CÁTIA ALEXANDRA PODENCE ALVES

Estudo da segregação de fluoreto e cloreto nas interfaces do óxido de ferro – Fe $_2O_3$

São Paulo 2021

CÁTIA ALEXANDRA PODENCE ALVES

Estudo da segregação de fluoreto e cloreto nas interfaces do óxido de ferro – Fe $_2O_3$

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

São Paulo 2021

CÁTIA ALEXANDRA PODENCE ALVES

Estudo da segregação de fluoreto e cloreto nas interfaces do óxido de ferro – Fe $_2O_3$

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais Orientador: Prof. Dr. Douglas Gouvêa

São Paulo 2021 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob		
responsabilidade única do autor e cor	n a anuência de seu orientador.	
São Paulo, de de		
Assinatura do autor:		
Assinatura do orientador:		

Catalogação-na-publicação

Alves, Cátia Alexandra Estudo da segregação de fluoreto e cloreto nas interfaces do óxido de ferro – Fe2O3 / C. A. Alves -- versão corr. -- São Paulo, 2021. 46 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 1.Óxido de ferro 2.Pós nanométricos 3.Dopagem com ânions 4.Energia de Interface 5.Segregação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Professor Douglas Gouvêa, por me ter dado a oportunidade de fazer este trabalho e por todo o conhecimento transmitido assim toda a orientação.

Agradeço também a todos os meus colegas do Laboratório de Processos Cerâmicos, André Silva, André Bernardes, Bruno Ramos, Matheus Fernandes, Gustavo Fortes, Lorena Caliman por todo o apoio, ajuda e companheirismo durante a realização do trabalho experimental.

Agradeço também à minha família e amigos, principalmente ao Gonçalo, Rafael, Alessandra, Daniela e Ângelo por todo o apoio e presença nos últimos meses.

Agradeço também a todas as pessoas que trabalham no PMT que nos ajudam diariamente tanto na resolução de problemas burocráticos como noutros assuntos.

Agradeço o apoio financeiro à CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (proc. 130294/2019-5) e ao RGCI (Research Centre for Gas Innovation).

RESUMO

O óxido de ferro é um óxido cerâmico usado como fotocatalisador devido à sua abundância na natureza, é um material não tóxico, tem uma alta estabilidade química e apresenta um baixo custo. No entanto, ele apresenta também uma baixa transferência de carga, um curto comprimento de difusão e uma elevada taxa de recombinação do par elétron-buraco. Por esse motivo, a dopagem do óxido de ferro através de íons é uma estratégia bastante interessante que permite aumentar o tempo de recombinação do par elétron-buraco e deste modo permite melhorar a sua performance fotocatalítica.

Vários trabalhos sobre a dopagem com cátions foram publicados. Segundo estes trabalhos a segregação de cátions no contorno de grão do óxido de ferro permite diminuir a resistividade da amostra, aumentando assim o tempo de recombinação do par elétron-buraco e desse modo obter uma melhor performance fotocatalítica. No entanto poucos trabalhos têm sido publicados no que diz respeito ao uso de ânions. Apenas algumas publicações com o uso de fluoreto foram encontradas, segundo as quais a dopagem do óxido de ferro com fluoreto apresenta resultados bastante satisfatórios quanto à performance fotocatalítica do material dopado.

Sabendo disso, entende-se como fundamental um maior estudo em relação à dopagem de óxido de ferro com ânions. Dessa forma, neste trabalho foi feita a síntese de oxido de ferro dopado com fluoreto e cloreto. As amostras foram caracterizadas estruturalmente e quimicamente. Foram também realizadas medidas de impedância elétrica que permitiram concluir que a dopagens com fluoreto e cloreto permite diminuir a resistividade elétrica do óxido de ferro. Além disso, foi ainda possível determinar a quantidade total de dopante segregado na amostra.

Palavras chave: óxido de ferro, segregação, pós nanométricos, dopagem, cloreto, fluoreto, contorno de grão, resistividade elétrica

ABSTRACT

Iron oxide is a ceramic oxide used as a photocatalyst. This is because it is very abundant in nature; it is a non-toxic material; it has high chemical stability; all of this at a low cost. However, it also exhibits low charge transfer, a short diffusion length, and a high electron-hole pair recombination rate. For this reason, the doping of iron oxide with ions is an interesting strategy to increase the recombination time of the electronhole pair and thus improve its photocatalytic performance.

Several works on cation doping have been published. According to these works, the segregation of cations on the grain boundary of the iron oxide allows decreasing the resistivity of the sample, thus increasing the recombination time of the electronhole pair and a better photocatalytic performance. However, few works have been published regarding the use of anions. Only a few publications with fluoride doping have been found, according to the fluorine doping of iron oxide presents very satisfactory results regarding the photocatalytic performance of the doped material.

For these reasons, a larger study regarding the anions doping iron oxide is fundamental. Thus, in this work the synthesis of iron oxide doped with fluorine and chlorine was performed. The samples were structurally and chemically characterized. Electrical impedance measurements were also performed. The results obtained have shown that the doping with fluoride and chloride induces the decrease of the electrical resistivity of the iron oxide. In addition, it was also possible to determine the total amount of dopant segregated in the sample.

Keywords: iron oxide, segregation, nanometer powders, doping, chloride, fluoride, grain boundary, electrical resistivity

Sumário

LISTA DE IL	USTRAÇÕES
LISTA DE TA	ABELAS
1. INTRO	DDUÇÃO1
2. OBJE	TIVOS1
3. REVIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA2
3.1. Fo	otocatálise2
3.2. Fo	otossíntese sintética3
3.3. Na	ano-óxidos utilizados como fotocatalisadores4
3.4. Óx	kido de ferro5
3.4.1.	Estrutura do sistema Fe ₂ O ₃ 5
3.4.2.	Métodos de síntese de nano partículas de óxido de ferro6
3.4.3.	Óxido de ferro como um fotocatalisador magnético7
3.4.4.	Dopagem das nanopartículas de óxido de ferro com cátions8
3.4.5.	Dopagem das nanopartículas de óxido de ferro com ânions10
3.4.6.	Óxido de ferro contendo partículas metálicas11
3.4.7.	A importância de dopantes na superfície e no contorno de grão das
nanop	artículas do óxido de ferro11
4. MATE	RIAIS E MÉTODOS13
4.1. Pr	eparação dos pós cerâmicos13
4.1.1.	Rendimento
4.1.2.	Dopagem15
4.1.3.	Calcinação dos pós cerâmicos15
4.2. TÉ	ÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO16
4.2.1.	Difração de Raios X16
4.2.2.	Espectrometria de fluorescência de Raios X17
4.2.3.	Quantificação total de fluoreto na amostra18

	4.2	.4.	Área de superfície especifica através do método de BET (Brunaue	эr,
	Em	met	E Teller)	18
	4.2	.5.	Técnica de lixiviação para a determinação da quantidade de dopan	te
	seg	grega	ado na superfície da amostra	20
	4.2	.6.	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTI	R)
		_		~ /
	4.2	.7.	Picnometria a Hélio	21
	4.2	.8.	Espectrometria de impedância	21
5.	RE	SUL	TADOS E DISCUSSÃO	23
5	5.1.	Co	mposição química	23
5	5.2.	Tar	manho de cristalito e estrutura	25
5	5.3.	Ana	álise das interfaces sólido-sólido e sólido-vapor	29
5	5.4.	Cál	culo de excesso de Cl⁻ e F⁻ na superfície do Fe₂O₃	32
5	5.5.	Ca	racterização elétrica	33
6.	CO	NCL	USÕES	37
7.	RE	FER	ÊNCIAS	39

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Princípios de um fotocatalisador3
Figura 2 – Processo de fotossíntese sintética4
Figura 3 - Estruturas cristalinas da hematita, da maghemita e da magnetita6
Figura 4 - Representação dos mecanismos de degradação de poluentes orgânicos
através do óxido de ferro8
Figura 5 - Esquema das reações que ocorrem durante o método de Pechini14
Figura 6 – Representação da lei de Bragg17
Figura 7 – Ilustração da área do contorno de grão e da área de superfície entre dois
cristalitos20
Figura 8 - Espectro de difração de Raios – X das amostras dopadas com Cloro26
Figura 9 - Espectro de difração de Raios – X das amostras dopadas com Fluor26
Figura 10 – Tamanho médio do cristalito das amostras calcinadas
Figura 11 – Espectro de infravermelho obtido para as amostras dopadas com cloro
Figura 12 – Espectro de infravermelho obtido para as amostras dopadas com flúor.
Figura 13 – Segregação do dopante na superfície do Fe ₂ O ₃ das amostras calcinadas.
Figura 14 – Medidas de impedância nas amostras de Fe ₂ O ₃ dopadas com fluoreto a
300 °C
Figura 15 - Medidas de impedância nas amostras de Fe ₂ O ₃ dopadas com cloreto a
300 °C

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração calculada e real de dopante nas amostras calcinadas24
Tabela 2 – Quantidade total de fluoreto nas amostras medido com o elétrodo de flúor.
Tabela 3 - Tamanho médio do cristalito e parâmetro de rede das amostras calcinadas
e dopadas com cloreto e fluoreto28
Tabela 4 – Área de superfície específica, de interface total e de contorno de grão das
amostras calcinadas29
Tabela 5 – Bandas observadas na análise FTIR-DRIFT dos pós de óxido de ferro30
Tabela 6 – Concentração de íons na superfície do Fe $_2O_3$
Tabela 7 - Resistividade (ρ) obtida a partir dos testes de impedância e condutividade
elétrica calculada (σ) para as amostras dopadas com fluoreto
Tabela 8 - Resistividade (ρ) obtida a partir dos testes de impedância e condutividade
elétrica calculada (σ) para as amostras dopadas com cloreto

1. INTRODUÇÃO

O aumento da temperatura média global tem sido um assunto que tem preocupado bastante a comunidade nos últimos anos. Devido aos problemas ambientais relacionados com a crescente emissão de CO₂, diversos países têm vindo a estabelecer metas de modo a reduzir as emissões de CO₂. Ainda que haja dados que mostrem que o aquecimento global pode não estar relacionado à emissão de CO₂ [1], esse gás pode ser uma grande fonte de matéria-prima disponível em grande quantidade, mas que tem sido pouco aproveitada.

A possibilidade de se recuperar parte do CO₂ por processos que utilizem como fonte de energia a luz solar seria um enorme passo na direção da possibilidade de serem produzidas matérias-primas de grande valor agregado para uma nova utilização nos processos industriais. Isso transformaria o resíduo da combustão em matéria-prima. Algumas evidências dessa possibilidade têm sido mostradas por trabalhos científicos no mundo inteiro que tiveram origem nos estudos da transformação de água em gás hidrogênio, ou fotólise, utilizando como fotocatalisador o TiO₂ [2]. Já é conhecido que H₂ e CO₂ reagem para a produção de metanol quando expostos ao catalisador de alumina-cobre[3] e mais recentemente em CuO/ZnO/ZrO₂[4].

Dessa forma, este projeto pretende acrescentar aos desenvolvimentos existentes os conhecimentos de físico-química de superfície de nanopartículas de óxidos desenvolvidos nos últimos 20 anos [5] como fator de inovação e resolução na abordagem do problema.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é o estudo de nanopartículas de oxido de ferro dopadas com íons de cloro e flúor preparadas através do método dos percursores poliméricos baseado na patente de Pechini [6] para serem utilizadas como fotocatalisadores no processo de fotossíntese sintética.

Este trabalho tem ainda como objetivos específicos:

(1) sintetizar nanopartículas com tamanho estável e composição de superfície adequada durante a reação de fotossíntese artificial.

(2) Correlacionar composição das interfaces e estabilidade com o tamanho da nanopartícula contra o crescimento durante a fotossíntese e com a condutividade elétrica e o tempo de vida médio do par elétron-buraco.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fotocatálise

O método mais comum de transformar energia solar em energia elétrica diretamente é o fotovoltaico. Neste processo são usados semicondutores que formam pares elétron-buraco através da iluminação de radiação solar. Contudo, o uso destas células fotovoltaicas é limitado devido à sua fraca eficiência de conversão[7]. Outro problema são os compostos tóxicos orgânicos que contaminam a água. Por estes motivos, a capacidade fotocatalítica dos materiais é de muito interesse no estudo de geração de H₂, fotossíntese artificial, tratamento de águas residuais e remoção de gases óxidos do ar[8].

Os catalisadores usados nas reações fotocataliticas costumam ser materiais semicondutores que podem formar tanto elétrons como buracos quando são expostos à luz. As reações que ocorrem neste processo são de oxidação ou redução.

Propriedades de um fotocatalisador ideal são: boa fotoatividade, precisa ser biologicamente e quimicamente inerte; deve conseguir absorver luz visível ou luz UV, não deve ser fotocorrosivo, barato e não tóxico [9][10].

A reação fotocatalítica segue os seguintes passos: primeiro ocorre a absorção da luz através do material semicondutor e seguidamente ocorre a transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) criando assim um buraco na banda de valência. A banda de valência e a banda de condução estão separadas por uma barreira de energia chamada banda gap. O processo de transferência na interface que envolve elétrons e buracos e a sua desativação por recombinação determina a eficiência do fotocatalisador [11][12].

As propriedades e eficiências fotocatalíticas são influenciadas pela estrutura da superfície dos fotocatalisadores incluindo a área de superfície, porosidade, defeitos, temperatura de calcinação. Existem, no entanto, outros métodos que podem melhorar a performance fotocatalítica do material, tal como a modificação das interfaces pela

dopagem com outros materiais, formação de compósitos e formação de heteroestruturas[13].

Na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** está representado o diagrama esquemático dos princípios de um fotocatalisador[14].





Fonte: Adaptado de [14]

3.2. Fotossíntese sintética

A fotossíntese sintética consiste em reproduzir o processo de fotossíntese natural. Partindo de um material semicondutor utilizado como fotocatalisador, moléculas de gás carbônico podem ser capturadas e transformadas em matéria-prima utilizada então na fabricação de combustíveis. Todo este processo é possível através da energia solar (Figura 2). Quando a luz é incidida no material semicondutor juntamente com água e dióxido de carbono vai ocorrer formação de produtos orgânicos. Este processo é dividido em várias etapas: a absorção da luz pelo material e geração do par elétron-buraco; a migração das cargas para a superfície; a adsorção de CO₂ e H₂O na superfície; a oxidação de H₂O pelo buraco com a formação de O₂ e H⁺ e a redução do CO₂ pelo elétron e H⁺ gerando produtos orgânicos[15].





Fonte: Adaptado de [15]

3.3. Nano-óxidos utilizados como fotocatalisadores

Para melhor entendimento do que tem sido estudado neste contexto, foi feito um levantamento sobre os nano-óxidos mais comuns como possíveis fotocatalisadores no âmbito da fotossíntese sintética. Em 1972, Fujishima e Honda[2] publicaram um trabalho onde a oxidação da água foi promovida através do TiO₂ em suspensão. Eles mediram as curvas de tensão de um elétrodo semicondutor de TiO₂ do tipo n no escuro e com irradiação de luz visível, a corrente anódica que é proporcional à intensidade da luz começa a fluir para comprimentos de onda inferiores a 415 nm, que é 3,0 eV e corresponde a banda de GAP do TiO₂. A corrente atinge uma saturação para potenciais positivos relativos a um elétrodo saturado de calomelano. Isto sugere que a reação anódica é devida à formação de buracos na banda de valência através da excitação da luz[2].

O TiO₂ na fase anatase é o nano-óxido mais utilizado e estudado, contudo ele apresenta algumas desvantagens como:

- O TiO₂ é somente ativado sob irradiação UV, mais especificamente radiação com comprimento de onda < 387 nm e, desta forma, não pode ser excitado utilizando radiação na região do visível. Assim, o uso da radiação solar é pouco eficiente no processo, visto que ela possui somente uma pequena fração (5%) de radiação UV[16][17]. - A recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco) diminui a eficiência do processo fotocatalítico. Desta maneira, aumentar a o livre percurso destas é fundamental para a fotodegradação mais eficiente.

Outros óxidos como ZnO[18][19], CuO[20][21], ZnS[22][23], CdS[24][25], Ga₂O₃[26][27] e Fe₂O₃ estão sendo estudados.

O Fe₂O₃ apresenta diversas vantagens em relação a estes óxidos, tais como estreita banda de energia de GAP, uma elevada estabilidade química, alta estabilidade contra a corrosão, baixa toxicidade e pode absorver e utilizar cerca de 40% da luz solar.

3.4. Óxido de ferro

3.4.1. Estrutura do sistema Fe₂O₃

Semicondutores à base de óxidos de ferro são materiais bastante promissores para aplicações fotocatalíticas no campo da produção de combustíveis através da energia solar [28]. O óxido de ferro pode ser obtido em três estruturas cristalinas diferentes: Romboédrica – α (hematita); Cúbica – β (somente nanoestruturas) e γ (maghemita) e ortorrômbica – ϵ (somente nanoestruturas) [29].

Algumas propriedades que tornam a utilização da hematita tão interessante neste tipo de fotocatalisadores são: a abundância de hematita na natureza, é um material não tóxico, tem alta estabilidade química, e possui propriedades optoelectrônicas adequadas e isto tudo com um baixo custo[28][30].

O óxido de ferro puro apresenta um tempo de vida do par elétron-buraco de estado excitado curto, um curto comprimento de difusão e um alto rácio de recombinação de pares elétron-buraco fotogerados. Por este motivo, e de modo a melhorar a atividade fotocatalítica das partículas do óxido de ferro, estas têm sido dopadas com vários íons metálicos ou não-metálicos, incorporando assim metais nobres tais como Platina (Pt), Paladio (Pd), Prata (Ag) ou Ouro (Au) [31][32].



Figura 3 - Estruturas cristalinas da hematita, da maghemita e da magnetita.

Fonte: Adaptado de [30]

3.4.2. Métodos de síntese de nano partículas de óxido de ferro

Foi reportado em trabalhos anteriores que o óxido de ferro pode absorver e utilizar cerca de 40% da luz solar[16]. Contudo a sua eficiência vai depender de outros fatores, tais como: tamanho de partícula, o tamanho dos agregados na suspensão, a fase cristalina e cristalinidade entre outros parâmetros estruturais. Um fator importante na preparação de fotocatalisadores é que eles devem permanecer estáveis durante a reação que ocorre sobre a irradiação da luz[33].

Na literatura é possível encontrar vários métodos de síntese de nanopartículas de óxido de ferro magnético: precipitação de íons de ferro em soluções alcalinas[34][35], decomposição térmica do percursor de ferro numa solução orgânica[36], hidrotérmica[37], solvotérmica[38] e microemulsão[39]. Todos estes métodos serviram para sintetizar partículas com pequena distribuição de tamanho e composição homogénea.

De acordo com os principais resultados obtidos através das técnicas de síntese anteriormente mencionadas para os óxidos de ferro, pode se constatar que em relação ao controle da forma da partícula, a única técnica que não apresenta bons resultados é a co-precipitação. Considerando a distribuição de tamanho de grão, a coprecipitação é, no entanto, o método que apresenta uma distribuição mais ampla. Analisando a cristalinidade das amostras, resultados obtidos através dos processos de decomposição térmica, solvotérmica e hidrotérmica apresentam elevada monodispersidade enquanto que o processo de co-precipitação apresenta uma fraca polidispersidade e o processo de microemulsão uma baixa monodispersidade.

As vantagens e desvantagens destes métodos são referidas a seguir. No caso do processo de co-precipitação a sua vantagem é ser um método simples, fácil e de baixo custo, o que permite obter grandes quantidades de produto. Por outro lado, tem a desvantagem de produzir partículas com uma fraca resposta magnética sendo assim difícil evitar nucleação durante a reação. Para o processo de decomposição são necessárias altas temperaturas, os processos de reação são complicados e são usados muitos reagentes. Por outro lado, a qualidade das nanopartículas de Fe₃O₄ é bastante elevada. Quando óxidos de ferro são preparados através do método solvotérmico estes apresentam uma cinética relativamente lenta devido às temperaturas baixas usadas no processo e são muito sensíveis à concentração de água e alcalinidade. No entanto nenhum agente surfactante é necessário exceto polióis líquidos. O processo hidrotérmico tal como o solvotérmico apresenta uma cinética lenta devido às temperaturas baixas do processo e tem como vantagem a não utilização de reagentes orgânicos assim como apresenta uma relação custo-eficácia elevada e um alto rendimento de produtos. Para processos de micro-emulsão as partículas obtidas são geralmente muito uniformes, não sendo necessário passar por um processo de seleção de tamanhos, no entanto neste método é utilizado uma grande quantidade de solvente para sintetizar uma quantidade suficiente de nanomateriais.

3.4.3. Oxido de ferro como um fotocatalisador magnético

Trabalhos de pesquisa focados na correlação entre propriedades magnéticas do catalisador e a atividade fotocatalítica são ainda bastante limitados. No entanto, existe uma ligação entre as propriedades magnéticas dos átomos em lugares ativos do catalisador e a sua atividade catalítica. O óxido de ferro quando irradiado irá gerar pares elétron-buraco e produzir espécies de oxigênio reativas, assim como ocorre a geração de radicais Fe²⁺ e Fe³⁺ na superfície do óxido de ferro. Durante o processo

fotocatalítico, vestígios de íons de ferro podem penetrar o revestimento da camada passiva [40]e a presença de íons de ferro na solução aquosa podem acelerar a degradação do poluente orgânico através da reação de Fenton (Fe^{2+/}H₂O₂) e Fenton-like (Fe³⁺/H₂O₂). No processo de Fenton o Fe²⁺ é oxidado para Fe³⁺ e vai gerar OH. Em seguida o Fe²⁺ é regenerado através de redução de Fe³⁺ por H₂O₂.

O Fe²⁺ na superfície do óxido de ferro pode reagir com o oxigênio dissolvido na mistura de reação para íons gerais de Fe³⁺ e espécies de oxigênio reativas incluindo O_2^- , H₂O₂ e OH. Um mecanismo foi proposto por Fang et al.[41] para a criação destes radicais ativos através do óxido de ferro e está representado na Figura 4.



Figura 4 - Representação dos mecanismos de degradação de poluentes orgânicos através do óxido de ferro.

Fonte: Adaptado de [30]

3.4.4. Dopagem das nanopartículas de óxido de ferro com cátions

O óxido de ferro tem uma baixa performance catalítica devido à sua baixa transferência de carga, curto comprimento de difusão e elevada taxa de recombinação do par elétron-buraco[42]. Por esse motivo, modificar a estrutura do óxido de ferro através da dopagem de diferentes materiais é uma estratégia importante para aumentar o tempo de recombinação do par elétron-buraco e assim melhorar a ação catalítica dos mesmos. O nível da banda de condução do α- Fe₂O₃ não é negativo o

suficiente para reduzir água em íon de hidrogênio diretamente. Se forem incorporados metais de transição na sua estrutura talvez se consiga mudar catodicamente as bandas de condução do óxido de ferro[43].

Na literatura foram encontrados trabalhos onde o óxido de ferro foi dopado pelos seguintes cátions: α – Fe₂O₃ dopado com Gálio[44], α – Fe₂O₃ dopado com enxofre e nitrogênio[45] e com zinco[46], assim como Fe₃O₄ dopado com bário, cádmio, estrôncio e titânio[47].

No caso do óxido de ferro dopado com gálio, os principais resultados obtidos foram um aumento da área especifica de superfície, aumento da eficiência de separação das cargas fotoinduzidas e aumento da taxa de formação de OH durante o processo de reação fotocatalítica, quando comparados com resultado de óxido de ferro puro. A melhor performance catalítica é obtida para uma dopagem com 3% de Gálio. No caso da dopagem com enxofre e nitrogênio, a performance catalítica das amostras é superior quando o óxido de ferro é dopado com as duas espécies simultaneamente. Esta dopagem simultânea favorece também a interação entre o Fe³⁺ e H₂O₂.

As propriedades elétricas e o comportamento dielétrico da hematita dopada com Zinco (Zn) foi estudado [48]. Sendo então possível chegar à conclusão que a adição de Zn resultou na formação do espinélio ZnFe₂O₄ sob a forma de grãos individuais em uma matriz α -Fe₂O₃ (hematita). O aumento da dopagem de Zn levou a um aumento da condutividade da amostra e da constante dielétrica. Os valores da energia de ativação determinada mostraram que a condução era devida à transferência de elétrons entre Fe²⁺ e Fe³⁺. Os dados de impedância foram analisados usando um circuito equivalente, permitindo a determinação das contribuições de grãos e contorno de grão. A temperaturas mais baixas, a contribuição do contorno de grão foi dominante[48].

A influência da dopagem com estanho (Sn) da hematita sob o transporte de elétrons foi estudada [49]. Através deste estudo foi possível demonstrar que a engenharia de contorno de grão nestes materiais é essencial para impulsionar suas condutividades eletrônicas e, portanto, melhorar seu desempenho em aplicações tecnológicas como a fotocatálise. O processo de sinterização adequado permitiu o congelamento de um estado de defeitos eletrônicos, no qual as propriedades elétricas da hematita são controladas através do contorno de grãos e pela segregação de Sn. A técnica de espectroscopia de impedância e as medidas de condutividade dc

permitiram mostrar que a corrente flui através de caminhos preferenciais associados à segregação de Sn no contorno de grão, levando assim a uma diminuição da resistência do contorno de grão[49].

3.4.5. Dopagem das nanopartículas de óxido de ferro com ânions

Apesar de já terem sidos publicados vários trabalhos com dopagem de óxido de ferro com cátions, ainda existem poucos trabalhos de pesquisa no que diz respeito à dopagem com ânions.

No entanto trabalhos muito interessantes usando o fluoreto com dopante têm vindo a ser desenvolvidos o que mostram que este ânion é um dopante promissor no que diz respeito a melhorar a capacidade fotocatalitica do óxido de ferro.

O primeiro trabalho experimental publicado sobre a dopagem de óxido de ferro com ânions foi em 2013 [50]. Neste trabalho foi apresentado o processo de deposição de vapor químico por plasma ampliado (PE-CVD) de apenas uma única etapa que permitiu a síntese de oxido de ferro dopado com fluoreto. A presença de fluoreto nas amostras foi evidenciada através da análise de espectroscopia fotoelétrica de Raios X[50].

No entanto, trabalhos de simulação já tinham sido apresentados anteriormente [51]. Foi possível concluir que a dopagem de materiais com fluoreto permitiu melhorias na robustez dos materiais e capacidade de armazenamento tanto em elétrodos negativos como positivos. A caracterização e síntese destes materiais se demonstra, portanto, necessária e muito importante para se conseguir verificar a distribuição do fluoreto nas partículas de oxido de ferro assim como identificar o mecanismo de formação destas partículas dopadas com fluoreto. O uso de fluoretos nanocompostos apresentou uma forma de superar as barreiras intrínsecas à ampla condutividade eletrônica e ao transporte de íons.[51]

Em 2014, foi publicado um trabalho onde foi possível constatar que dopar o óxido de ferro com fluoreto faz com que a performance eletroquímica do óxido de ferro melhore, aumentando também desta forma a densidade de energia do sistema[52]. Eles sugeriram também que a influência da dopagem do fluoreto no desempenho eletroquímico do oxido de ferro pode ser devido aos seguintes fatos: um aumento na condutividade eletrônica da fase hematita; uma estrutura mais estável sob corrente elevada [52]. Mais recentemente, em 2018 um trabalho sobre o efeito da dopagem do fluoreto nas propriedades fotocatalíticas da hematita foi publicado[53]. Segundo os autores, utilizar o fluoreto como dopante conseguiu melhorar significativamente a performance fotocatalítica da hematita.

3.4.6. Óxido de ferro contendo partículas metálicas

Uma das estratégias para modificar a superfície do óxido de ferro usado como catalisador é carregá-lo com metais nobres tais como platina[31], paládio[54], prata[55] e ouro[56], como já foi referido anteriormente. Estas partículas possuem propriedades eletrônicas e catalíticas únicas, que são capazes de melhorar a performance catalítica dos materiais semicondutores. Em tais estruturas, o óxido metálico normalmente absorve a luz e separa os pares elétron-buraco. Os elétrons separados podem mover-se através da interface da heteroestrutura enquanto os buracos se localizarão nos óxidos metálicos de mais baixa energia devido ao contato entre os óxidos metálicos e as nanopartículas metálicas com mais alta eletronegatividade. Apesar de metais nobres poderem acelerar a taxa da reação fotocatalítica, o elevado custo destes metais limita muito as aplicações práticas.

3.4.7. A importância de dopantes na superfície e no contorno de grão das nanopartículas do óxido de ferro

Quando se utilizam nanopartículas em aplicações que são submetidas a altas temperaturas (300 °C) existe o risco de acontecer crescimento de grão. Isto pode provocar a diminuição da área de interface para a adsorção dos gases e comprometer o funcionamento do dispositivo. De modo a evitar que isso aconteça é necessário impedir o crescimento do grão durante o funcionamento, neste caso, da célula fotocatalítica [57].

A força motriz para o crescimento do grão é a redução da área interfacial total dos grãos[58]. Quando os grãos crescem em tamanho e decrescem em número, a área do contorno de grão e de superfície diminuem e, assim, a energia total decresce.

A energia livre total de uma partícula nanoestrutrurada é definida por duas componentes: uma relacionada com o *bulk* do material, ΔG_{Bulk} , e a outra relacionada

com as interfaces do material, composta por um termo associado às energias de interface, γ_i , e pela área de interface, Ai. Se o sistema for composto por mais do que um material, por exemplo, um soluto, *i*, é necessário somar uma componente referente a este soluto, no qual μ_i representa o potencial químico do soluto i e Δ ni representa o número de mols do soluto i, como apresentado na equação 1[59]:

$$\Delta \mathbf{G}_{\text{Sist}} = \Delta \mathbf{G}_{\text{Bulk}} + \sum_{i} \mu_{i} \Delta ni + \sum_{i} \gamma_{i} \Delta Ai$$
(1)

O termo referente às interfaces pode ainda ser dividido em duas partes, uma que é a contribuição da interface sólido-sólido, ou comummente chamada de contorno de grão, e a outra que é a contribuição da interface sólido-vapor, ou superfície[57]. O termo relacionado com o potencial químico pode ser considerado constante quando o sistema está em equilíbrio termodinâmico.

Uma forma de reduzir a energia de interface e, desta forma prevenir o crescimento de grãos em óxidos nanoestruturados, é através da segregação de dopantes nas interfaces do material[57][60][61][62][63]. O uso de dopantes pode resultar na formação de uma solução sólida do soluto com a matriz, formação de uma segunda fase ou segregação do dopante nas interfaces do material. No caso de segregação em sistemas com cristalitos nanométricos, os efeitos se tornam mais evidentes devido à contribuição energética da elevada densidade de interfaces no material[64]I.

O modelo deste efeito da segregação na termodinâmica das interfaces, onde o excesso de soluto nas interfaces é relacionado com a diminuição da energia de interface e, por consequência, da diminuição do tamanho de grão[59] e encontra-se aqui apresentado na equação 2.

$$\gamma i = \gamma i 0 - \Gamma i \Delta H seg$$
, onde $\Gamma i = \frac{n}{Ai}$ (2)

onde, n é o número de moles do aditivo segregado e Ai, a área da interface i.

 γi representa a energia da interface i do material dopado, $\gamma i0$ representa a energia de interface do solvente puro, Γi representa o excesso de soluto segregado na interface i e $\Delta Hseg$ o calor de segregação.

Através da equação 2, podemos concluir que a energia de superfície de um sistema diminui com o aumento de segregação de dopante na superfície. E sabendo

que a energia de superfície é a principal força motriz para o crescimento de grão, é então esperado que uma diminuição na energia de superfície dê origem a tamanhos de partícula menores. De acordo com modelos de crescimento de grão, durante o crescimento isotérmico das nanopartículas, o tamanho médio da partícula d_t varia em função do tempo, t, e as variações são dadas através de uma equação empírica de crescimento, descrita a seguir (equação 3):

$$d_t^n - d_0^n = kD\gamma i(t - t0) \tag{3}$$

Onde, d_0 é o tamanho médio das partículas para t_0 ; D é o coeficiente de difusão, γi é a energia de interface; k é a constante que depende da estimativa para desenvolver a equação cinética, n é igual a 2, 3, ... e representa o mecanismo de crescimento[61][65][66].

Este modelo termodinâmico foi estudado para o crescimento de grãos nanométricos em ligas metálicas, mostrando que a energia de contorno de grão é influenciada pelo teor de soluto e pela segregação na interface[67]. Este modelo pode também ser utilizado no caso de cerâmicas com baixa energia de contorno de grão, de modo a obter um melhor controle da nanoestabilidade [60][61][65].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação dos pós cerâmicos

O método de síntese de pós utilizado neste trabalho experimental foi o método dos percursores poliméricos baseado na patente de Pechini. Este método tem sido vastamente utilizado na síntese de materiais óxidos[68].



Figura 5 - Esquema das reações que ocorrem durante o método de Pechini.

Fonte: Adaptado de [69]

O método de Pechini tem como vantagens permitir o controle da estequiometria diretamente e de uma forma precisa, misturar os componentes de uma forma uniforme em escala molecular, não ocorre combustão e o controle de temperatura é eficiente e é um método que produz materiais homogêneos e nanométricos.

Durante o processo de Pechini é formado um quelato entre os cátions de sais e um ácido hidrocarboxílico (de preferência ácido cítrico). Diversos cátions de sais podem ser utilizados neste método, tais como, carbonatos, hidróxidos, nitratos, cloretos e isopropóxidos (Figura 5).

Para se obter o óxido de ferro, a resina foi feita na proporção 1:3. A proporção de ácido cítrico e etilenoglicol foi de 60:40 em massa, para poder ser formada uma espuma porosa no momento da calcinação, de modo a ser possível um maior contato com o oxigênio, ajudando assim na eliminação do carbono durante o processo[6].

Para o preparo das resinas foram utilizados os seguintes reagentes:

- Etilenoglicol P.A. C₂H₆O₂ 99,0% (synth)
- Ácido cítrico anidro P.A. C₆H₈O₇ 99,5% (synth)
- Nitrato de Ferro P.A. Fe(NO₃)₃ (synth)

Numa primeira fase da preparação da resina, o etilenoglicol foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 120 °C juntamente com o ácido cítrico, utilizando um agitador magnético. Esta fase do processo durou aproximadamente 50 minutos. Após ter sido obtido uma mistura homogênea, ou seja, uma solução de cor clara

transparente, a amostra foi deixada durante 3 horas no processo de polimerização a 120 °C sendo agitada a uma velocidade constante com o auxílio de um agitador magnético. O nitrato de ferro foi adicionado em seguida mantendo a temperatura constante a 120 °C. Este processo durou cerca de 20 minutos, até que o nitrato de ferro estivesse completamente dissolvido na solução polimerizada.

4.1.1. Rendimento

A gravimetria desta resina foi determinada através da queima da mesma a uma temperatura de 900 °C durante 4 horas num forno convencional com uma taxa de aquecimento de 2 °C/minuto e de arrefecimento de 10 °C/minuto. Foram utilizados 3 cadinhos de alumina previamente pesados. A resina foi colocada nos cadinhos, e as massas foram determinadas.

A gravimetria da solução foi determinada fazendo a diferença das massas da resina antes da queima e após a queima do óxido.

4.1.2. Dopagem

Cloreto e fluoreto foram utilizados para dopar o óxido de ferro. Estes dopantes quando segregados no contorno de grão dos nano-óxidos de ferro, além de ajudarem a evitar o crescimento do grão, como já foi referido anteriormente também vão ajudar a diminuir a barreira de potencial no contorno de grão.

Para dopar o óxido de ferro foram utilizados cloreto de amônio e fluoreto de amônio. Esses materiais foram escolhidos pela facilidade de eliminação do cátion amônio. As porcentagens molares escolhidas para a dopagem foram de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 % molar para ambos os dopantes.

Após ter sido determinado o rendimento da amostra, as proporções desejadas de solução com os dopantes foram misturadas na resina através da ajuda de um agitador magnético a uma temperatura de 70 °C durante 30 minutos.

4.1.3. Calcinação dos pós cerâmicos

Todas as resinas, dopadas ou não, foram calcinadas em um forno convencional a uma temperatura constante de 300 °C durante 10 horas com uma taxa de aquecimento de 1 °C/ minuto.

4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1. Difração de Raios X

Através da análise de difração de raios X é possível fazer a identificação das fases cristalinas presentes no material comparando o difratograma obtido no ensaio com a base de dados cadastrada no International *Centre for Diffraction Data* (ICDD).

A difração de raios X é uma ferramenta de análise estrutural não destrutiva que nos permite estudar estruturas atômicas, dado que a separação entre átomos da rede cristalina é da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda. Um elétron presente num campo eletromagnético alternado oscila com a mesma frequência do campo. Quando um feixe de raios X atinge um átomo, os elétrons que se encontram em torno do átomo começam a oscilar com a mesma frequência que o feixe. Deste modo vai haver interferência destrutiva em quase todas as direções, isto é, a combinação das ondas não está em fase. No entanto, os átomos de um cristal estão arranjados segundo um padrão regular e em algumas direções muito restritas vai aparecer interferência construtiva do feixe de raio X difratado. O espaçamento interplanar (d) em um determinado cristal é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda (λ) dos raios X. Quando um feixe de raios X incidente com ângulo θ encontra o material e difrata como esta esquematizado na Figura 6 a lei de Bragg (equação 4) é satisfeita e um sinal é recebido pelo equipamento.

$$2d_{hkl}sen\theta = n\lambda \tag{4}$$

onde *n* é a ordem de difração, λ o comprimento de onda dos raios - X, d_{hkl} a separação entre planos cristalinos e θ o ângulo de Bragg [70].





Fonte: próprio autor

O método de Rietveld é bastante utilizado na engenharia de materiais mais precisamente no estudo de estruturas de materiais policristalinos. Este método utiliza o refinamento dos mínimos quadrados de modo a obter o melhor ajuste entre um difratograma teórico, calculado através de modelos de composição química do material, estrutura cristalina, parâmetros instrumentais, entre outros, e o difratograma real obtido durante a análise da amostra. O ajuste é realizado ponto a ponto[71].

Neste trabalho, o método de Rietveld foi utilizado para calcular o tamanho de cristalito e dos parâmetros de rede dos nano-óxidos calcinados. O *software* utilizado como apoio de cálculo neste trabalho foi o HighScore Plus. Durante o refinamento, foi utilizado um difratograma experimental padrão do Aluminato de Magnésio, obtido nas mesmas condições de passo angular e tempo de passo das amostras de óxido de ferro.

O equipamento utilizado foi um X'Pert PRO PW 3040/00 Philips com radiação cobre k α e tensão de 45-40 kV/mA, com passo angular 0,02°, tempo de passo de 50 segundos e ângulo de varredura de 5,00° a 90,00°.

4.2.2. Espectrometria de fluorescência de Raios X

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica analítica que pode ser utilizada para determinar a composição química de uma ampla variedade de tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos ou pós soltos. É uma técnica baseada na medida dos comprimentos de onda e intensidade dos espectros de raios X emitidos

por excitações secundárias do material. Quando os raios X incidem na amostra, ocorre a excitação dos elementos químicos presentes no material, emitindo assim um espectro com comprimentos de onda característicos, que nos permitem ter uma análise qualitativa da amostra. As intensidades relacionadas com as suas concentrações vão ser utilizadas para fazer uma medida quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra. Esta técnica pode ser aplicada na quantificação de concentrações tão pequenas quanto 0,0001 % em peso para sólidos e 0,1 ppm em líquidos[72].

As amostras calcinadas de óxido de ferro foram analisadas em um equipamento Malvern Panalytical, modelo Zetium na forma prensada sem perda ao fogo, com os teores dosados na calibração STD-1 (Standard), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio. Contudo, o flúor é pouco sensível e muitas vezes é necessário utilizar técnicas químicas de maior precisão, como elétrodos de íon seletivo, para uma análise quantitativa.

4.2.3. Quantificação total de fluoreto na amostra

O conteúdo total de fluoreto em cada amostra foi medido usando um elétrodo seletivo de flúor (Hanna Instruments). Foram dissolvidos cerca de 0,3 g dos pós dopados com fluoreto em cerca de 50 ml de solução de ácido clorídrico 1 M e neutralizados com cerca de 11 ml de solução de hidróxido de potássio 2 M de maneira a conseguirmos um pH de 6, uma vez que o elétrodo só permite a medição em soluções de pH entre 5 e 8. Seguidamente, como ocorreu a deposição de óxido de ferro na solução, a amostra foi centrifugada durante 10 minutos a 13.000 rpm e depois foi feita a medida com o elétrodo.

4.2.4. Área de superfície especifica através do método de BET (Brunauer, Emmet E Teller)

A área de superfície específica (ASE) dos pós obtidos foi determinada pela técnica de adsorção de N₂ através do método Brunauer, Emmett e Teller (BET). A área especifica de um material depende da distribuição do tamanho de partículas, da sua porosidade e da sua forma. Este método tem como princípio que a interface

sólido-gás de materiais de elevada área de superfície específica possui capacidade de adsorver algumas camadas atômicas de N₂ à temperatura do nitrogênio líquido.

Para realizar as medidas de área de superfície especifica é necessário remover primeiro os vapores atmosféricos que se adsorvidos superficialmente nas partículas. Para isso, as amostras foram aquecidas a uma temperatura de 250 °C num ambiente de baixa pressão e foram mantidas assim por 12 horas numa unidade VacPrep 061 (Micromeritics). Depois deste processo, a análise dos pós é feita com o equipamento Gemini Micromeritics 2375 Surface Area Analyzer utilizando um gás adsorvente (N₂) na temperatura do nitrogênio líquido.

Sabendo-se a área de seção transversal da molécula de N₂ e a quantidade de gás adsorvido em uma monocamada na superfície da amostra em função da pressão do gás no sistema, é então possível determinar a ASE do material.

De forma a estudar também a segregação que ocorre também no contorno de grão das amostras, a área de contorno dos grãos vai ser também determinada. Para isso os cristalitos são considerados como tendo uma geometria tetracaidecaedral de lado *r* e uma massa especifica ρ . O diâmetro médio do cristalito é representado por D e foi calculado através do refinamento de Rietveld. Deste modo, a área teórica de superfície especifica, AST, pode ser calculada através da equação 5.

$$AST = \frac{K}{\rho \ material * D.}$$
(5)

Onde K é igual a 6,0 para uma esfera e 7,1 para o tetracaidecaedro.

A área de contorno de grão, ACG, obtém-se subtraindo o valor da área de superfície especifica, ASE, obtido através do método BET pelo valor de AST calculado e dividindo esse valor por dois, porque o contorno de grão é compartilhado por dois cristalitos, como se encontra apresentado na equação 6.

$$ACG = \frac{(AST - ASE)}{2}$$
(6)



Figura 7 – Ilustração da área do contorno de grão e da área de superfície entre dois cristalitos.

Fonte: próprio autor

4.2.5. Técnica de lixiviação para a determinação da quantidade de dopante segregado na superfície da amostra

A quantidade de cloreto e fluoreto segregada na superfície do óxido de ferro foi medida segundo a técnica da lixiviação de pós [61]. Para isso, foram utilizados dois elétrodos de Cloro e Flúor (Hanna Instruments), respetivamente. Cerca de 200 mg de pó foram lavados em cerca de 1,8 g de água destilada num banho de ultrassom durante 1 hora. Posteriormente a parte sólida e insolúvel do óxido de ferro foi separada da parte solúvel dos dopantes através de 3 centrifugações de 30 minutos a uma velocidade de 13.000 rpm. Alíquotas de aproximadamente 1 g foram extraídas para serem novamente diluídas em cerca de 5 g de água destilada e medidas.

4.2.6. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, permitem a investigação de grupos funcionais presentes em compostos orgânicos ou inorgânicos. A radiação infravermelha é absorvida pela vibração de átomos ou grupos de átomos num determinado composto. Cada tipo de deformação corresponde a uma frequência específica. Sendo assim, através das bandas características de energia de vibração apresentadas no espectro de infravermelho, é possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra[73].

Neste trabalho foi feita a análise de espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier. Este método de análise utiliza a reflexão difusa da radiação IR na superfície de amostras porosas ou na forma de pó para identificação de grupos funcionais adsorvidos na superfície do material.

Durante a análise, as irregularidades da superfície do pó fazem com que o feixe seja desviado, sendo então colimado através um espelho côncavo para que possa ser feita a sua deteção e coletar as informações necessárias para construção de um espectro de infravermelho refletido[74].

As medidas efetuadas foram feitas utilizando o pó calcinado através da técnica de DRIFT. O pó foi colocado num cadinho de alumina dentro de uma célula onde passa um fluxo de ar. Antes de fazer cada medida, foi feita a medição do background que depois é subtraído em cada medição.

Foi utilizado um espectrômetro Thermo-Nicolet Magna 560 com capacidade de varredura de 400 a 4000 cm-1 e resolução de 4 cm⁻¹.

4.2.7. Picnometria a Hélio

A técnica de picnometria a Hélio determina a densidade e volume real de um material. Durante o ensaio é feita a comparação da variação de pressão do gás Hélio entre uma câmara de volume conhecido, e uma câmara com a amostra a ser analisada. Através desta variação é então possivel determinar o volume ocupado pela amostra e utilizando os dados da massa da amostra a densidade real é calculada[75]. Utiliza-se Hélio de modo a obter maior precisão análise, devido a facilidade do mesmo penetrar na amostra e preencher os vazios desta, revelando a densidade e o volume real da amostra.

Antes da análise é necessário fazer a desgaseificação da amostra, foram feitas 200 purgas com o gás Hélio de modo a remover a umidade e impurezas adsorvidas na superfície. As medidas de densidade foram realizadas por um aparelho AccuPycll 1340 (Micromeritics).

4.2.8. Espectrometria de impedância

As medidas de espectrometria de impedância foram realizadas utilizando um Medidor de Impedância NovoControl Alpha - A. As amostras foram preparadas através da prensagem dos pós a 294 MPa numa prensa uniaxial. Pastilhas com espessura de 1,5 mm e 11 mm de diâmetro foram obtidas. Depois de prensadas as amostras foram

tratadas termicamente a 325°C durante 2h de modo a permitir realçar a área de contorno de grão.

Estas medidas foram efetuadas para podermos comprovar a relação entre a segregação de dopantes na interface e as propriedades elétricas de um semicondutor policristalino, como já foi apresentado em trabalhos anteriores[49][48]. A resistividade elétrica total das amostras foi determinada. Os dados foram coletados numa faixa de frequência entre 1×10⁰⁷ e 1 Hz com amplitude de tensão ac de 500 mV e polarização dc zero. Pasta de prata de alta pureza foi utilizada para recobrir as faces das amostras à temperatura ambiente. As amostras foram posteriormente deixadas num estufa a 100 °C durante 24 horas.

Foi possível fazer a medição de três amostras à mesma temperatura por vez. Fui utilizado um suporte de amostras com cabos de platina e um termopar tipo K que foi posteriormente inserido em um tubo de alumina colocado em um forno de tubo resistivo com atmosfera controlada. As amostras foram aquecidas até 200 °C sob um fluxo constante (~50 ml min) de ar seco sintético para garantir a dessorção da maior parte do H₂O e CO₂ da amostra. O fluxo de ar seco sintético foi mantido constante e os dados foram coletados após o aquecimento das amostras a 225, 250, 275 e 300 °C. Cada amostra foi mantida durante 30 minutos na mesma temperatura antes de cada medição de maneira a permitir e manter o equilíbrio térmico. A resistividade e a condutividade elétricas de cada amostra foram determinadas tendo em conta a equação 7 e a equação 8, respetivamente.

$$\rho = R \times \frac{A}{l} \tag{7}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{8}$$

Onde, ρ é a resistividade elétrica (Ω . *m*), *R* é a resistência elétrica (Ω), *A* é a área de superfície da amostra (m^2), *l* é a espessura da amostra (*m*) e σ é a condutividade elétrica da amostra ($(\Omega. m)^{-1}$).

Os dados de impedância elétrica são compostos por vários arcos semicirculares. Estes arcos representam o relaxamento de componentes microestruturais no material, tais como grãos, limites de grãos, poros e fases isolantes, além de uma possível polarização do elétrodo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos da caracterização química, estrutural e elétrica das 11 amostras calcinadas. Foi calcinada uma amostra de óxido de ferro puro (Fe 0,0) que vai servir como referência das amostras dopadas com cloreto e fluoreto. A nomenclatura das amostras encontra-se apresentada na

Tabela 1, na nomenclatura encontra-se representada o óxido de ferro por Fe, depois está representado o valor calculado da porcentagem molar e por último o dopante, CI para Cloreto e F para Fluoreto. As amostras foram calcinadas com um rendimento médio de 7,1%.

5.1. Composição química

1.1 De modo a determinar a quantidade real de dopante presente nas amostras e também para identificar possíveis contaminações do material foi feita uma análise FRX aos pós calcinados. Os resultados estão apresentados na

Tabela 1. A identificação de uma quantidade bastante pequena de cloro mostra que durante a calcinação ocorre a evaporação da maior parte deste íon, contudo este valor aumenta de acordo com o valor calculado teoricamente. O que indica que quanto maior a dopagem com cloreto maior vai ser a absorção de cloreto pelo óxido de ferro.

No caso do fluoreto, não foi possível determinar a quantidade presente na amostra, isto pode ser devido ao fato desta técnica ser limitada a elementos químicos de número atômico maior do que 9 (número atômico do Flúor).

Amostra	Dopagem (%mol)	Concentração real (%mol)
Fe 0,0	0	0,03
Fe 0,1Cl	0,1	0,03
Fe 0,5Cl	0,5	0,04
Fe 1,0Cl	1,0	0,05
Fe 5,0Cl	5,0	0,18
Fe 10,0Cl	10,0	0,23
Fe 0,1F	0,1	ND
Fe 0,5F	0,5	ND
Fe 1,0F	1,0	ND
Fe 5,0F	5,0	ND
Fe 10,0F	10,0	ND

Tabela 1 - Concentração calculada e real de dopante nas amostras calcinadas.

Os valores de porcentagem molar calculado e real obtido através da análise de FRX de cloreto e fluoreto encontram-se representados na

Tabela 1.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados da porcentagem molar total de fluoreto presente nas amostras medidos com o elétrodo de fluor. O resultado para a amostra Fe 0,5F apresenta estar um pouco abaixo dos restantes resultados, isto pode ser devido a um erro de medição durante o processo. Precisa ser verificado. Tal como se verificou para as amostras dopadas com cloreto, a porcentagem de fluoreto segregada no óxido de ferro é bastante inferior ao calculado, o que pode ser devido à evaporação da maior parte do íon durante o processo de calcinação. Pode verificar-se ainda que a quantidade total de fluoreto presente na amostra Fe 10,0 F é inferior à porcentagem obtida para a amostra Fe 5,0F.

% mol F⁻
0,034
0,022
0,004
0,024
0,248
0,083

Tabela 2 – Quantidade total de fluoreto nas amostras medido com o elétrodo de flúor.

5.2. Tamanho de cristalito e estrutura

Na Figura 8 estão representados os espectros de difração de Raios X das amostras dopadas com cloreto. Pode verificar-se que os picos de difração são bem definidos para todas as amostras, o que significa que ocorreu cristalização durante a calcinação a 300 °C formando assim óxido de ferro maioritariamente na fase hematita. Pode-se verificar a presença de uma segunda fase (maghemita) para a amostra Fe 5,0Cl.

Os picos de difração foram identificados através de análises e observações feitas utilizando-se o software de análise cristalográfica X'PertHighScore Plus, da PANalytical.



Figura 8 - Espectro de difração de Raios - X das amostras dopadas com Cloro.

Fonte: próprio autor

Na Figura 9 estão representados os espetros de difração das amostras dopadas com fluoreto. Verifica-se que os resultados obtidos são muito similares com os resultados obtidos para as amostras contendo cloretos. Há a presença de picos bem definidos indicando assim a cristalização das amostras durante o processo de calcinação. A fase formada também é maioritariamente hematita com a excepção da amostra Fe 10,0F onde aparece a formação de uma segunda fase (maghemita).



Figura 9 - Espectro de difração de Raios - X das amostras dopadas com Fluor.

Fonte: próprio autor

De modo a obter o tamanho médio das partículas e os parâmetros de rede das amostras, os difratogramas da Figura 8 e da Figura 9 foram analisados pelo método de refinamento de Rietveld utilizando-se o software X'PertHighScore Plus, da PANalytical.

Os resultados obtidos estão representados na Tabela 3 e o comportamento do tamanho de cristalito em função da concentração de dopante está representado na Figura 10.

A amostra que apresenta um tamanho de cristalito maior (46,88 nm) é a amostra Fe1,0Cl que foi dopada com 1%mol de Cloro e a amostra que apresenta um tamanho de cristalito menor é a amostra Fe 0,0 (37,57 nm). Comparando as amostras dopadas (cloreto e fluoreto) todas apresentam um aumento no tamanho do cristalito quando comparadas com a amostra Fe 0,0. Existe uma tendência similar no crescimento do tamanho de cristalito relacionado com a concentração da dopagem da amostra. O tamanho do cristalito aumenta para os primeiros valores de concentração de dopagem (1,0%mol para cloreto e 0,5%mol para fluoreto) diminuindo em seguida.

Em relação aos parâmetros de rede, os valores obtidos para todas as amostras são bastante próximos. Não se verificam grandes variações nos parâmetros de rede das amostras dopadas comparadas com a amostra de óxido de ferro puro.

As amostras que apresentaram a formação de uma segunda fase foram as amostras Fe 5,0Cl (13,4% maghemita) e Fe 10,0F (19,3% maghemita), os parâmetros de rede obtidos para as duas amostras respetivamente foram 8,353 (2) Å e 8,351 (1) Å e o tamanho do cristalito 27,14 \pm 2,49 nm e 26,30 \pm 1,45 nm.

	Parâmetros de	Parâmetro de	Tamanho do
Amostra	rede a=b (Å)	rede c (Å)	cristalito (nm)
Fe 0,0	5,0377(5)	13,761(2)	37,57 ± 0,78
Fe 0,1Cl	5,0377(5)	13,760(2)	$39,52 \pm 0,73$
Fe 0,5Cl	5,0376(4)	13,760(1)	46,57 ± 1,07
Fe 1,0Cl	5,0371(4)	13,758(1)	46,88 ± 1,22
Fe 5,0Cl	5,0372(4)	13,759(1)	41,20 ± 0,85
Fe 10,0Cl	5,0381(4)	13,761(2)	40,22 ± 0,88
Fe 0,1F	5,0366(4)	13,757(1)	43,11 ± 0,86
Fe 0,5F	5,0372(3)	13,759(1)	45,50 ± 0,98
Fe 1,0F	5,0379(4)	13,759(1)	44,11 ± 0,98
Fe 5,0F	5,0383(4)	13,764(2)	38,57 ± 0,76
Fe 10,0F	5,0368(4)	13,757(1)	40,41 ± 0,81

Tabela 3 - Tamanho médio do cristalito e parâmetro de rede das amostras calcinadas e dopadas com cloreto e fluoreto.

Figura 10 - Tamanho médio do cristalito das amostras calcinadas.



Fonte: próprio autor

5.3. Análise das interfaces sólido-sólido e sólido-vapor

Os resultados de ASE determinados por adsorção de N₂ segundo o método BET e os valores calculados de AST e ACG estão apresentados na Tabela 4. Através dos valores de densidade determinados pelo método da picnometria de Hélio e do tamanho de cristalito estimado a partir do método de refinamento de Rietveld foi possível calcular a AST e a ACG. O valor teórico da densidade do óxido de ferro é 5,24 g/cm³[29].

Amostra	Densidade (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	AST (m ² /g)	ACG (m ² /g)
Fe 0,0	4,99 ± 0,02	$14,0 \pm 0,1$	38 ± 8	12 ± 2
Fe 0,1Cl	4,99 ± 0,01	13,8 ± 0,1	35 ± 7	11 ± 2
Fe 0,5Cl	4,97 ± 0,02	15,1 ± 0,1	31 ± 7	8 ± 2
Fe 1,0Cl	$4,97 \pm 0,02$	$14,2 \pm 0,1$	30 ± 8	8 ± 2
Fe 5,0Cl	$4,82 \pm 0,02$	23,1 ± 0,1	36 ± 10	6 ± 2
Fe 10,0Cl	$4,83 \pm 0,03$	27,7 ± 0,1	37 ± 8	4 ± 1
Fe 0,1F	$4,99 \pm 0,02$	15,0 ± 0,1	33 ± 7	9 ± 2
Fe 0,5F	$4,94 \pm 0,02$	15,1 ± 0,1	32 ± 7	8 ± 2
F 1,0F	4,96 ± 0,01	15,0 ± 0,1	32 ± 7	9 ± 2
Fe 5,0F	4,91 ± 0,02	17,2 ± 0,1	37 ± 7	10 ± 2
Fe 10,0F	$4,78 \pm 0,02$	30,8 ± 0,1	37 ± 9	3 ± 1

Tabela 4 – Área de superfície específica, de interface total e de contorno de grão das amostras calcinadas.

Verifica-se um aumento do valor de ASE quando os pós são dopados com cloreto e fluoreto. É possível observar que quando o tamanho do cristalito diminui, o valor da ASE aumenta, o que está de acordo com o esperado.

A ACG das amostras dopadas com cloreto diminui com o aumento da porcentagem de dopante colocado na amostra. O valor diminui de 12 m²/g na amostra de óxido de ferro puro para 4 m²/g na amostra dopada com 10% de cloreto. Para as amostras dopadas com fluoreto isso também se verifica à exceção da amostra com 5% de dopante. Temos então uma variação de 12 m²/g no caso da amostra de óxido de ferro puro para 3 m²/g no caso da amostra dopada com 10% de fluoreto.

Estes resultados sugerem que a dopagem do óxido de ferro com cloreto fluoreto provoca um aumento na ASE e, por consequência, uma diminuição na área de contorno de grão.

A utilização do FTIR-DRIFT como ferramenta de estudo de nano óxidos fornece informações dos grupos adsorvidos na sua superfície.

Na Tabela 5 estão apresentados os grupos vibracionais observados nos pós calcinados de oxido de ferro puro e dopados com fluoreto e cloreto. Enquanto na Figura 11 e na Figura 12 estão apresentados os espectros de infravermelho obtidos para as amostradas dopadas com cloreto e fluoreto, respetivamente.

As bandas observadas nos espetros para 3690 cm⁻¹ e 1610 cm⁻¹ são correspondentes à ligação química O-H, 2330 cm⁻¹ corresponde à ligação de CO_2 , enquanto que em 1320 se encontram as ligações de CO_3 . As ligações metal-óxido são observadas entre 802 e 1030 cm⁻¹.

Bandas Observadas (cm-1)	Ligação Química
3690	O-H
2330	-COO-
1610	O-H
1320	CO32-
802-1030	Metal-O

Tabela 5 – Bandas observadas na análise FTIR-DRIFT dos pós de óxido de ferro.

Analisando os resultados observados na Figura 11 e na Figura 12, é possível verificar que no caso das bandas associadas ao CO₂, existe um ligeiro aumento de adsorção quando as amostras são dopadas com cloreto (Figura 11), sendo este aumento mais evidente no caso da amostra que foi dopada com 5%. No caso das amostras dopadas com fluoreto (Figura 12), as amostras apresentam um comportamento similar, aumentando assim a adsorção de CO₂ com o aumento de dopante colocado na amostra, sendo que esse aumento se torna mais evidente na amostra dopada com 10% de fluoreto.



Figura 11 - Espectro de infravermelho obtido para as amostras dopadas com cloro

Fonte: próprio autor

Figura 12 – Espectro de infravermelho obtido para as amostras dopadas com flúor.



Fonte: próprio autor

5.4. Cálculo de excesso de Cl⁻ e F⁻ na superfície do Fe₂O₃

De modo a determinar qual a quantidade de dopante que está segregada na amostra, primeiramente foram realizadas medidas da quantidade que está segregada na superfície dos nano óxidos de ferro e estes resultados se encontram apresentados na Tabela 6 e na Figura 13.

Amostra	CI (µmol/m ²)	F (µmol/m²)
Fe 0,0	0,095±0,002	0,027±0,001
Fe 0,1Cl	0,179±0,002	0,000
Fe 0,5Cl	0,387±0,001	0,000
Fe 1,0Cl	0,651±0,003	0,000
Fe 5,0Cl	1,522±0,001	0,000
Fe 10,0Cl	1,973±0,002	0,000
Fe 0,1F	0,000	0,067±0,002
Fe 0,5F	0,000	0,159±0,003
Fe 1,0F	0,000	0,193±0,001
Fe 5,0F	0,000	0,481±0,002
Fe 10,0F	0,000	0,258±0,001

Tabela 6 - Concentração de íons na superfície do Fe₂O₃

É possível verificar que a concentração de íons de cloreto na superfície do oxido de ferro aumenta de acordo com a quantidade de dopante colocada na amostra, o que indica que o dopante está sendo segregado na superfície da mesma. No caso do fluoreto isso também se verifica apesar dos valores apresentados serem mais baixos. É possível verificar que para 5% de fluoreto a concentração de íons na superfície do óxido de ferro é superior comparado com o valor obtido para 10% de fluoreto.



Figura 13 – Segregação do dopante na superfície do Fe₂O₃ das amostras calcinadas.

Fonte: próprio autor

5.5. Caracterização elétrica

De modo a determinar a resistividade e condutividade de todas as amostras foram realizadas medidas de impedância elétrica.

As amostras dopadas com flúor apresentaram resultados de resistividade bem semelhantes para diferentes temperaturas, 225°C, 250 °C, 275 °C e 300 °C. Todas as amostras apresentaram um comportamento muito resistivo quando aquecidas a 200 °C. Sendo que a amostra Fe 0,0 e a amostra Fe 10,0F apresentaram valores de resistividade muito altos para todas as temperaturas, não sendo então possível apresentar os resultados aqui. Escolhemos apresentar aqui o diagrama de Nyquist com os resultados obtidos para 300 ° na Figura 14.



Figura 14 – Medidas de impedância nas amostras de Fe₂O₃ dopadas com fluoreto a 300 °C.

Fonte: próprio autor

Todas as amostras representadas na Figura 14 apresentaram um único arco semicircular. Isto é típico do bloqueio do portador de carga no contorno de grão e nos poros[49].

Através destes resultados é possível verificar uma diminuição da resistividade elétrica aquando do aumento da quantidade de dopante na amostra. As porosidades das amostras foram medidas (~50,0 ± 8,0 % vol.) e todas as medições foram realizadas exatamente nas mesmas condições experimentais a fim de minimizar as espécies adsorvidas na estrutura porosa das amostras. O que nos permite supor que a diminuição da resistividade está principalmente relacionada com a dopagem da amostra com fluoreto.

A resistividade (ρ) obtida através dos testes de impedância e a condutividade elétrica calculada (σ) para nanopartículas de Fe₂O₃ dopadas com fluoreto estão representados na Tabela 7. A resistividade elétrica das amostras diminui em função do aumento da quantidade de dopante na amostra, exceto para a amostra de Fe 0,5F. Por outro lado, a condutividade elétrica aumenta na medida em que a porcentagem de dopante aumenta. Como a amostra não dopada de Fe₂O₃ apresentou um comportamento muito resistivo, não foi possível determinar nem a resistividade nem a condutividade.

Amostra	ρ (Ω.m)	σ ((Ω.m)- ¹)
Fe 0,1F	2,54 × 10 ⁰⁴	3,94 × 10 ⁻⁰⁵
Fe 0,5F	2,79 × 10 ⁰⁵	3,58 × 10 ⁻⁰⁶
Fe 1,0F	1,69 × 10 ⁰⁴	5,92 × 10 ⁻⁰³
Fe 5,0F	3,62 × 10 ⁰³	2,76 × 10 ⁻⁰⁴

Tabela 7 - Resistividade aparente do material (ρ) obtida a partir dos testes de impedância e condutividade elétrica calculada (σ) para as amostras dopadas com fluoreto.

No caso das amostras dopadas com cloreto, a única amostra que apresentou resultados de resistividade semelhantes para as temperaturas de 225 °C, 250 °C, 275 °C e 300 °C foi a amostra Fe 0,1Cl. A 225 °C, 275 °C e 300 °C foi possível verificar um padrão de comportamento das amostras Fe 0,1Cl e Fe 5,0 Cl. Escolhemos por esse motivo apresentar o diagrama de Nyquist para essas amostras a 300 °C, que está representado na Figura 15. Tal como para a amostra dopada com fluoreto é possível verificar que a resistividade diminuiu com o aumento de dopante na amostra.



Figura 15 - Medidas de impedância nas amostras de Fe₂O₃ dopadas com cloreto a 300 °C.

Amostra	ρ (Ω.m)	σ ((Ω.m)-¹)
Fe 0,1CI	1,59 × 10 ⁰⁴	6,3 × 10 ⁻⁰⁵
Fe 5,0Cl	7,61 × 10 ⁰³	1,31 × 10 ⁻⁰⁴

Tabela 8 - Resistividade aparente (ρ) obtida a partir dos testes de impedância e condutividade elétrica calculada (σ) para as amostras dopadas com cloreto.

Estes dopantes quando segregados no contorno de grão dos nano-óxidos de ferro, além de ajudarem a evitar o crescimento do grão, também vão ajudar a diminuir a barreira de potencial no contorno de grão, facilitando assim a passagem de elétrons e buracos entre os grãos e aumentando deste modo o livre percurso do par elétronburaco. Deste modo, acredita-se que a probabilidade de recombinação do par elétronburaco é reduzida, o que poderá aumentar a eficiência fotocatalítica do material devido à disponibilidade dos agentes oxidantes e redutores[49].

6. CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho experimental podemos concluir que os objetivos principais foram alcançados.

O método utilizado para sintetizar as nanopartículas de óxido de ferro permitiu obter pós com uma boa estequiometria, foi um método simples de utilizar e muito eficiente. Permitindo assim desta forma a fabricação de quantidades elevadas de pós nanométricos de um modo rápido e eficiente.

Através da análise de difração de Raios-X das amostras foi possível determinar as fases formadas durante a queima dos pós no forno convencional, hematita e maghemita. Assim como, foi também possível determinar através do método de Rietveld o tamanho médio do cristalito das amostras dopadas e não dopada. Concluindo assim que quando o óxido de ferro é dopado tanto com cloreto como com fluoreto, existe um aumento no tamanho do cristalito para porcentagens baixas de dopante e depois diminui.

A análise química das amostras dopadas com cloreto, permite concluir que a quantidade de dopante real presente na amostra é bastante inferior à quantidade calculada. Assim como a medição de fluoreto nas amostras através do elétrodo de flúor permite observar que a quantidade de fluoreto total medida nas amostras é bastante inferior ao calculado. Para a amostra Fe 10,0F o valor é mesmo inferior ao da amostra Fe 5,0F.

Através da determinação da área de superfície específica e do tamanho médio do cristalito, foi possível determinar a área de contorno de grão e podemos concluir que a área de contorno de grão dos pós dopados tanto com cloreto como com fluoreto diminui significativamente com o aumento de dopante segregado no material, isto significa que parte do dopante está sendo segregado na superfície do óxido de ferro.

Em relação à adsorção de CO₂ na superfície das amostras, podemos concluir que a dopagem do óxido de ferro tanto com fluoreto como com cloreto faz aumentar a quantidade de CO₂ adsorvido na superfície.

As medidas de resistividade elétrica e condutividade elétrica das amostras permitem concluir que tanto o fluoreto como o cloreto estão sendo depositados na área de contorno de grão do óxido de ferro reduzindo assim a resistividade das amostras com o aumento de dopagem. Sendo que a dopagem com fluoreto apresenta melhores resultados. As medidas de impedância elétrica das amostras dopadas com cloreto necessitam ser repetidas porque se acredita que talvez durante a realização da medida as amostras possam ter se descolado do porta-amostras e isso pode ter influenciado negativamente os resultados.

Não foi possível medir a eficiência fotocatalítica das amostras devido à dificuldade de acesso aos laboratórios por conta da pandemia mundial da Covid-19. Um problema da dopagem com ânions para a catálise é a possibilidade de migração do ânion para a superfície livre do material. Serão então realizadas medidas de fotocatálise em todas as amostras dopadas previamente lixiviadas. Desta forma será possível verificar qual a influencia do dopante na superfície do óxido de ferro.

Não foi possível fazer medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RNM) nas amostras até ao presente devido à pandemia Covid-19. Esta análise vai permitir medir a quantidade de dopante presente no *bulk* das amostras. Deste forma e visto que já foi possível obter valores de quantidade total e da superfície das amostras será então possível quantificar o dopante presente no contorno de grão.

7. REFERÊNCIAS

- [1] L. G. Thompson, "Climate change: The evidence and our options," *Behav. Anal.*, vol. 33, no. 2, pp. 153–170, 2010, doi: 10.1007/BF03392211.
- [2] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode," *Nat. new Biol.*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [3] V. N. Ipatieff and G. S. Monroe, "Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide and Hydrogen over Copper-Alumina Catalysts. Mechanism of Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 67, no. 12, pp. 2168–2171, 1945, doi: 10.1021/ja01228a032.
- [4] H. W. M. Madej-Lachowska, A. Kasprzyk-Mrzyk, H. Moroz, "science technique Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen over CuO / ZnO / ZrO 2 promoted catalysts," *Chemik*, vol. 68, no. 1, pp. 61–68, 2014.
- [5] M. T. T. Camargo *et al.*, "Synthesis of Ca-doped spinel by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Mater. Lett.*, vol. 171, pp. 232–235, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.02.114.
- [6] P. A. Lessing, "Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors," Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 68, no. 5, pp. 1002–1007, 1989, [Online]. Available: https://www.semanticscholar.org/paper/Mixed-cation-oxide-powders-viapolymeric-precursors-Lessing/24b3bba05016ca69d0e72b94f783034fcf6b8057.
- [7] M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, and R. N. Bhattacharya, *Semiconductor materials for solar photovoltaic cells*. 2015.
- [8] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO 2 photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [9] Ş. Neaţu, J. A. Maciá-Agulló, and H. Garcia, "Solar light photocatalytic CO2 reduction: General considerations and selected bench-mark photocatalysts," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, no. 4, pp. 5246–5262, 2014, doi: 10.3390/ijms15045246.
- [10] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications - A review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 1, pp. 102–116, 2002, doi: 10.1002/jctb.532.

- [11] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO 2 photocatalysis: A historical overview and future prospects," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2005, doi: 10.1143/JJAP.44.8269.
- [12] U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [13] X. L. Fang *et al.*, "Single-crystal-like hematite colloidal nanocrystal clusters: Synthesis and applications in gas sensors, photocatalysis and water treatment," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 34, pp. 6154–6160, 2009, doi: 10.1039/b905034e.
- [14] V. K. Marothu, M. Gorrepati, N. F. Idris, S. A. M. Idris, and R. K. C. Lella, "Photocatalysis of β-blockers – An overview," *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 1290–1297, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.10.044.
- [15] Y. Sohn, W. Huang, and F. Taghipour, "Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO 2 reduction of Ti-oxide-based nanomaterials," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 1696–1711, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.240.
- [16] Z. Zhang, M. F. Hossain, and T. Takahashi, "Self-assembled hematite (α-Fe2O3) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 423–429, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.01.022.
- [17] J. Bandara, U. Klehm, and J. Kiwi, "Raschig rings-Fe2O3 composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 76, no. 1–2, pp. 73–81, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.05.007.
- [18] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. July 2016, pp. 536–551, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.
- [19] D. Rajamanickam and M. Shanthi, "Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process," *Arab. J. Chem.*, vol. 9, pp. S1858–

S1868, 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2012.05.006.

- [20] P. Raizada et al., Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges, vol. 13, no. 11. The Author(s), 2020.
- [21] T. H. Nguyen, T. L. Nguyen, T. D. T. Ung, and Q. L. Nguyen, "Synthesis and characterization of nano-CuO and CuO/TiO2 photocatalysts," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 2, 2013, doi: 10.1088/2043-6262/4/2/025002.
- [22] G. J. Lee and J. J. Wu, "Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications — A review," *Powder Technol.*, vol. 318, pp. 8–22, 2017, doi: 10.1016/j.powtec.2017.05.022.
- [23] Z. Ye, L. Kong, F. Chen, Z. Chen, Y. Lin, and C. Liu, "A comparative study of photocatalytic activity of ZnS photocatalyst for degradation of various dyes," *Optik (Stuttg).*, vol. 164, pp. 345–354, 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.03.030.
- [24] W. Hussain *et al.*, "Synthesis and Characterization of CdS Photocatalyst with Different Morphologies: Visible Light Activated Dyes Degradation Study," *Kinet. Catal.*, vol. 59, no. 6, pp. 710–719, 2018, doi: 10.1134/S0023158418060058.
- [25] T. Senasu and S. Nanan, "Photocatalytic performance of CdS nanomaterials for photodegradation of organic azo dyes under artificial visible light and natural solar light irradiation," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 23, pp. 17421– 17441, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7676-x.
- [26] J. H. Lee *et al.*, "Synthesis and photocatalytic activity of β-ga2 o3 nanostructures for decomposition of formaldehyde under deep ultraviolet irradiation," *Catalysts*, vol. 10, no. 10, pp. 1–9, 2020, doi: 10.3390/catal10101105.
- [27] H. Liu *et al.*, "Photocatalytic degradation of ethylene by Ga2O3 polymorphs," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 26, pp. 14328–14334, 2018, doi: 10.1039/c8ra02212g.
- [28] M. Mishra and D. M. Chun, "α-Fe2O3 as a photocatalytic material: A review," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 498, pp. 126–141, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.023.
- [29] U. Schwertmann, Iron oxides. 2008.

- [30] Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong, and W. T. Chong, "Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 1, pp. 9–34, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.144.
- [31] L. Chen, F. Li, B. Ni, J. Xu, Z. Fu, and Y. Lu, "Enhanced visible photocatalytic activity of hybrid Pt/α-Fe 2O 3 nanorods," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 26, pp. 10057– 10063, 2012, doi: 10.1039/c2ra21897f.
- [32] S. W. Cao *et al.*, "In situ growth of Au nanoparticles on Fe2O3 nanocrystals for catalytic applications," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 21, pp. 7229–7235, 2012, doi: 10.1039/c2ce25746g.
- [33] D. Gumy, S. A. Giraldo, J. Rengifo, and C. Pulgarin, "Effect of suspended TiO2 physicochemical characteristics on benzene derivatives photocatalytic degradation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 78, no. 1–2, pp. 19–29, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.08.007.
- [34] S. Alibeigi and M. R. Vaezi, "Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of Fe2+:Fe3+," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, no. 11, pp. 1591–1596, 2008, doi: 10.1002/ceat.200800093.
- [35] D. Arndt, V. Zielasek, W. Dreher, and M. Bäumer, "Ethylene diamine-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in high-boiling polyolys," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 417, pp. 188–198, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2013.11.023.
- [36] D. Wang, P. Yang, and Y. Zhu, "Growth of Fe3O4 nanoparticles with tunable sizes and morphologies using organic amine," *Mater. Res. Bull.*, vol. 49, no. 1, pp. 514–520, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.09.019.
- [37] C. Y. Haw *et al.*, "Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 4, pp. 1417–1422, 2010, doi: 10.1016/j.ceramint.2010.02.005.
- [38] S. R. Kumar, M. M. Raja, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, and N. Ponpandian, "Surfactant free solvothermal synthesis of monodispersed 3D hierarchical Fe3O4 microspheres," *Mater. Lett.*, vol. 110, pp. 98–101, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.08.005.

- [39] Y. Li, R. Jiang, T. Liu, H. Lv, L. Zhou, and X. Zhang, "One-pot synthesis of grasslike Fe3O4 nanostructures by a novel microemulsion-assisted solvothermal method," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1 PART A, pp. 1059–1063, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.06.104.
- [40] G. D. Fang, D. D. Dionysiou, S. R. Al-Abed, and D. M. Zhou, "Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 129, pp. 325–332, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.09.042.
- [41] G. D. Fang, D. M. Zhou, and D. D. Dionysiou, "Superoxide mediated production of hydroxyl radicals by magnetite nanoparticles: Demonstration in the degradation of 2-chlorobiphenyl," *J. Hazard. Mater.*, vol. 250–251, pp. 68–75, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.01.054.
- [42] H. Liang, X. Jiang, W. Chen, S. Wang, B. Xu, and Z. Wang, "α-Fe2O3/Pt hybrid nanorings and their enhanced photocatalytic activities," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 4, pp. 5653–5658, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.11.001.
- [43] H. Tang *et al.*, "Titanium and magnesium Co-alloyed hematite thin films for photoelectrochemical water splitting," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, 2012, doi: 10.1063/1.3699016.
- [44] Z. Xiao *et al.*, "Enhanced photocatalytic decolorization of methyl orange by gallium-doped α-Fe2O3," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 24, pp. 104–109, 2014, doi: 10.1016/j.mssp.2014.03.028.
- [45] G. K. Pradhan, N. Sahu, and K. M. Parida, "Fabrication of S, N co-doped α-Fe2O3 nanostructures: Effect of doping, OH radical formation, surface area, [110] plane and particle size on the photocatalytic activity," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 21, pp. 7912–7920, 2013, doi: 10.1039/c3ra23088k.
- [46] S. Yang, Y. Xu, Y. Cao, G. Zhang, Y. Sun, and D. Gao, "Zn(ii)-doped γ-Fe2O3 single-crystalline nanoplates with high phase-transition temperature, superparamagnetic property and good photocatalytic property," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 44, pp. 21994–22001, 2013, doi: 10.1039/c3ra43695k.
- [47] R. Rahimi, A. Tadjarodi, M. Rabbani, H. Kerdari, and M. Imani, "Preparation, characterization and photocatalytic properties of Ba-Cd-Sr-Ti doped Fe3O4

nanohollow spheres on removal of congo red under visible-light irradiation," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, no. 1, pp. 219–228, 2013, doi: 10.1007/s10948-012-1716-9.

- [48] M. V. Nikolic *et al.*, "Study of dielectric behavior and electrical properties of hematite α-Fe2O3 doped with Zn," *Sci. Sinter.*, vol. 44, no. 3, pp. 307–321, 2012, doi: 10.2298/SOS1203307N.
- [49] M. R. S. Soares *et al.*, "Unraveling the Role of Sn Segregation in the Electronic Transport of Polycrystalline Hematite: Raising the Electronic Conductivity by Lowering the Grain-Boundary Blocking Effect," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1002/aelm.201900065.
- [50] G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, and D. Barreca, "Fluorine-Doped Iron Oxide Nanomaterials by Plasma Enhanced-CVD: An XPS Study," *Surf. Sci. Spectra*, vol. 20, no. 1, pp. 9–16, 2013, doi: 10.1116/11.20130101.
- [51] G. G. Amatucci and N. Pereira, "Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices," *J. Fluor. Chem.*, vol. 128, no. 4, pp. 243–262, 2007, doi: 10.1016/j.jfluchem.2006.11.016.
- [52] K. Karthikeyan, S. Amaresh, S. N. Lee, V. Aravindan, and Y. S. Lee, "Fluorinedoped Fe2O3 as high energy density electroactive material for hybrid supercapacitor applications," *Chem. - An Asian J.*, vol. 9, no. 3, pp. 852–857, 2014, doi: 10.1002/asia.201301289.
- [53] Y. Zhu, J. Xu, H. Jiang, D. Niu, X. Zhang, and S. Hu, "The effect of fluorine doping on the photocatalytic properties of hematite for water splitting," *CrystEngComm*, vol. 20, no. 41, pp. 6430–6437, 2018, doi: 10.1039/c8ce01368c.
- [54] Y. Wei, S. Han, D. A. Walker, S. C. Warren, and B. A. Grzybowski, "Enhanced photocatalytic activity of hybrid Fe2O3-Pd nanoparticulate catalysts," *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 1090–1094, 2012, doi: 10.1039/c2sc00673a.
- [55] J. S. Jang, K. Y. Yoon, Y. Xiao, F. R. F. Fan, and A. J. Bard, "Development of a potential Fe2O3-based photocatalyst thin film for water oxidation by scanning electrochemical microscopy: Effects of Ag-Fe2O3 nanocomposite and Sn doping," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 20, pp. 4803–4810, 2009, doi: 10.1021/cm901056c.

- [56] E. Thimsen, F. Le Formal, M. Grätzel, and S. C. Warren, "Influence of plasmonic Au nanoparticles on the photoactivity of Fe 2O3 electrodes for water splitting," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 35–43, 2011, doi: 10.1021/nl1022354.
- [57] R. H. R. Castro, "On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 96, pp. 45–56, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.01.007.
- [58] M. Ames, J. Markmann, R. Karos, A. Michels, A. Tschöpe, and R. Birringer, "Unraveling the nature of room temperature grain growth in nanocrystalline materials," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 16, pp. 4255–4266, 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2008.04.051.
- [59] J. Weissmüller, "Alloy effects in nanostructures," *Nanostructured Mater.*, vol. 3, no. 1–6, pp. 261–272, 1993, doi: 10.1016/0965-9773(93)90088-S.
- [60] D. Gouvêa *et al.*, "Quantification of MgO surface excess on the SnO 2 nanoparticles and relationship with nanostability and growth," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 9, pp. 4219–4226, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.023.
- [61] A. L. Da Silva *et al.*, "TiO 2 Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 8, pp. 4949– 4960, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b12160.
- [62] H. Li, S. Dey, and R. H. R. Castro, "Kinetics and thermodynamics of densification and grain growth: Insights from lanthanum doped zirconia," *Acta Mater.*, vol. 150, pp. 394–402, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.03.033.
- [63] H. Li, F. L. Souza, and R. H. R. Castro, "Kinetic and thermodynamic effects of manganese as a densification aid in yttria-stabilized zirconia," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 4, pp. 1750–1759, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.041.
- [64] R. H. R. Castro and D. Gouvêa, "Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective," J. Am. Ceram. Soc., vol. 99, no. 4, pp. 1105– 1121, 2016, doi: 10.1111/jace.14176.
- [65] D. Gouvêa, D. C. C. do Rosário, and L. B. Caliman, "Surface and grain-boundary excess of ZnO-doped SnO2 nanopowders by the selective lixiviation method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 9, pp. 4331–4340, 2017, doi:

10.1111/jace.14973.

- [66] L. Wu, S. Dey, M. Gong, F. Liu, and R. H. R. Castro, "Surface segregation on manganese doped ceria nanoparticles and relationship with nanostability," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 51, pp. 30187–30196, 2014, doi: 10.1021/jp508663p.
- [67] F. Liu and R. Kirchheim, "Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation," *J. Cryst. Growth*, vol. 264, no. 1–3, pp. 385–391, 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.12.021.
- [68] W. Liu, K. Kowal, and G. C. Farrington, "Electrochemical Characteristics of Spinel Phase LiMn2 O 4-Based Cathode Materials Prepared by the Pechini Process: Influence of Firing Temperature and Dopants," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 11, pp. 3590–3596, 1996, doi: 10.1149/1.1837257.
- [69] H. Lee, M. Hong, S. Bae, H. Lee, E. Park, and K. Kim, "A novel approach to preparing nano-size Co3O4-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 10, pp. 2626–2632, 2003, doi: 10.1039/b303980c.
- [70] P. B. Hirsch, "Elements of X-Ray Diffraction," *Phys. Bull.*, vol. 8, no. 7, pp. 237–238, 1957, doi: 10.1088/0031-9112/8/7/008.
- [71] R. A. Young, *The Rietveld method*. New York, 1993.
- [72] P. Bertin, *Principles and practice of X-ray Spectrometric Analysis*. New York: London/Plenum Pass, 1972.
- [73] M. R. Derrick, D. Stulik, and J. M. Landry, *Infrared sprectroscopy in conservation science*. Getty Publications, 2000.
- [74] L. B. Caliman, "Sinterização flash do condutor catiônico beta-alumina sintetizada pelo método dos precursores poliméricos," Escola Politécnica da USP, 2015.
- [75] M. Moura and M. Figueiredo, "Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus," *Silva Lusit.*, vol. 10, no. 2, pp. 207–216, 2002.