em 5 min para a amostra com 0,02%. Todavia, as amostras 0,02 e 1,02 mol% passaram por um aumento e este permaneceu constante ao longo do ensaio.

Como o aumento dos parâmetros de rede foi observado nas três amostras não é possível relacionar apenas a inserção do aditivo. Contudo, observa-se que as

amostras com aditivo apresentam uma estabilidade num intervalo de tempo medido do que a amostra sem aditivo, apresentando pouca ou nenhuma alternância de valores nos tempos iniciais.

Figura 23: Evolução dos parâmetros de rede para o SnO_2 puro durante os tempos de tratamento térmico a 650°C .

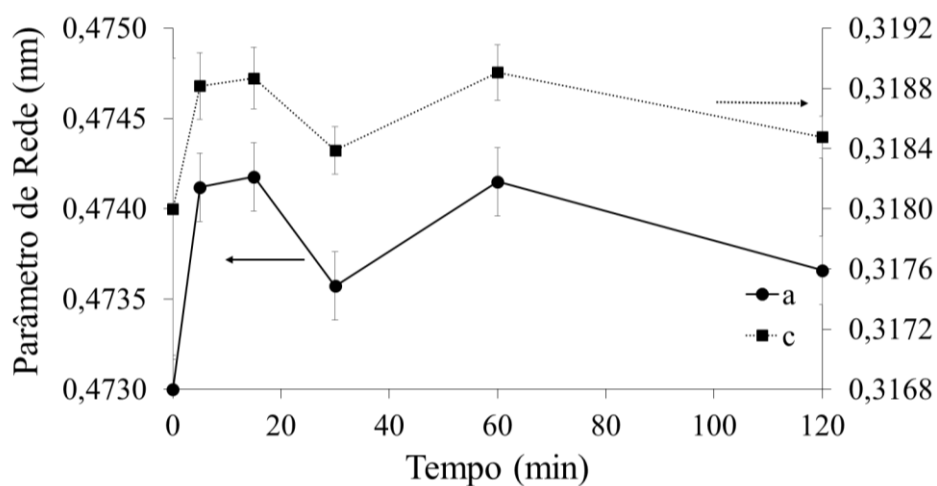


Figura 24: Evolução dos parâmetros de rede para o SnO_2 com 0,02 mol% durante os tempos de tratamento térmico a 650°C .

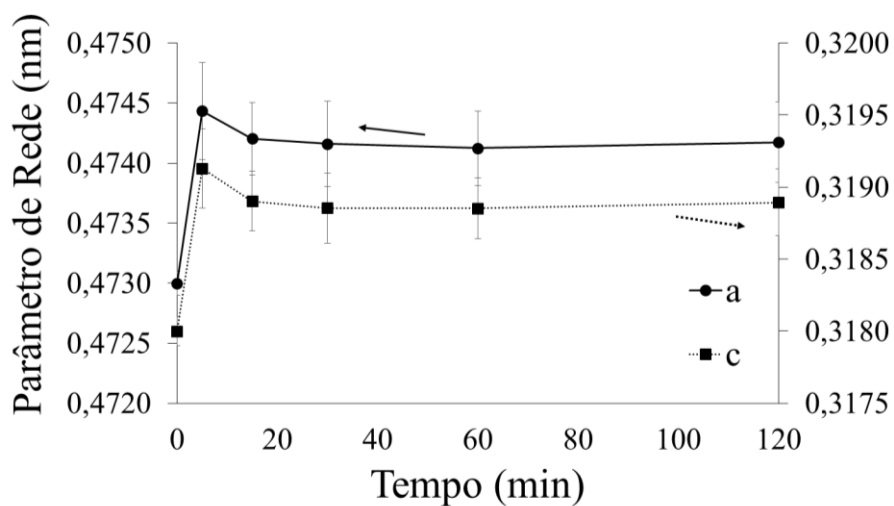
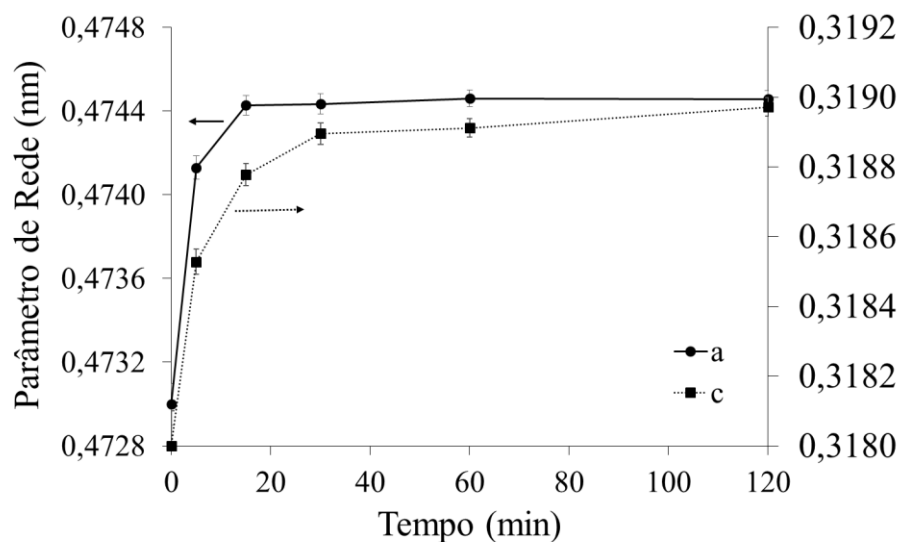


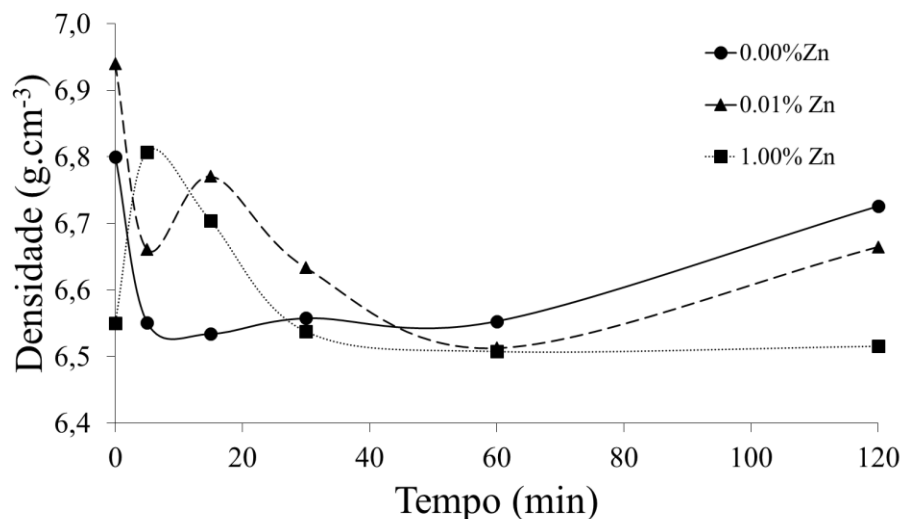
Figura 25: Evolução dos parâmetros de rede para o SnO₂ com 1,02 mol% durante os tempos de tratamento térmico a 650°C.



A densidade apresentada na Figura 26 também sofreu variações ao longo do tempo de ensaio, onde observou-se uma diminuição nos valores de densidade para as três amostras. Também foi possível identificar um comportamento semelhante para as três amostras durante a evolução do tempo.

Observou-se que a evolução de 0,02% é semelhante a evolução de 0,00% a partir de 5 minutos, apresentando um densidade final de 6,66 g.cm⁻³. Já 1,02% apresentou essa mesma semelhança a partir de 15 minutos, apresentando uma densidade final de 6,53.

Figura 26: Evolução das densidades para o SnO_2 puro, com 0,02 e 1,02 mol% de ZnO durante os tempos de tratamento térmico a 650°C .



Esta diminuição de densidade pode ser associada a formação de vacâncias de oxigênio. Logo, quando maior for a concentração de aditivo, maior será a formação de vacâncias, diminuindo proporcionalmente a densidade. Quanto as variações, não é possível afirmar, mas pode estar associada com a instabilidade do sistema. Com a evolução do tempo, a mobilidade dos íons gerando e/ou eliminando defeitos provocariam esta variação, até atingir seu estado de equilíbrio e a densidade se tornar constante.

O comportamento da áreas de superfície e das áreas de contorno de grão foram avaliadas considerando sua forma geométrica como uma elipsoide. Os valores obtidos estão apresentados nas Figura 27, 28 e 29:

Figura 27: Evolução das áreas de superfície específica e de contorno de grão para SnO_2 puro durante o ensaio cinético à 650°C .

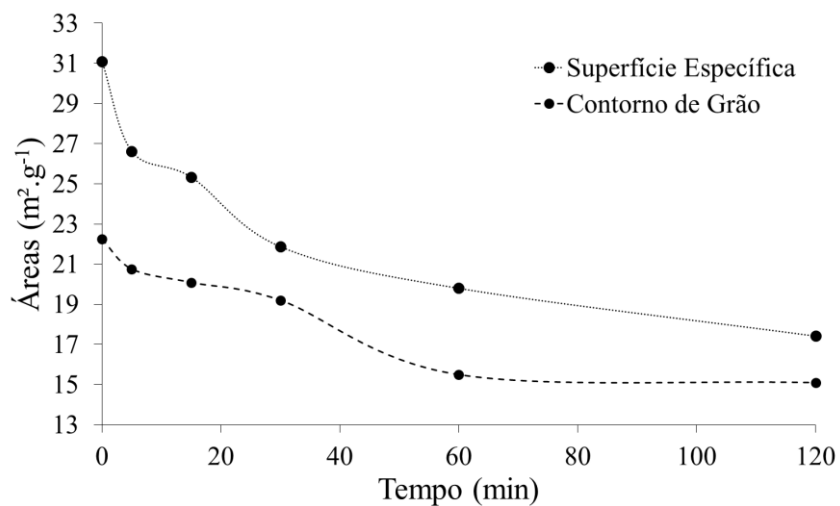


Figura 28: Evolução das áreas de superfície específica e de contorno de grão para SnO_2 com 0,02 mol% de ZnO durante o ensaio cinético à 650°C .

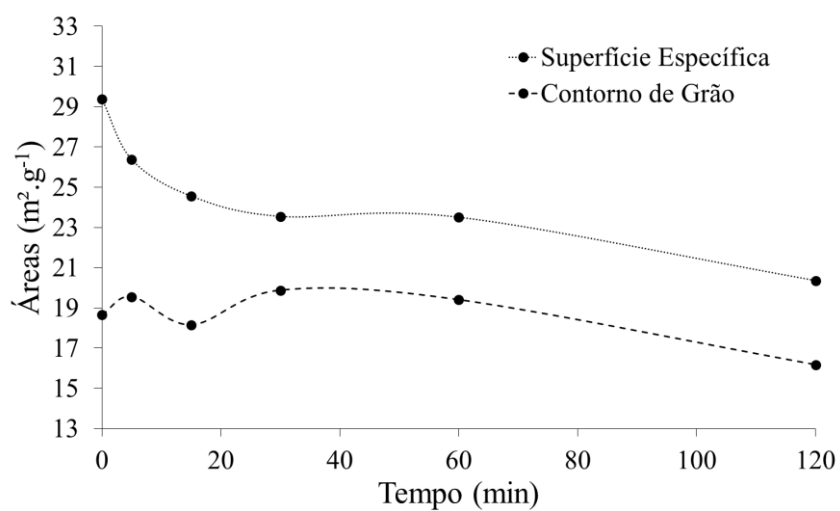
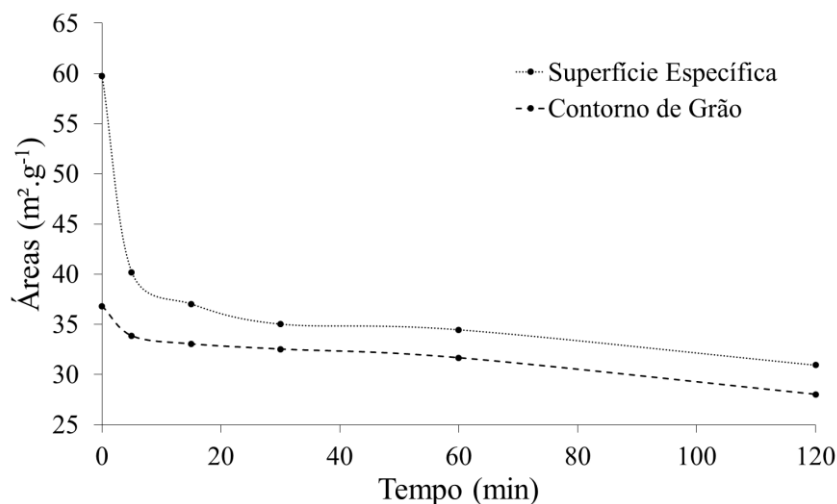


Figura 29: Evolução das áreas de superfície específica e de contorno de grão para SnO₂ com 1,02 mol% de ZnO durante o ensaio cinético à 650°C.



Observou-se uma queda das áreas de superfície e do contorno de grão para as três amostras. Diminuição esta, compatível com o aumento da temperatura de 500 para 650°C. Todavia, um comportamento de alternância é identificado para as amostras sem aditivo e com 0,02%. Já na amostra 1,02% observa-se uma diminuição contínua, com os valores para as áreas de superfície e de contorno de grão, permanecendo maiores que as amostras sem aditivo e de 0,02%.

A determinação das concentrações do aditivo sobre a superfície da nanopartícula foi realizada através da lixiviação ácida. Para a obtenção dos valores apresentados na Tabela 15, considerou-se o mesmo limite de solubilidade de ZnO suposto para SnO₂ à 500°C, 0,02%. Como o limite de solubilidade de uma nanopartícula é muito pequeno, e a variação de temperatura de 500 para 650°, manteve-se o mesmo limite de solubilidade.

Tabela 15: Distribuição de ZnO na rede, no contorno de grão e na superfície das nanopartícula de SnO₂.

Tempo (min)	0,02% Zn			1,02% Zn		
	Rede (%)	Contorno de Grão (%)	Superfície (%)	Rede (%)	Contorno de Grão (%)	Superfície (%)
0	81,2	5,9	12,8	3,0	62,6	34,4
5	81,2	18,4	0,3	3,0	65,7	31,4
15	81,2	15,7	3,1	3,0	50,7	46,3
30	81,2	14,8	4,0	3,0	68,1	28,9
60	81,2	11,7	7,1	3,0	63,8	33,2
120	81,2	13,6	5,1	3,0	60,1	37,0

Para a amostra com 0,02 mol% de ZnO, inicialmente a concentração do aditivo na superfície é maior que no contorno de grão. Porém, em 5 minutos há uma mudança e o contorno de grão passa a ter uma concentração de aditivo maior.

Com os valores das áreas e a quantificação de aditivos foi possível determinar o excesso de interface na superfície e no contorno de grão, como mostra as Figura 30 e 31, e assim fazer uma discussão mais detalhada.

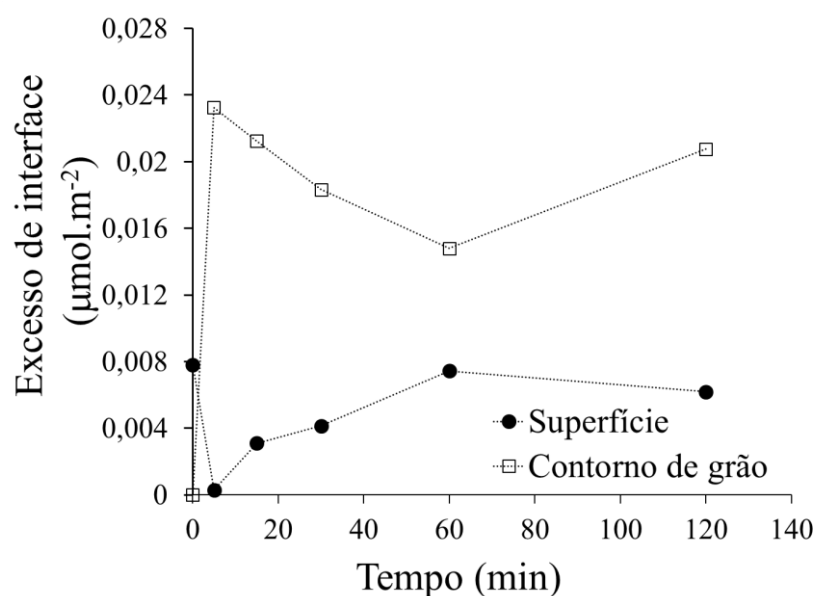
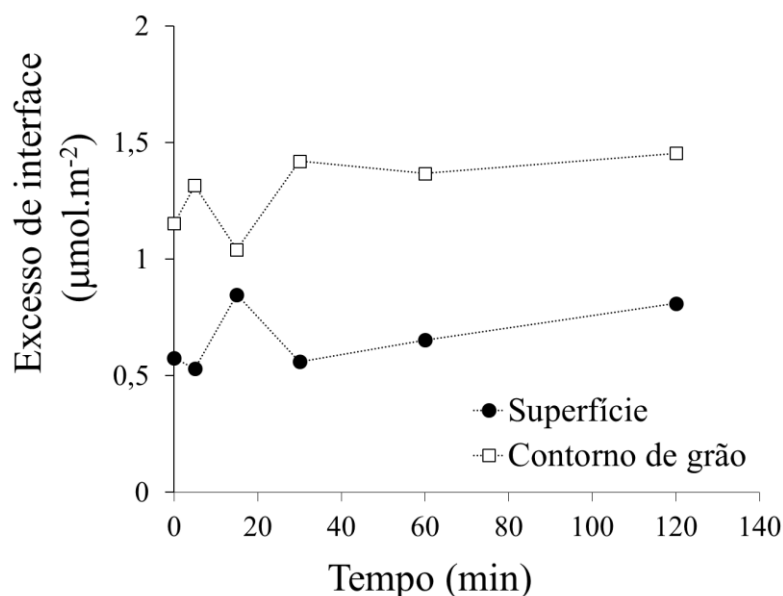
Figura 30: Excesso de interface para a amostra de SnO₂ com 0,02 mol% de ZnO.

Figura 31: Excesso de interface para a amostra de SnO₂ com 1,02 mol% de ZnO.



Para 0,02%, onde a maior concentração de aditivo se encontra no bulk, a pequena concentração de aditivo no contorno de grão, faz com que este tenha um comportamento inicial diferente da amostra sem aditivo. Há uma variação na área de contorno de grão que pode estar associada a variação da concentração do aditivo no sistema. Mesmo sendo essa concentração muito pequena, ela associada a instabilidade do sistema, estaria influenciando no equilíbrio entre as energias de interface e de bulk.

Todavia, com a evolução do tempo, a partícula tenderia a assumir uma estabilidade, e a distribuição dos íons no sistema seria de acordo com a melhor situação de equilíbrio. Sendo assim, a evolução das áreas de contorno de grão e de superfície evoluiriam de maneira proporcional, como observado a partir de 30 min.

Já para a amostra com 1,02%, o contorno de grão tende a cair proporcionalmente com a A_{BET} , mesmo com a variação da concentração do aditivo com o tempo. Isso poderia estar associado ao aumento da concentração de aditivo no contorno de grão e na superfície, dando uma maior estabilidade ao sistema. Essa estabilidade pode estar associada a diminuição da energia livre das interfaces, causada pela deposição do aditivo. Tal diminuição promoveria a estabilidade em partículas menores, logo áreas maiores para o contorno de grão e superfície. Após 30 minutos há um aumento da concentração dos aditivos nas interfaces. Este aumento

está relacionado com a diminuição da área, ou seja, a quantidade de aditivo se torna constante com a diminuição da área a concentração tende a aumentar.

Ao relacionar as demais propriedades analisadas e sua relação com o excesso de superfície, pode se observar que as alternâncias comportamentais também estão associadas a variação da concentração de aditivo nas interfaces. Onde foi possível observar que tanto densidade, como dimensões de cristalito passam a ter um perfil comportamental de evolução único, após os excessos de tornarem estáveis e suas variação se relacionarem apenas com a diminuição das áreas causada pelo tratamento térmico.

Assim, verificou-se que a influência do aditivo sobre a evolução da partícula, além de sua localização é significativa. Quanto maior a concentração desse nas interfaces, maior e mais rápida será a evolução e estabilização.

4.4 Óxido de zinco dopado com íons Sn^{4+} sintetizados à 500°C

A Tabela 16 apresenta as concentrações reais de óxido de zinco e de óxido de estanho presentes nas amostras do sistema ZnO com concentrações de Sn^{4+} :

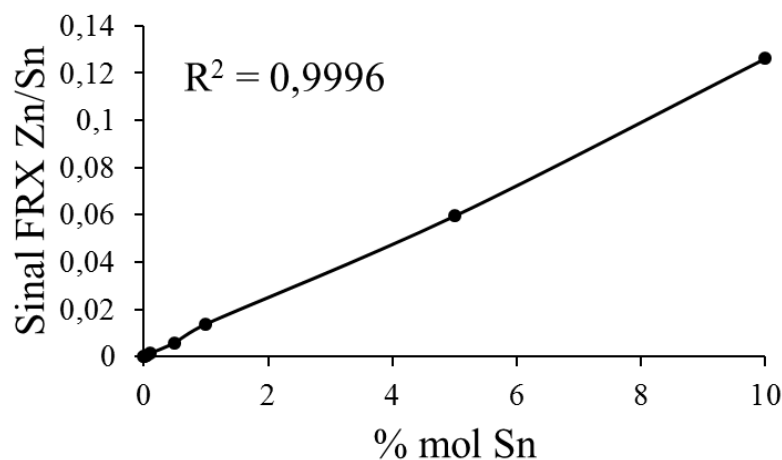
Tabela 16: Concentrações das amostras de óxido de zinco dopados com íons Sn^{4+} , obtidas através do ensaio de fluorescência de raios X.

Amostras	ZnO (mol%)	SnO ₂ (mol%)
ZnO – Sn 0,00%	100,00	0,00
ZnO – Sn 0,01%	>99,99	<0,01
ZnO – Sn 0,05%	99,93	0,07
ZnO – Sn 0,10%	99,86	0,14
ZnO – Sn 0,50%	99,41	0,59
ZnO – Sn 1,00%	98,64	1,36
ZnO – Sn 5,00%	94,39	5,61
ZnO – Sn 10,00%	88,80	11,20

A análise das concentrações por fluorescência de raios X identificou a presença de impurezas em pequenas concentrações. Entretanto, para a realização do cálculo das concentrações, considerou-se como massa total apenas o somatório das massas de óxido de estanho e de óxido de zinco.

A Figura 32 mostra a relação entre as concentrações nominais Sn^{4+} e a relação entre os sinais de FRX:

Figura 32: Curva de calibração obtida a partir da análise química por fluorescência de raios X das amostras de ZnO contendo Sn^{4+} sintetizadas à 500°C.

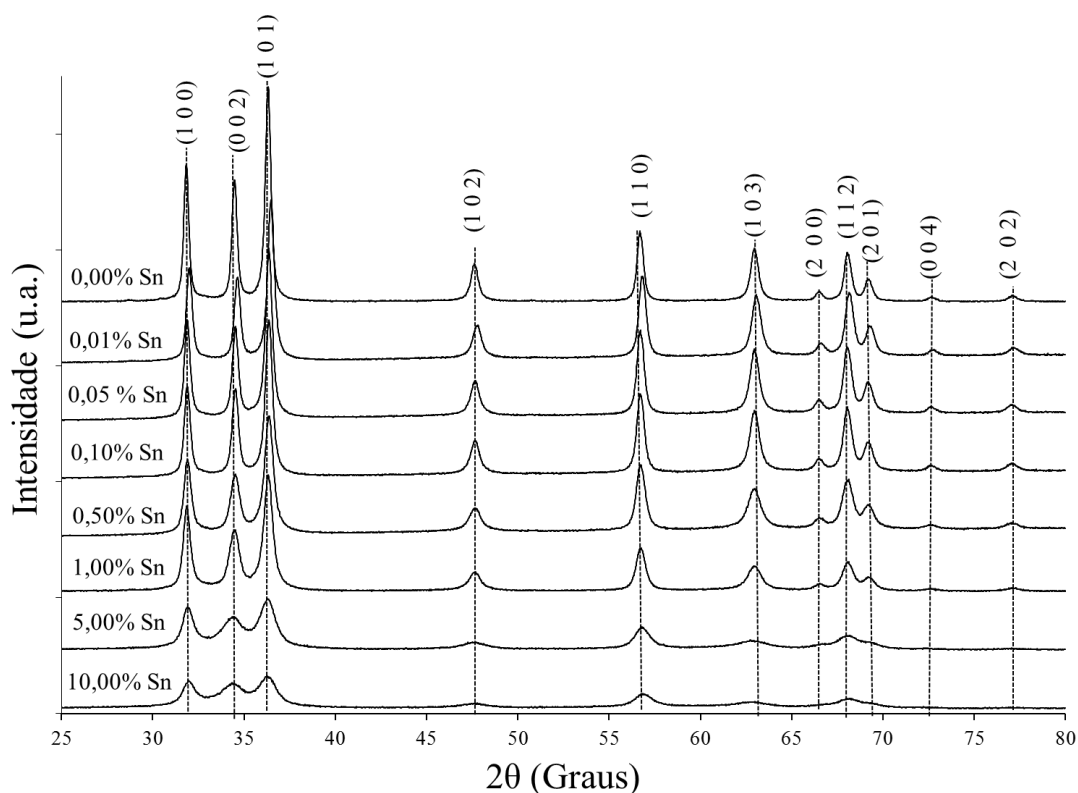


A reta obtida apresenta um coeficiente de correlação de 0,9996, indicando boa correspondência entre as concentrações nominais e as concentrações reais. Sendo assim, as amostras foram validadas, e assim como as de SnO_2 afirmaram a eficiência da síntese baseada no método de Pechini, as amostras de ZnO também o fizeram.

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 33 mostram os picos para as amostras de ZnO com concentrações molar de Sn^{4+} variando de 0,00 a 10,00 mol%, com indicações das posições dos picos nos planos.

Os picos presentes nos difratogramas correspondem ao zínica, ZnO, confirmados por comparação com os dados presentes na ficha cristalográfica 96-900-4179. Não há a existência de picos relacionados a outras fases ou outros elementos, logo descartou-se a possibilidade de uma segunda fase, mesmo para concentrações de 5,00 e 10,00% de Sn^{4+} na faixa de temperatura de 500°C.

Figura 33: Difratorgramas das amostras de óxido de zinco com concentração de íons de Sn^{4+} variando de 0,00 à 10,00% molar.



Não há deslocamentos laterais dos picos no difratograma, indicando que os parâmetros de rede não variaram. Contudo, houve um alargamento nas bases dos picos associado ao aumento das concentrações de Sn^{4+} . Tal alargamento está relacionado com a redução da cristalinidade, devido a diminuição do cristalito associado a uma nanopartícula.

As dimensões dos cristalitos das amostras de ZnO com concentrações de Sn^{4+} estão apresentados na Tabela 17:

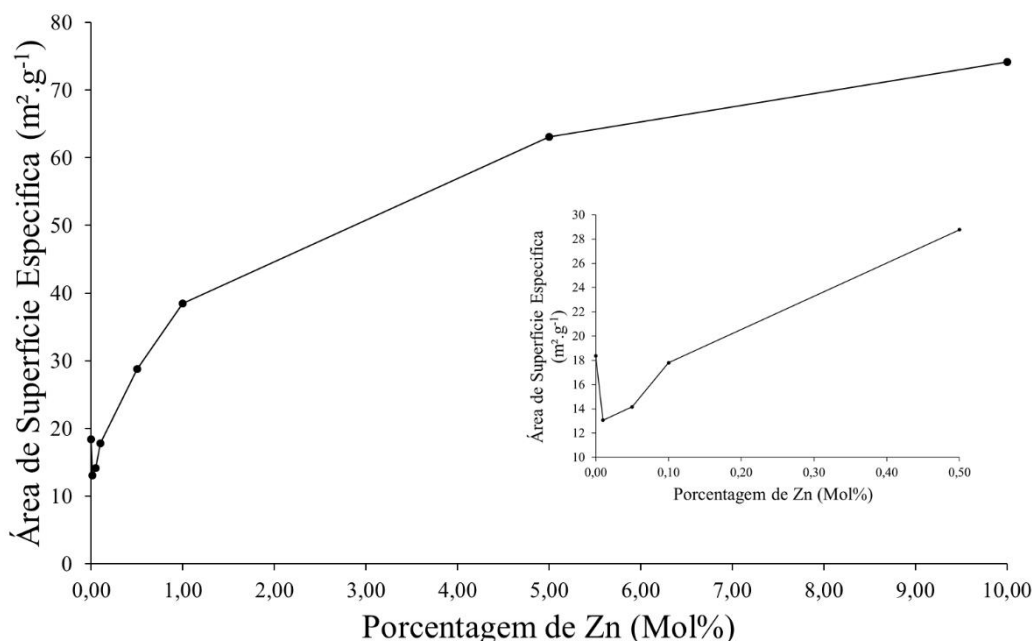
Tabela 17: Dimensões do cristalito nas direções *a* e *c* dadas pelo método de refinamento de Rietveld.

Amostras	<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)
ZnO-Sn 0,00%	29,16	29,91
ZnO-Sn 0,01%	42,01	43,39
ZnO-Sn 0,05%	37,08	38,76
ZnO-Sn 0,10%	34,28	35,80
ZnO-Sn 0,50%	31,16	31,58
ZnO-Sn 1,00%	32,40	32,04
ZnO-Sn 5,00%	10,35	11,37
ZnO-Sn 10,00%	18,53	24,84

Para as primeiras concentrações houve um aumento no tamanho da partícula, evoluindo para uma diminuição de sua geometria com o aumento das concentrações de aditivo. Entretanto, para a amostra com 10 mol % de Sn⁴⁺, há um crescimento significativo, destoando do comportamento apresentado pelas amostras anteriores e do valor da área de superfície específica (ASE) apresentado pela amostra.

As dimensões dos cristalitos acompanham os valores de ASE obtidas pelo ensaio de adsorção-desorção de gás pelo método BET, como mostra a Figura 34, com exceção da última concentração.

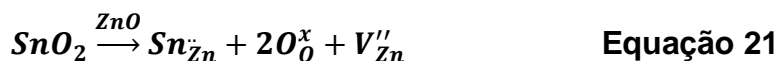
Figura 34: Comportamento das áreas de superfície específica das amostras de óxido de zinco com diferentes concentrações de Sn^{4+} obtidas através do ensaio de adsorção-desorção de gás pelo método BET. Em destaque, a ampliação da faixa de concentração entre 0,00 e 0,10% de Sn^{2+} .



O comportamento de evolução de A_{BET} foi semelhante ao observado para o sistema SnO_2 dopado com Zn^{2+} . Inicialmente há uma diminuição da A_{BET} , seguida de um aumento associado as concentrações de aditivo Zn^{2+} . Os valores das A_{BET} estão em conformidade com os valores de cristalito apresentados por Rietveld. Entretanto, a amostra com 10 mol % de Zn^{2+} , apresentou uma discordância do valor de A_{BET} para com o valor do cristalito.

Sabe-se que a A_{BET} é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito, logo para uma alta área de superfície, a partícula deveria apresentar valores abaixo do que foi mostrado para a amostra com 5 mol%, ou seja, um valor abaixo de 10,35 e 11,37 nm.

O comportamento apresentado pela evolução das nanopartículas podem estar associados a dois fenômenos, a formação de uma solução sólida extensiva e a formação de um excesso de interface, ambas causadas pela inserção de aditivos ao sistema. A diminuição inicial pode estar associado a formação de uma solução sólida substitucional a dopagem com baixas concentrações. Ou seja, a preferência inicial do íon aditivo por se solubilizar na rede cristalina, criando vacâncias para manter um estabilidade energética, como mostra a Equação 21:



Neste caso, com a substituição do Sn^{4+} pelo íon Zn^{2+} , haveria a formação de vacâncias catiônicas que contribuiria para a difusão e promoveria o crescimento da nanopartícula. Já, a diminuição da partícula estaria associado a formação do excesso de superfície, ou seja, a alta concentração do íon aditivo em uma região superficial, promovendo a diminuição da energia de superfície e estabilizando as nanopartículas em menores dimensões, como observado no sistema SnO_2 dopado com ZnO.

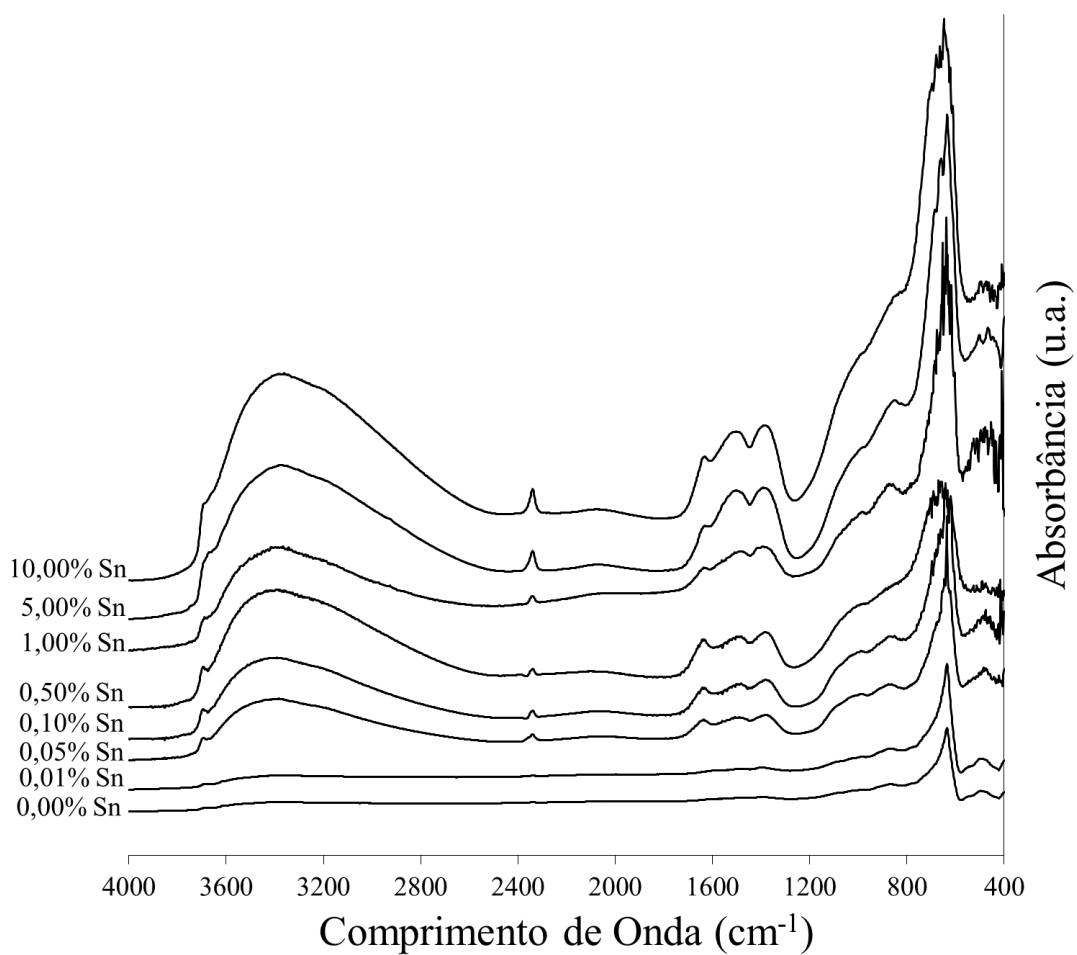
Embora não tenha sido possível a lixiviação ácida do ZnO para a afirmação e quantificação do excesso de superfície gerado pelo aditivo, devido a solubilização do sistema em meio ácido, as análise da química de superfície, mostra indícios para o fenômeno.

A influência do excesso de superfície sobre a evolução da partícula estaria associado há uma estabilização favorável de uma das faces da nanopartícula, ou seja, o excesso de aditivo poderia estar se depositando a uma determinada face devido aos tipos de defeitos existentes na mesma, diminuindo sua energia e favorecendo sua estabilização mediante as outras faces.

Wöll e colaboradores demonstraram que a dissociação de moléculas de água estão relacionadas a face (1 0 1 0), face apolar do ZnO. Tal face seria responsável por mais da metade das moléculas de água dissociados na superfície do cristal de ZnO. Logo, o excesso de superfície promoveria uma maior evolução desta área em relação as demais, o que aumentaria a reatividade na mesma com moléculas de H_2O e grupos de CO⁶⁷.

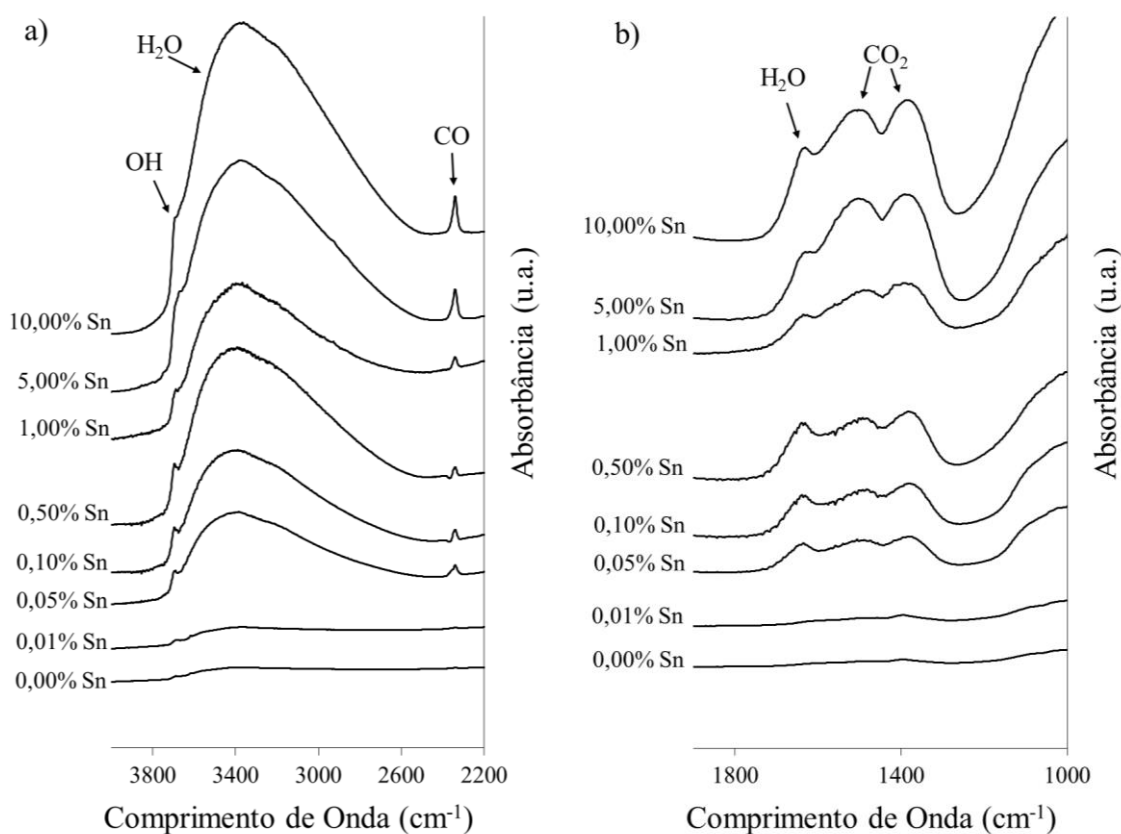
Uma evidência que suporta tal discussão são os resultado de análise química da superfície por infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). A Figura 35 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier para as amostras de ZnO dopadas com Sn^{4+} :

Figura 35: Espectros de infravermelho das amostras de óxido de zinco dopados com concentrações variando de 0,00% a 10,00% mol de Sn⁴⁺.



Já a Figura 36 mostra as bandas nos espectros de infravermelho de uma forma mais detalhada.

Figura 36: Espectros de infravermelho das amostras de óxido de zinco dopados com concentrações variando entre 0,00% e 10,00% mol de Sn^{4+} . Os intervalos variam de 4000 à 2200 cm^{-1} para a figura (a), e de 1900 à 1000 cm^{-1} para a figura (b).



Observa-se variações nas intensidades dos picos presentes. Em 3679 cm^{-1} , observa-se um pico relacionado a hidroxilas. Estas hidroxilas são oriundas das moléculas de água dissociadas. Entretanto, os sítios relativos a ocupação dessas hidroxilas na superfície do material são rapidamente ocupados e assim as moléculas de água passam a adsorver na superfície sem que haja dissociação. Isso explicaria o aumento das bandas que estão entre 3700 à 2800 cm^{-1} e em 1612 cm^{-1} . Essas bandas correspondem as moléculas de água adsorvidas e as mesmas aumentam suas intensidades com o aumento progressivo da concentração de aditivos.

As bandas em 2327, 1460 e 1350 cm^{-1} são referentes aos grupos carbonatos adsorvidos na superfície do material, e a reatividade destes grupos também estão associada a face (1 0 1 0). Logo, a estabilização desta face aumentaria a reatividade deste grupo aumentando sua concentração na superfície. O aumento da

concentração de carbonatos foi visualizada durante o ensaio de amplitude eletroforética, como mostram as Figura 37 e 38:

Figura 37: Curvas de mobilidade eletroforética dinâmica em função do pH para as amostras com concentrações molares de Sn^{4+} 0,00%, 1,00%, 5,00% 10,00% sintetizadas à 500°C.

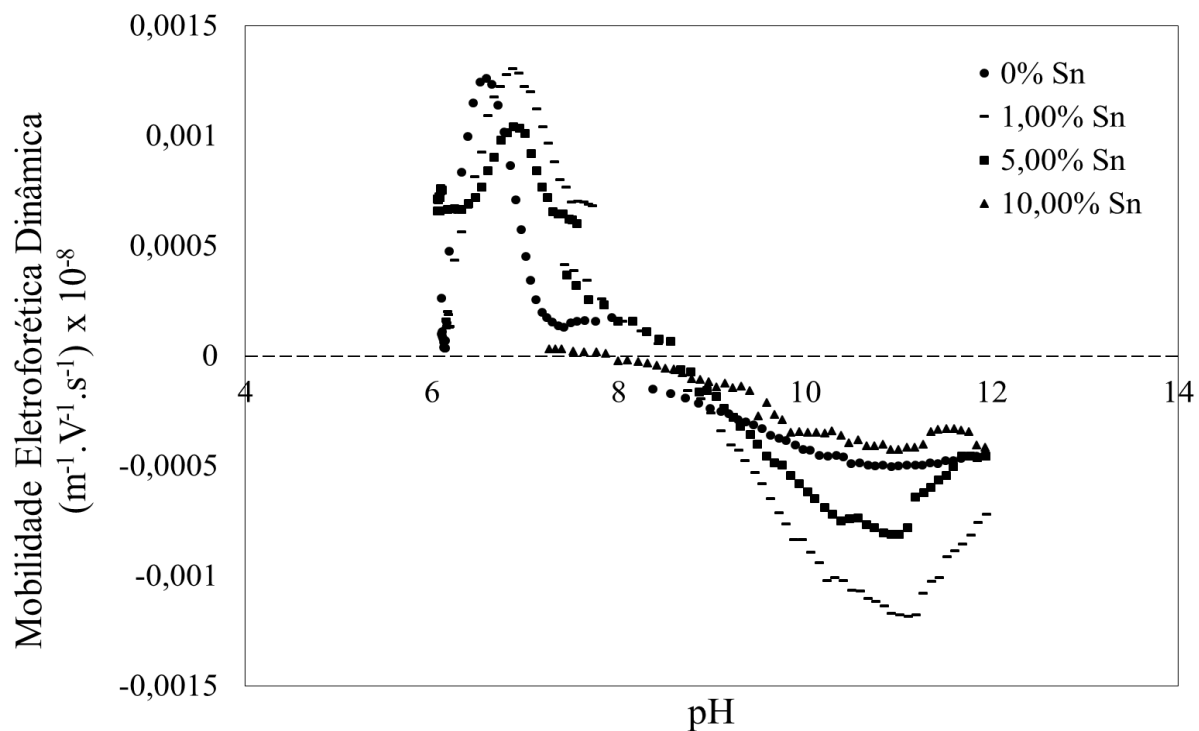
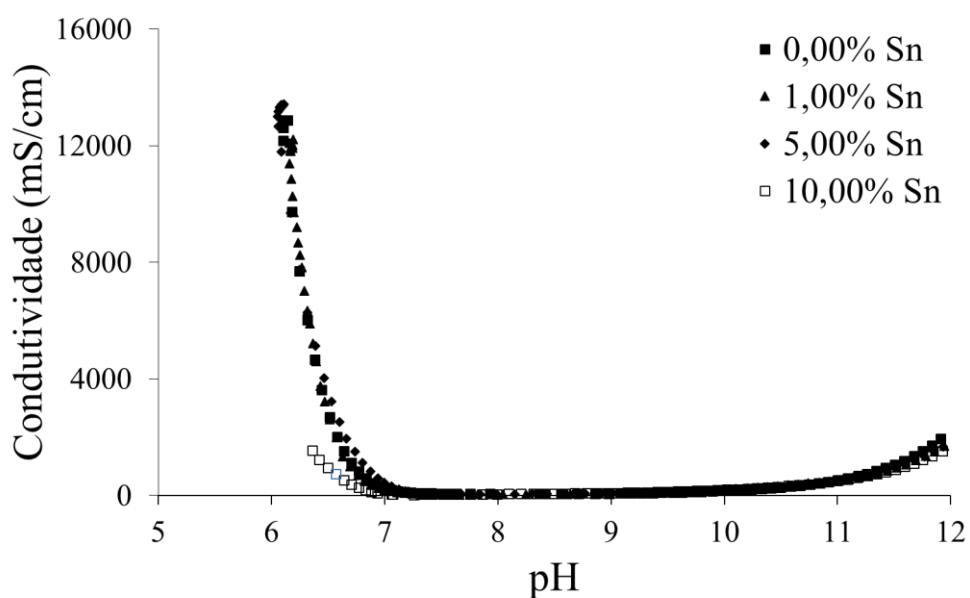


Figura 38: Curvas de condutividade iônica em função do pH para as amostras de ZnO com concentrações molares de Sn^{4+} 0,00%, 1,00%, 5,00% e 10,00% sintetizadas à 500°C.



Houve um aumento do PIE para um pH mais básico devido ao aumento de carbonato na superfície. Outra característica importante é o comportamento da curva de mobilidade após o PIE, indicando uma solubilização.

A Tabela 18 apresenta os valores de A_{BET} , Densidade, Diâmetro do aglomerado, além dos valores de área total e do contorno de grão.

Tabela 18: Valores da densidade, tamanho da partícula, Área de superfície total (AST), Área de superfície específica (A_{BET}) e Área de contorno de grão (A_{CG}) das amostras de ZnO com diferentes concentrações molares do íon Sn^{4+} sintetizadas à 500°C.

Amostra	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Densidade ($g.cm^{-3}$)	D_{BET} (nm)	AST ($m^2.g^{-1}$)	A_{CG} ($m^2.g^{-1}$)
ZnO-Sn 0,00%	18,38	5,12	63,71	39,9	10,7
ZnO-Sn 0,01%	13,06	5,12	89,67	27,6	7,3
ZnO-Sn 0,05%	14,17	5,05	83,88	31,6	8,7
ZnO-Sn 0,10%	17,80	5,09	66,23	33,9	8,1
ZnO-Sn 0,50%	28,78	5,05	41,31	38,0	4,6
ZnO-Sn 1,00%	38,44	4,86	32,12	38,2	-0,1
ZnO-Sn 5,00%	63,10	4,85	19,61	116,0	26,4
ZnO-Sn 10,00%	74,18	6,01	13,45	49,3	-12,4

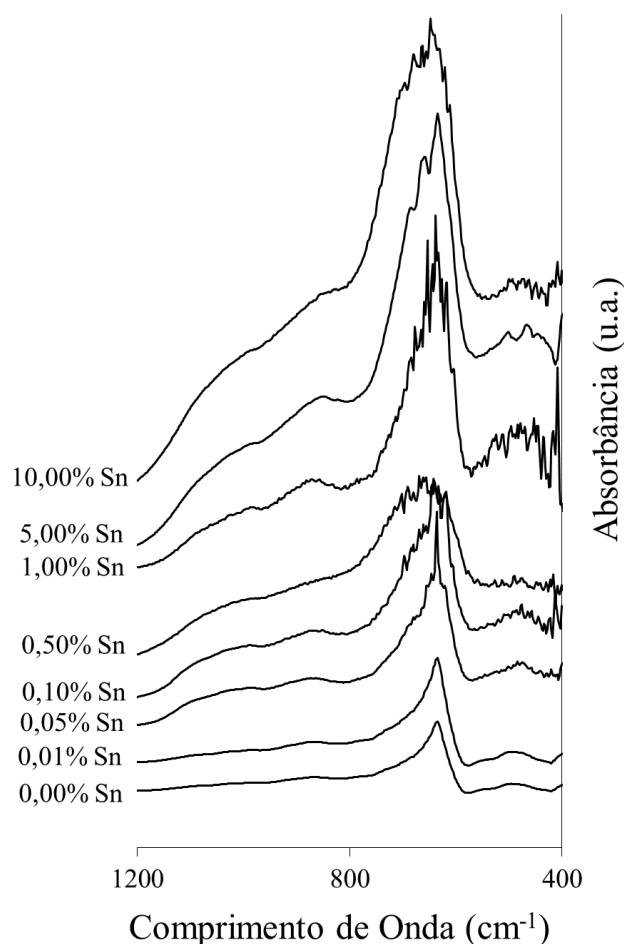
É possível observar uma diminuição da densidade de 5,12 para 4,85 $g.cm^{-3}$ para as amostras de 0,00% à 5,00% de aditivo. Entretanto, houve uma elevação para a amostra de 10,00%, apresentando uma densidade de 6,01.

Ao analisar a evoluções das áreas, observou-se que até a concentração de 0,50% de aditivo, o sistema teve a mesma evolução do que o encontrado no sistema SnO_2 , destoando apenas para as amostras com concentrações maiores que 1,00%.

Para a amostra de ZnO com 1,00% Sn^{4+} , observou-se que a partícula estava desaglomerada, pois a área total da amostra e a área de superfície específica coincidiram seus valores, o que mostra uma amostra sem contorno de grão.

Ao avaliar o espectro de FT-IR para a faixa de número de ondas entre 400 à 1300 cm^{-1} , observa-se uma desconstrução do pico em 630 cm^{-1} como mostra a Figura 39:

Figura 39: Espectros de infravermelho das amostras de óxido de zinco dopados com concentrações variando de 0,00% a 10,00% mol de Sn^{4+} . Os intervalos variam de 400 à 1200 cm^{-1} .



De acordo com a literatura, a junção dos sistemas ZnO e SnO_2 pode ter como produtos, fases metaestáveis de estanato de zinco, como o hidroxiestanato de zinco ($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$), o metaestanato de zinco (ZnSnO_3) e estanato de zinco (Zn_2SnO_4)^{68;69}.

O ZnSnO_3 é uma fase metaestável que se forma em baixa temperatura (<600°C). Já o Zn_2SnO_4 , estrutura estável, se forma aproximadamente a 900°C. Contudo, ambos são produtos que possuem uma estrutura cristalina espinélica, a qual poderia ser identificada na DRX, considerando a concentração necessária para que estes produtos sejam detectados no difratograma.

Outra possibilidade seria a formação da fase intermediária, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, a qual nesta faixa de temperatura de síntese das amostras (500°C), possui uma estrutura amorfa, logo não seria identificada pela DRX. Outro ponto relevante é sua densidade

Entretanto, as ligações metálicas presentes nestes produtos metaestáveis, possuem picos de FT-IR em 572 cm^{-1} , logo o surgimento desta banda para o sistema ZnO causaria um efeito destrutivo na banda.

Dentre essas possibilidades, o que mais se encaixaria na situação observada, seria a formação de estanato de zinco, devido a variação da densidade para a amostra com 10 mol% Sn^{4+} para $6,01\text{ g.cm}^{-1}$. A densidade do Zn_2SnO_4 apresentada na literatura é de $6,4\text{ g.cm}^{-1}$, logo a formação desta segunda fase mudaria a densidade da amostra para um valor mais próximo da densidade teórica⁷⁰. Entretanto, a concentração desta segunda fase estaria em uma quantidade muito pequena, impossibilitando sua detecção por DRX. Ou até mesmo, esta segunda fase seria amorfa, o que também impossibilitaria sua detecção por DRX.

5 Conclusões

SnO₂ e ZnO nanocristalinos dopados com Zn²⁺ e Sn⁴⁺, foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Análises nas características morfológicas foram realizadas com o objetivo de avaliar a influência do aditivo sobre os sistemas. Através da lixiviação ácida, foi possível quantificar e localizar o aditivo nas regiões da nanopartícula, o que possibilitou o cálculo do calor de segregação e das energias das interfaces de SnO₂ à 500°C. As seguintes conclusões foram obtidas:

1. À 500°C, a adição de Zn²⁺ em SnO₂ promoveu a redução do tamanho de partícula e alterou a superfície modificando o espectro de DRIFT e o ponto isoelétrico. Para baixas concentrações de aditivo, há a solubilização do mesmo na rede, o que promove o crescimento da nanopartícula. Já, para altas concentrações, seu posicionamento nas interfaces criando um excesso de interface, promove uma alta aglomeração e estabilidade para nanopartículas menores que SnO₂ puro. A formação do excesso nas interfaces também provocou uma redução nas energias de superfície e do contorno de grão, a qual foi possível suas determinações através da quantificação do calor de segregação para estas interfaces.
2. À 900°C, não foi possível propor um limite de solubilidade do aditivo na rede, já que para esta temperatura o comportamento evolutivo das nanopartícula se mostraram diferentes do apresentado à 500°C. Todavia, fica claro a formação de uma segunda fase com inserção de 10,00 mol% de ZnO, apresentando evidências de que a faixa de transição para a segunda fase, inicia-se a partir de 1,00 mol% de ZnO.
3. O estudo cinético possibilitou a visualização da estabilidade para as nanopartícula a partir de 30 min, apresentado apenas um crescimento relativo a temperatura e tempo de tratamento. Para os períodos anteriores, observou-se um grande fluxo de matéria, onde o aditivo migra entre as interfaces provocando variações nas propriedades do material, como densidade, parâmetro de rede e dimensões de cristalito. Outro

ponto significativo observado é que quanto maior a concentração, maior e mais rápido será atingido a estabilidade do sistema.

4. À 500°C a inserção de aditivo provocou mudanças no tamanho de cristalito, área de superfície específica e na composição química da superfície. Embora não tenha sido possível quantificar o excesso de aditivo nas interfaces, sua presença estabilizando e gerando e/ou eliminando defeitos nas interfaces, fica evidente ao analisar o aumento de água adsorvida e de carbonatos na superfície.

Referências

- 1 ZARBIN, A.J.G. **Química de (nano)materiais**. Química Nova. 30: 1469-1479 p. 2007.
 - 2 CAO, G.W., Y. **Nanostructures And Nanomaterials: Synthesis, properties and applicayions**. Singapore: World Scientific, 2011.
 - 3 GLEITER, H. **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure**. 2000.
 - 4 CASTRO, R.H.R. On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics. **Materials Letters**, v. 96, n. 0, p. 45-56, 2013.
 - 5 MCHALE, J.M. et al. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. **Science**, v. 277, n. 5327, p. 788-791, Aug 8 1997.
 - 6 LIN, Z. et al. A Thermodynamically Stable Nanophase Material. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 18, p. 6126-6131, 2006/05/01 2006.
 - 7 CASTRO, R.H.R.; QUACH, D.V. Analysis of Anhydrous and Hydrated Surface Energies of gamma-Al₂O₃ by Water Adsorption Microcalorimetry. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24726-24733, 2012/11/26 2012.
 - 8 CHIANG, Y.-M.B., D.; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sibs Inc., 1997.
 - 9 XU, C. et al. Stabilization of SnO₂ ultrafine particles by additives. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 4, p. 963-971, 1992.
 - 10 CHANG, C.-H.; DEY, S.; CASTRO, R.H.R. Energetics of Oriented Attachment of Mn-Doped SnO₂ Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 35, p. 20662-20672, 2015/09/03 2015.
 - 11 HAN, J.-H.; KIM, D.-Y. Interactions and Chemistry of Defects at the Grain Boundaries of Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 539-550, 2001.
 - 12 PEREIRA, G.J. **Avaliação do excesso de superfície em pós nanométricos de SnO₂ obtidos pelo método de Pechini**
2008. 97 Departamento de Engenharia Metalúrgia e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- 13 ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of surfaces**. Wiley, 1997.
- 14 CASTRO, R.H.R.; GOUVÊA, D. Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 4, p. 1105-1121, 2016.
- 15 MITROPOULOS, A.C. What is a surface excess? **Journal of Engineering Science and Technology Review**, p. 1-3, 2008.
- 16 WYNBLATT, P.; ROHRER, G.S.; PAPILLON, F. Grain boundary segregation in oxide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2841-2848, // 2003.
- 17 CHOOKAJORN, T.; MURDOCH, H.A.; SCHUH, C.A. Design of Stable Nanocrystalline Alloys. **Science**, v. 337, n. 6097, p. 951-954, August 24, 2012 2012.
- 18 WEISSMULLER, J. Alloy effects in nanostructures. **Nanostructured Materials**, v. 3, n. 1-6, p. 261-272, 1993.
- 19 KIRCHHEIM, R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background. **Acta Materialia**, v. 55, n. 15, p. 5129-5138, 9// 2007.
- 20 KIRCHHEIM, R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation: II. Experimental evidence and consequences. **Acta Materialia**, v. 55, n. 15, p. 5139-5148, 9// 2007.
- 21 LIU, F.; KIRCHHEIM, R. Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation. **Journal of Crystal Growth**, v. 264, n. 1-3, p. 385-391, 3/15/ 2004.
- 22 GOUVEA, D. et al. Quantification of MgO surface excess on the SnO₂ nanoparticles and relationship with nanostability and growth. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4219-4226, 2011.
- 23 CHEN, P.-L.; CHEN, I.W. Grain Growth in CeO₂: Dopant Effects, Defect Mechanism, and Solute Drag. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 7, p. 1793-1800, 1996.
- 24 CHEN, P.-L.; CHEN, I.W. Grain Boundary Mobility in Y₂O₃: Defect Mechanism and Dopant Effects. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 7, p. 1801-1809, 1996.

- 25 ZIAT, Y.; BENYOUSSEF, A.; EL KENZ, A. Magnetic and electronic properties of Cr- and Mn-doped SnO₂: ab initio calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 6, p. 701-709, 6// 2014.
- 26 SINGH, M.K.; MATHPAL, M.C.; AGARWAL, A. Optical properties of SnO₂ quantum dots synthesized by laser ablation in liquid. **Chemical Physics Letters**, v. 536, p. 87-91, 5/21/ 2012.
- 27 AKGUL, F.A. et al. Structural and electronic properties of SnO₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 50-56, 12/5/ 2013.
- 28 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2-4, p. 47-154, 2005.
- 29 AGRAHARI, V. et al. Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO₂ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 48-53, 2/15/ 2015.
- 30 FLORIANO, E.A.; SCALVI, L.V.A.; SAMBRANO, J.R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, v. 55, p. 88-93, 2009.
- 31 TAY, C.B.; CHUA, S.J.; LOH, K.P. Investigation of morphology and photoluminescence of hydrothermally grown ZnO nanorods on substrates pre-coated with ZnO nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 5, p. 1278-1284, 2/15/ 2009.
- 32 DJURISIC, A.B. et al. ZnO nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 14, p. 6526-6535, 2012.
- 33 MARANA, N.L.; SAMBRANO, J.R.; SOUZA, A.R.D. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, p. 810-815, 2010.
- 34 ZHONG LIN, W. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 25, p. R829, 2004.
- 35 MIAGAVA, J. et al. The Nanocrystalline SnO₂-TiO₂ System-Part II: Surface Energies and Thermodynamic Stability. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 2, p. 638-644, 2016.

- 36 XU, F. et al. Hierarchically Assembled Porous ZnO Nanoparticles: Synthesis, Surface Energy, and Photocatalytic Activity. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 23, p. 5680-5686, 2007/11/01 2007.
- 37 GOUVEA, D.; USHAKOV, S.V.; NAVROTSKY, A. Energetics of CO₂ and H₂O Adsorption on Zinc Oxide. **Langmuir**, v. 30, n. 30, p. 9091-9097, 2014/11/04 2014.
- 38 HÜFNER, S. **Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications**. Berlin: Springer, 2003.
- 39 DUFOUR, J.N.L.-C. **Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1988.
- 40 RAI, D. et al. Thermodynamic Model for SnO₂(cr) and SnO₂(am) Solubility in the Aqueous Na⁺-H⁺-OH⁻-Cl⁻-H₂O System. **Journal of Solution Chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1155, 2011.
- 41 PECHINI, P.M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent 1967.
- 42 LESSING, P.A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, May 1989.
- 43 HALL, E.T. **Some uses of physics in archaeology**. Application of science in examination of works of art. Boston 1958.
- 44 NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)** Lab. de Instrumentação Nuclear - CENA ed. Piracicaba: 1999.
- 45 PICON, M. **Composition of the Lezoux, Lyon and Arezzo samian ware**. Oxford: Research Laboratory for Archaeology and the History of Art. Oxford University, 1971.
- 46 JENKINS, R.G.R.W.G.D. **Quantitative x-ray spectrometry**. Marcel Dekker, Inc ed. New York: 1995.
- 47 ALBERS, A.P.F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.

- 48 BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 2015/01/07 1938.
- 49 MOURA, M.J.; FIGUEIREDO, M.M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, p. 207-216, 2002.
- 50 BUSCH, O.M. et al. Spatially resolving infrared spectroscopy for parallelized characterization of acid sites of catalysts via pyridine sorption: Possibilities and limitations. **Journal of Catalysis**, v. 222, n. 1, p. 174-179, 2004.
- 51 STUART, B.D.A., D.J. **Modern infrared spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons Inc., 1996.
- 52 SILVERSTEIN, R.M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. LTC, 2006.
- 53 BÖRNER, A.; HERBIG, R. ESA measurement for electrophoretic deposition of ceramic materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 159, n. 2-3, p. 439-447, 1999.
- 54 HUNTER, R.J. Recent developments in the electroacoustic characterisation of colloidal suspensions and emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 141, n. 1, p. 37-66, 1998.
- 55 TATRO, M.E. **Optical emission inductively coupled plasma in environmental analysis**. Encyclopedia of analytical chemistry. J. W. SONS. Chichester 2006.
- 56 SILVA, A.G.P.D.; ALVES JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, p. 225-232, 1998.
- 57 KANG, S.-J.L. I - Sintering Processes. In: S.-J. L. KANG (Ed.). **Sintering**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005. p.3-8.
- 58 GOUVÊA, D.; CASTRO, R.H.R. Sintering: the role of interface energies. **Applied Surface Science**, v. 217, n. 1-4, p. 194-201, 7/15/ 2003.
- 59 HONDROS, E.D.; SEAH, M.P. Grain boundary activity measurements by auger electron spectroscopy. **Scripta Metallurgica**, v. 6, n. 10, p. 1007-1012, 1972/10/01 1972.

- 60 CALLISTER JUNIOR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª Edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- 61 CHANG, C.-H. et al. Thermodynamic Stability of SnO₂ Nanoparticles: The Role of Interface Energies and Dopants. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6389-6397, 2015/03/19 2015.
- 62 KRILL, C.E.; EHRHARDT, H.; BIRRINGER, R. Thermodynamic stabilization of nanocrystallinity. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 96, n. 10, p. 1134-1141, 2005/10/01 2005.
- 63 CASTRO, R.H.R.; PEREIRA, G.J.; GOUVEA, D. Surface modification of SnO₂ nanoparticles containing Mg or Fe: Effects on sintering. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 10, p. 4581-4585, Mar 15 2007.
- 64 CASTRO, R.H.R. et al. Surface Segregation in SnO₂-Fe₂O₃ Nanopowders and Effects in Mössbauer Spectroscopy. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2005, n. 11, p. 2134-2138, 2005.
- 65 CASTRO, R.H.R. et al. Determinação das energias de superfície do SnO₂ puro e dopado. **Cerâmica**, v. 55, p. 342-348, 2009.
- 66 SEARCY, A.W.; BULLARD, J.W. Thermodynamics and Kinetics of Surface Area Changes of Faceted Particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 9, p. 2314-2318, 1994.
- 67 WÖLL, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 82, n. 2-3, p. 55-120, 2007.
- 68 MIHAIU, S. et al. Advanced ceramics in the SnO₂-ZnO binary system. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, Part B, p. 4936-4945,
- 69 MIHAIU, S. et al. Phase formation mechanism in the ZnO-SnO₂ binary system. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 56, p. 465-472, 2011.
- 70 ANNAMALAI, A. et al. Surface properties and dye loading behavior of Zn₂SnO₄ nanoparticles hydrothermally synthesized using different mineralizers. **Materials Characterization**, v. 62, n. 10, p. 1007-1015, 10// 2011.