Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Guilherme Oliveira Siqueira

CONDIÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DE PRECURSORES DE FONTE ÚNICA NAS PROPRIEDADES SEMICONDUTORES À BASE DE SULFETOS DE BISMUTO, ZINCO OU ESTANHO E ÓXIDO DE ESTANHO

Belo Horizonte
2013

UFMG/ICEx/DQ 958ª
T. 430ª

GUILHERME OLIVEIRA SIQUEIRA

CONDIÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DE PRECURSORES DE FONTE ÚNICA NAS PROPRIEDADES SEMICONDUTORES À BASE DE SULFETOS DE BISMUTO, ZINCO OU ESTANHO E ÓXIDO DE ESTANHO

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

Belo Horizonte
2013

Siqueira, Guilherme Oliveira
S618c Condições de decomposição de precursores de fonte
2013 única nas propriedades de semicondutores à base de
T sulfetos de bismuto, zinco ou estanho e óxido de
estanho / Guilherme Oliveira Siqueira. 2013.
xix, 135 f. : il.

Orientador: Tulio Matencio.
Coorientadora: Arilza de Oliveira Porto.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-Química – Teses 2. Sulfetos – Teses 3. Óxidos metálicos de transição – Teses 4. Decomposição química – Teses 5. Raios X – Difração – Teses 6. Microestrutura – Teses I. Matencio, Tulio, Orientador II. Porto, Arilza de Oliveira, Coorientadora III. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@.qui.ufmg.br

"Condições de Decomposição de Precursores de Fonte Única nas Propriedades de Semicondutores à Base de Sulfetos de Bismuto, Zinco ou Estanho e Óxido de Estanho"

Guilherme Oliveira Siqueira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Lúcio Matencio - Orientador
UFMG

Profa. Anilza de Oliveira Porto - Coorientadora
UFMG

Prof. Anderson Fuzer Mesquita
UFES

Prof. Marco Antonio Schiavon
UFSJ

Prof. José Domingos Fabris
UFMG

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem
UFMG

Belo Horizonte, 12 de abril de 2013.

Dedico este trabalho ao Papa
emérito Bento XVI, mestre humilde,
detentor de grande sabedoria,
exemplo para os que buscam o
conhecimento autêntico

...havemos de considerar que a verdade em si mesma está para além do nosso alcance. Podemos procurá-la e aproximar-nos dela, mas não possuí-la totalmente; antes, é ela que nos possui a nós e estimula. Na atividade intelectual e docente, a humildade é também uma virtude indispensável, pois protege da vaidade que fecha o acesso à verdade. Não devemos atrair os estudantes para nós mesmos, mas encaminhá-los para essa verdade que todos procuramos.

Bento XVI em discurso aos professores universitários, 19 de agosto de 2011

- Eu queria que ... nada disso tivesse acontecido. (disse Frodo certa vez)
- Assim como todos que testemunham tempos como este. Mas não cabe a eles decidir, o que nos cabe é decidir o que fazer com o tempo que nos é dado. (respondeu Gandalf)

J. R. R. Tolkien em O Senhor dos Anéis

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Aos meus pais que, mesmo sem entender “por que este menino estuda tanto”, souberam aceitar e apoiar, cada um ao seu modo.

Ao Prof. Dr. Tulio Matencio, mesmo assumindo minha orientação só no final deu grande suporte para que o trabalho se concluísse de maneira satisfatória.

À Profa. Dra. Arilza de Oliveira Porto pela orientação e pela oportunidade de realizar a pesquisa de doutorado.

Ao Prof. Dr. Geraldo Magela de Lima e ao Dr. José Domingos Ardisson por colaborarem com os trabalhos.

Ao Dr. Nivaldo Speziali pelas medidas de DRX realizadas e pelas contribuições durante o exame de qualificação.

À Profa. Dra. Nelcy Mohallem pelas inúmeras contribuições ao trabalho durante o exame de qualificação e pré-banca e pelas discussões proporcionadas.

Ao Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira pelos testes catalíticos realizados em seu laboratório e pelas discussões que tivemos sobre os testes.

À Profa. Dra. Rosana Zacarias pelo apoio.

A Dra. Renata Figueredo pelas análises de adsorção gasosa.

Ao Centro de Microscopia da UFMG e aos seus técnicos e funcionários pelas medidas de microscopia eletrônica e apoio no processo das medidas.

Ao Hugo Wallison, meu aluno de iniciação científica, que trabalhou comigo por um ano, sem a ajuda dele parte deste trabalho não teria saído.

Ao grande amigo Everton Luiz pelo apoio e pelas conversas que foram importantes durante o período do doutorado.

A amiga Débora, vivemos juntos este tempo árduo de pesquisa e finalização do trabalho de pós-graduação.

As amigas do laboratório Sheila e Luiza pela partilha destes momentos finais do doutorado.

Aos alunos Yara e Herculano pelos testes fotocatalíticos.

A todos os meus alunos durante o tempo que lecionei, contribuíram para eu entender a minha vocação como professor.

Às minhas grandes amigas Hilda Yara e Bianca Nogueira, mesmo não sabendo muito de química, a amizade de vocês foi essencial durante este período e me sustentaram durante muito tempo.

À Sra. Heloisa Silveira, sua ajuda foi fundamental para eu chegar ao fim deste doutorado.

A todos os meus amigos, que de uma forma ou de outra, toleraram-me e sustentaram-me durante o doutorado.

Agradeço, por fim e acima de tudo, a Deus, por me permitir viver e por tudo que vivi, bons e maus momentos, mas tudo para um bem. Pela oportunidade de cursar o doutorado e de conseguir concluí-lo. Por ser o grande Mestre da Vida, ensinando-me o cominho digno de um homem. Por fim, agradeço a Deus por me dar amigos, aos que citei e tantos outros que não foram citados aqui, eles são as joias mais caras que um homem pode acumular durante a vida.

RESUMO

Materiais semicondutores tem uma ampla variedade de aplicações tecnológicas devido as suas propriedades características. Desta forma, o estudo da influência do método de síntese sobre as propriedades desses materiais é de grande relevância para a ciência e tecnologia de materiais. Com este objetivo, o presente trabalho de pesquisa contribui para a otimização e controle das propriedades dos sulfetos e óxidos de estanho e os sulfetos de zinco e de bismuto. Os materiais foram obtidos através de decomposição térmica e hidrotérmica de precursores de fonte única e a correlação das condições dos processos com as propriedades dos materiais também foi estudada. Os precursores $[Zn(S_2CNEt_2)_2]$, $[Bi(S_2CNEt_2)_3]$, $[Sn_4But_4S_6]$ e $[Sn_4But_4O_6]$ foram sintetizados e caracterizados através de análises térmicas para estudo do comportamento térmico dos mesmos e determinação das melhores temperaturas de obtenção de cada material. Os experimentos de decomposição térmica foram realizados em forno tubular em diferentes temperaturas e atmosferas inerte e oxidante. A caracterização dos materiais obtidos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e análise microestrutural por difração de raios X de pó. Embora os sulfetos e óxidos desejados tenham sido obtidos, a decomposição produziu materiais com alto grau de dispersão de tamanho de partículas/cristais e o método não demostrou melhoria das propriedades dos produtos finais. Foi então escolhido o processo hidrotérmico que apresenta muitas variáveis de controle do processo de decomposição. As variáveis temperatura, tempo, surfactante, pH, molécula funcionalizante da superfície das partículas e solvente foram testadas e a influência de cada uma sobre as propriedades do material final foi avaliada através de várias técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, análise microestrutural por difração de raios X, espectroscopia eletrônica e adsorção gasosa. Testes fotocatalíticos de degradação de corante orgânico também foram realizados. A morfologia e a microestrutura do material obtido apresentaram grande dependência das condições do processo de obtenção, forma, tamanho, distribuição de tamanho, grau de aglomeração dos cristais e defeitos da rede cristalina puderam ser controlados. As propriedades eletrônicas e a atividade fotocatalítica do material, importantes para a aplicação dos mesmos, também dependem das condições de decomposição do precursor e, portanto, podem ser otimizadas de acordo com o interesse para aplicação do material.

PALAVRAS CHAVES: sulfeto de zinco, sulfeto de bismuto, sulfeto de estanho, óxido de estanho, hidrotérmica, decomposição térmica, precursor de fonte única, difração de raios X, microestrutura.

ABSTRACT

Semicondutor materials have a wide range of technological applications due to their physical and chemical properties. Therefore, it is very relevant to understand the influence of the synthetic method used with the properties. In this research, a major contribution was made to the optimization and control of the properties of tin sulfides and oxides as well as zinc and bismuth sulfides. The materials were prepared through thermal and hydrothermal decomposition of single source precursors and the influence of the experimental conditions on the final properties was also studied. Single source precursors such as $[Zn(EDT)_2]$ and $[Bi(EDT)_3]$, EDT = dyethildithiocarbamate, and $[Sn_4But_4S_6]$ e $[Sn_4But_4O_6]$, But = ter butyl radicals; were obtained and characterized by thermal analysis. Thermal decomposition of precursors were carried out in a tubular furnace at different temperatures and the solids obtained were identified and characterized by Scanning and Transmission electron microscopies and X ray diffraction measurements. The sulphides and oxides were obtained with broad particle/crystals size distribution and it was not possible trough the variation of experimental conditions, to control the particle/crystal sizes. In order to obtain better control of the morphology and microstructural particle properties, hydrothermal method was then used. However, this method presents a large number of variables such as temperature, reaction time, effect of surfactant, pH and solvent. Each one of these variables was studied with the aim to understand their role on the final properties of the obtained products which were characterized by Scanning and Transmission electron microscopies, X ray diffraction, gas adsorption and photocatalytic tests. Particle/crystal size, shape, degree of agglomeration and crystal lattice defects were very dependent on the experimental conditions of hydrothermal decomposition of precursors. Band gap energies as well as photocatylitic activities (methylene blue dye degradation) showed to be also very dependent on hydrothermal variables.

Key Words: zinc sulphide, bismuth sulphide, tin sulphide, tin oxides, hydrotermal method, thermal decomposition, single source precursor, powder X ray diffraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema de formação das bandas eletrônicas a partir das interações dos orbitais atômicos e moleculares para semicondutores do tipo II-VI. Adaptado de (Romano, 2003) *3*
Figura 1.2: Mecanismo de decomposição hidrotérmica de [Bi(EDT)$_3$]. (Xie et al., 2004) *11*
Figura 1.3: Figuras dos equipamentos utilizados neste trabalho para decomposição térmica (a) e hidrotérmica (b). *16*
Figura 1.4: Ilustração em duas dimensões dos efeitos de desordem da rede cristalina e os efeitos sobre o perfil do pico de difração. *21*
Figura 1.5: Definições de alargamento de pico: largura integrada (β) e largura total a meia altura (H). *23*
Figura 3.1: Estruturas moleculares dos precursores de fonte única utilizados. X é O^{2-} ou S^{2-}. *34*
Figura 3.2: Curvas TGA, DTG e DTA das amostras BSO e BSS em atmosfera inerte e oxidante. *37*
Figura 3.3: Curvas TGA e DTG dos precursores BiEDT e ZnEDT. *39*
Figura 4.1: Difratogramas das amostras BSO 340 e 385. ..... *43*
Figura 4.2: Difratogramas experimentais e calculados por refinamento de Rietveld das amostras BSO 480 e 550. ..... *44*
Figura 4.3: Difratogramas experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da amostra BSO 650. ..... *46*
Figura 4.4: Diagrama de fases do estanho e oxigênio (Batzill e Diebold, 2005). *46*
Figura 4.5: Forma média do cristal de SnO_2 da amostra BSO 480. Os números entre parênteses são as direções cristalográficas referentes aos comprimentos indicados. *48*
Figura 4.6: Dependência do tamanho médio de cristalito com a temperatura, para a fase SnO_2, nos produtos de decomposição de BSO em nitrogênio. *48*
Figura 4.7: Difratogramas experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld para a amostra BSO 550 AS. *49*
Figura 4.8: Difratogramas experimentais e calculados pelo refinamento de Rietveld das amostras BSS 238 e BSS 255. ..... *50*
Figura 4.9: Difratograma experimental da amostra BSS 400 e os padrões de difração das fases que compõem a amostra. *51*
Figura 4.10: Forma média do cristal de SnS da amostra BSS 238. Os números entre parênteses são as direções cristalográficas referentes aos comprimentos indicados. *52*
Figura 4.11: Difratogramas experimentais das amostras BiEDT 310 e 500 e os padrões de difração das fases presentes. *52*
Figura 4.12: Difratogramas experimentais e calculados pelo refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição dos precursores de dietilditiocarbamato de Bi e Zn. *54*
Figura 4.13: Forma média do cristal de Bi_2S_3 da amostra BiEDT 500. ..... *54*
Figura 4.14: Forma média dos cristais de ZnS da amostra ZnEDT 500. ..... *55*
Figura 4.15: Distribuição de tamanho de cristal da amostra ZnEDT 500 ajustados pelo método WPPM utilizando a função numérica (histograma). *55*

Figura 4.16: Imagens de MEV dos produtos de decomposição do precursor BSO em atmosfera de nitrogênio a 480 e 550 ºC. *56*
Figura 4.17: Imagens de MEV das amostras BSO 650 e BSO 550 AS. *57*
Figura 4.18: Imagens de MEV dos produtos de decomposição térmica do precursor BSS. *58*
Figura 4.19: Imagens de MEV dos produtos de decomposição térmica do precursor BiEDT. *59*
Figura 4.20: Imagens de MEV do produto de decomposição térmica do precursor ZnEDT. *60*
Figura 5.1: Monômero do surfactante poliacrilato de sódio. *66*
Figura 5.2: Difratogramas experimentais e calculados pelo refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT em função da temperatura e do tempo. *69*
Figura 5.3: Relação entre tamanho médio aparente (τ), parâmetro de rede e a deformação da rede cristalina (ε) das decomposições do ZnEDT em função da temperatura e do tempo. *71*
Figura 5.4: Difratogramas experimentais e calculados pelo refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT em função da concentração de surfactante e do pH. *72*
Figura 5.5: Difratogramas experimentais e ajustados pelo método WPPM com a função de distribuição numérica das amostras HT Zn 24 e HT Zn Func. *73*
Figura 5.6: Difratogramas experimental e ajustado pelo método WPPM com a função de distribuição lognormal da amostra ST Zn DMF. *75*
Figura 5.7: Distribuição de tamanho de cristal da amostra HT Zn 24 ajustados pelas funções lognormal (linha) e numérica (histograma). *77*
Figura 5.8: Distribuição de tamanho de cristal da amostra HT Zn Func ajustados pelas funções lognormal (linha) e numérica (histograma). *77*
Figura 5.9: Distribuição de tamanho de cristal da amostra ST Zn DMF ajustados pelas funções lognormal (linha) e pelo função numérica (histograma). *79*
Figura 5.10: Imagens de MEV dos produtos de decomposição do precursor ZnEDT em diferentes temperaturas e tempos. *80*
Figura 5.11: Imagens de MET das amostras HT Zn 200 e HT Zn 3. As imagens na parte inferior são o tratamento por FFT de imagens de alta resolução, os círculos verdes indicam a existência de discordâncias... *81*
Figura 5.12: Imagens de MEV dos produtos de decomposição do precursor ZnEDT em diferentes concentrações do surfactante e pH. *82*
Figura 5.13: Imagens de MET das amostras HT Zn 1:1 e HT Zn ph 1. As imagens de MET de alta resolução foram tratadas por FFT. *83*
Figura 5.14: Imagens de MET da amostra HT Zn Func e difração de elétrons do cristal marcado em verde. As cores vermelha e verde dos pontos de difração de elétrons correspondem a crsitais diferentes, orientados em relação ao eixo de difração. *83*
Figura 5.15: Imagens de MET de alta resolução da amostra HT Zn DMF. A imagem do canto inferior esquerdo é o resultado do tratamento por FFT da partícula assinalada pela seta, os círculos verdes indicam ocorrência de discordâncias e as linhas amarelas indicam geminação. *84*
Figura 5.16: Determinação do largura da banda de energia proibida pelo resultado da absorção na região do ultravioleta e do visível para as amostras de zinco. *86*

Figura 5.17: Correlação entre tamanho de cristal, largura de banda de energia proibída e microdeformação das amostras de zinco obtidas em direferentes temperaturas e tempos. *87*
Figura 5.18: Gráfico proposto por Tauc para diferenciar as parte relacionadas com as transições eletrônicas: A, B e C e representação esquemática da flutuação das bandas de valência e de condução devido aos efeitos de deformação estrutural e eletrostático. Adaptado de (Tauc e Menth, 1972). *88*
Figura 5.19: Gráficos do logarítmico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton para clarificar as diferentes contribuições das transições eletrônicas. *89*
Figura 5.20: Esquematização da geração de espécies químicas oxidantes nos processos fotocatalíticos para degradação de poluentes orgânicos. Adaptado de (Rauf e Ashraf, 2009). *90*
Figura 5.21: Representação esquemática em duas dimensões de um aglomerado (partícula secundária) constituído por vários cristais (partícula primária), indicando os tipos de superficie descritas no texto. *93*
Figura 5.22: Espectro de absorção UV-Vis do azul de metileno em diferentes tempos de reação na presença do fotocatalisador HT Zn 160. O gráfico inserido é um exemplo da deconvolução realizada para separar os picos analisados. α é a absorção e λ o comprimento de onda da radiação. *94*
Figura 5.23: Decaimento da concentração relativa de AM com o tempo de reação na presença dos diversos fotocatalisadores ZnS preparados em diferentes condições e a fotólise do corante. *94*
Figura 5.24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HT Bi 180 e 200. ..... *96*
Figura 5.25: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras HT Bi 180 e 24. As setas vermelhas indicam cristais bidimensionais. *97*
Figura 5.26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HT Bi 3 e 24. Nas imagens da amostra HT Bi 24, o cristal verde continua além da imagem apresentada, o valor do comprimento é referente ao comprimento completo medido de uma imagem com menor aumento, e a seta vermelha indica cristal bidimencional. *97*
Figura 5.27: Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução da amostra HT Bi 24. A região demarcada pelo retângulo azul foi tratada por FFT e o resultado é mostrado na imagem inserida e indicada pela seta azul. *98*
Figura 5.28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HT Bi 4:1 e 1:4. ..... *99*
Figura 5.29: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras HT Bi 4:1 e pH 4. ..... *99*
Figura 5.30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HT Bi pH 4 e pH 9. ..... *100*
Figura 5.31: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons da amostra HT Bi Func. *100*
Figura 5.32: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras ST Bi DMF. *101*
Figura 5.33: Difratogramas experimentais e ajustados pelo refinamento de Rietveld das amostras HT Bi 180, 200, 24 e 4:1. ..... *103*
Figura 5.34: Difratogramas experimentais e ajustados pelo refinamento de Rietveld das amostras HT Bi pH 4. ..... *103*
Figura 5.35: Difratogramas experimentais e ajustados pelo refinamento de Rietveld das amostras HT Bi Func e DMF. *104*
Figura 5.36: Forma média dos cristais de Bi_2S_3 das amostras HT Bi 180 e HT Bi 200 e HT Bi 24. ..... *105*

Figura 5.37: Forma média dos cristais de Bi_2S_3 das amostras HT Bi 4:1 e HT Bi pH 4. ..... *106*
Figura 5.38: Forma média dos cristais de Bi_2S_3 das amostras HT Bi Func e HT Bi DMF. *106*
Figura 5.39: Difratogramas experimental e calculado pelo método WPPM da amostra ZnEDT 500. ..... *128*
Figura 5.40: Difratogramas experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da amostra ST Zn Func.. *129*
Figura 5.41: Difratogramas experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da amostra ST Zn DMF. *130*
Figura 5.42: Difratogramas experimentais dos produtos de decomposição hidrotérmica em diferentes temperaturas e tempos e o padrão de difração do Bi_2S_3. ..... *132*
Figura 5.43: Difratogramas experimentais dos produtos de decomposição hidrotérmica em diferentes concetrações de surfactante e H^+ e o padrão de difração do Bi_2S_3. ..... *133*
Figura 5.44: Difratograma da amostra HT Bi pH 1 e os padrões de difração de Bi_2S_3 e $Bi_2O_2SO_4(H_2O)$..... *134*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Diversas propriedades de luminescência apresentadas pelo sulfeto de zinco e as referências de trabalhos que abordaram a propriedade no ZnS. *12*
Tabela 1.2: Principais informações obtidas a partir da difração de raios X de pó relacionadas com as informações do difratograma e o tipo de análise *18*
Tabela 3.1: Lista de reagentes utilizados na síntese dos percursores organometálicos *34*
Tabela 3.2: Faixa de fusão dos complexos sintetizados *36*
Tabela 3.3: Resultado da análise de CHN dos complexos com os valores teóricos. *36*
Tabela 3.4: Valores de perda de massa da curva TGA, os picos da curva DTA e atribuições das perdas de massa para a amostra BSO. *38*
Tabela 3.5: Valores de perda de massa da curva TGA, os picos da curva DTA e atribuições das perdas de massa para as amostras. *38*
Tabela 3.6: Valores de perda de massa da curva TGA e suas atribuições para as amostras BiEDT e ZnEDT. .. *40*
Tabela 4.1: Temperaturas máximas utilizadas no experimento de decomposição térmica dos precursores. *42*
Tabela 4.2: Resultados do refinamento de Rietveld das amostras BSO 480 e BSO 550. ..... *45*
Tabela 4.3: Informações sobre a microestrutura, parâmetros de rede e fatores de ajuste para as amostras BSO 650, BSO 550 AS. *47*
Tabela 4.4: Informações sobre a microestrutura, parâmetros de rede e fatores de ajuste para os produtos de decomposição do precursor BSS. *51*
Tabela 4.5: Informações sobre a microestrutura, parâmetros de rede e fatores de ajuste para as amostras de bismuto e zinco obtidos pelo refinamento de Rietveld (WPPF) e pelo método WPPM. *53*
Tabela 5.1: Condições dos experimentos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT. *64*
Tabela 5.2: Condições dos experimentos de decomposição hidrotérmica do precursor BiEDT. *65*
Tabela 5.3: Resultado do refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT em função da temperatura e do tempo. *70*
Tabela 5.4: Resultado do refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT em função da concentração de surfactante e do pH. *73*
Tabela 5.5: Resultados microestruturais calculados pelos métodos WPPF e WPPM das amostras HT Zn 24 e HT Zn Func. *74*
Tabela 5.6: Resultados das análise microestruturais pelo método WPPM da amostra ST Zn DMF. *76*
Tabela 5.7: Valores de largura de banda de energia proibída (E_{bp}) das amostras HT Zn. *87*
Tabela 5.8: Dados referentes aos resultados da análise de adsorção gasosa e teste fotocatalítico para as amostra HT Zn. *92*
Tabela 5.9: Resultado do refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor BiEDT. *102*
Tabela 5.10: Resultados da microestrutura da amostra ST Zn DMF pelo método WPPF. *130*

Tabela 5.11: Resultado das análises microestruturais das amostras HT Zn 24 e HT Zn Func pelo método WPPM com modelo de distribuição de tamanho lognormal. 131

LISTA DE SÍMBOLOS

η .....microdeformação aparente
ε .....microdeformação máxima
τ.....tamanho médio aparente de cristal
<t>.....tamanho médio de cristal
$<t_v>$ .....tamanho médio de cristal volume-ponderado
d .....distância interplanar
β .....largura integrada do pico de difração
β_ε .....largura integrada do pico de difração referente à microdeformação
β_τ .....largura integrada do pico de difração referente ao tamanho do cristal
β_f .....largura integrada do pico de difração referente ao efeito físico (microdeformação + tamanho de cristal)
H .....largura total a meia altura do pico de difração
H_L.....largura total a meia altura do pico de difração da função lorentziana
H_G.....largura total a meia altura do pico de difração da função gaussiana
k .....constante de Scherrer
λ .....comprimento de onda
θ .....ângulo de difração de Bragg
Lp.....Fator de Lorentz-polarização na equação do refinamento de Rietveld
$|F|^2$ .....Fator de Estrutura
σ_d.....desvio padrão da média do tamanho de cristal em relação às diferentes direções cristalográficas
h(x) .....perfil de pico de difração observado
g(x) .....perfil de pico de difração referente ao instrumento
f(x) .....perfil de pico de difração referente à amostra
$\otimes$ .....operação de convolução de funções
$K\alpha_1$.....comprimento de onda da radiação discreta de raios X
pV .....função pseudo-Voigt
pV-TCHZ .....função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada
L.....função lorenziana
G .....função gaussiana
U, V, W, I_G ....parâmetros refináveis do alargamento da função gaussiana
X, Y .....parâmetros refináveis do alargamento da função lorentziana
E_{bp} .....largura da banda de energia proibida do semicondutor
α.....absorção da radiação

R .....reflectância

h .....constante de Planck

ν .....frequência da radiação eletromagnética

e_{bc}^{-} .....elétron excitado na banda de condução em um semicondutor

h_{bv}^{+} .....vacância eletrônica na banda de valência provocado pela excitado de um elétron em um semicondutor

R_t.....grau de remoção do corante no teste fotocatalítico de degradação no tempo t

A_{BET} .....área superficial específica obtida pelo método de BET

A_{DRX}.....área superficial específica calculada a partir do tamanho médio de cristal

A_{pri} .....área superficial específica da partícula primária

A_{sec}.....área superficial específica da partícula secundária

t_{BET}.....diâmetro de uma esfera equivalente à área superficial específica

G_{Agl} .....grau de aglomeração

LISTA DE ABREVIATURAS

OM.....orbital molecular
OA .....orbital atômico
BV.....banda de valência de um semicondutor
BC.....banda de condução de um semicondutor
CVD.....deposição de vapor químico (*Chemical Vapor Deposition*)
FWHM.....largura total a meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum*)
WPPF.....ajuste do perfil do padrão de difração completo (*Whole-Pattern Profile Fitting*)
WPPM .....modelamento do padrão de difração completo (*Whole Powder Pattern Modelling*)
PVP.....polivinilpirrolidona
CTAB .....brometo de cetil trimetil amônio
DMF .....dimetilformamida
DRX.....difração de raios X
GOF .....parâmetro de ajuste do refinamento de Rietveld (*Goodness of fit*)
UV-Vis .....espectroscopia de absorção de radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível
MEV .....microscopia eletrônica de varredura
MET.....microscopia eletrônica de transmissão
TG.....análise termogravimétrica
DTG.....derivada primeira da curva de análise termogravimétrica
DTA.....análise térmica diferencial
PF.....ponto de fusão
CHN.....análise elementar de carbono hidrogênio e nitrogênio
BET.....método de cálculo da área superficial específica por adsorção gasosa de Brunauer, Emmett, e Teller
AM.....corante azul de metileno
EDT .....dietilditiocarbamato
BSO .....precursor molecular [$Sn_4But_4O_6$]
BSS .....precursor molecular [$Sn_4But_4S_6$]
ZnEDT .....precursor molecular dietilditiocarbamato de zinco
BiEDT.....precursor molecular dietilditiocarbamato de bismuto
ICSD .....banco de dados cristalográfico do *Fachinformationszentrum Karlsruhe* (FIZ) (*Inorganic Crystal Structure Database*)

PDF.....banco de dados de difração de raios X de pó do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) (*Powder Diffraction File*)

CV_T.....coeficiente de variação de tamanho referente à anisotropia

CV_D.....coeficiente de variação da distribuição de tamanho de cristal

FFT .....transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform*)

SUMÁRIO

Agradecimentos ..... **III**

RESUMO ..... **V**

ABSTRACT ..... **VII**

LISTA DE FIGURAS ..... **VIII**

LISTA DE TABELAS ..... **XII**

LISTA DE SÍMBOLOS ..... **XIV**

LISTA DE ABREVIATURAS ..... **XVI**

SUMÁRIO ..... **XVIII**

INTRODUÇÃO **1**

1. Introdução **2**

1.1 Semicondutores 2

1.2 Nanomateriais 4

1.3 Revisão bibliográfica dos materiais estudados 5

1.3.1 Óxidos de estanho II e IV 5

1.3.2 Sulfeto de estanho II 7

1.3.3 Sulfeto de bismuto 9

1.3.4 Sulfeto de zinco 11

1.4 Rotas de síntese 14

1.4.1 Precursor de fonte única 14

1.4.2 Decomposição dos precursores 15

1.5 Difração de Raios X 17

1.5.1 Análise de microestrutura 19

1.5.2 Métodos de análise microestrutural 24

1.5.3 Considerações sobre tamanho médio de cristal obtido através da técnica de DRX 28

2. Objetivo **30**

2.1 Justificativa e relevância 30

2.2 Objetivo Geral 30

2.3 Objetivos específicos 31

DESENVOLVIMENTO 32

3. Síntese e Caracterização dos Precursores 33

3.1 Síntese dos precursores 33

3.2 Caracterização 35

3.2.1 Temperatura de Fusão 35

3.2.2 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio 36

3.2.3 Análises Térmicas 36

3.3 Conclusões Parciais 40

4. Decomposição térmica em forno tubular 41

4.1 Condições experimentais 41

4.2 Caracterização 42

4.2.1 Difração de Raios X 43

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura 55

4.3 Conclusões Parciais 61

5. Decomposição hidrotérmica 63

5.1 Condições experimentais 63

5.2 Métodos de Caracterização 67

5.3 Sulfeto de zinco 68

5.3.1 Difração de Raios X 68

5.3.2 Microscopia Eletrônica 79

5.3.3 Espectroscopia óptica 85

5.3.4 Testes fotocatalíticos e análises de adsorção gasosa 90

5.4 Sulfeto de Bismuto 96

5.4.1 Microscopia Eletrônica 96

5.4.2 Difração de Raios X 101

5.5 Conclusões parciais 107

CONCLUSÃO 109

Conclusões Gerais 110

Bibliografia 112

APÊNDICE 128

ANEXOS 135

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

Nesta seção é apresentada uma revisão sobre os principais conteúdos da pesquisa desenvolvida. Iniciando pelos aspectos teóricos sobre semicondutores e nanomateriais e o estado da arte de cada material, assim como as metodologias de síntese empregadas. A última parte é dedicada a uma revisão do emprego da técnica de difração de raios X de pó na análise da microestrutura, em especial para nanomateriais.

1.1 SEMICONDUTORES

Os materiais podem ser classificados de diversas formas, segundo diferentes características químicas e físicas. Do ponto de vista da propriedade elétrica, segundo o grau crescente de condutividade eletrônica, têm-se os materiais isolantes, semicondutores e condutores. As estruturas eletrônica e cristalina dos átomos e moléculas que compõem o material determinam sua condutividade eletrônica.

Sólidos constituídos essencialmente por ligações primárias do tipo covalente ou metálica formam as chamadas estruturas de bandas eletrônicas que, pela ótica da mecânica quântica, podem ser entendidas como inúmeros orbitais moleculares (OM) que se estendem por toda a partícula. Estes OM são formados pela combinação de orbitais atômicos (OA) de todos os átomos da partícula e, devido às interações com os átomos vizinhos, possuem

energias ligeiramente diferentes um dos outros. Embora os estados eletrônicos dos OM sejam estritamente de natureza discreta, devido ao grande número de OM com diferenças infinitesimais de energia, podem ser tratados como uma banda contínua de energia ou como funções de densidades eletrônicas (Romano, 2003).

Quando a banda de valência (BV) é parcialmente preenchida, os elétrons podem facilmente mover-se ao longo da partícula. Estes são os materiais condutores. Quando a BV está completamente preenchida, o elétron não possui mobilidade no seu estado fundamental. Neste caso, para que haja condução elétrica o elétron deve ser excitado para a próxima banda eletrônica vazia (banda de condução - BC), transpondo uma região de energia proibida. Caso esta região energética seja larga, a energia necessária para passar um elétron da BV para BC será muito grande e o material é considerado um isolante, pois um número muito reduzido de elétrons teria energia suficiente para esta transição. Por outro lado, se esta região é estreita o material é considerado um semicondutor.

A Figura 1.1 mostra esquematicamente a formação das estruturas de bandas de um semicondutor constituído por átomos da coluna II e VI da tabela periódica, como o ZnS. Estes tipos de semicondutores possuem interações interatômicas com um grande caráter covalente e os OM são formados a partir dos OA hibridizados.

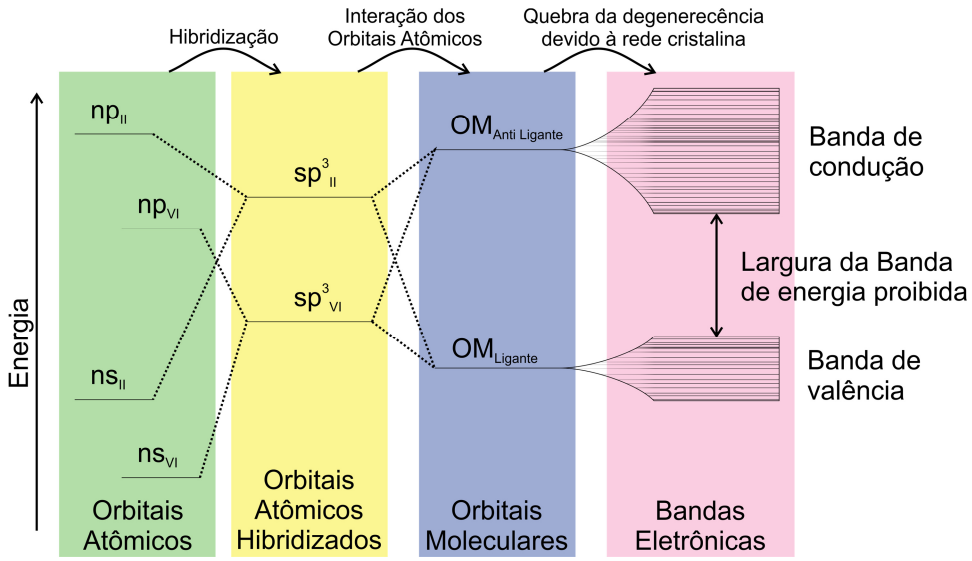


Figura 1.1: Esquema de formação das bandas eletrônicas a partir das interações dos orbitais atômicos e moleculares para semicondutores do tipo II-VI. Adaptado de (Romano, 2003)

Propriedades luminescentes em semicondutores ocorrem quando o elétron excitado decai para o estado fundamental por caminhos indiretos, provocando emissão de

radiação eletromagnética com comprimento de onda na região do visível. Em algumas aplicações, como a fotocatálise, é interessante abordar o processo de excitação como a formação do chamado par elétron/buraco (e_{bc}^{-} / h_{bv}^{+}), quando um elétron é excitado da BV para a BC ele deixa uma vacância eletrônica na BC com carga formal unitária e positiva. Tanto e_{bc}^{-} quanto o h_{bv}^{+} podem desencadear reações de oxirredução na superfície do cristal semicondutor (Rauf e Ashraf, 2009).

1.2 NANOMATERIAIS

Materiais em escala nanométrica têm atraído muita atenção da comunidade científica e do setor industrial. Isso porque esses materiais apresentam propriedades e fenômenos peculiares em relação aos equivalentes volumétricos (*bulk*). A pesquisa desses materiais é fundamental para aprimorar o conhecimento da estrutura da matéria, além de abrir enormes possibilidades de aplicações (Fan *et al.*, 2007). Recentemente, foi publicado um artigo discutindo as definições de nanomateriais, pois, além de não haver um consenso, as pesquisas tem demonstrado que as definições existentes precisam ser complementadas (Kreyling *et al.*, 2010).

Comumente, pode-se definir nanomateriais como aqueles materiais que apresentam propriedades singulares gerados pela dimensão reduzida. Não há uma fronteira definida entre materiais volumétricos e os nanomateriais, isto porque a mudança das propriedades em relação ao tamanho é de natureza contínua. À medida que diminui o tamanho de partícula, certas propriedades vão mudando e outras aparecendo. No entanto, abaixo de 100 nm é mais provável que tais propriedades sejam observadas (Kreyling *et al.*, 2010). Hornyak *et al.* (2008a), no capítulo introdutório do livro *Introduction to Nanoscience*, restringe os nanomateriais aos que se encaixam nas seguintes características:

> *1) domínio de tamanho menor que 10 nm, cujos materiais demonstram notáveis propriedades e fenômenos diferentes dos materiais convencionais; 2) materiais grandes (colóides, filmes finos) com propriedades entre o limiar da física clássica e o domínio quântico e; 3) grandes moléculas que são menores que 1 nm em tamanho.* (tradução livre)

Outras duas definições são necessárias: nanociência e nanotecnologia. Nanociência pode ser definida como o estudo dos materiais com dimensões na escala de nanômetros (10^{-9} m), que têm singulares propriedades, funcionalidade e fenômenos devido a sua diminuta dimensão. Nanotecnologia é o controle, a manipulação, e a integração de átomos e moléculas, para formar materiais, estruturas, componentes, dispositivos e sistemas em escala nanométrica; é a aplicação da nanociência.

Em semicondutores nanocristalinos, as propriedades singulares são decorrentes de dois efeitos:

- Confinamento quântico, pois a estrutura eletrônica é modificada com a limitação da função de onda do elétron na dimensão reduzida da partícula. O confinamento quântico provoca o aumento da largura da banda proibida, uma vez que as BV e BC estreitam-se.
- Área superficial específica e fração dos átomos superficiais. Estas duas características aumentam à medida que o tamanho diminui. Um cristal com diâmetro de 1 nm possui 75% dos átomos na superfície, já em uma partícula de 10 nm este número cai para 15%. Os átomos da superfície possuem arranjo atômico e estrutura eletrônica diferenciados em relação aos átomos internos.

Estas características são fundamentais para utilização dos materiais como catalisadores e fotocatalisadores (Fan *et al.*, 2007).

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DOS MATERIAIS ESTUDADOS

Apresenta-se, nesta seção, uma pequena revisão bibliográfica concentrada nas propriedades, aplicações e métodos de síntese de cada material estudado neste trabalho, a saber: óxidos de estanho II e IV e os sulfetos de estanho II, bismuto e zinco.

1.3.1 Óxidos de estanho II e IV

Óxido de estanho IV, SnO_2, é um semicondutor com largura de banda proibida de 3,6 eV. Cristaliza-se no sistema tetragonal, metal coordena-se a seis átomos de oxigênio. É

um material que combina condutividade elétrica com transparência ótica e, por isso, constitui um importante componente para aplicações optoeletrônicas. SnO_2 é utilizado como material em células solares (Mane *et al.*, 2009), diodos emissores de luz (Duraia *et al.*, 2009), mostradores de painéis planos e outros dispositivos optoeletrônicos onde o contato elétrico precisa ser feito sem obstrução de fótons na região do visível (Batzill e Diebold, 2005).

Apesar de ser transparente na região de radiações visíveis, o SnO_2 possui alta refletância na região do infravermelho, fazendo com que atualmente o uso dominante deste material seja para a conservação de energia. Pode ser empregado em janelas permitindo a passagem de luz, mas mantendo o calor em fornos e em edifícios e automóveis em regiões de clima frio (Van Mol *et al.*, 2006; Granqvist, 2007).

O óxido de estanho IV exibe boa atividade na catálise heterogênea de reações envolvendo CO/O_2 e CO/NO (Batzill e Diebold, 2005), como na reforma de metanol (Zhao *et al.*, 2010b). O material também é utilizado em dispositivos sensores de gases (Tischner *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2010a).

Muitas rotas já foram empregadas para obtenção de SnO_2: Mane *et al.* (2009) obtiveram filmes por síntese eletroquímica, Lee (2003) pelo método sol-gel e Van Mol *et al.* (2006) por deposição química em fase vapor; nanofios foram obtidos via deposição física no estado vapor (Hieu *et al.*, 2010), transporte de vapor (Yang *et al.*, 2007), evaporação-condensação (Sberveglieri *et al.*, 2009) e *spray* pirólise (Tischner *et al.*, 2009); nanofitas foram obtidas por oxidação do estanho elementar (Hu *et al.*, 2002); ; nanoagulhas sintetizadas por deposição química em fase vapor (Kim e Shim, 2006) e; nanopartículas foram obtidas via precipitação homogênea (Acarbas e Suvaci, 2007).

A decomposição térmica de precursores de fonte única foi empregada para obtenção de óxido de estanho IV. Precursores organoestânicos do tipo $R_xSnO_{2-x/2}$, onde R são radicais metila, butila ou fenila e x é um número inteiro entre 1 e 3, foram utilizados por Pereira e colaboradores, na decomposição térmica a 500 ºC, em atmosfera de ar sintético, oxigênio e nitrogênio (Pereira *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2003a; Pereira *et al.*, 2003b). Xu *et al.* (2002) obtiveram nanobastões de SnO_2 através da decomposição térmica de SnC_2O_4 misturados com NaCl a 800 ºC.

A rota hidrotérmica também já foi bastante utilizada (Chen e Gao, 2004; Lee e Choi, 2005; Lee e Ribeiro, 2006; Zhang *et al.*, 2007a; Zhu *et al.*, 2007; Krishna e Komarneni, 2009; Lupan *et al.*, 2009a; Lupan *et al.*, 2009b). Os reagentes mais comuns são o cloreto de estanho II ou IV e, como fonte de oxigênio, o hidróxido de sódio ou de amônio ou a uréia.

Krishna e Komarneni (2009) compararam os produtos da reação hidrotérmica pelo método de aquecimento convencional e por micro-ondas. Eles obtiveram nanopartículas de SnO_2 (cerca de 5 nm) e observaram que a morfologia das partículas não depende do método de aquecimento, mas que o rendimento do processo utilizando micro-ondas é maior com tempo menor de reação.

Óxidos de estanho II são mais difíceis de serem obtidos, pois são instáveis em temperaturas acima de 270 ºC (Cahen *et al.*, 2003), o estanho II oxida facilmente para estanho IV (Giefers *et al.*, 2005) e por isso é conhecido como substância precursora ou intermediária deste último. O material cristaliza-se também no sistema tetragonal, no entanto, o metal tem uma coordenação do tipo tetraedro, a largura de banda proibida é estimada entre 2,5 e 3 eV. No entanto, este material tem sido utilizado nos últimos anos como material semicondutor em baterias recarregáveis de lítio de alta densidade energética (Idota, 1997; Aurbach *et al.*, 2002), em dispositivos de armazenamento de energia solar (Forster, 2004) e na síntese orgânica como catalisador (Banerjee e Roy, 2003, 2004).

Processos hidrotérmicos foram amplamente empregadas na obtenção de SnO, sendo o cloreto de estanho II o reagente mais utilizado como fonte de estanho e NaOH, KOH, NH_4OH ou $NaCO_2$ como fonte de oxigênio (Han *et al.*, 2001; Jia *et al.*, 2004; Pires *et al.*, 2008), produzindo por esta rota partículas nanométricas de diferentes morfologias. Outras rotas foram utilizadas com êxito como a reação assistida por ultrassom à temperatura ambiente em soluções aquosas de $SnCl_2$ e amônia ou KOH, produzindo nanopartículas (Wang *et al.*, 2005; Majumdar *et al.*, 2008). Recentemente, nanoestruturas ramificadas de SnO foram obtidas pelo método de transporte de vapor a 230 ºC e 2,5 torr (Shin *et al.*, 2010).

1.3.2 Sulfeto de estanho II

O sulfeto de estanho II, SnS, sistema cristalino ortorrômbico, é atualmente considerado um dos principais materiais na construção de células solares (Miles *et al.*, 2009;

Ogah *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2009). Isto é devido à largura de banda de energia proibida de 1,3 eV (Reddy *et al.*, 2006), próximo ao valor ótimo requerido para uma absorção eficiente da luz solar, além de possuir um grande coeficiente de absorção da radiação (Yue *et al.*, 2009). Outra propriedade importante para sua aplicação em células solares é a menor toxicidade em relação aos materiais convencionais empregados, tais como CdSe, CdTe e PbSe(Liu *et al.*, 2010).

Nanopartículas de SnS também são excelentes candidatos para produção de materiais ambientalmente seguros para detectores de radiação eletromagnética na região da luz visível e do infravermelho próximo (Koktysh *et al.*, 2010). Recentemente, foram publicados trabalhos empregando o sulfeto de estanho II como eletrodo de bateria de lítio de alto desempenho (Kang *et al.*, 2010).

Materiais nanoparticulados de SnS são comumente obtidos pelas rotas hidrotérmicas. O cloreto de estanho II é o reagente utilizado como fonte de Sn^{2+}, já como fonte de S^{2-} são usados distintos reagentes. Nos experimentos que utilizam água como solvente já foram usados KSCN, tiouréia, Na_2S e tioacetamida a 150-200 ºC por 12 h-10 dias (An *et al.*, 2003; Hu *et al.*, 2004; Biswas *et al.*, 2007). Em processos solvotermais utiliza-se enxofre em pó e a tiouréia como fonte de enxofre em etilenodiamina, mistura de etilenodiamina com 8-hidroxiquinolina ou com dodecanotiol entre 150 e 220 ºC e 20 e 40 h (An *et al.*, 2002; An *et al.*, 2003; Tang *et al.*, 2008).

Na literatura, são poucos trabalhos encontrados sobre a síntese de SnS por decomposição de precursores de fonte única em fase líquida (Koktysh *et al.*, 2007; Koktysh *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010). Koktysh *et al.* sintetizaram o complexo bis(dietilditiocarbamato) de estanho II, $[Sn(EDT)_2]$, onde EDT é $^{-}S_2CNEt_2$, através da reação entre $SnCl_2$ e NaS_2CNEt_2 em metanol anidro sob atmosfera de argônio. O complexo foi decomposto em solução de ácido oléico e ácido tetradecilfosfônico em oleilamina a 150 ºC por 3 h, também em atmosfera de argônio, produzindo nanocristais de SnS.

A decomposição térmica de precursores de fonte única também já foi empregada para obtenção de SnS. Os procedimentos mais comuns são:

- Precursores do tipo $R_xSnS_{2-x/2}$ onde R são radicais metila, butila ou fenila e x é um inteiro entre 1 e 3, decompostos a 500 ou 600 ºC em atmosfera inerte (Costa *et al.*, 2000; Porto *et al.*, 2004; Coelho *et al.*, 2005);
- $R_{4-x}SnEDT_x$, onde R é o radical fenila ou butila, EDT é o dietilditiocarbamato e x é um inteiro entre 1 e 3, a 350 ºC em atmosfera inerte (Menezes *et al.*, 2004; Menezes *et al.*, 2010);
- $R_{3-x}SnHL_x$, onde R pode ser os radicais metila, butila ou fenila, HL é o 4-amino-3-metil-1,2,4-triazola-2-tiol, 4-amino-3-etil-1,2,4-triazola-2-tiol ou ainda 5-amino-3H-1,3,4-tiadiazola-2-tiona e x é 1 ou 2, em decomposição em temperaturas entre 550 a 750 ºC em atmosfera inerte (Nath e Sulaxna, 2006, 2008, 2009).

Existem trabalhos na literatura que relatam a obtenção de SnS nanoparticulado em baixas temperaturas em solução: Gou *et al.* (2005) através da mistura de $SnCl_2$ e tioacetamida em solução ácida (HCl) a 60 ºC por uma hora e meia e Yang e Xiang (2006) à temperatura ambiente com Na_2S em etilenoglicol.

1.3.3 Sulfeto de bismuto

O sulfeto de bismuto III (Bi_2S_3), estrutura cristalina no sistema ortorrômbico, é um semicondutor com largura da banda de energia proibida de 1,3 eV (Vogel *et al.*, 1994) e com grande coeficiente de absorção de radiação eletromagnética, o que possibilita sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos, em heterojunção polímero/Bi_2S_3 (Wang *et al.*, 2010b) ou Bi_2S_3/PbS (Moreno-García *et al.*, 2011). Trabalhos recentes têm demostrado que Bi_2S_3 é um ótimo material para substituição de materiais tóxicos em detectores de radiação eletromagnética na região da luz visível e do infravermelho próximo (Konstantatos *et al.*, 2008).

As propriedades termoelétricas possibilitam sua aplicação em *chips* biotermoelétricos e em sistemas de resfriamento de componentes microeletrônicos (Liufu *et al.*, 2007). Outras aplicações do Bi_2S_3 podem ser em baterias recarregáveis de íons lítio (Jung *et al.*, 2011), em mostradores de painéis planos (Yu e Cao, 2008) e em sensores de gases (Yao *et al.*, 2008). Trabalhos recentes foram publicados sobre aplicações em química ambiental,

utilizando o material como fotocatalisador para decomposição de poluentes orgânicos (Wu *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2011), sendo esta uma aplicação ainda pouco explorada para Bi_2S_3.

Os processos hidrotérmicos são muito utilizados para a síntese desse material na forma nanocristalina, com diversas morfologias. Na literatura, encontram-se reações em condições hidrotérmicas de sais de bismuto com tiouréia (Tang *et al.*, 2011), L-cisteína (Jiang *et al.*, 2011), Na_2S (Yu *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2008; Song *et al.*, 2011), ácido tioglicólico (Salavati-Niasari *et al.*, 2009a), $Na_2S_2O_3$ (Chen *et al.*, 2003; Yu e Sun, 2009) e tioacetamida (Xing *et al.*, 2003). A temperatura de síntese nos trabalhos relatados varia entre 100 e 180 ºC e o tempo de reação entre 2 e 72 h. O único trabalho encontrado na literatura sobre o uso de surfactantes em processos hidrotérmicos é o de Yu *et al.* (2005). Eles utilizaram hidróxido de tetrametilamônio na reação de $Bi(NO_3)_3$ com Na_2S. O surfactante teve grande influência na morfologia dos cristais.

As reações envolvendo sais de bismuto são, comumente, conduzidas em soluções não aquosas, em solventes orgânicos como etanol (Chen *et al.*, 2003), acetona, metanol, etilenoglicol (Xing *et al.*, 2003), glicerol, álcool benzílico (Chen e Cao, 2011) ou misturas destes (Billinge, 2008; Zhu *et al.*, 2008). As condições podem variar entre 100 a 180 ºC e entre 2 e 12 h. Frequentemente são acrescentadas ao sistema reacional substâncias orgânicas que permitem estabilizar a superfície para impedir aglomeração ou orientar o crescimento dos cristais. Exemplos destas moléculas utilizadas em reações solvotermais de Bi_2S_3 são polivinilpirrolidona, oleato de potássio ($C_{17}H_{33}COOK$), etilenoglicol, Span 80 e sais de dodecilsulfonato e dodecilsulfato (Xing *et al.*, 2003; Ma *et al.*, 2007). O tipo de surfactante e a sua concentração possuem grande influência sobre a morfologia dos cristais.

Poucos trabalhos na literatura utilizaram a rota de decomposição hidrotérmica de precursores de fonte única para obtenção de sulfeto de bismuto. Xie *et al.* (2004) sintetizaram nanovaras de Bi_2S_3 com diâmetro de 300 nm e comprimento de 3 µm, a partir de $Bi(EDT)_3$ em água, variando a temperatura entre 140 a 170 ºC por 10 h. A temperatura, nesse caso, não alterou a fase nem a morfologia. O mecanismo proposto pelos autores (Figura 1.2) indica que o próton tem papel importante na formação do sulfeto de bismuto III, por isso o pH deve ser controlado. Han *et al.* (2007) decompuseram $[Bi(S_2COC_4H_9)_3]$ em água na presença de polivinilpirrolidona (PVP) a 180 ºC por 16 h e obtiveram nanobastões com diâmetro de 20 nm e comprimento próximos de 200 nm.

Monteiro *et al.* (2001) sintetizaram Bi_2S_3 através da decomposição de complexos de bismuto de vários ditiocarbamatos sob refluxo nos solventes p-xyleno, 4-etilpiridina, 2-etoxietanol e etilenoglicol. Nomura *et al.* (1989) utilizaram a decomposição do complexo de dietilditiocarbamato para formar filmes finos de Bi_2S_3.

O único trabalho encontrado na literatura utilizando decomposição térmica é de Boudjouk *et al.* (1998). Eles decompuseram o complexo tris(benziltiolato) de bismuto em atmosfera de nitrogênio a 275 ºC por 5 h e obtiveram aglomerados esféricos de 1 µm.

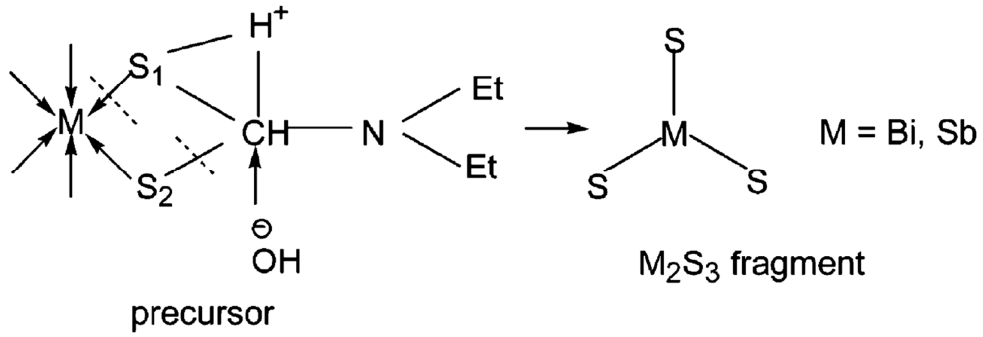


Figura 1.2: Mecanismo de decomposição hidrotérmica de $[Bi(EDT)_3]$. (Xie *et al.*, 2004)

1.3.4 Sulfeto de zinco

O sulfeto de zinco (ZnS) pode ser encontrado sob duas formas: com sistema cristalino cúbico chamado de esfalerita, estável nas condições ambientes e; com sistema hexagonal chamada wurtzita, estável acima de 1023 ºC (Yeh *et al.*, 1992). No entanto, em partículas pequenas, aproximadamente 100 nm, a transição de fase pode ocorrer bem antes, próximo de 400 ºC (Qadri *et al.*, 1999). Recentemente foi demonstrado por cálculos semi-empíricos que, em condições ambientes, a fase hexagonal é mais estável quando os cristais são menores que 4 nm e acima de 24 nm a fase cúbica é favorável (Fang *et al.*, 2011).

O material tem propriedades opto-eletrônicas muito interessantes para diversas aplicações, a largura da banda de energia proibida é alta, 3,72 eV para a fase cúbica (Chen *et al.*, 2009) e 3,77 eV para a fase hexagonal (Tran *et al.*, 1997). O material ainda exibe diversas propriedades de luminescência, conforme listado na Tabela 1.1, seguindo a classificação de Miao (2008). É possível a emissão de radiação não só na região do visível, mas também na região do ultravioleta (Geng *et al.*, 2006).

Por causa destas propriedades o ZnS pode ser utilizado como sensor de radiação ultravioleta (Fang *et al.*, 2009), sensor de gases O_2 (Liu *et al.*, 2007), H_2 (Chen *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010a) e tetracloreto de carbono (Luo *et al.*, 2009), sensor químico de H^+ (Snee *et al.*, 2006), Cu^{2+} (Koneswaran e Narayanaswamy, 2009) e nitroaromáticos (Tu *et al.*, 2008) e ainda como nanogeradores (Lu *et al.*, 2009).

O sulfeto de zinco também apresenta atividade fotocatalítica na decomposição de diversos poluentes orgânicos, como corantes, p-nitrophenol e benzeno halogenado (Pouretedal *et al.*, 2009; He *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2010b; Fang *et al.*, 2011). O fato de o ZnS não ser tóxico, abundante e estável química e termicamente torna-o ideal para ação catalítica em ambientes agressivos. O material já foi utilizado também como catalisador na produção de H_2 a partir da água, na decomposição de etanol e nas reações de redução de CO_2, SO_2, NO_3 e NO_2 (Kudo e Sekizawa, 2000; Bredol e Kaczmarek, 2010; Fang *et al.*, 2011).

Tabela 1.1: Diversas propriedades de luminescência apresentadas pelo sulfeto de zinco e as referências de trabalhos que abordaram a propriedade no ZnS.

Luminescência	**Causa**	**Referência Bibliográfica**
Fotoluminescência (PL)	Excitação por radiação eletromagnética	(Fang *et al.*, 2005; Zhai *et al.*, 2007)
Catodoluminescência (CL)	Excitação por feixe de elétrons	(Fang *et al.*, 2008)
Eletroluminescência (EL)	Excitação por corrente elétrica ou por um forte campo elétrico	(Toyama *et al.*, 2009; Wood *et al.*, 2009)
Electroquimiluminescência (ECL)	Excitação por reação de transferência de elétrons	(Shen *et al.*, 2007; Miao, 2008)
Termoluminescência (TL)	Estímulo térmico ou aquecimento	(Chen *et al.*, 1997)

O sulfeto de zinco é um material que sobre o qual se tem uma ampla literatura científica, suas propriedades e aplicações são extensivamente estudadas. Da mesma forma, inúmeras rotas de síntese já foram testadas, mas a que mais se destaca é a CVD, principalmente para filmes finos (Fang *et al.*, 2011). Encontram-se na literatura vários trabalhos de síntese de material nanoparticulado por rota hidrotérmica, sendo os principais reagentes o nitrato e acetato de zinco e tiouréia, Na_2S e o ácido tioglicólico. A temperatura de reação varia entre 108 a 200 ºC e o tempo varia entre 2 a 24 h (Wei *et al.*, 2005; Jayalakshmi e Rao, 2006; Salavati-Niasari *et al.*, 2009b).

Recentemente Liu *et al.* (2009) produziram ZnS combinando as técnicas hidrotérmica e de microemulsão. Uma mistura precursora de nitrato de zinco e sulfeto de sódio em emulsão de cicloexano, n-butanol e água com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Os autores concluíram que a temperatura favorece o crescimento das nanoesferas e que o tempo interfere apenas na cristalinidade do material. Chen *et al.* (1996) prepararam filmes finos de sulfeto de zinco, por rota hidrotérmica colocando um substrato no fundo da autoclave com uma solução reacional de acetato de zinco e sulfeto de sódio em água a 140 ºC por 12 h.

Vários precursores moleculares [$Zn(S_2COC_2H_5)_2$] (Han *et al.*, 2010), [$Zn(NCS)_2(C_5H_5N)_2$] (Jiang *et al.*, 2008), [$Zn(EDT)_2$] (Zhang *et al.*, 2005) foram estudados pela decomposição hidro e solvotérmica. Song *et al.* (2010a) obtiveram aglomerados em forma microesferas ocas de sulfeto de zinco a partir do precursor molecular [$Zn(EDT)_2$] na presença de polivinilpirrolidona (PVP). Pelo mecanismo de crescimento de partícula indicado, a maturação de Ostwald (*Ostwald ripening*), o uso do surfactante PVP é fundamental para a formação das esferas ocas. Solventes como etilenodiamina, etilenoglicol, 1-hexanol e dimetilformamida (DMF) já foram estudados para decomposições solvotérmicas e mostraram que o solvente tem grande influência sobre a morfologia dos cristais. Em decomposições solvotérmicas os surfactantes PVP, dodecilbenzenossulfonato de sódio e ácido algínico já foram testados (Wang *et al.*, 2010a; Hou e Gao, 2011).

Zhang *et al.* (2005) obtiveram sulfeto de zinco nanoparticulado por decomposição hidrotérmica e solvotérmica de [$Zn(S_2CNEt_2)_2$] entre 150 e 200 ºC e 12 e 72 h. Em água, obtiveram a fase cúbica com partículas entre 20 e 68 nm e em etanol obtiveram a fase hexagonal com partículas entre 3 e 6 nm. Os autores ainda testaram reações solvotérmicas com precursores de fonte múltiplas, utilizando os reagentes acetato de zinco com tiouréia, tiossulfato de sódio e tioacetamida, em etanol, e verificaram que fase cúbica era a única obtida, comprovando que o processo por precursor molecular permite resultados bem diferentes que as reações nas mesmas condições.

Sulfeto de zinco também já foi obtido por decomposição térmica de precursores. Zhang *et al.* (2007b) e Liu (2006) decompuseram o complexo [$Zn(EDT)_2$] em ar a 300 ºC por 3h e 280 ºC por 12 h e obtiveram partículas com tamanho variando entre 2,7 e 8,2 nm e 2,6 a 6,6 nm respectivamente. Utilizando o mesmo precursor Rezende *et al.* (2006)

obtiveram ZnS na fase hexagonal, por decomposição térmica em atmosfera dinâmica de hidrogênio e argônio a 400 e a 800 ºC. Outros precursores foram utilizados em decomposição térmica a 260 ºC em atmosfera de argônio: $[Zn(SCH_3)_2]$; $[Zn(SC_2H_5)_2]$ e; $[Zn(SC_3H_7)_2]$ (Osakada e Yamamoto, 1991).

1.4 ROTAS DE SÍNTESE

Um dos grandes desafios da síntese de materiais em nanoescala é a produção de estruturas estáveis com baixa dispersão de tamanho e com morfologia regular. Além destas condições, para uma produção em larga escala é ainda necessário que o processo seja viável econômica e ambientalmente. Muitos esforços na pesquisa de materiais são empregados buscando rotas e condições de síntese que satisfaçam estes requisitos (Zarbin, 2007; Silva *et al.*, 2010).

1.4.1 Precursor de fonte única

Manasevit, em 1968, foi o primeiro a utilizar uma molécula do tipo metal-orgânico para síntese de filmes finos de boa qualidade de materiais e desde então este método passou a ser amplamente utilizado, pois trouxe várias vantagens em relação as outras rotas. Um precursor de fonte única, ou precursor molecular, é uma molécula que já contenha os elementos com as ligações desejadas do produto final (Zhang *et al.*, 2005; Fan *et al.*, 2007; Malik *et al.*, 2010). Como exemplo, pode-se citar o dietilditiocarbamato de bismuto $[Bi(S_2CNEt_2)_3]$, para obtenção de sulfeto de bismuto. O método consiste, então, na quebrar de determinadas ligações do precursor, para a formação da substância desejada, como é ilustrado no mecanismo apresentado na Figura 1.2, pag. 11.

Um bom precursor de fonte única deve ser estável e ter baixo grau de toxicidade para fácil manuseio e estocagem, deve ter uma síntese de poucas etapas e que viabilize a produção em larga escala, considerando o custo e os impactos ambientais. Dependendo da etapa de decomposição empregada é desejável que o precursor tenha algumas características específicas, no caso do método de deposição de vapor químico (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) a baixa pressão, é importante que o precursor seja volátil e, para a decomposição hidrotérmica, que haja centros de interação com o solvente. Em qualquer caso,

é interessante que os subprodutos da decomposição estejam em estados diferentes do produto desejado, ou pela solubilidade no solvente ou pela volatilidade, para facilitar ou até mesmo eliminar etapas de purificação.

Esta rota traz vantagens atraentes: oferece procedimentos em condições suaves e seguras e equipamentos simplificados, quando comparado com métodos clássicos (Li *et al.*, 2004); a utilização de precursor molecular de fonte única possibilita processos de crescimento de partícula seletivo ou formam fases metaestáveis que, por técnicas convencionais, não seriam possíveis (Li *et al.*, 2004; Liu, 2006; Bera *et al.*, 2010; Bloor *et al.*, 2011); a existência de ligações desejadas já no precursor tende a formar materiais com poucos defeitos.

1.4.2 Decomposição dos precursores

Existem vários métodos de decomposição de precursores de fonte única, tais como CVD, spray pirólise, decomposição térmica, hidrotérmica, termólise entre outros. Devido às facilidades instrumentais, operacionais, condições brandas e à qualidade de controle do material final, foram escolhidos dois métodos neste estudo: a decomposição térmica e hidrotérmica.

A decomposição térmica de precursores de fonte única tem sido largamente empregada há vários anos para obtenção de materiais. Uma busca no banco de dados de textos científicos da ScienceDirect com as palavras *thermal decomposition* mostra que em 1995 foram publicados 5.635 artigos; já em 2012 foram 17.889, valores maiores que outras técnicas como *chemical vapor deposition*: 3.085 (1995) e 10.914 (2012) e *hydrothermal synthesis*: 614 (1995) e 6.628 (2012).

As vantagens da decomposição térmica residem na temperatura de operação, entre 200 e 700 ºC (Boudjouk *et al.*, 1998; Liu, 2006; Deng *et al.*, 2010), enquanto outros processos, como reação no estado sólido, utilizam temperaturas acima de 700 ºC (Tripathy *et al.*, 2008; Simões *et al.*, 2011) e na simplicidade e no custo de equipamento. A Figura 1.3(a) mostra a montagem utilizada para a decomposição térmica. É necessário um forno tubular com controle de temperatura, um tubo de vidro ou de quartzo, dependendo da temperatura máxima de trabalho; cadinho de alumina ou de outro material inerte. No caso de experimentos com atmosfera dinâmica, é necessário ainda um sistema de entrada e saída de gás.

Em meados do século XIX, geólogos passaram a simular em laboratórios processos naturais que envolviam altas pressão e temperatura, os chamados processos hidrotérmicos. Posteriormente, foi utilizado para síntese de materiais no campo da hidrometalurgia e em crescimento de monocristais. As severas condições em que era aplicado, no estado supercrítico, inviabilizavam sua utilização em produções comerciais. No entanto, intensivas pesquisas permitiram o aprofundamento do conhecimento dos processos químicos hidrotérmicos, levando a uma significativa redução do tempo, temperatura e pressão das reações, reavivando o interesse comercial do processo (Suchanek e Riman, 2006). Estas três variáveis são tipicamente menores que 48 h, 220 ºC e 30 bar (Yu, 2001; Yao e Yu, 2008; Hu *et al.*, 2011). O aumento significativo das publicações científicas em síntese hidrotérmica nas últimas duas décadas ilustra esse renovado interesse. A pesquisa no banco de dados ScienceDirect mostrou que entre 1995 e 2012 o número de publicações aumentou mais de dez vezes, enquanto para decomposição térmica e o método CVD apenas triplicaram.

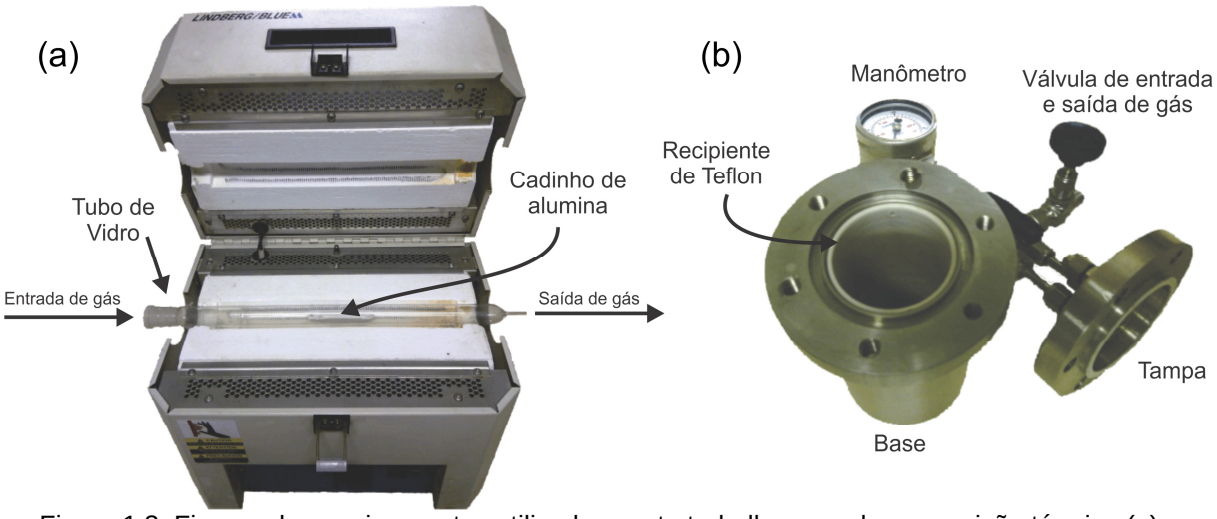


Figura 1.3: Figuras dos equipamentos utilizados neste trabalho para decomposição térmica (a) e hidrotérmica (b).

Os processos hidrotérmicos são definidos por reações em meio aquoso a temperaturas e pressões acima das condições normais, para cristalização de materiais cerâmicos diretamente de soluções. Outros solventes podem ser utilizados. Nesses casos, o processo é chamado de solvotérmico. Recipientes lacrados, como a autoclave representada na Figura 1.3(b), são utilizados para permitirem que o solvente alcance temperaturas acima do seu ponto de ebulição ainda no estado líquido devido ao equilíbrio com a pressão do vapor (Cushing *et al.*, 2004).

Comparado com os métodos convencionais e não convencionais de síntese de materiais cerâmicos, os processos hidrotérmicos oferecem muitas vantagens. A síntese a partir de soluções líquidas possibilita controlar inúmeras variáveis tais como temperatura, tempo, pH, surfactantes, concentração dos reagentes, entre outras, que, por sua vez, permitem um maior controle sobre as características dos materiais: forma dos cristais (Jiang *et al.*, 2008), estrutura cristalina (Zhang *et al.*, 2005), tamanho e distribuição de tamanho (Xu e Wang, 2012), composição química e agregação (Sōmiya e Roy, 2000). Em condições hidrotérmicas a solubilidade das partículas amorfas é significativamente aumentada e a cristalização pode ocorrer pelos processos de redissolução e reprecipitação em núcleos cristalinos (Mourão *et al.*, 2009). A possibilidade de se obter pós cristalinos diretamente de soluções reduz consideravelmente o tempo e o consumo de energia do processo global, uma vez que elimina a necessidade de processamentos posteriores ou minimiza suas condições, como por exemplo a calcinação e moagem. Processos hidrotérmicos podem ser implementados sem muita dificuldade em várias combinações de sistemas de processamento baseados em água e em misturas de solventes, em operações unitárias (transporte, mistura, separação e etc) e até mesmo em processos de produção contínua (Aksomaityte *et al.*, 2012).

Nos processos hidrotérmicos, além da possibilidade de usar a decomposição de precursores de fonte única (Duan *et al.*, 2007; Caruntu *et al.*, 2010), combinando as vantagens dos dois métodos, podem ser utilizados também a síntese com vários reagentes (Rajamathi, 2002; Kim e Komarneni, 2011).

1.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A descoberta dos raios X em 1895 pelo alemão Wilhelm Conrad Röntger e o esforço para esclarecer a sua natureza e os fenômenos observáveis da interação destes com os materiais proporcionou um aprofundamento do conhecimento da estrutura da matéria (Martins, 1998). Entre os cinco prêmios Nobel de física relacionados a esse assunto, dois deles estão associados com a descoberta da difração dos raios X por cristais, sendo Laue, em 1914, responsável pelo estudo do fenômeno, e Bragg, pai e filho, em 1915, pela contribuição da análise da estrutura cristalina a partir dos dados de difração de raios X.

A lei de Bragg relaciona a direção dos raios X difratados coerentemente, ângulo θ, com as distâncias entre os planos cristalinos, d, o comprimento de onda da radiação difratada, λ, e a ordem de difração, n, conforme a equação abaixo:

$$n\lambda = 2dsen(\theta) \qquad 1.1$$

Tabela 1.2: Principais informações obtidas a partir da difração de raios X de pó relacionadas com as informações do difratograma e o tipo de análise

Parâmetro do Difratograma	**Tipo de análise mais comum**	**Principais informações extraídas**
Posições dos Picos	Cálculo dos parâmetros de rede	Dimensão da célula unitária
	Comparação com padrões de difração de banco de dados	Sistema Cristalino
		Grupo Espacial
		Identificação das fases cristalinas
Intensidade dos picos	Refinamento de Rietveld	Comprimento e ângulo de ligação (posição relativa das fases)
		Vacâncias e sítios atômicos (ocupação)
		Textura
	Relação das intensidades dos picos / Rietveld	Quantidade relativa das fases
Alargamento de pico	Gráfico de Willianson-Hall ou ajuste de função	Tamanho de cristal
		Microdeformação da rede
Linha base		Identificação de fase amorfa

Como a direção e a intensidade da radiação difratada dependem do tipo e do arranjo ordenado dos átomos, o perfil de difração do material pode ser utilizado para identificação da sua estrutura cristalina. Com o avanço na instrumentação e o desenvolvimento de modelos matemáticos que envolvem as características da amostra e o padrão de difração (difratograma), esta técnica é capaz de fornecer um vasto número de informações sobre o material analisado. A Tabela 1.2 resume as principais informações obtidas através desta técnica pelo método de pó.

Apesar de a técnica de DRX de pó ser centenária e os fundamentos teóricos já bem estabelecidos, tem-se visto na última década uma retomada no desenvolvimento de formalismos concernentes à análise do padrão de difração. O advento dos nanomateriais tem impulsionado este esforço, uma vez que os métodos de análise para estes tipos de materiais são reduzidos, a maioria são complexos e de alto custo. Espera-se que DRX de pó venha a contribuir significativamente tanto como análise estrutural quanto microestrutural para estes tipos de materiais, tornando-se uma técnica relativamente barata e de simples utilização (Cervellino *et al.*, 2005; Beyerlein *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2012; Torrens-Serra *et al.*, 2012).

Rietveld (1969) elevou a técnica de DRX de pó a outro patamar ao introduzir o ajuste do padrão de difração teórico ao experimental, expandindo consideravelmente as possibilidades da análise. O cálculo da intensidade de cada pico é feito pelo fator de estrutura ($|F|^2$), que considera o cristal como uma repetição contínua e perfeita da célula unitária. No entanto, em estruturas muito pequenas, menores que 10 nm, estas considerações não são válidas, já que a repetição da célula unitária é limitada e o efeito da desordem da camada superficial de átomos é considerável (Cervellino *et al.*, 2004). É necessário outro tipo de cálculo para análise estrutural de materiais nanoparticulados. Há dois métodos que podem ser aplicados: Função de Distribuição de Par (*Pair Distribution Function*, PDF) que fornece informações sobre a distância de ligação dos átomos a partir do padrão de difração (Billinge, 2008) e a equação de Debye, que calcula a difração dos raios X a partir de pares de átomos ao longo de todo o cristal (Cervellino *et al.*, 2005).

Outra área que tem recebido um renovado interesse na última década é a análise microestrutural através dos dados de DRX de pó. Novos métodos de ajuste do padrão de difração com foco no perfil dos picos foram propostos, permitindo a extração de mais informações microestruturais com grande precisão. Neste trabalho a análise microestrutural é utilizada com grande ênfase, alguns dos métodos empregados são recentes e ainda pouco difundidos. Por isto, as próximas seções são dedicadas à exposição dos fundamentos teóricos e práticos destes métodos.

1.5.1 Análise de microestrutura

O perfil dos picos de difração é o resultado de algumas contribuições independentes que influenciam a forma do pico, convenientemente divididas em dois grupos:

referente ao instrumento (g_x) e à amostra (f_x), chamado de perfil físico. O perfil observado (h_x) pode ser representado pela convolução das duas contribuições (equação 1.2).

$$h(x) = g(x) \otimes f(x)^{1} \qquad 1.2$$

Há várias características do difratômetro que influenciam na forma do pico: variação natural do comprimento de onda da radiação, uma vez que os feixes da radiação não são ondas paralelas perfeitas; deslocamento da amostra do foco da circunferência do difratômetro; divergência axial; transparência da amostra; largura da fenda receptora e o efeito do monocromador. Estes desvios instrumentais causam três efeitos nos picos: deslocamento da posição; aumento da largura e; assimetria do perfil (Zuev, 2006).

O primeiro passo para a análise microestrutural é a determinação do perfil instrumental dos picos e isto é feito através da medida de um padrão nas mesmas condições da medida das amostras. Um padrão desejável é aquele que possui os parâmetros de rede conhecidos com precisão, não tenha sobreposição de picos de difração e que, principalmente, *f(x)* seja nulo. Esta última condição se obtém através do uso de um material bem cristalino cujos cristais sejam maiores que 1 μm (Balzar, 1999).

Com a deconvolução do perfil de pico do difratograma da amostra pelo perfil instrumental torna-se possível conhecer o perfil físico. A partir de *f(x)*, obtém-se as informações de microestrutura da amostra, a saber, tamanho dos cristais e deformação da rede cristalina. A próxima etapa, a mais complexa, é a separação das contribuições do alargamento físico e o cálculo dos efeitos. Antes de apresentar os métodos de separação e os cálculos, seção 1.5.2, é necessário definir os dois efeitos e sua relação matemática com o perfil de pico.

1.5.1.1 Deformação da rede cristalina

Um cristal perfeito pode ser considerado o sólido em que os átomos estão perfeitamente ordenados de tal forma que há uma unidade espacial fundamental (célula unitária) que se repete indefinidamente nas três direções do espaço.

[1] O símbolo " ⊗ " representa a operação de convolução

Em materiais cristalinos reais, o ordenamento atômico não é tão perfeito. Podem ocorrer inúmeras imperfeições, alterando a periodicidade de um cristal perfeito. Estas imperfeições podem aparecer de diversas formas e cada uma modifica o perfil de difração de modo diferente e podem ser classificadas de diversas formas. Aqui são apresentados apenas três tipos mais comuns e mais importantes na área de materiais.

O primeiro tipo caracteriza-se pelo deslocamento dos átomos em pequenas distâncias em torno da posição ideal. Esse tipo de desordem provoca uma flutuação na distância entre átomos vizinhos, mas preserva-a em longas distâncias, ou seja, a posição média dos átomos é a mesma da posição do cristal perfeito. A agitação atômica devido à temperatura, substituição atômica e vacâncias provocam este tipo de desordem. O efeito sobre o difratograma se reflete apenas nas intensidades dos picos, o alargamento não é alterado (Guinier, 1994b).

Em alguns casos os átomos tem sua posição alterada em relação à posição ideal de modo a aumentar ou diminuir a distância interatômica de modo uniforme ao longo de uma dada direção cristalográfica. Esta deformação é chamada de uniforme ou de tensão residual. O efeito sobre o difratograma é o deslocamento das posições dos picos de difração referente à direção em que há a tensão residual, ou seja, nem todos os picos sofrem deslocamento. Este efeito não aumenta a largura dos picos.

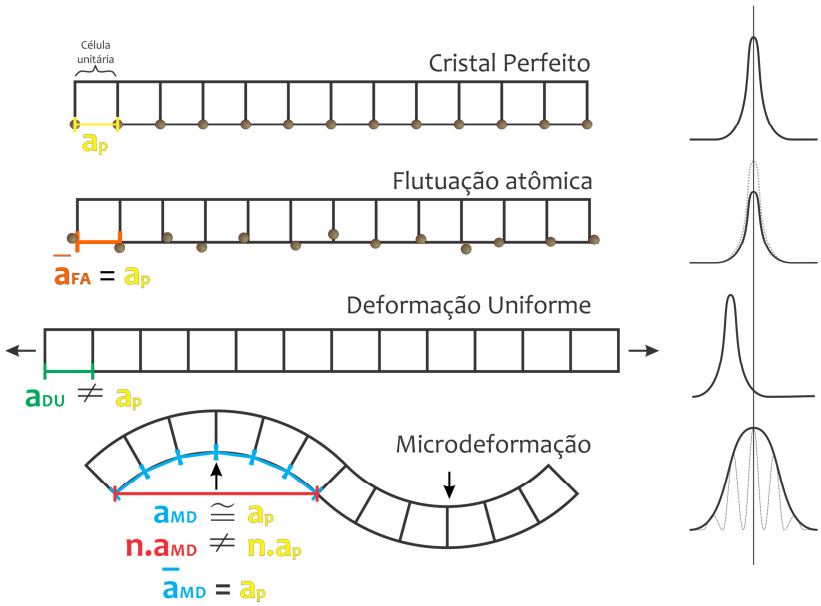


Figura 1.4: Ilustração em duas dimensões dos efeitos de desordem da rede cristalina e os efeitos sobre o perfil do pico de difração.

O último tipo de desordem se caracteriza por preservar as distâncias interatômicas em pequenas distâncias, mas não em longo alcance. Uma forma didática de se exprimir este tipo de desordem é imaginar um cristal perfeito como uma linha reta e os átomos sob a linha espaçados de maneira perfeitamente regular. Se essa linha sofre uma tensão, de modo a curvá-la ligeiramente, as distâncias entre os átomos adjacentes praticamente não se altera, no entanto, as distâncias entre átomos muito espaçados se diferem bastante em relação aos mesmos átomos, antes da tensão. Assim como no caso anterior de desordem, ao se considerar o cristal como um todo, a média da posição atômica é idêntica à rede cristalina ideal e, portanto, a posição dos picos no difratograma não é alterado; ao contrário, há uma flutuação da distância entre os planos de difração o que provoca um alargamento do pico. Esse tipo de desordem da rede cristalina é chamado de microdeformação.

Os materiais amorfos podem ser entendidos cristalograficamente como uma rede cristalina com grande nível de deformação e, por isso, os picos de difração são tão alargados que em muitos casos confundem-se com a linha base (Guinier, 1994a). A microdeformação pode ser um índice do nível de cristalinidade do material, de modo que o termo “baixa cristalinidade” refere-se a materiais cristalinos cujo efeito de microdeformação são acentuados.

A Figura 1.4 é um resumo ilustrado desses três tipos de desordem atômica em cristais e mostra também os efeitos sobre os picos de difração.

Stokes e Wilson (1944) definiram a relação matemática entre o alargamento do pico de difração e a microdeformação aparente (***η***) pela equação 1.3:

$$\beta^{\varepsilon} = \eta \tan\theta \qquad 1.3$$

onde o termo ***β*** é conhecido como largura integrada e é definido pela divisão da área sob o pico pela intensidade máxima do mesmo[2], conforme ilustrado na Figura 1.5, $\boldsymbol{\beta}^{\varepsilon}$ é a largura

[2] O alargamento de pico pode ser medido pela largura integrada (β) ou pela largura total a meia altura do pico (H). β é definido pela equação $\beta = {Área}/{Altura}$ e corresponde à largura do retângulo de mesma área do pico e H é a distância entre os lados do pico medida na metade da altura do mesmo.

integrada devido ao efeito de microdeformação. Nesse trabalho, os valores de microdeformação são expressos usando-se a definição de microdeformação máxima (***ε***), que tem uma relação direta com a distância interplanar (***d***) segundo a relação matemática expressa pela equação 1.4:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\eta}{4} \qquad 1.4$$

onde Δd é a variação máxima da distância interplanar devido à microdeformação. Muitas vezes ε é expresso em termos de porcentagem (%).

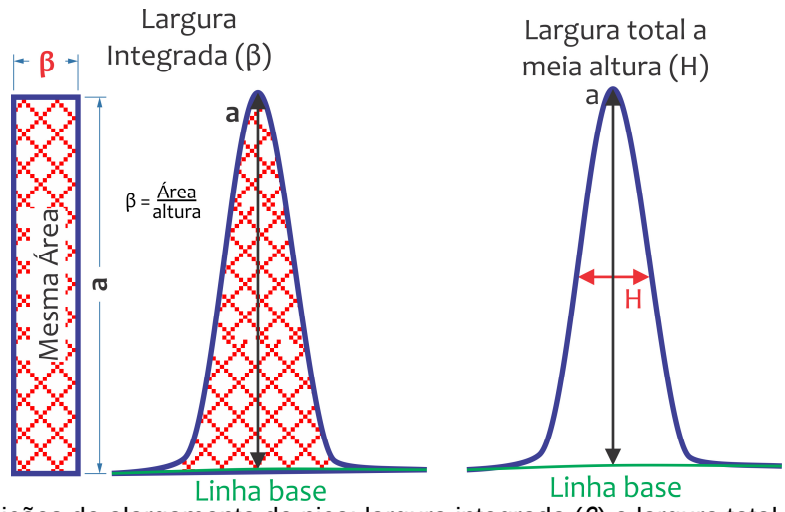


Figura 1.5: Definições de alargamento de pico: largura integrada (*β*) e largura total a meia altura (*H*).

1.5.1.2 Tamanho dos cristais

Um cristal real possui dimensões finitas e por isso há um número finito de repetições da célula unitária. Essa limitação espacial provoca um alargamento do perfil dos picos de difração. Scherrer, em 1918, propôs uma relação matemática (equação 1.5) que relaciona o tamanho do domínio de espalhamento coerente (***τ***), também conhecido como tamanho médio aparente ou média ponderada pelo volume do comprimento da coluna de difração (<L_v>), com o alargamento dos picos do difratograma (Klug e Alexander, 1974):

$$\beta^{\tau} = \frac{\lambda}{\tau \cos\theta} \qquad 1.5$$

onde ***λ*** é o comprimento de onda da radiação utilizada, ***θ*** é o ângulo de difração e β^{τ} é a largura integrada referente ao efeito do tamanho dos cristais. Para calcular o tamanho médio do cristalito real é necessário multiplicar a equação por uma constante ***K***, que depende da

forma do cristal, da direção cristalográfica, do método empregado para determinar o tamanho e da definição de β (Langford e Wilson, 1978). Se a largura do pico for medida em termos de largura integrada, K é unitário se os planos cristalográficos referentes aos picos analisados forem paralelos à face do cristal (Langford, 2000). É muito comum também usar o K considerando os cristais esféricos, e por isto, independente da direção, neste caso, o seu valor é 1,0747 (Stokes e Wilson, 1942). A medida da largura do pico a largura total a meia altura (*Full Width at Hhalf Maximum – FWMH*) é bastante utilizada; nesse caso o valor de K é diferente.

De modo geral a microdeformação e o tamanho do cristal influenciam o alargamento dos picos de maneira independente, mas a posição dos picos é inalterada. No entanto, em condições em que os cristais são suficientemente pequenos, alargamento devido à microdeformação e deslocamento dos picos são observados, concomitantemente ao alargamento devido ao tamanho. Isto ocorre por que os átomos da camada superficial do cristal sofrem um processo de relaxação a fim de estabilizar a energia superficial. Esta relaxação é uma diminuição do comprimento de ligação entre os átomos da superfície e os átomos da camada imediatamente abaixo. Em nanocristais a quantidade relativa dos átomos da superfície é relevante. Esse efeito pode ser observado pela redução do parâmetro de rede e pelo alargamento de pico como um efeito de microdeformação (Qi *et al.*, 2002; Ouyang *et al.*, 2006).

1.5.2 Métodos de análise microestrutural

Existem vários métodos de análise de perfil de pico de difração e de separação das contribuições físicas, como pode ser observado nas publicações de Balzar *et al.* (2004) e de Mittemeijer e Welzel (2008). Um dos métodos mais simples é o chamado “análise de único” pico (Klug e Alexander, 1974), que ajusta apenas um pico de difração através de uma função do tipo Voigt. Neste método, a contribuição do tamanho do cristal para o perfil do pico é ajustada através de uma função estritamente lorentziana e a microdeformação estritamente gaussiana. Embora esse método tenha sido muito empregado, não há nenhum fundamento físico que valide a separação de cada contribuição física por perfis de pico diferentes e já se demonstrou que o método de separação não é fidedigno (Wu *et al.*, 1998; Stephens, 1999; Pratapa *et al.*, 2002).

Outro método muito empregado é o gráfico de Williamson e Hall (1953), que considera a diferença das contribuições físicas em relação à sua dependência angular. O alargamento físico do pico seria a soma da contribuição do tamanho do cristal e da microdeformação. Rearranjando as equações 1.3 e 1.5 tem-se a relação linear:

$$\frac{\beta_f \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{\tau} + \frac{\varepsilon}{\lambda} sen\theta \qquad 1.6$$

onde β_f é o alargamento físico. A regressão linear de um gráfico de $\beta_f \cos\theta / \lambda$ em função de $sen\theta$, onde cada ponto no gráfico refere-se a um pico de difração, fornece o valor do tamanho do cristal (τ), a partir do coeficiente linear, e a microdeformação (ε), do coeficiente angular. Este é um tipo de análise muito usado e pode ser conjugado com vários outros métodos de extração do alargamento dos picos e de cálculo da microestrutura. No entanto, existem dificuldades em sua utilização em casos onde os picos de difração se sobrepõem ou há anisotropia das características físicas. O método é considerado por alguns autores como inseguro, pois não é raro obter coeficientes negativos da equação da reta, o que é do ponto de vista físico, impossível (Pratapa *et al.*, 2002; Scardi *et al.*, 2004).

Há alguns métodos que extraem informações de perfil de pico considerando o ajuste do perfil de difração completo (do inglês *Whole-Pattern Profile Fitting - WPPF*), o que acrescenta algumas vantagens: a) separa a contribuição de diferentes picos e da linha base, principalmente quando há sobreposições, devido ao alargamento ou ao grande número de picos (material de baixa simetria, ou múltiplas fases); b) introduz na rotina de ajuste a separação de múltiplos espectros ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$) e a deconvolução do perfil instrumental e c) simplifica e reduz o tempo de análise principalmente quando há um grande número de picos (Scardi e Leoni, 2006; Matěj *et al.*, 2008).

O método WPPF mais comum é o refinamento de Rietveld, que busca minimizar a diferença da intensidade da radiação em cada ponto do difratograma experimental (y_{oi}) com a intensidade calculada (y_{ci}). A função S_y (equação 1.7) é a quantidade a ser minimizada no refinamento e se chama função minimização:

$$S_y = \sum_i w_i \left(y_{oi} - I_{ci}\right)^2 \qquad 1.7$$

onde $w_i = \left(1 / y_{oi} \right)^2$.

Pode-se dizer que o padrão de difração teórico é dado basicamente pelo fator de estrutura, que contém as informações estruturais e que determina as posições e as intensidades de cada pico de difração. Nesse método, o perfil dos picos é ajustado por uma função analítica. A função de distribuição do tipo pseudo-Voigt (*pV*) consegue bons ajustes de perfil de pico, principalmente na análise de microestrutura. Para o refinamento de Rietveld é muito usado uma adaptação chamada de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada (*pV-TCHZ*), que é uma combinação linear das funções gaussiana (*G*) e loretziana (*L*) (Thompson *et al.*, 1987):

$$pV - TCHZ = \eta L + (1-\eta)G \qquad 1.8$$

onde η é o parâmetro de mistura das duas funções.

A função *pV-TCHZ* é refinada através de seis parâmetros, sendo *U*, *V*, *W* e I_G relacionados com a largura total a meia altura da gaussiana (H_G), segundo a equação 1.9, e *X* e *Y* com a largura total a meia altura da lorentziana (H_L) segundo a equação 1.10.

$$H_G^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + \frac{I_G}{\cos^2\theta} \qquad 1.9$$

$$H_L = X \tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta} \qquad 1.10$$

Os parâmetros *U* e *X* são atribuídos à microdeformação, pois dependem do ângulo de difração por uma função tangente. Já os parâmetros I_g e *Y*, que têm uma inter-dependência angular através de uma função cosseno, são atribuídos ao tamanho do cristal. *V* e *W* não são refinados para o perfil físico, pois não há nenhuma relação física com a amostra.

O cálculos consideram os cristais esféricos, ou seja, o tamanho é idêntico em todas as direções (modelo isotrópico). Em alguns casos, os cristais diferem-se consideravelmente de uma esfera, fazendo com que o tamanho do cristal dependerá da direção analisada. Há muito tempo, a anisotropia na análise de perfil é considerada nos estudos de microestrutura (Wilson, 1969; Langford e Louër, 1982), no entanto, apenas no final da década de noventa modelos matemáticos de anisotropia foram introduzidos no refinamento de

Rietveld. Popa (1998) desenvolveu o modelo fenomenológico de harmônicos esféricos para o tratamento de anisotropia do tamanho do cristal e Stephens (1999), de modo semelhante, para a microdeformação.

O método de modelamento do padrão de difração completo (do inglês *Whole Powder Pattern Modelling – WPPM*) foi desenvolvido há uma década por Scardi e Leoni (2002) com o intuito de aperfeiçoar a análise microestrutural. Os perfis dos picos de difração dependem de uma complexa combinação de efeitos físicos e instrumentais que não necessariamente conduzem a uma forma de perfil que possa ser modelada por uma função arbitrária do tipo sino (ex. função Voigt).

A metodologia WPPM consiste em modelar os perfis dos picos a partir de modelos físicos de microestrutura, permitindo uma análise com maior precisão e com mais detalhes. É possível analisar diversos tipos de efeitos (Ungár e Gubicza, 2007; Scardi *et al.*, 2010a; Scardi *et al.*, 2010b):

- tensão residual (deformação uniforme);
- falha de empilhamento e geminação (*F*);
- microdeformação (*D*);
- discordância;
- Antifase (*AF*);
- gradiente químico (*GQ*);
- média, distribuição de tamanho e forma de cristal (*T*);
- relaxação superficial (*RS*)

O perfil de pico (***I***) é a convolução dos perfis de cada efeito microestrutural (I^n):

$$I(s) = I^{PI}(s) \otimes I^{T}(s) \otimes I^{D}(s) \otimes I^{F}(s) \otimes I^{AF}(s) \otimes I^{GQ}(s) \otimes I^{RS}(s) \otimes \ldots \qquad 1.11$$

onde *s* é a variável no espaço recíproco, os coeficientes sobrescritos correspondem aos símbolos de cada efeito microestrutural listado (*PI* é perfil instrumental), o símbolo $\otimes$ representa a operação de convolução.

Cada perfil é descrito em termos de funções de transformada de Fourier e como a transformada de Fourier de uma convolução pode ser descrita como o produto das transformadas de Fourier dos termos a serem convoluídos, a equação pode ser escrita como:

$$I(s) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[A_{pV}^{PI}(L) \cdot A_{hkl}^{T}(L) \cdot A_{hkl}^{D}(L) \cdot \left(A_{hkl}^{F}(L) - iB_{hkl}^{F}(L) \right) \cdot A_{hkl}^{AF}(L) \cdot A_{hkl}^{RS}(L) \cdot \ldots \right] e^{-2\pi iL \cdot s} dL \qquad 1.12$$

onde L é o comprimento da transformada de Fourier discreta, A^n são as transformações de Fourier de cada função microestrutural (A_{pV}^{PI} é a transformada da função pseudo-Voigt, usada para modelar o perfil instrumental).

O programa desenvolvido por Leoni *et al.* (2006) denominado PM2K utiliza a metodologia WPPM para modelar o perfil de pico, mas a intensidade dos picos é considerada arbitrária, ou seja, a estrutura cristalina não é ajustada. Outro programa chamado MStruct é uma extensão adaptada para análise de microestrutura do programa FOX (Matěj *et al.*, 2008). Ao contrário do PM2K, aqui as intensidades dos picos são calculados a partir do fator de estrutura, como no refinamento de Rietveld. Essa característica é particularmente interessante quando a amostra tem mais de uma fase e há sobreposições parciais ou totais de picos. No entanto, o programa ainda está em desenvolvimento, faltam-lhe uma interface amigável e a introdução de diversos efeitos de microestrutura que já se encontram no PM2K.

1.5.3 Considerações sobre tamanho médio de cristal obtido através da técnica de DRX

O cálculo do tamanho médio de cristal utilizando os picos do difratograma vem se tornando muito popular. No entanto, Scardi *et al.* (2004) no artigo *Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review* (Análise de alargamento de linha usando método de largura integrada: uma revisão crítica – tradução livre) alerta para o uso indiscriminado e acrítico do método, sem atenção a validade das hipóteses e condições fundamentais.

É muito comum o uso da equação de Scherrer para o cálculo do tamanho médio de cristal. O resultado depende da definição de alargamento que se usa, largura total a meia altura do pico (*Full Width at Half Maximun – FWHM*) ou largura integrada (β), da

direção cristalográfica e do formato do cristal. Todas estas considerações são ponderadas pela constante de Scherrer. A intensidade da radiação difratada não está numericamente relacionada ao número de cristais, mas à massa de material que difratam a radiação, isto implica que a média calculada por esse método não é a média aritmética em relação ao número de cristais **<*t*>** (média aritmética), mas uma média ponderada pelo volume do cristal **<t_v>** (as ponderações pela massa e pelo volume são numericamente idênticas para partículas de mesma densidade) (Pabst e Gregorova, 2007).

É possível calcular <t_v> a partir de <t> pelo quociente entre o quarto e o terceiro momento da distribuição (equação 1.13) (Langford, 2000). No entanto, para esse cálculo, é necessário conhecer a distribuição de tamanho de cristal, informação que não se obtém pela equação de Scherrer. Métodos envolvendo transformadas de Fourier permitem calcular a distribuição, como é o caso do método WPPM.

$$\langle T_V \rangle = \frac{\langle T^4 \rangle}{\langle T^3 \rangle} \qquad 1.13$$

Para transformar o tamanho médio aparente (τ) (calculado pela equação de Scherrer, sem a multiplicação da constante K) em tamanho médio volume-ponderado é necessário multiplicar por 4/3, considerando cristais esféricos:

$$\langle T_V \rangle = \frac{4}{3}\tau \qquad 1.14$$

A distribuição ponderada pelo volume privilegia os cristais maiores enquanto que a distribuição em número de cristais privilegia os cristais menores. A diferença entre as duas distribuições acentua-se com o aumento da dispersão dos cristais e, nesses casos, é muito útil a análise de ambas as distribuições.

OBJETIVO

2.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

Os materiais semicondutores possuem diversas aplicações que exigem propriedades específicas. Por isto, a influência da rota de obtenção do material sobre estas propriedades deve ser bem conhecida, permitindo a otimização das propriedades do material final.

Os métodos de síntese e os precursores utilizados neste trabalho já foram empregados para a obtenção dos sulfetos e óxidos desejados. No entanto, a avaliação da rota através de uma caracterização detalhada dos produtos finais e a correlação das propriedades com as condições de síntese ainda não foi devidamente explorada. O presente trabalho de pesquisa contribui para preencher esta lacuna relacionada ao método de obtenção.

2.2 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência das condições de decomposição de precursores de fonte única sobre as propriedades morfológicas, estruturais, microestruturais e optoeletrônica de sulfetos e óxidos de zinco, bismuto e estanho nanoparticulados.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os precursores de fonte única selecionados para o estudo: $[Bi(EDT)_3]$, $[Zn(EDT)_2]$, $Bu_zSnX_{2-z/2}$ (Bu = butil, X = O^{2-} ou S^{2-} e Z = 1 ou 2)
- Estudar o comportamento térmico dos precursores
- Decompor os precursores pelas vias térmica e hidrotérmica para obtenção dos sulfetos e óxidos.
- Caracterizar as propriedades estruturais, microestruturais, morfológicas e optoeletrônica dos materiais obtidos, correlacionando-as com as condições de síntese.
- Testar os materiais obtidos em diferentes condições enquanto fotocatalisadores na decomposição de corantes orgânicos.

DESENVOLVIMENTO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

Nesta primeira etapa do trabalho, foram realizadas as sínteses dos precursores e as suas caracterizações químico-estruturais.

3.1 SÍNTESE DOS PRECURSORES

As sínteses dos precursores foram baseadas nas metodologias encontradas na literatura (Costa *et al.*, 2000; Pereira *et al.*, 2002; Xie *et al.*, 2004; Rezende *et al.*, 2006) com pequenas modificações nos métodos de purificação e nas concentrações dos reagentes.

Os precursores de estanho [$Sn_4But_4O_6$] e [$Sn_4But_4S_6$] foram sintetizados misturando-se o hidróxido de amônio ou sulfeto de sódio à solução etanólica do butiltricloroestanho (IV). As reações são representadas pelas equações químicas abaixo:

$$4[SnButCl_3] + 6NH_4OH \rightarrow [Sn_4But_4O_6] + 6NH_4Cl + 6HCl \qquad 3.1$$

$$4[SnBuCl_3] + 6Na_2S \rightarrow [Sn_4Bu_4S_6] + 12NaCl \qquad 3.2$$

As sínteses dos precursores de zinco e bismuto foram realizadas através da mistura de uma solução etanólica do sal metálico com uma solução etanólica de dietiltitiocarbamato (EDT) de sódio, $NaS_2CN(C_2H_5)_2$. Após agitação por uma hora, o produto

final foi filtrado e lavado com água e etanol. As equações abaixo representam as reações ocorridas:

$$Bi(NO_3)_3 + 3Et_2NCS_2Na \rightarrow [Bi(S_2CNEt_2)_3] + 3NaNO_3 \qquad 3.3$$

$$Zn(CH_3COO)_2 + 2Et_2NCS_2Na \rightarrow [Zn(S_2CNEt_2)_2] + 2CH_3COONa \qquad 3.4$$

A Tabela 3.1 resume as principais informações a respeito das sínteses e a Figura 3.1 mostra as representações das estruturas químicas dos quatro precursores de fonte única.

Tabela 3.1: Lista de reagentes utilizados na síntese dos percursores organometálicos

Precursor	**Código**	**Reagentes***	**Rendimento / %**
$[Sn_4Bu_4O_6]$	BSO	$[SnBuCl_3]$ (Aldrich/95) e NH_4OH (Vetec/30)	97
$[Sn_4Bu_4S_6]$	BSS	$[SnBuCl_3]$ e $Na_2S.xH2O$ (Vetec/98)	90
$[Zn(EDT)_2]$	ZnEDT	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (Synth/98) ou $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (Synth/96) e $NaS_2CNEt_2.2H_2O$ (Sigma-Aldrich/99)	90
$[Bi(EDT)_3]$	BiEDT	$Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (Vetec/98) e $NaS_2CNEt_2.2H_2O$	79

* Entre parêntese estão a marca e a pureza do reagente

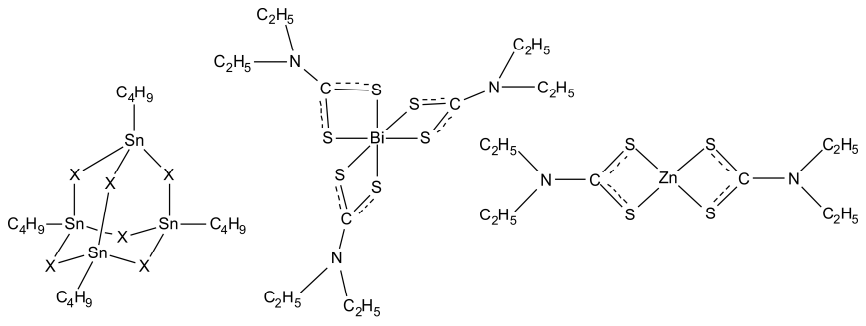


Figura 3.1: Estruturas moleculares dos precursores de fonte única utilizados. X é O^{2-} ou S^{2-}.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Foram empregados três técnicas de caracterização química e físico-química:

Ponto de fusão (**PF**): as faixas de temperatura de fusão dos compostos sintetizados foram medidas em um equipamento da marca Mettler FP90, com célula de aquecimento FP82HT e microscópio Olympus, modelo CH-2, com controlador digital de temperatura, do Laboratório de Química de Compostos de Coordenação e Organometálicos do Estanho, no Departamento de Química da UFMG.

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (**CHN**) foi realizada no aparelho Perkin-Elmer modelo 2400 CHN, da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG.

Análises termogravimétrica (**TG**) e térmica diferencial (**DTA**): utilizou-se duas termobalanças da SHIMADZU: DTG-60H com medida simultânea de DTA-TG e TGA-51. As análises foram realizadas em atmosfera inerte, com N_2, ou oxidante, com ar sintético. A taxa de aquecimento foi de 10 ^{o}C min^{-1} e com fluxo de gás de 50 mL min^{-1}, em cadinho de platina

3.2.1 Temperatura de Fusão

As faixas de temperatura de fusão dos complexos de bismuto e de zinco sintetizados (Tabela 3.2) foram estreitas, indicando que os produtos foram obtidos com bom nível de pureza. Os complexos de estanho decompõem-se antes de se fundirem. As faixas de temperatura de fusão são condizentes com os valores encontrados na literatura, confirmando que o produto é o complexo esperado.

Tabela 3.2: Faixa de fusão dos complexos sintetizados

Amostra	Temperatura de Fusão medida / ºC*	Temperatura de Fusão literat. / ºC*	Referência
BSO	244 dec.	239 dec.	(Leal Neto, 2006)
BSS	130 dec.	135 dec.	(Forstner e Muetterties, 1966)
ZnEDT	179,9 - 182,1	181	(Rathore *et al.*, 2008)
BiEDT	193,2 – 195,0	193	(De Souza e Airoldi, 1988)

* dec = decomposição

3.2.2 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As porcentagens ponderais de carbono, hidrogênio e nitrogênio de cada produto de síntese e provenientes da análise elementar são mostradas na Tabela 3.3. As quantidades analisadas foram muito próximas a do valor calculado pela fórmula química do complexo. Este resultado reforça a conclusão de que os produtos das sínteses são os complexos desejados.

Tabela 3.3: Resultado da análise de CHN dos complexos com os valores teóricos.

Amostra	Carbono / $\%_{mm}$	Hidrogênio / $\%_{mm}$	Nitrogênio / $\%_{mm}$
BSO	23,3 (24,0)	4,9 (4,5)	0,2 (0)
BSS	21,1 (21,5)	3,5 (4,0)	0,4 (0)
ZnEDT	33,7 (33,2)	5,5 (5,5)	8,0 (7,7)
BiEDT	27,7 (27,6)*	4,5 (4,6)	6,6 (6,4)

* Os valores entre parênteses são as quantidades relativas calculadas da molécula química.

3.2.3 Análises Térmicas

O comportamento térmico das amostras foi estudado pelas análises térmicas. A Figura 3.2 mostra as curvas TG, DTG (derivada primeira da curva TG) e DTA das amostras de estanho em atmosfera inerte e oxidante e as tabelas 3.4 e 3.5 resumem os eventos observados nas curvas. Em algumas curvas, há pequenas perdas de massa em temperaturas baixas. Essas variações são atribuídas à volatilização de solvente e para correção dos valores dessas perdas de massa fez-se a normalização da massa total.

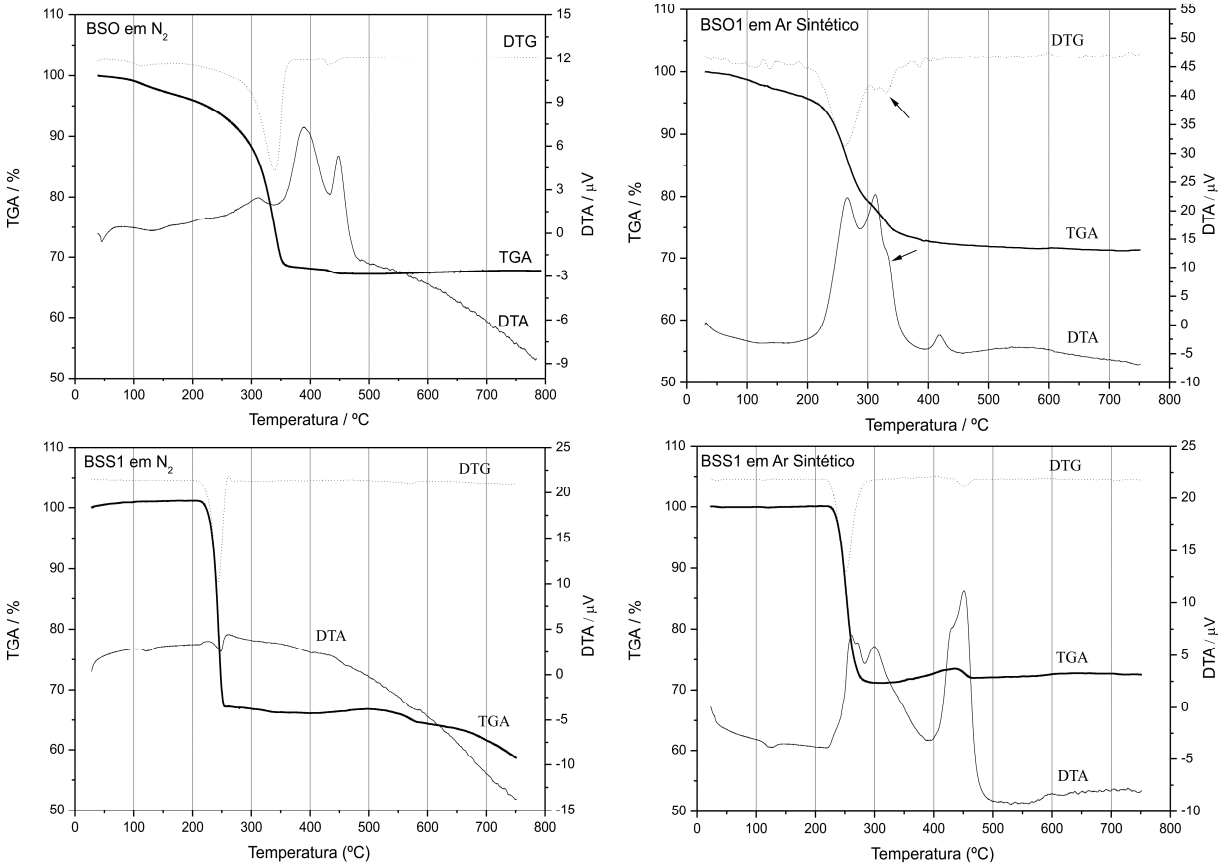


Figura 3.2: Curvas TGA, DTG e DTA das amostras BSO e BSS em atmosfera inerte e oxidante.

Em atmosfera inerte, a perda de massa da amostra BSO ocorre praticamente em uma única etapa e o pico da derivada primeira da curva temogravimétrica, que é a taxa máxima de perda de massa, em 340 ºC. A 365 ºC o resíduo estabiliza-se. O valor da massa eliminada equivale à massa dos radicais butil e, desta forma, sugerindo que o resíduo é um sólido constituído pelos elementos estanho e oxigênio nas proporções 2:3. A massa perdida em atmosfera oxidante equivale à massa perdida pelos radicais butil e ao ganho de dois átomos oxigênios, sendo a massa do resíduo equivalente aos átomos de estanho e oxigênio da proporção 1:2. O estanho está, pois, no estado de maior oxidação, IV. Acima de 400 ºC, não se observa perda de massa em atmosfera inerte ou oxidante. As curvas DTA apresentaram picos exotérmicos nas mesmas faixas de temperatura de perda de massa, indicando que os processos de decomposição em nitrogênio e em ar sintético destas substâncias liberam energia. Observa-se um pequeno pico exotérmico acima de 400 ºC sem perda significante de massa nas duas atmosferas, este evento está associado à cristalização do material residual. Em ar sintético, identifica-se ainda um pequeno ombro na curva DTA, indicado por setas, um evento exotérmico associado a uma variação na curva DTG, o que pode indicar o processo de oxidação do estanho e consequente incorporação de oxigênio.

Tabela 3.4: Valores de perda de massa da curva TGA, os picos da curva DTA e atribuições das perdas de massa para a amostra BSO.

Amostra	Faixa de Temperatura / ºC	Perda de massa e resíduo / $\%_{mm}$		Atribuição	Teórico / $\%_{mm}$	Pico DTA / ºC
		Perda	Normal.*			
BSO em Nitrogênio	30 - 185	-3,3		Solvente		
	185 - 365	-28,6	-29,6	4 Butil	29	293 (Exo); 369 (Exo);
	Resíduo	67,6	70,0	Sn_2O_3	71	427 (Exo)
BSO em Ar sintético	30 – 200	-4,5		Solvente		
	207 – 295	-15,6	-16,3	Perda de 4 Butil	-29	266 (Exo); 312 (Exo); 333 (Exo)
	295 - 375	-6,4	-6,7	e ganho de 2 Oxigênio	+ 4 =	
	375 - 575	-1,8	-1,9		-25	
	Resíduo	71,7	75,1	SnO_2	75	419 (Exo)

* Valores das perdas de massa e do resíduo normalizados quando há perda de massa por eliminação de solvente.

Tabela 3.5: Valores de perda de massa da curva TGA, os picos da curva DTA e atribuições das perdas de massa para as amostras.

Amostra	Faixa de Temperatura / ºC	Perda de Massa e resíduo / $\%_{mm}$	Atribuição	Teórico / $\%_{mm}$	Pico DTA / ºC
BSS em Nitrogênio	203 – 260	-32,9	Perda de 6 Butil e 2 Enxofre	-26 -7 = -33	248 (Endo);
	260 – 403	-1,1			
	Resíduo	66	SnS	67	
BSS em Ar sintético	216 – 312	-28,9	Perda de 6 Butil, 2 enxofre e ganho de 2 oxigênio	-26 -7 +4 = -29	126 (Endo); 261 (Exo); 272 (Exo); 300 (Exo)
	312 – 436	+2,4	Ganho de 1 oxigênio	+2	430 (Exo);
	436 – 474	-1,5	Perda de 1 enxofre e ganho de 1 oxigênio	-4 +2 = -2	451 (Exo)
	Resíduo	72,7	$Sn_4S_3O_4$	71	402 (Exo)

A amostra BSS tem comportamento térmico diferente do precursor anterior. Em nitrogênio decompõe-se em uma única etapa, cujas massas correspondem a saída

simultânea dos radicais butil e dois átomos de enxofre, sugerindo que o resíduo é constituído por estanho e enxofre na proporção 1:1. A curva DTA indica que este processo de decomposição é endotérmico e não é observado nenhum evento acima da temperatura de decomposição, como ocorre nos precursores contendo oxigênio. A decomposição completa-se a 270 ºC, com máximo da DTG em 238 ºC.

A decomposição realizada em atmosfera de ar sintético do precursor BSS é um processo exotérmico, conforme observação dos picos da curva DTA, indicando que o processo é bem diferente em relação à condição sob atmosfera inerte. As atribuições das variações da curva TGA são complexas de serem analisadas, pois há incorporação de oxigênio concomitantemente à liberação dos radicais butil e enxofre. Na Tabela 3.5, há uma tentativa de atribuição dos eventos observados nas curvas. Apesar de que seja duvidosa cada atribuição, pode-se afirmar que há incorporação de oxigênio no material, já que é nítido ao menos um evento de ganho de massa e os picos exotérmicos da curva DTA certamente são decorrentes desse processo. É possível, ainda, supor que, até 750 ºC, o resíduo é uma mistura de sulfetos e óxidos de estanho, já que sua massa relativa é 71%, diferente do valor esperado para óxido de estanho IV (67%).

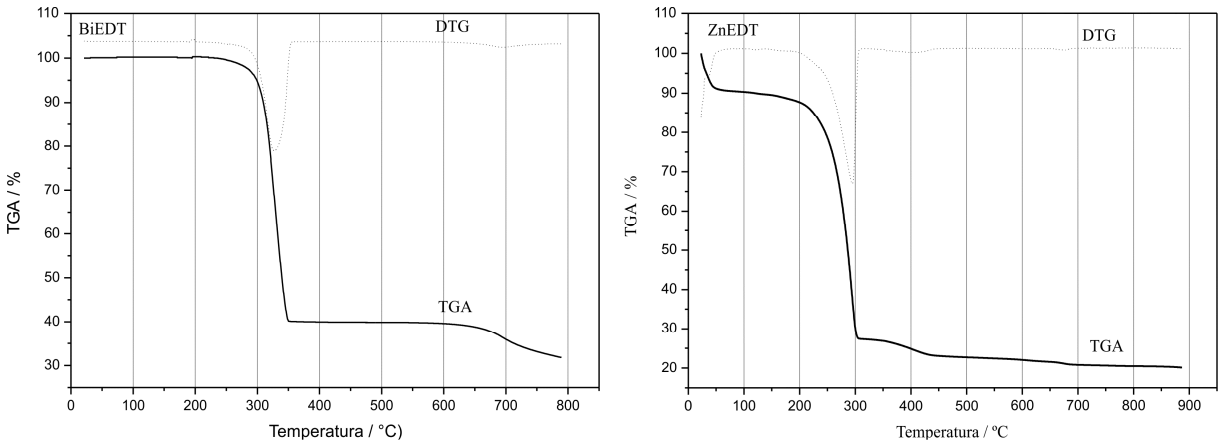


Figura 3.3: Curvas TGA e DTG dos precursores BiEDT e ZnEDT.

A Figura 3.3 e a Tabela 3.6 mostram os resultados das análises térmicas dos complexos BiEDT e ZnEDT.

A decomposição sob atmosfera inerte do precursor de bismuto ocorre em uma única etapa entre 250 e 370 ºC, com pico da DTG a 320 ºC. A massa do resíduo equivale ao material Bi_2S_3.

Tabela 3.6: Valores de perda de massa da curva TGA e suas atribuições para as amostras BiEDT e ZnEDT.

Amostra	Faixa de Temperatura (ºC)	Perda de Massa e resíduo ($\%_{mm}$)		Atribuição	Teórico ($\%_{mm}$)
		Perda	Normal.		
BiEDT em Nitrogênio	220 – 364	-60		3 $Et_2NCS_{1,5}$	61
	Resíduo	40		Bi_2S_3	39
ZnEDT em Nitrogênio	25 - 60	-9,0		Estab. termobalança	
	190 - 320	-63,5	-69,7	2 $Et_2NCS_{1,5}$	73
	320 - 450	-4,4	-4,8		
	Resíduo	23,2	25,5	ZnS	27

O precursor ZnEDT decompõe-se entre 200 e 450 ºC, com máximo da derivada primeira em 295 ºC. A massa relativa do resíduo é equivalente ao sulfeto de zinco. Há um pequeno evento de perda de massa (5%) iniciando a 320 ºC, provavelmente efeito de decomposição tardia do material provocado, por exemplo, por compactação da amostra. Pode-se considerar que o precursor decompõe-se em uma única etapa.

3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

As sínteses dos precursores foram realizadas com sucesso. Os procedimentos são simples e rápidos, envolvendo apenas uma etapa de síntese e a purificação e os rendimentos das reações são altos. Todas essas características são importantes para se viabilizar o uso desses compostos como precursores moleculares.

As análises térmicas (TG e DTA) permitiram estudar com detalhes o comportamento térmico dos precursores e determinar as temperaturas de cada evento. Estes resultados permitem a determinação das temperaturas de decomposição térmica destes precursores que serão utilizadas na preparação dos materiais.

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA EM FORNO TUBULAR

Os precursores sintetizados foram submetidos a experimentos de decomposição térmica em forno tubular sob fluxo contínuo de gás para obtenção dos sulfetos de estanho, bismuto e zinco e óxidos de estanho.

4.1 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As decomposições térmicas dos precursores de fonte única foram realizadas em forno tubular Linderbeg Blue com tubo de vidro. O aquecimento ocorreu com taxa de 10 ^{o}C min^{-1} a partir da temperatura ambiente e a temperatura final foi mantida por 2 horas. Os experimentos foram realizados em atmosfera dinâmica de nitrogênio ou ar sintético. Os subprodutos da decomposição podem ser tóxicos. Por isso, um sistema de exaustão, capela, foi utilizado. Nos experimentos realizados, utilizou-se ainda um sistema de borbulhamento do gás de saída em uma solução contendo perclorato de sódio, para retenção dos compostos de enxofre

As temperaturas de decomposição foram escolhidas com auxílio da caracterização térmica apresentada na seção 3.2.3, sendo a mais baixa igual ao máximo do pico da DTG. Para a amostra BSO tomou-se o cuidado de escolher ainda temperaturas abaixo e acima do evento exotérmico na curva DTA identificado como cristalização para

confirmação do evento. A Tabela 4.1 resume as condições de decomposição utilizadas para cada amostra.

A decomposição da amostra BSO foi realizada ainda sob atmosfera de ar sintético, com temperatura máxima de 550 ºC, para se verificar a influência da oxidação na formação das partículas e no grau de cristalinidade do produto.

Tabela 4.1: Temperaturas máximas utilizadas no experimento de decomposição térmica dos precursores.

Precursor	**Temperaturas (ºC) / atmosfera e códigos das amostras**					
BSO	340 / N_2	385 / N_2	485 / N_2	550 / N_2	650 / N_2	550 / Ar sintético
	BSO 340	BSO 385	BSO 480	BSO 550	BSO 650	BSO 550 AS
BSS	238 / N_2	255 / N_2	400 / N_2			
	BSS 238	BSS 255	BSS 400			
BiEDT	310 / N_2	500 / N_2				
	BiEDT 310	BiEDT 500				
ZnEDT	500 / N_2					
	ZnEDT 500					

4.2 CARACTERIZAÇÃO

Todos os produtos de decomposição térmica foram caracterizados por DRX e por MEV. As amostras que apresentaram decomposição completa foram submetidos a nova análise de DRX com tempo de aquisição maior para análise de microestrutura.

A análise de DRX inicialmente foi realizada no difratômetro da infraestrutura do Departamento de Química da UFMG, um Rigaku Geigerflex com varredura contínua. As medidas foram realizadas com taxa de 4 º2θ/min e com radiação de cobre ($K\alpha_1$ = 1,54056Å). Já as medidas de DRX com melhor estatística foram realizadas no aparelho do Departamento de Física da UFMG, um Rigaku Geigerflex com adaptação para medida por passo. Neste

caso, as medidas foram realizadas com passo de 0,02 º2θ com tempo de aquisição de 13 s por passo, também com radiação de cobre.

Fez-se medida de DRX do padrão de silício SRM 640c (*Standard Reference Material*) do NIRST (*National Institute of Standard & Technology* dos Estados Unidos) nas mesmas condições das medidas das amostras para se extrair as informações instrumentais do perfil de pico.

As medidas de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG com o microscópio eletrônico Quanta FEI 200 com canhão por emissão de campo com tensão de 30 kV, resolução de ponto de 1,6 nm e detectores simultâneos de elétrons retroespalhados e secundários. As amostras foram dispersas em acetona com auxílio de ultrassom e depositadas sobre substratos de silício. Utilizou-se alto ou baixo vácuo na câmara de análise, dependendo da estabilidade da amostra analisada aos feixes de elétrons. As imagens foram analisadas através do programa de computador ImageJ (Rasband, 2010).

4.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas dos produtos de decomposição do precursor BSO nas temperaturas 340 e 385 ºC são idênticos e não apresentam picos de difração (Figura 4.1), diferentemente do que é observado nos difratogramas dos produtos obtidos com temperaturas mais elevadas (Figuras 4.2 e 4.3). Estes resultados comprovam que os produtos obtidos em baixas temperaturas são inicialmente amorfos e, de acordo com os dados da TG (página 37), próximo a 427 ºC ocorre a cristalização do sólido.

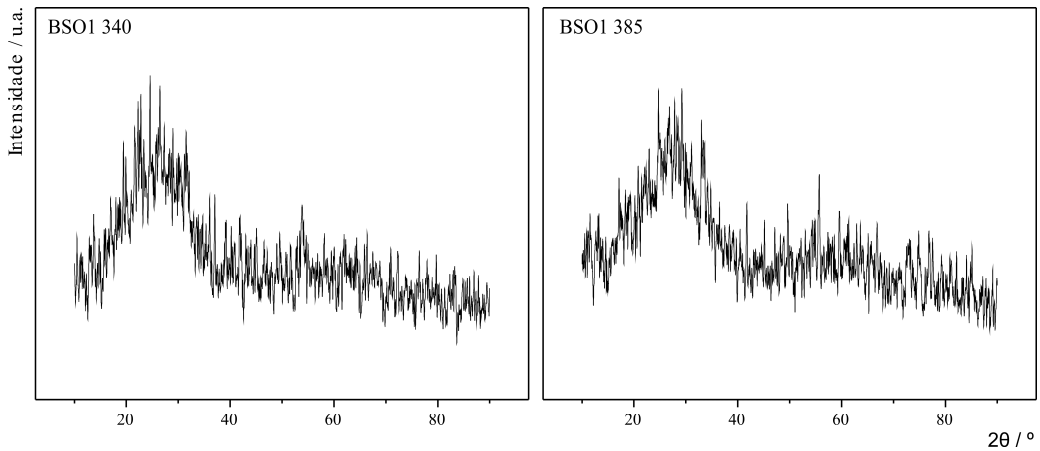


Figura 4.1: Difratogramas das amostras BSO 340 e 385.

O estanho podem ser encontrado em estados de oxidação, II e IV, e os óxidos podem ser de estanho II (SnO), estanho IV (SnO_2) ou misto de estanho II e IV (Sn_3O_4). Os produtos obtidos a partir do precursor BSO em temperaturas de 480 e 550 ºC são misturas dos óxidos de estanho II (ICSD 41954) e estanho IV (ICSD 91517), como pode ser visto nos difratogramas da Figura 4.2.

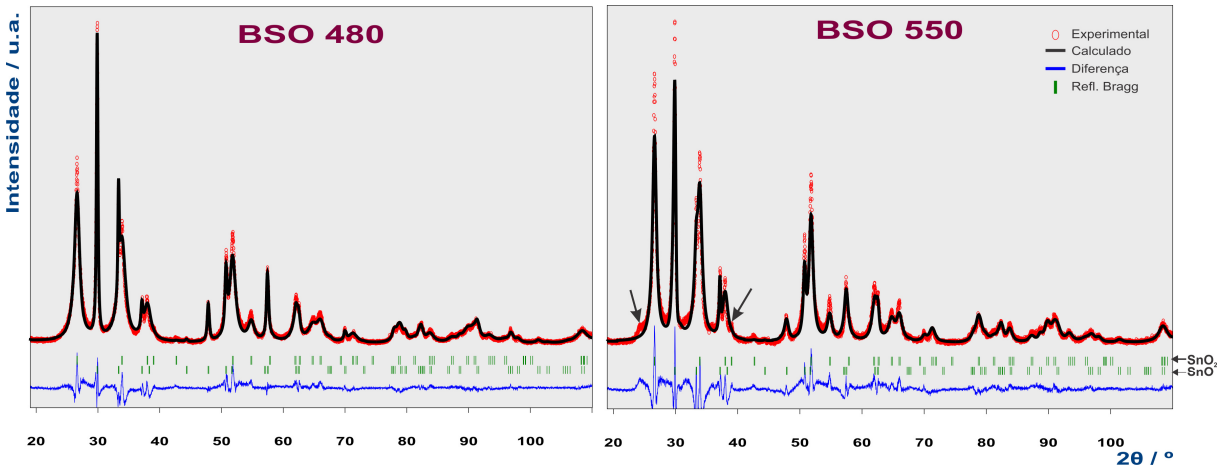


Figura 4.2: Difratogramas experimentais e calculados por refinamento de Rietveld das amostras BSO 480 e 550.

O difratograma da amostra BSO 550 apresenta dois pequenos picos em 24,2 e 39,0 º2θ, indicados por setas na figura, que são os dois picos principais do padrão de difração do estanho metálico no sistema cúbico (PDF 89-4789). O difratograma da amostra BSO 650 (Figura 4.3) mostra que o material é constituído por óxido de estanho IV e estanho metálico (sistema tetragonal, ICSD 40038). Não há óxido de estanho II. Estes resultados podem ser compreendidos pelo equilíbrio das fases presentes. A Figura 4.4 mostra o diagrama de fases do estanho e oxigênio e indica que, em temperaturas acima de 450 ºC apenas coexistem em equilíbrio o estanho metálico liquefeito e o óxido de estanho IV. Isso implica que a 550 ºC ocorreu a reação descrita pela equação 4.1 (Batzill e Diebold, 2005), onde o SnO sofre oxirredução, gerando SnO_2 e Sn. Este processo na decomposição a 650 ºC está completo, mas a 550 ºC esta reação já se inicia.

$$2SnO \rightarrow SnO_2 + Sn \qquad 4.1$$

Estudos de microestrutura foram realizados para estas três amostras através da metodologia do refinamento de Rietveld, conforme apresentado na seção 1.5.2. Os resultados obtidos estão resumidos nas tabelas 4.2 e 4.3, onde os símbolos τ e ε são o tamanho médio aparente de cristal e a microdeformação, respectivamente. A sigla GOF, do inglês *Goodness*

of Fit, é um parâmetro estatístico da qualidade do ajuste do difratograma calculado ao difratograma experimental, quanto menor e próximo de 1 melhor é o ajuste do refinamento. Na tabela, nos casos em que o modelo anisotrópico de tamanho é utilizado, além do tamanho médio aparente de cristal, apresenta-se também o desvio padrão da média do tamanho de cristal em relação a direção cristalográfica (σ_t) entre colchetes. O valor absoluto do σ_t não fornece informações suficientes para uma comparação do grau de anisotropia do cristal, pois dependerá sempre do valor médio (τ). O valor relativo do desvio padrão (equação 4.2), ou coeficiente de variação (CV_D) em relação à direção cristalográfica, é mais apropriado para esta finalidade.

$$CV_D = \sigma_t / \tau \qquad 4.2$$

Tabela 4.2: Resultados do refinamento de Rietveld das amostras BSO 480 e BSO 550.

Parâmetro		**BSO 480**		**BSO 550**	
GOF		2,1		2,8	
Fase		SnO_2	SnO	SnO_2	SnO
Quantidade relativa da fase / $\%_{mm}$		71,6(3)	28,4(2)	65,3(6)	34,7(4)
τ^* / nm **		5,4 [0,8]	104 [670]	7,3 [1,3]	137 [291]
ε^* / %		0,09(3)	0,29(2)	0	0,31(6)
Maior | Menor dimensão do cristalito médio / nm ***		$6,3_{[221]}$ | $3,7_{[002]}$	$258_{[110]}$ | $49,8_{[002]}$	$9,1_{[111]}$ | $4,1_{[002]}$	$956_{[002]}$ | $10,9_{[200]}$
Parâmetros de rede / Å	a	4,7368(3)	3,8004(2)	4,7369(4)	3,801(1)
	b	4,7368(3)	3,8004(2)	4,7369(4)	3,801(1)
	c	3,1900(2)	4,8441(3)	3,1883(3)	4,840(1)

* τ = tamanho médio aparente de cristal; ε = microdeformação; ** os números entre colchetes não são os erros das medidas, mas os desvios padrão da média (σ_d) em relação a diferentes direções cristalográficas; *** Os números entre colchetes no caso dos maiores e menores valores de tamanho de cristalito referem-se ao índice de Miller da reflexão correspondente.

Foram testados os modelos isotrópico e anisotrópico de tamanho de cristal para as amostras BSO 480 e 550, sendo observada uma pequena melhora na qualidade do ajuste com o último modelo. Para a amostra BSO 650 foi necessário introduzir uma segunda fase de SnO_2 com estrutura idêntica à primeira, mas com perfil de pico equivalente a cristais muito

maiores. Isto simula o modelo bimodal de distribuição de partículas, já que utilizando apenas um perfil para esta fase não foi suficiente para ajustar simultaneamente a base e o topo dos picos desta fase. O parâmetro de ajuste GOF melhorou de 4,1 para 2,8 com o modelo bimodal (Figura 4.3) e acrescentando ajustes de orientação preferencial o valor final foi de 2,5.

Devido à grande dispersão de tamanho de cristais na amostra BSO 550, foi difícil ajustar os picos da fase SnO no difratograma, especialmente a parte superior. A dispersão do tamanho de cristal faz com que os picos maiores contribuam com a parte superior mais fina do pico e os menores contribuam com a parte inferior mais larga. Esse efeito pode ser associado à reação de oxirredução, aumentando a distribuição dos cristais dessa fase. Esse efeito dificulta a análise da área e da largura de pico da fase SnO para essa amostra, comprometendo os resultados do tamanho médio de cristal, microdeformação e a quantidade relativa da fase. De qualquer forma, pode-se ao menos afirmar que o tamanho médio dos cristais de SnO das duas amostras são bem maiores que as calculadas para a fase SnO_2.

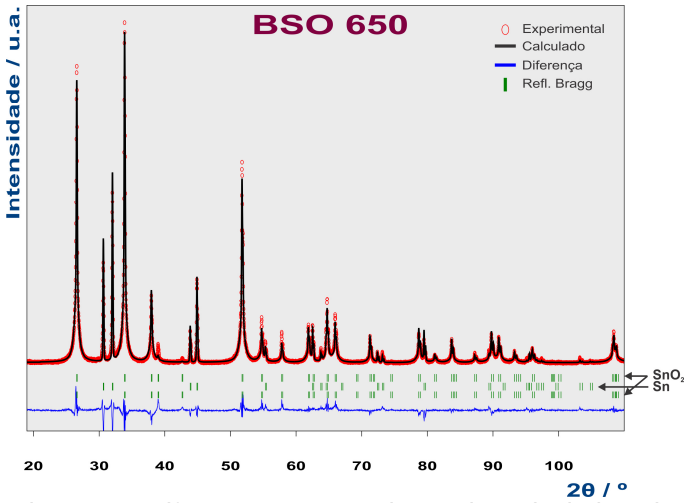


Figura 4.3: Difratogramas experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da amostra BSO 650.

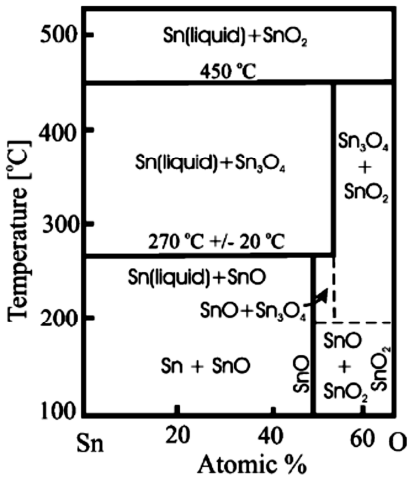


Figura 4.4: Diagrama de fases do estanho e oxigênio (Batzill e Diebold, 2005).

Os valores de tamanho médio de cristalito calculados para a fase SnO_2 podem ser considerados confiáveis, pois seu padrão de difração tem mais picos e muitos deles não estão sobrepostos. Além disso, o alargamento dos picos dessa fase é maior e o erro relativo decorrente da sobreposição é menor que na fase SnO. Os tamanhos médios de cristal de SnO_2 das três amostras são pequenos, menores que 10 nm e os valores de CV_T das amostras

BSO 480 e 500 são 0,15 e 0,18, respectivamente, indicando que o cristal médio possui tamanhos comparáveis em todas as direções.

A observação da anisotropia do cristal médio também pode ser feita de maneira qualitativa através da análise da imagem da forma média do cristal (Figura 4.5). Estas imagens foram geradas a partir dos parâmetros do modelo de cristal anisotrópico do refinamento e são projeções nos planos cartesianos XY e XZ no formato de curvas de níveis. As direções dos eixos cristalográficos coincidem com os eixos cartesianos. O formato dos cristais de SnO_2 das outras amostras são muito similares à apresentada, mudando apenas as dimensões.

Tabela 4.3: Informações sobre a microestrutura, parâmetros de rede e fatores de ajuste para as amostras BSO 650, BSO 550 AS.

Parâmetro		**BSO 650**			**BSO 550 AS**
GOF			2,5		2,48
Fase		SnO_2 [1]	SnO_2 [2]	Sn	SnO_2
Quantidade relativa da fase / $\%_{mm}$		52,8(8)	32,8(7)	14,5(3)	100
τ^* / nm **		9,7(6)	300(100)	-	13,0 [1,4]
ε^* / %		0,16(4)	0	0	0,16(2)
Maior | Menor dimensão do cristalito médio / nm ***					$15,8_{[221]}$ | $9,9_{[002]}$
Parâmetros de rede / Å	a	4,73809(5)	4,73809(5)	5,83253(8)	4,7364(1)
	b	4,73809(5)	4,73809(5)	5,83253(8)	4,7364(1)
	c	3,18678(4)	3,18678(4)	3,18177(4)	3,1860(1)

* τ = tamanho médio aparente de cristal; ε = microdeformação; ** os números entre colchetes não são os erros das medidas, mas os desvios padrão da média (σ_d) em relação a diferentes direções cristalográficas; *** Os números entre colchetes no caso dos maiores e menores valores de tamanho de cristalito referem-se ao índice de Miller da reflexão correspondente.

Considerando as proporções dos elementos estanho e oxigênio no precursor, 2:3, a quantidade relativa ponderal das fases SnO_2 e SnO deveria ser 63% e 37%, respectivamente. Na amostra BSO 480 os valores obtidos pelo refinamento de Rietveld são próximos deste valor teórico, 71,2 e 29,4%, respectivamente. Considerando o processo de oxirredução a altas temperaturas, o esperado é 8% de estanho e 92% de SnO_2, sendo que 30% do óxido seria proveniente da reação de oxirredução do SnO. O resultado do refinamento de

Rietveld é 14% de Sn, 54% de SnO_2 com perfil de pico largo e 32% de SnO_2 com perfil de pico fino, valores muito próximos do esperado.

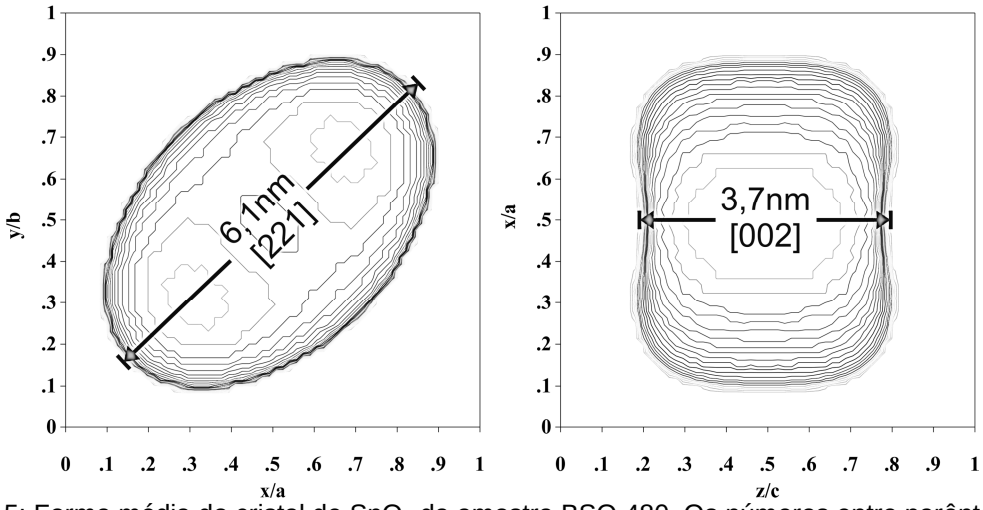


Figura 4.5: Forma média do cristal de SnO_2 da amostra BSO 480. Os números entre parênteses são as direções cristalográficas referentes aos comprimentos indicados.

Os dois processos de formação do SnO_2 na amostra BSO 650, a decomposição térmica do precursor e a reação de oxirredução do SnO, geram cristais com tamanhos consideravelmente diferentes, no caso, os cristais menores são provenientes da decomposição térmica. Os cristais de Sn são muito grandes, maiores que a resolução da técnica e por isto não foi possível calcular o tamanho médio de cristal desta fase.

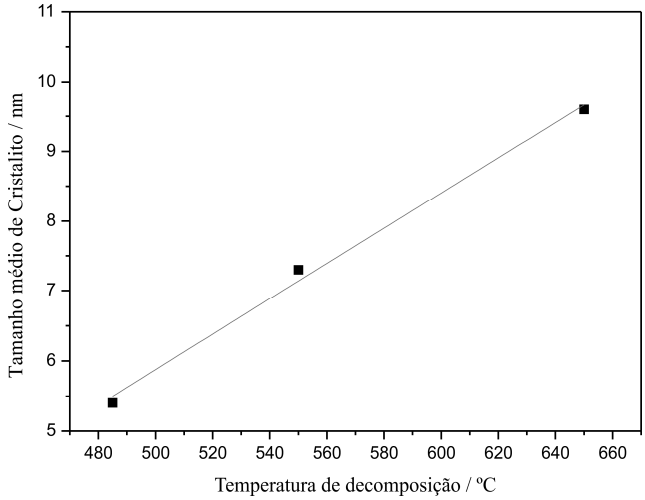


Figura 4.6: Dependência do tamanho médio de cristalito com a temperatura, para a fase SnO_2, nos produtos de decomposição de BSO em nitrogênio.

A temperatura de decomposição exerce grande influência sobre o tamanho do cristal de SnO_2. O gráfico da Figura 4.6 demonstra a correlação linear entre o tamanho médio de cristal e a temperatura de decomposição. Embora uma regressão linear com três pontos não

tenha valor estatístico, neste caso demonstra esta dependência linear, o fator de correlação linear é 0,9955.

A decomposição em atmosfera de ar sintético do precursor BSO produziu óxido de estanho IV puro, conforme observado no difratograma apresentado na Figura 4.7. Este resultado era o esperado a partir da análise dos resultados da termogravimetria. Como a atmosfera é oxidante, o estanho permanece no mesmo estado de oxidação do precursor, quadrivalente, ao contrário do que ocorre com a decomposição em atmosfera inerte, que parte do estanho é reduzido para o estado bivalente.

O resultado do refinamento de Rietveld para a amostra BSO 550 AS forneceu tamanho médio de cristalito de 13 nm com baixo grau de anisotropia e com formato similar aos obtidos pela decomposição em nitrogênio. A decomposição em atmosfera oxidante parece aumentar o tamanho das partículas já que o tamanho médio de cristalito para o material decomposto em nitrogênio na mesma temperatura é quase a metade deste valor. O CV_T para esta amostra é 0,11, pouco menor que o calculado para BSO 485 e 550, indicando o baixo grau de anisotropia dos cristais.

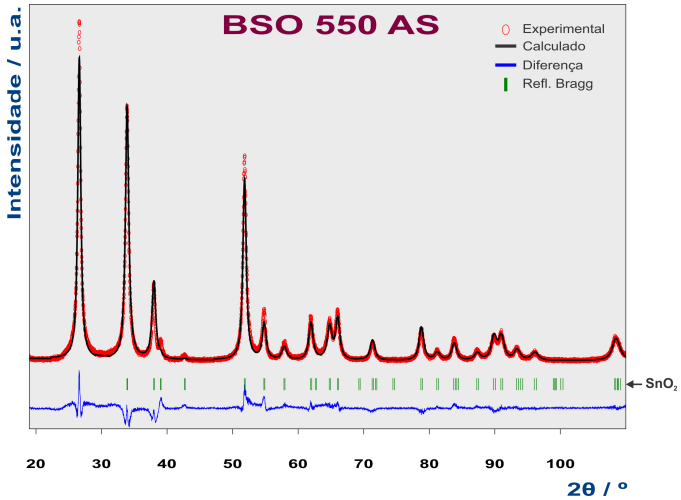


Figura 4.7: Difratogramas experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld para a amostra BSO 550 AS.

Os parâmetros de rede de todos os produtos de decomposições do BSO foram muito próximos dos relatados na literatura, a temperatura de decomposição não teve grande influência nestes parâmetros.

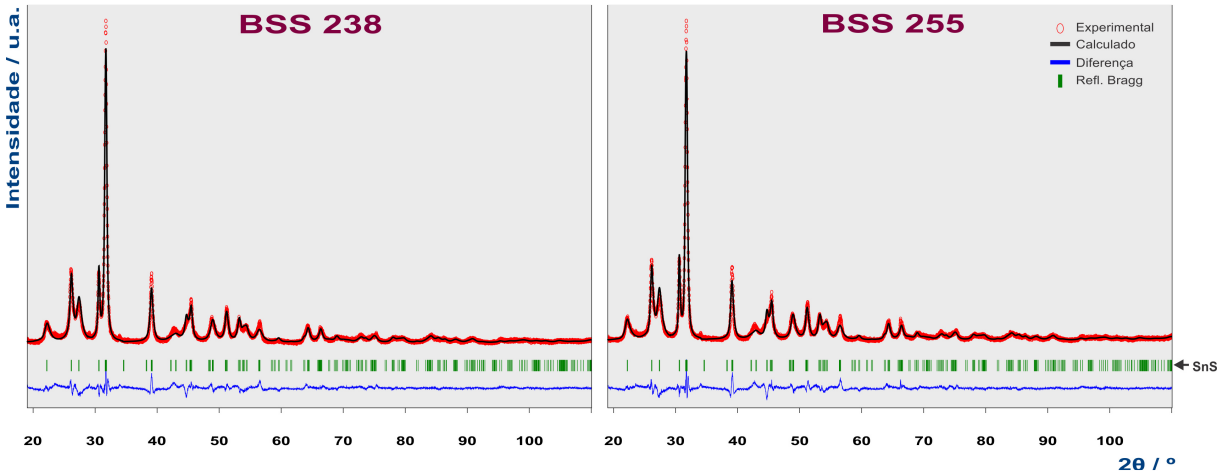


Figura 4.8: Difratogramas experimentais e calculados pelo refinamento de Rietveld das amostras BSS 238 e BSS 255.

A decomposição térmica do precursor BSS a 230 e a 255 ºC produziram sulfeto de estanho II cristalino, sistema ortorrômbico (ICSD 106028), enquanto que a 400 ºC o material está misturado com sulfeto elementar e sulfeto de estanho IV. Os difratogramas destas três amostras podem ser observados nas Figuras 4.8 e 4.9. Ao contrário do que ocorre com o precursor contendo oxigênio, que produz um material inicialmente amorfo e constituído por misturas de óxidos, a decomposição em nitrogênio do BSS produz um material cristalino e com uma única fase cristalográfica. Durante o processo de decomposição do BSS provavelmente ocorre a redução do estanho IV para estanho II e um terço do enxofre é eliminado junto com os radicais butil.

A análise microestrural das amostras BSS 238 e 255 (Tabela 4.4) mostraram que os cristais possuem um alto grau de anisotropia, conforme mostram as imagens da forma média do cristal de SnS destas amostras (Figura 4.10). Os parâmetros de ajuste S melhoraram consideravelmente ao passar do modelo isotrópico para anisotrópico de tamanho de cristal, aproximadamente de 3,5 para 2,2. Os CV_T calculados para estas amostras são 1,34 e 1,12, muito maiores que os calculados para os cristais de SnO_2 produzidos nas decomposições do BSO.

Os parâmetros de rede dos sulfetos de estanho analisados foram muito próximos dos valores encontrados na literatura (ICSD 106028). A microdeformação para estas amostras são idênticas, 0,30 %, bem maior que os valores calculados para SnO_2 presentes nas amostras de decomposição do BSO.

Tabela 4.4: Informações sobre a microestrutura, parâmetros de rede e fatores de ajuste para os produtos de decomposição do precursor BSS.

Parâmetro		**BSS 238**	**BSS 255**
GOF		2,2	2,2
Fase		SnS	SnS
τ^{*} / nm **		30 [40]	31 [35]
ε^{*} / %		0,30(2)	0,30(2)
Maior | Menor dimensão do cristalito médio / nm ***		$221_{[160]}$ | $4,5_{[200]}$	$181_{[160]}$ | $5,2_{[200]}$
Parâmetros de rede / Å	a	4. 2825(4)	4,2851(3)
	b	11,2580(7)	11,2511(6)
	c	3,9959(3)	3,9950(3)

* τ = tamanho médio aparente de cristal; ε = microdeformação; ** os números entre colchetes não são os erros das medidas, mas os desvios padrão da média (σ_d) em relação a diferentes direções cristalográficas; *** Os números entre colchetes no caso dos maiores e menores valores de tamanho de cristalito referem-se ao índice de Miller da reflexão correspondente.

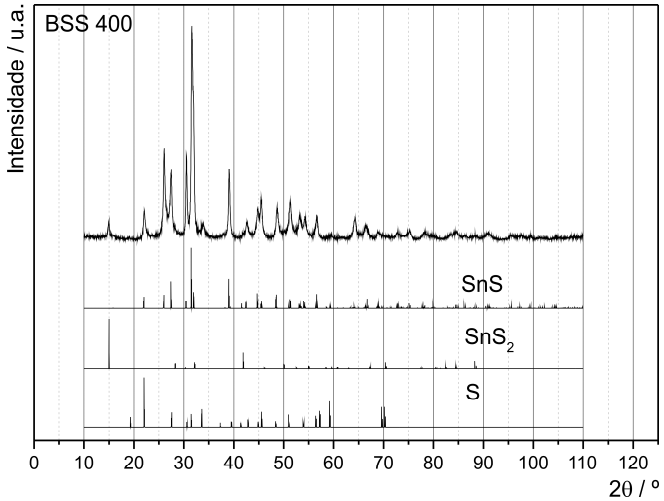


Figura 4.9: Difratograma experimental da amostra BSS 400 e os padrões de difração das fases que compõem a amostra.

As decomposições térmicas do precursor BiEDT produziram sulfeto de bismuto no sistema ortorrômbico (ICSD 89324) como fase principal, no entanto, a 310 ºC a decomposição não foi completa, muitos picos de difração do precursor foram identificados no difratograma da amostra (Figura 4.11). Além dos picos referentes ao sulfeto de bismuto, no difratograma da amostra BiEDT 500 aparecem picos do bismuto metálico no sistema romboédrico (PDF 85-1329), do óxido de alumínio (PDF 89-3072) e outros três picos de baixa intensidade não identificados com alguma fase cristalográfica específica. A fase Al_2O_3 pode ser proveniente do próprio recipiente de alumina no qual foi decomposto o precursor, o

resíduo provavelmente aderiu-se à parede do recipiente e ao retirá-lo pode ter saído junto fragmentos do recipiente.

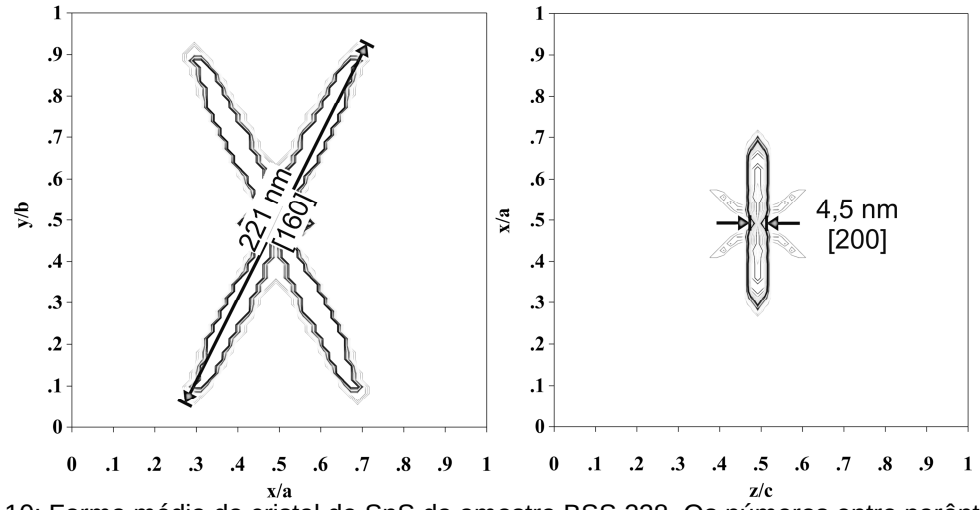


Figura 4.10: Forma média do cristal de SnS da amostra BSS 238. Os números entre parênteses são as direções cristalográficas referentes aos comprimentos indicados.

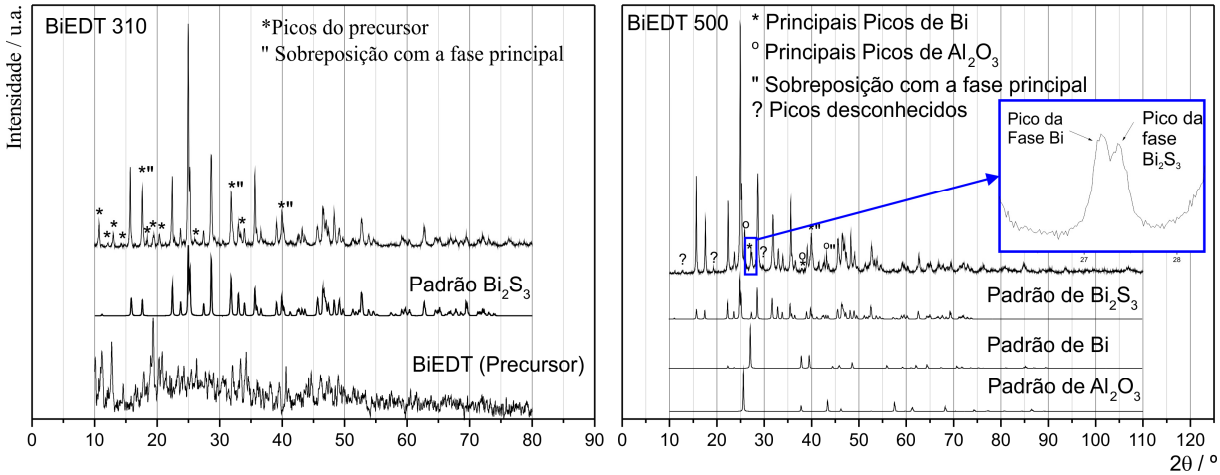


Figura 4.11: Difratogramas experimentais das amostras BiEDT 310 e 500 e os padrões de difração das fases presentes.

A microestrutura da amostra BiEDT 500 foi analisada por DRX (Figura 4.12 e Tabela 4.5). Apesar de ocorrerem outras fases, o principal pico de cada fase secundária pode ser facilmente excluído do difratograma e os demais picos têm intensidades muito baixas e não interferem na análise. A forma média do cristal de Bi_2S_3 apresentou o maior grau de anisotropia de todos os produtos de decomposição térmica, CV_T = 2,17. As imagens da forma média do cristal (Figura 4.13) mostram que o crescimento é preferencial na direção cristalográfica [010]. O valor do comprimento do cristal nessa direção é calculado acima de 1 µm, este valor está acima do limite de precisão da técnica. Apesar disto pode-se afirmar que

o cristal é unidimensional, pois todos os comprimentos nas direções perpendiculares a [010], ou seja, direções do tipo [*H*0*L*], onde *H* e *L* são inteiros, são menores que 47 nm.

Tabela 4.5: Informações sobre a microestrutura, parâmetros de rede e fatores de ajuste para as amostras de bismuto e zinco obtidos pelo refinamento de Rietveld (WPPF) e pelo método WPPM.

Parâmetro		**BiEDT 500**	**ZnEDT 500**		
Método		WPPF	WPPF	WPPM	
GOF		2,72	2,35	2,20	
Fase		Bi_2S_3	ZnS	ZnS	
Distribuição				Hist.	Hist. Pond.****
<t>* / nm		-	-	3,1	-
σ_t* / nm		-	-	1,5	142
CVt* / %		-	-	51	227
τ ou $<t_v>$ / nm **		138 [300]	8,6 [3,4]	-	63
ε* / %		0,12(1)	0,93(5)	1,01(1)	
Maior | Menor dimensão Cristalito médio / nm ***		$1.835_{[040]}$ | $22_{[301]}$	-	-	
Parâmetros de rede / Å	a	11,1470(4)	3,82335(1)	3,8217(3)	
	b	11,2983(3)	3,82335(1)	3,8217(3)	
	c	3,9791(1)	6,274651(4)	6,2589(6)	

* <t> = tamanho médio de cristal; σ_t = Desvio Padrão do tamanho de cristal; CV_t = Coeficiente de variação do tamanho = 100σ/média; ε = microdeformação; ** τ é o tamanho médio aparente de cristal e os números entre colchetes não são os erros das medidas, mas os desvios padrão da média (σ_d) em relação a diferentes direções cristalográficas; *** Os números entre colchetes no caso dos maiores e menores valores de tamanho de cristalito referem-se ao índice de Miller da reflexão correspondente. **** A distribuição é ponderada pelo volume do cristal.

O crescimento unidimensional dos cristais de Bi_2S_3 ocorre com facilidade devido a sua estrutura cristalina lamelar (Black *et al.*, 1957). Embora as direções de crescimento [100] ou [001] sejam reportadas com mais frequência, é possível encontrar artigos em que o crescimento preferencial foi identificado na direção [010] (Xie *et al.*, 2004).

A decomposição do precursor de zinco a 500 ºC produziu sulfeto de zinco puro, na fase hexagonal (ICSD 657411), conforme o difratograma da amostra (Figura 4.12). A microestrutura foi calculada pelo método de Rietveld (WPPF) utilizando o modelo anisotrópico de tamanho de cristal. Alguns picos do padrão de difração não foram bem

ajustados pelo padrão teórico na parte superior, mesmo após várias tentativas utilizando a orientação preferencial. Isso pode ser um efeito decorrente do alto grau de dispersão de tamanho de cristal desta amostra. O tamanho médio de cristal calculado é de 8,6 nm e CV_T é 0,40. A forma média do cristal é apresentada nas imagens da Figura 4.14. Os cristais de ZnS tendem a crescer nas direções dos eixos cristalográficos, especialmente na direção do eixo *c* (001) (Salavati-Niasari *et al.*, 2009b), como mostrado na Figura 4.14.

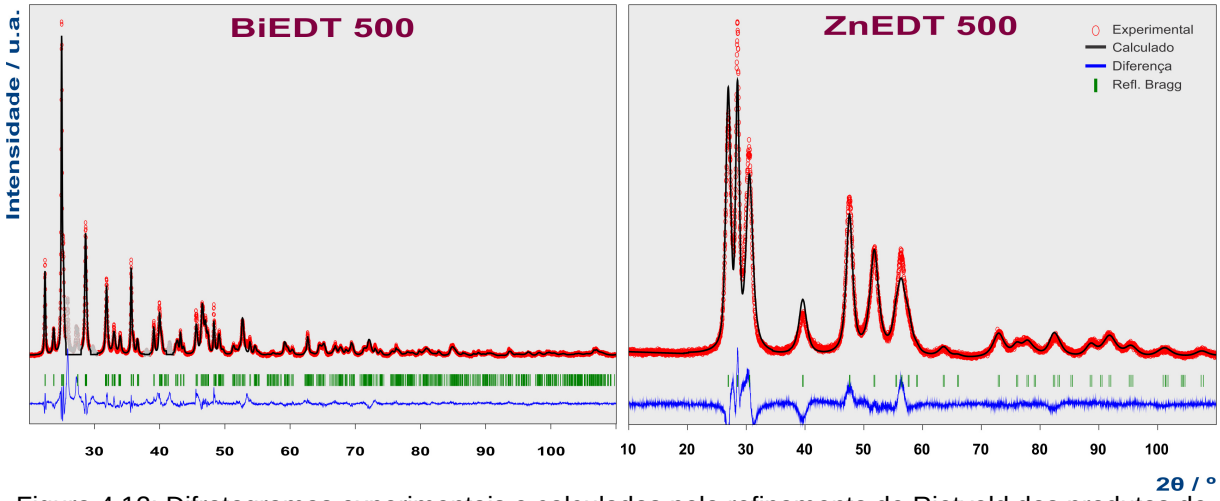


Figura 4.12: Difratogramas experimentais e calculados pelo refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição dos precursores de dietilditiocarbamato de Bi e Zn.

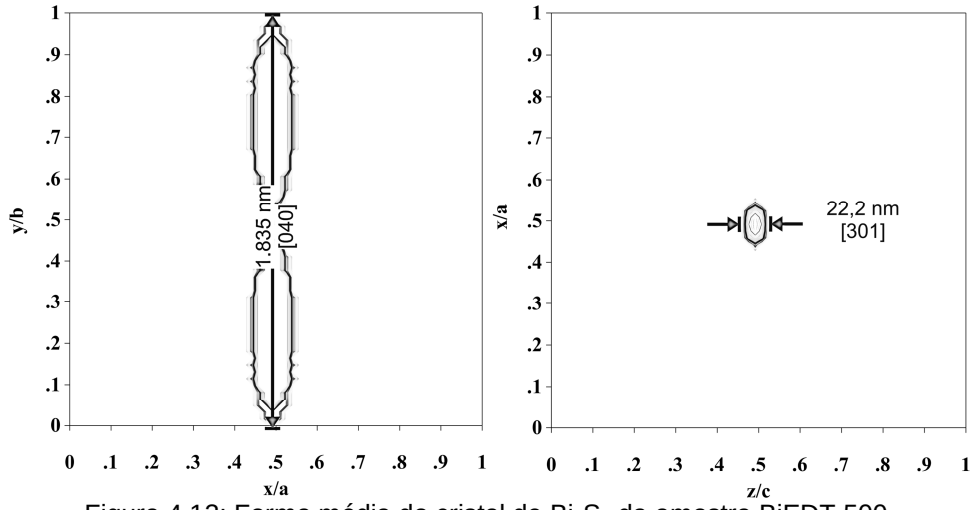


Figura 4.13: Forma média do cristal de Bi_2S_3 da amostra BiEDT 500.

Os picos de difração desta amostra são muito largos e isso ocorre devido principalmente à grande microdeformação dos cristais, calculado em 0,93%. Isto indica que o material possui baixa cristalinidade.

O difratograma da amostra de zinco foi analisado também pelo método WPPM (informações sobre o método, na seção 1.5.2, página 27, e sobre as funções utilizadas, na

seção 5.3.1, página 75) utilizando o programa de computador MStruct com o modelo de distribuição numérica de tamanho (tipo histograma), o difratograma calculado encontra-se no Apêndice A, pag. 128. O histograma ponderado pelo volume (Figura 4.15) mostra que a amostra tem alta dispersão de tamanho de cristal. Apesar de que a maioria dos cristais é menor que 20 nm, foram calculados cristais com até 700 nm.

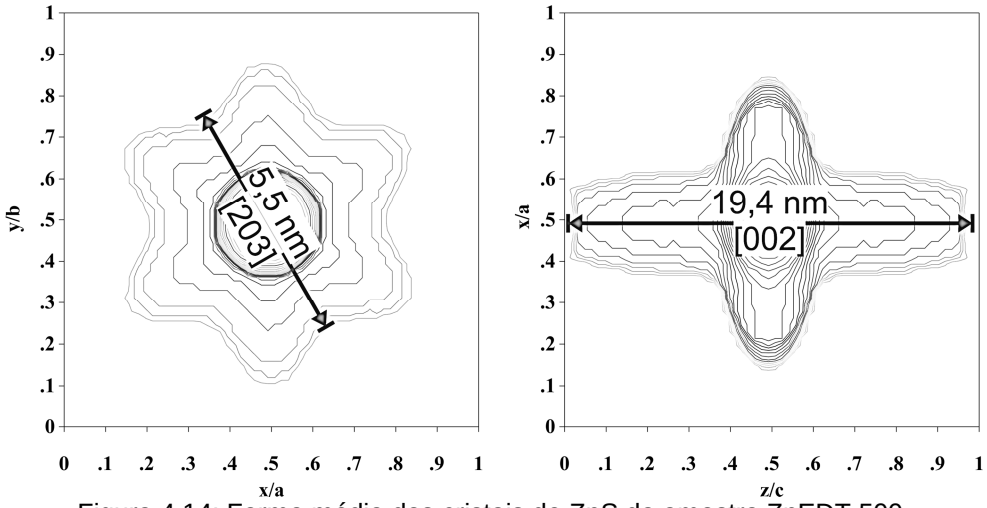


Figura 4.14: Forma média dos cristais de ZnS da amostra ZnEDT 500.

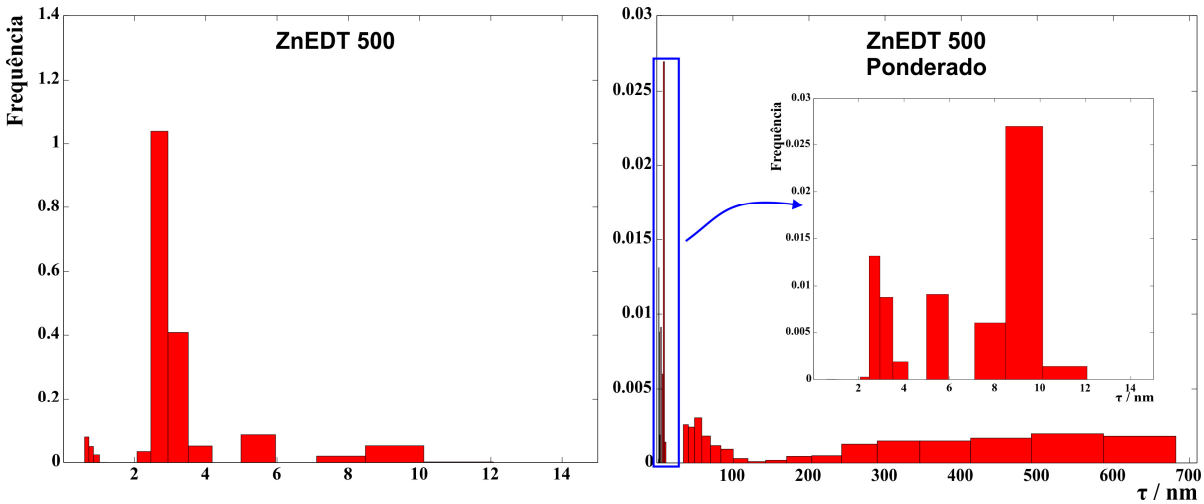


Figura 4.15: Distribuição de tamanho de cristal da amostra ZnEDT 500 ajustados pelo método WPPM utilizando a função numérica (histograma).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV dos produtos de decomposição do precursor BSO são mostradas nas Figuras 4.16 e 4.17. Os tamanhos das partículas foram determinados com auxílio do programa de computador ImageJ.

A definição de alguns termos se faz necessário para análise das imagens de microscopia: **partícula** é uma região da matéria sólida de massa coesa. As partículas podem ter diversas naturezas: **cristal**, matéria sólida limitada espacialmente e cuja estrutura atômica tem arranjo cristalino; **aglomerado**, quando vários cristais ou partículas menores formam uma estrutura maior devido a forças coesivas entre eles. Os cristais podem ser identificados em imagens de microscopia pela morfologia regular, com arestas e faces. Os aglomerados geralmente não formam estruturas regulares e, por ser formado por partículas menores, frequentemente apresentam superfícies rugosas, irregulares ou com poros. No caso da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de alta resolução, ainda é possível identificar os cristais pela região de franjas do arranjo atômico. Neste trabalho, será utilizado o termo partícula quando não for possível a diferenciação clara entre cristal e aglomerado.

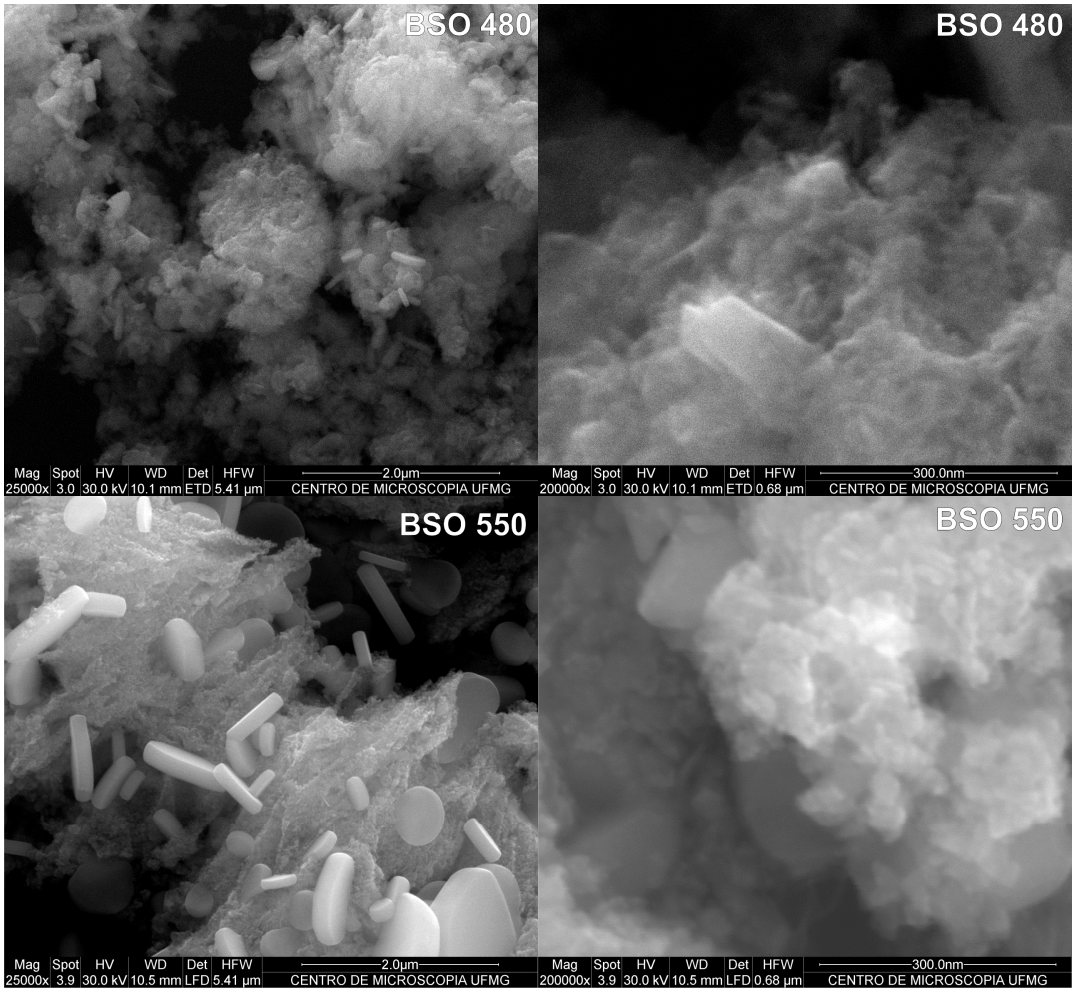


Figura 4.16: Imagens de MEV dos produtos de decomposição do precursor BSO em atmosfera de nitrogênio a 480 e 550 ºC.

As imagens da amostra BSO 480 permitiram identificar duas morfologias de partículas: tipo disco, com espessura entre 50 e 60 nm e diâmetro entre 200 e 300 nm, e uma

forma irregular, com tamanho variando entre 20 a 600 nm. A amostra BSO 550 apresenta a mesma morfologia, com dimensões ligeiramente diferentes, as partículas em forma de disco possuem espessura entre 90 e 150 nm e diâmetro entre 500 e 850 nm e as irregulares apresentaram diâmetros de 20 nm a 100 nm.

A amostra BSO 650 também apresenta uma distribuição larga de tamanho, sendo possível identificar partículas pequenas de até 18 nm e grandes de até 850 nm. A morfologia da grande maioria das partículas é irregular, mas é possível identificar partículas esféricas com diâmetros entre 200 a 850 nm.

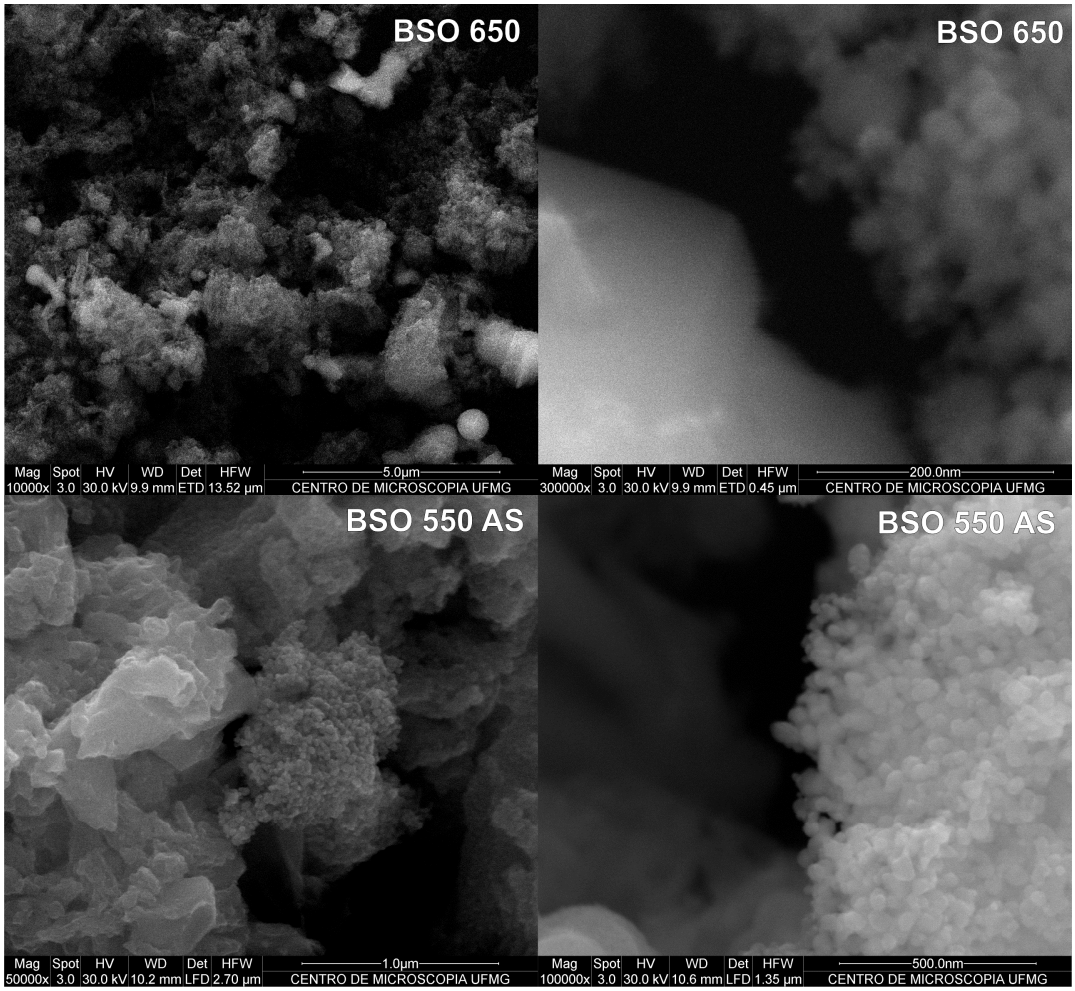


Figura 4.17: Imagens de MEV das amostras BSO 650 e BSO 550 AS.

As imagens de MEV, auxiliado pela análise microestrutral por DRX podem levar a duas conclusões: as partículas em forma de disco das amostras BSO 480 e BSO 550 são da fase SnO e na amostra BSO 650 as partículas esféricas podem ser de estanho metálico ou do SnO_2 advindo da reação de oxirredução (equação 4.1, página 44). Os dados que

suportam essas hipóteses são: partículas tipo disco só ocorrem nas amostras que têm a fase SnO, ou seja BSO 480 e BSO 550; as esféricas ocorrem apenas na amostra BSO 650; a imagens mostram que essas partículas são as maiores em cada amostra e o tamanho médio dos cristalitos calculados por DRX das fases SnO, Sn ou SnO_2 da reação oxirredução são bem maiores que da fase SnO_2 produzidos pela decomposição térmica.

A decomposição do BSO em atmosfera de ar sintético produziu partículas em grande faixa de comprimento, entre 15 e 3.500 nm, com formas irregulares, embora as partículas pequenas sejam esféricas.

As morfologias observadas nas amostras de BSO nas diferentes temperaturas e atmosferas são muito parecidas como as obtidas em outros trabalhos na literatura através da decomposição térmica dos mesmos precursores (Pereira *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2003a).

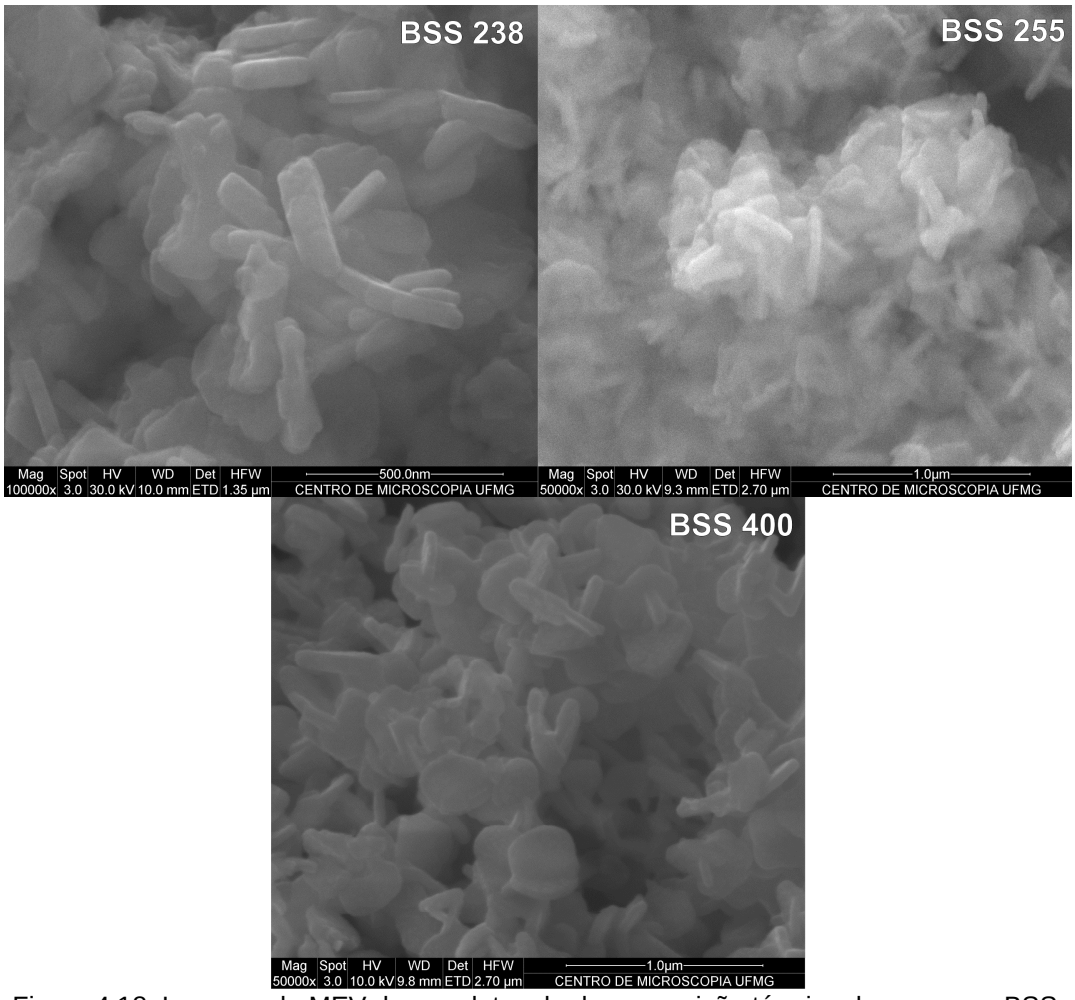


Figura 4.18: Imagens de MEV dos produtos de decomposição térmica do precursor BSS.

As decomposições do precursor BSS produziram partículas mais homogêneas que as amostras do precursor BSO, tanto em relação à forma quanto em relação ao tamanho. As partículas das amostras BSS 238, BSS 255 e BSS 400 são parecidas e têm aspecto de bastões com larguras que variam entre 40 e 90 nm e com comprimento entre 150 e 500 nm.

As temperaturas dos patamares utilizados nas decomposições não influenciaram o tamanho aparente nem a forma das partículas obtidas. As amostras da série BSS não apresentam diferenças perceptíveis nas imagens de MEV.

Menezes *et al.* (2010) produziram SnS por decomposição térmica de precursores do tipo $[SnR_{4-x}EDT_x]$, onde R é o radical fenil ou butil e $1 < x < 3$, no entanto, a morfologia do material final foi diferente dos obtidos neste trabalho, são formas laminares de grande dimensão, em torno de 10 µm.

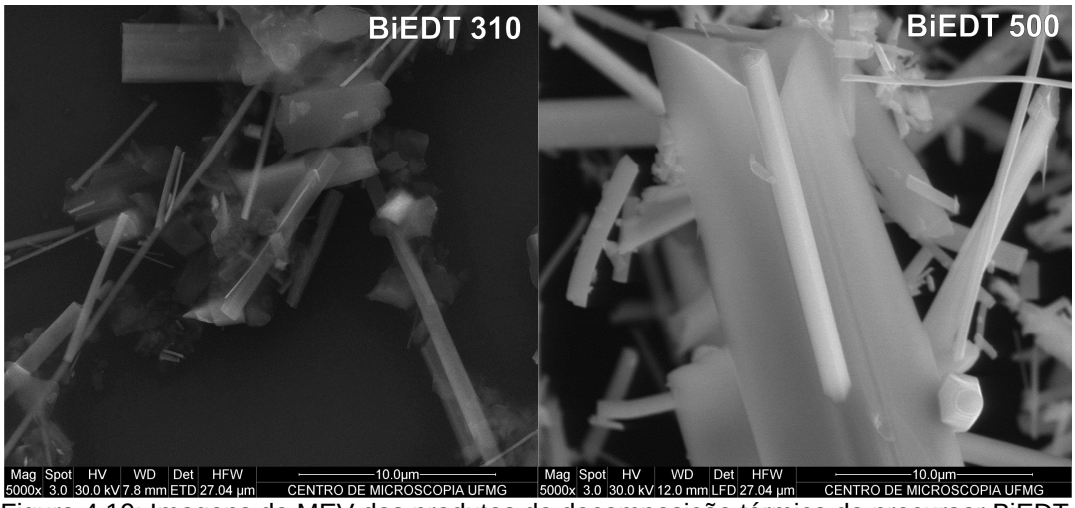


Figura 4.19: Imagens de MEV dos produtos de decomposição térmica do precursor BiEDT.

As duas amostras de bismuto possuem as mesmas morfologias e podem ser distinguidas em três tipos:

1) Bastões:

Partículas unidimensionais com seção transversal esférica. Na borda de algumas destas partículas, é possível identificar uma cavidade interna, indicando que há também tubos. O diâmetro destas partículas está entre 0,1 e 7 µm e comprimentos entre 4 e 25 µm. Partículas com esta morfologia estão em maior quantidade;

2) Paralelepípedo:

Estas partículas apresentam faces retangulares definidas, com comprimentos que variam entre 0,8 e 7 µm;

3) Irregular:

Não se pode identificar nenhuma forma regular. O tamanho das partículas irregulares varia entre 0,05 a 2 µm. Devido à limitação da resolução da medida, não é possível identificar com precisão os contornos das partículas menores.

Assim como nas amostras de estanho, não foi possível identificar diferenças significativas na morfologia das partículas entre as duas amostras de bismuto.

O sulfeto de bismuto foi obtido por Boudjouk *et al.* (1998) através da decomposição térmica do precursor $[Bi(CH_2C_6H_5)_3S_3]$, que produziu um material nanopartículado com alto grau de aglomeração, resultado bem distinto do obtido neste trabalho. Isto indica a grande influência que o precursor tem na morfologia final do produto.

A decomposição do precursor de zinco à 500 ºC em atmosfera inerte produziu partículas com diâmetros entre 50 e 3.000 nm sem uma forma regular. As partículas pequenas estão em maior quantidade, além de que as menores partículas identificadas pelo MEV podem ser constituídas por partículas menores, já que a resolução da medida não permitiu identificar com precisão os contornos destes grãos.

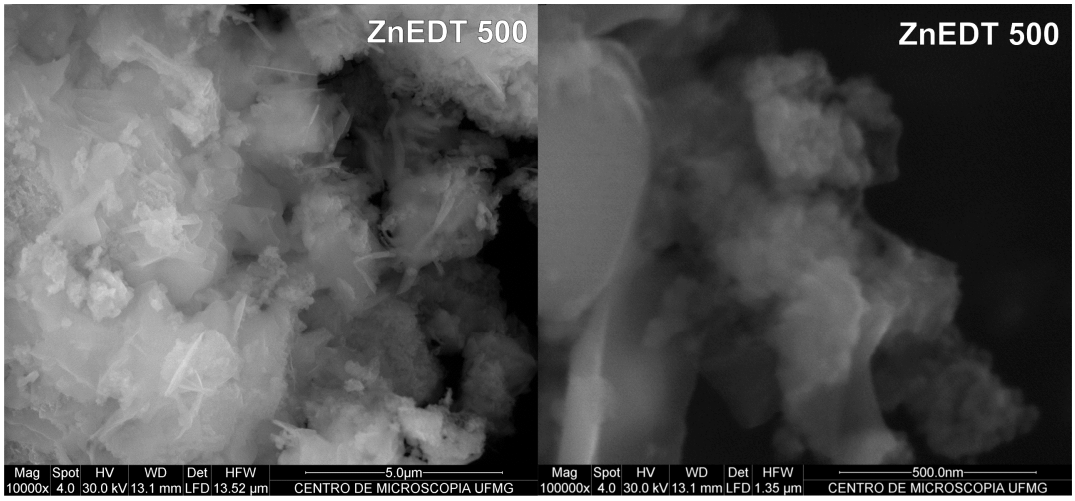


Figura 4.20: Imagens de MEV do produto de decomposição térmica do precursor ZnEDT.

Zhang *et al.* (2007b) e Liu (2006) também prepararam ZnS por decomposição térmica de ZnEDT e o obtiveram nanocristais na fase hexagonal com diâmetros entre 2,7 e 8,6 nm. Não foram descritas partículas maiores que as mencionadas.

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A decomposição térmica dos precursores estudados permitiu a obtenção de sulfetos e óxidos dos elementos Sn, Bi e Zn, como desejado. No entanto, para uma avaliação detalhada da técnica é necessário considerar as características dos produtos.

As temperaturas de decomposição para obtenção dos semicondutores foram relativamente baixas: óxido de estanho, 480 ºC; sulfeto de estanho, 238 ºC; sulfeto de bismuto, 310 ºC; sulfeto de zinco, 500 ºC. O caso mais notável é o sulfeto de estanho, pois trabalhos anteriores com a técnica haviam reportado sua obtenção por decomposição térmica apenas acima de 500 ºC (Costa *et al.*, 2000; Porto *et al.*, 2004; Coelho *et al.*, 2005) com o mesmo precursor utilizado neste trabalho ou 350 ºC (Menezes *et al.*, 2004; Menezes *et al.*, 2010) com precursores $[SnR_{4-x}EDT_x]$, com $1 < x < 3$.

Há dificuldades em se obter produtos com uma única fase cristalina. O precursor BSO produziu misturas de óxidos de estanho II e IV, quando decomposto em atmosfera inerte, e o sulfeto de bismuto estava associado a fases secundárias (precursor ou bismuto metálico). No caso do óxido de estanho, pôde-se contornar isso pela decomposição em atmosfera oxidante, obtendo óxido de estanho IV puro. É possível obter sulfeto de bismuto puro incluindo uma etapa de purificação do resíduo de decomposição: o precursor é solúvel em acetona, enquanto o sulfeto de bismuto não. Pode-se ainda, aumentar o tempo de decomposição à temperatura de 310 ºC, para que todo precursor decomponha-se. Os precursores BSS e ZnEDT proporcionaram produtos com uma única fase cristalina sem necessidade de outras etapas.

A característica mais importante para avaliação desta técnica é a morfologia das partículas. A dispersão de tamanho é muito grande: em alguns casos a diferença entre as partículas menores e maiores pode chegar a mais de cem vezes. No caso do sulfeto de bismuto, além desta dispersão, o procedimento produz partículas com três formas distintas. A

única exceção é o sulfeto de estanho, cujas partículas apresentaram tamanho e forma mais homogêneos.

O aspecto decisivo é o baixo controle que o método oferece sobre as características das amostras, especificamente em relação à morfologia. Embora tenha sido possível determinar o efeito da temperatura sobre o tamanho médio dos cristais e sobre a microdeformação da fase SnO_2, não houve mudanças perceptíveis em relação a alta dispersão de tamanho das partículas. Outra variável que poderia ser controlada é o tempo de decomposição, no entanto, utilizou-se um tempo pequeno, apenas 2 horas. Não é provável que o tempo exerça grande influência sobre a morfologia, a ponto de mudar a dispersão de tamanho, uma vez que o tempo contribui para o aumento do tamanho das partículas e consequentemente para maior dispersão.

O fato de o processo ocorrer em fase sólida tem grande influência sobre a dispersão de tamanho das partículas. No estado sólido, a dinâmica de propagação de massa e energia térmica é muito reduzida, o que facilmente provoca gradientes de composição e de temperatura ao longo da amostra a ser decomposta. Processos em fases líquida ou gasosa podem melhorar a dispersão de tamanho de cristal.

DECOMPOSIÇÃO HIDROTÉRMICA

Após os resultados obtidos pela decomposição térmica tornou-se evidente a necessidade de um método diferente na obtenção de materiais nanocristalinos a partir dos precursores de fonte única. Este método deveria proporcionar um mecanismo de decomposição mais homogêneo além de possibilitar maior controle sobre as características morfológicas dos materiais. Um método que pode atender a esses requisitos é a decomposição em estado hidrotérmico, uma vez que processos no estado líquido seguem mecanismos mais homogêneos e dinâmicos do que no estado sólido, além de envolver um conjunto amplo variáveis de processo que permitem controlar a decomposição do precursor.

5.1 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As decomposições hidrotérmicas foram conduzidas em autoclave de aço inoxidável com recipiente de Teflon® de 220 mL. Utilizou-se em todos os experimentos 80 mL de água e uma massa de complexo necessária para obtenção de 0,25 g do produto desejado. Com intuito de estudar os efeitos das variáveis de processo sobre o material obtido, foram planejados vários experimentos em condições diferentes, mudando uma variável de cada vez. Nas Tabelas 5.1 e 5.2 são descritas as condições de cada experimento.

O sistema de aquecimento consiste de um banho de óleo no qual a autoclave é submersa e um sistema de controle de temperatura constituído por termopar, resistência elétrica e um módulo de controle. Para homogeneizar a temperatura do banho de óleo foi usado um agitador mecânico. O precipitado resultante foi purificado utilizando uma centrífuga, Sorvall RC 6 plus com rotor SS-34, operada com rotação de 15.000 rpm a 4 ºC por 10 minutos, e redispersado três vezes em água e em acetona. O produto foi seco em condições de temperatura e pressão ambiente.

Tabela 5.1: Condições dos experimentos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT.

Código	Temperatura / ºC	Tempo / h	Surfactante*	pH	Rendimento / %
HT Zn 140	140	6			0
HT Zn 160	160	6			95
HT Zn 180	180	6			80
HT Zn 200	200	6			75
HT Zn 3	160	3			74
HT Zn 24	160	24			99
HT Zn 4:1	160	6	4:1		91
HT Zn 1:1	160	6	1:1		75
HT Zn 1:4	160	6	1:4		73
HT Zn pH 1	160	6		1	44
HT Zn pH 4	160	6		4	84
HT Zn pH 9	160	6		9	89
HT Zn Func	160	24	Na presença do Mercaptoetanol		71
ST Zn DMF	160	24	Usando DMF como solvente		80

* Os valores nesta coluna referem-se à proporção molar entre o produto e o monômero do surfactante.

A suspensão de ZnEDT introduzida na autoclave foi preparada pela mistura das soluções aquosas dos reagentes $Zn(NO_3)_2$ e EDTNa, sem necessitar de etapas de purificação do precursor. Já as suspensões de BiEDT foram preparadas em solução etanólica, evaporadas na estufa a 60 ºC e suspenso novamente em água. A solução etanólica para o

bismuto foi necessária para se evitar a precipitação do sal de bismuto na presença de água na forma de BiOOH. Outra forma de se evitar a precipitação do sal em água é reduzir o pH e, após a reação de complexação, corrigir a concentração do íon H^+ em solução.

Tabela 5.2: Condições dos experimentos de decomposição hidrotérmica do precursor BiEDT.

Código	Temperatura / ºC	Tempo / h	Surfactante*	pH	Rendimento / %
HT Bi 160	160	6			0
HT Bi 180	180	6			92
HT Bi 200	200	6			89
HT Bi 3	180	3			86
HT Bi 24	180	24			83
HT Bi 4:1	180	6	4:1		81
HT Bi 1:1	180	6	1:1		86
HT Bi 1:4	180	6	1:4		83
HT Bi pH 1	180	6		1	75
HT Bi pH 4	180	6		4	69
HT Bi pH 9	180	6		9	75
HT Bi Func	180	6	Na presença do Mercaptoetanol		81
ST Bi DMF	180	6	Usando DMF como solvente		86

* Os valores nesta coluna referem-se à proporção molar entre o produto e o monômero do surfactante.

Além dos experimentos descritos nas tabelas, foram realizados ainda outros dois com o precursor BSO em água e etanol, a 180 ºC por 8 horas. No entanto, ao final do processo, não foram obtidos precipitados e sim soluções transparentes, indicando que, apesar de ter ocorrido uma reação, já que o precursor é insolúvel nesses solventes, não foi obtido o óxido de estanho. Este precursor não é adequado para decomposição hidrotérmica, provavelmente por que os radicais butil não são bons grupos abandonadores e não possuem nenhum centro de interação com os solventes, como o ligante dietilditiocarbamato, que tem o nitrogênio com um par de elétrons não ligante. Realizou-se também uma decomposição do ZnEDT a 140 ºC, mas a reação não ocorreu, uma vez que todo sólido presente no recipiente após 6 h de decomposição era o precursor, fato confirmado pelo ponto de fusão.

Para variar o pH utilizou-se soluções de HNO_3 ou NaOH e um pHmetro para controle. O dispersante utilizado foi o "Logosperse 4254", produto comercial da empresa *Ashland Hercules Water Technologies* à base de poliacrilato de sódio (Figura 5.1), 45% em massa do produto.

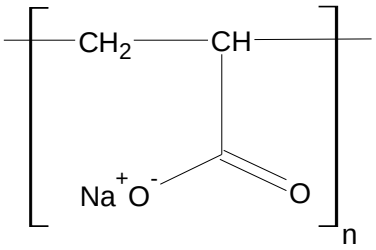


Figura 5.1: Monômero do surfactante poliacrilato de sódio.

Para estabilizar as partículas nanocristalinas, controlando tamanho e forma dos cristais durante o processo de crescimento, deve-se acrescentar ao sistema reacional moléculas que funcionalizem a superfície dos cristais. Este procedimento também estabiliza suspensões, impedindo que as partículas agreguem e decantem (Hsieh *et al.*, 2006; Gaponik e Rogach, 2010); formando suspensões coloidais estáveis. No caso de sulfetos em água há uma série de moléculas que podem ser utilizadas com essa finalidade. Para avaliar a influência da funcionalização dos cristais de sulfeto de zinco obtidos por decomposição hidrotérmica do ZnEDT e do BiEDT, acrescentou-se à suspensão aquosa do precursor 360 µL de mercaptoetanol e realizou o processo de decomposição.

Apesar de o processo de decomposição hidrotérmica ser assistido pela água, os precursores de dietilditiocarbamato são insolúveis em água e, na verdade, a reação não ocorre em solução, mas em suspensão. Um último experimento de decomposição foi realizado utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente no lugar da água para se avaliar a influência do processo em relação ao estado do precursor no sistema, em solução ou em suspensão. Os complexos de EDT são bem solúveis em DMF e a molécula desse solvente possui um hidrogênio do grupo carbonila com baixa densidade eletrônica, ideal para favorecer o mecanismo de decomposição dos precursores (Xie *et al.*, 2004).

Os rendimentos das decomposições foram altos, a maioria acima de 70%. Houve apenas duas amostras em que o rendimento foi abaixo deste valor. A decomposição do BiEDT a 160 ºC produziu apenas 18% de Bi_2S_3 que era esperado, apesar de a temperatura ser suficiente para decompor o precursor, o processo ocorreu de maneira muito lenta e grande

parte do precursor não havia decomposto após 6h de reação. A amostra HT Zn pH 1 apresentou rendimento de apenas 44%. Nessas condições, os equilíbrios dos íons em solução podem ser desfavoráveis para o ZnS. As equações a seguir representam as principais reações de equilíbrio para o sulfeto de zinco em água (Lewis, 2010).

$$ZnS \rightleftarrows Zn^{2+} + S^{2-} \quad K_{ps} = 2x10^{-25} \qquad 5.1$$

$$H_2S \rightleftarrows HS^{-} + H^{+} \quad K_{a1} = 1{,}02x10^{-7} \qquad 5.2$$

$$HS^{-} \rightleftarrows S^{2-} + H^{+} \quad K_{a2} = 3{,}98x10^{-18} \qquad 5.3$$

As constantes de equilíbrio apresentadas são nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), nas condições de decomposição, os valores devem ser diferentes. De qualquer modo, tem-se a certeza de que a concentração de H^+ influencia o equilíbrio de ZnS.

5.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As análises de **DRX** foram realizadas em duas condições. A primeira, com a finalidade de se identificar as fases cristalinas, com baixa taxa de aquisição, passo de 0,02 º2θ e medida de 1 s por passo. A segunda, com alta taxa de aquisição, passo de 0,02 º2θ e 15 s por passo, para análise microestrutural. Utilizou-se os difratômetros Rigaku Geigerflex com adaptação para aquisição por passo, do Departamento de Física da UFMG, e o Rigaku Geigerflex-3034, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) de Belo Horizonte. Em todos os casos, utilizou-se a radiação do cobre ($K\alpha_1$ = 1,54056 Å). Para a análise de microestrutura, mediu-se também o padrão de silício nas mesmas condições das medidas das amostras para extrair as informações instrumentais do perfil de pico.

As medidas por **microscopia eletrônica** foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. Para as medidas por varredura, utilizou-se o microscópio eletrônico Quanta FEI 200, com canhão por emissão de campo sob tensão de 30 kV. As amostras para as medidas de **MEV** foram preparadas por dispersão em acetona, com auxílio de ultrassom e

depositadas sobre substratos de silício fixado no suporte por uma fita de carbono. As medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (**MET**) foram realizadas no microscópio Tecnai G2-20 SuperTwin FEI com tensão de 200 kV. As amostras foram suspensas em acetona com auxílio de banho de ultrassom e depositadas em grades de cobre recobertas com filme de carbono.

As medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (**UV-Vis**) foram realizadas no aparelho UV-2401C Shimadzu no modo reflectância. Utilizou-se sulfato de bário como branco das medidas.

Medidas de adsorção de N_2 foram realizadas com objetivo de calcular a área superficial específica dos materiais através do método de multiponto de Brunauer, Emmett, e Teller (**BET**). Foram utilizados os aparelho da Quantachrome modelos Autosorb-1e NOVA 2200. As amostras foram previamente tratadas a 150 ºC por 1 hora.

Os semicondutores foram testados como **fotocatalisadores** na degradação do corante azul de metileno. Utilizou-se uma câmara fechada com uma lâmpada fluorescente de radiação ultravioleta e uma chapa com agitação magnética. O fotocatalisador (60 mg) foi suspenso com auxílio de um banho de ultrassom em 80 mL de solução de azul de metileno 20 ppm. O sistema ficou em repouso por uma hora dentro da câmara escura sem radiação para que o processo de adsorção ocorresse. A reação foi acompanhada retirando-se alíquotas a cada 8 minutos e analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta e do visível, na faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm.

5.3 SULFETO DE ZINCO

5.3.1 Difração de Raios X

Os resultados das análises de DRX mostraram que todas as decomposições hidrotérmicas produziram apenas sulfeto de zinco. No entanto, a maioria das amostras decompostas em água apresentaram as duas fases cristalinas, sendo a cúbica a fase principal, com mais de 80% em massa da amostra. Os valores das quantidades relativas das fases, e qualquer outra informação da fase hexagonal calculada pelo refinamento de Rietveld

apresentam uma grande incerteza, pois os picos são pequenos, muito largos e os mais intensos estão totalmente ou parcialmente sobrepostos com os picos da fase principal. De qualquer forma a fase cúbica é muito mais abundante que a fase hexagonal.

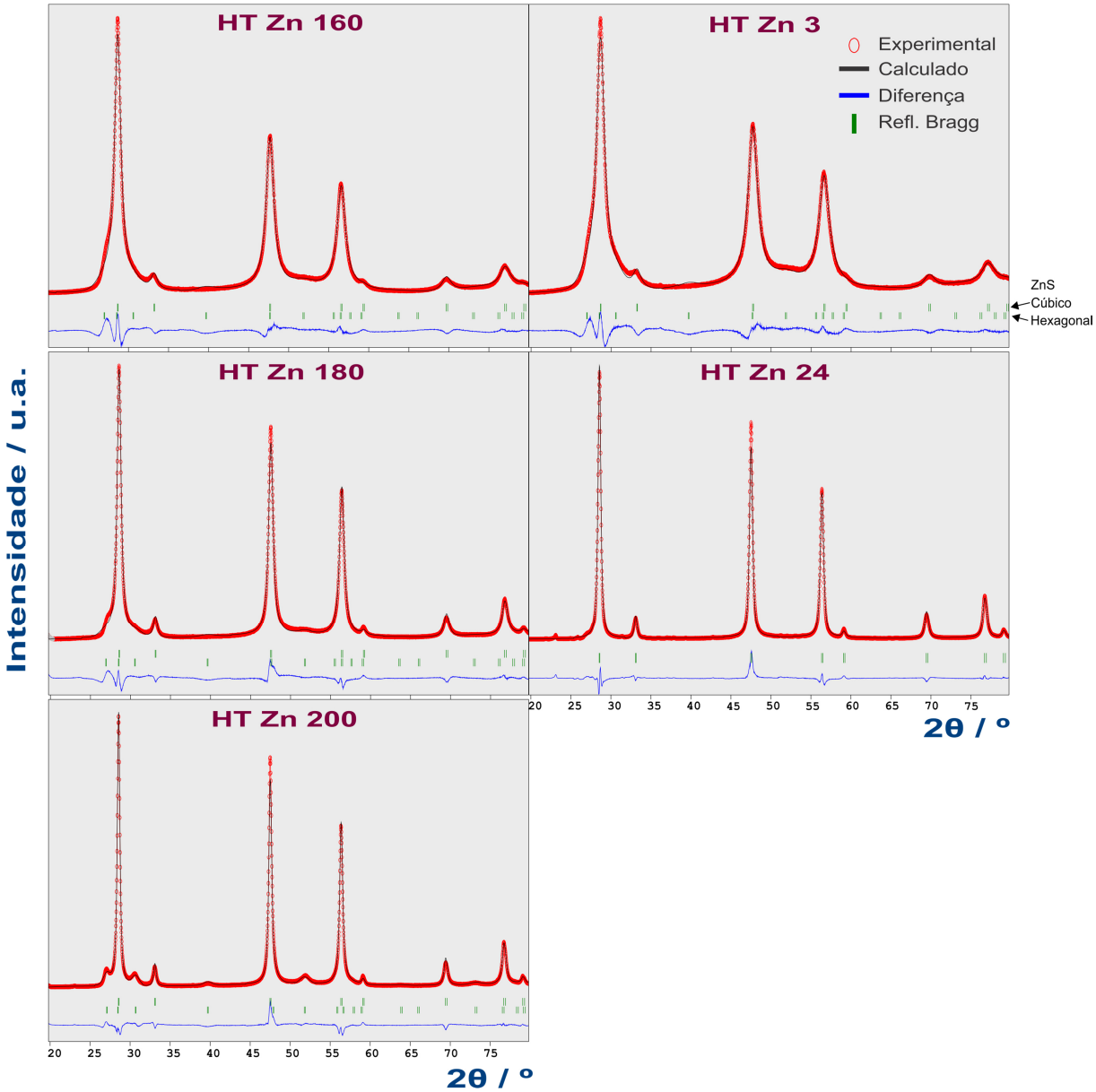


Figura 5.2: Difratogramas experimentais e calculados pelo refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT em função da temperatura e do tempo.

As únicas decomposições em água que produziram a fase cúbica pura são as realizadas por 24 h, indicando que o tempo tem maior influência sobre esta característica. Os cristais neste processo crescem pelo mecanismo de maturação de Ostwald (Song *et al.*, 2010a), as partículas menores tendem a diminuir de tamanho e de quantidade enquanto as partículas maiores aumentam em tamanho. Sabe-se que os cristais da fase hexagonal são mais estáveis que a cúbica quando são muito pequenos, menores que 4 nm (Fang *et al.*, 2011) e por

isto espera-se que estes cristais sejam menores que os da fase cúbica nas amostras. Com o tempo, o processo de crescimento acaba consumindo os cristais da fase hexagonal, enquanto que os cristais da fase cúbica crescem.

Tabela 5.3: Resultado do refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT em função da temperatura e do tempo.

Amostra	GOF	Fase ZnS Cúbico / %	τ* / nm	ε* / %	Parâmetro de rede* / Å
HT Zn 160	1,85	80	7,9(4)	0,34(4)	5,3951(3)
HT Zn 180	1.94	88	11,6(2)	0,05(2)	5,4091(2)
HT Zn 200	1,72	84	29(1)	0,05(1)	5,4126(1)
HT Zn 3	1,61	89	6,1(3)	0,44(5)	5,3898(3)
HT Zn 24	1,98	100	24(1)	0,13(5)	5,4116(1)

* Parâmetros referentes à fase ZnS cúbico; τ = tamanho médio aparente de cristal; ε = microdeformação

Os difratogramas dos materiais decompostos em função da temperatura e do tempo são mostrados na Figura 5.2 e os resultados dos refinamentos de Rietveld são apresentados na Tabela 5.3. Percebe-se nitidamente que tanto a temperatura quanto o tempo de decomposição têm grande influência sobre o tamanho médio dos cristais da amostra, que apresentaram tamanho médio de 6,1 nm (HT Zn 3) até 29 nm (HT Zn 200).

Outra tendência que se observa é o aumento do parâmetro de rede com a temperatura e o tempo de decomposição. Na verdade, o parâmetro de rede é influenciado não diretamente pelas condições do experimento, mas pelo tamanho dos cristais. Os átomos da superfície dos cristais tem uma energia potencial maior que os átomos da parte interna, isto ocorre porque estes átomos tem número de coordenação menor, já que estão na interface do sólido. Essa energia superficial é minimizada por diversos mecanismos, sendo a relaxação um deles, os átomos da superfície deslocam-se da posição ideal, aproximando-se dos átomos da camada inferior e consequentemente diminuindo a distância interplanar (Hornyak *et al.*, 2008b; Guagliardi e Masciocchi, 2010). Esse processo ocorre em qualquer cristal. No entanto, quanto menor o tamanho do cristal mais relevante se torna, já que a porcentagem de átomos na superfície aumenta com o inverso do tamanho. No difratograma, esse efeito pode ser observado pelo deslocamento dos picos de difração, devido à diminuição da distância interplanar (Qi *et al.*, 2002), e pela microdeformação (Ouyang *et al.*, 2006). As tendências

dessas duas propriedades das amostras podem ser melhor evidenciadas pelo gráfico da Figura 5.3.

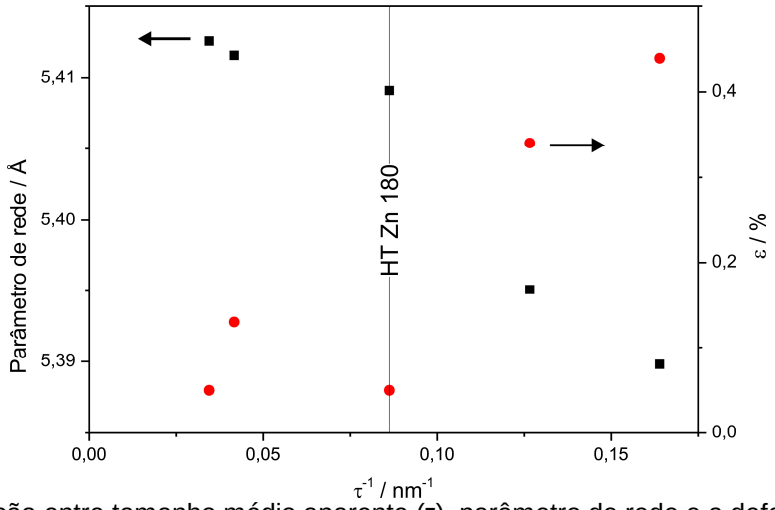


Figura 5.3: Relação entre tamanho médio aparente (τ), parâmetro de rede e a deformação da rede cristalina (ε) das decomposições do ZnEDT em função da temperatura e do tempo.

Do gráfico da Figura 5.3, observa-se que há uma fuga da tendência da microdeformação, em relação ao tamanho, a amostra HT Zn 180 tem deformação muito abaixo do esperado. Provavelmente, a deformação da rede cristalina observada por DRX não deva ser um efeito apenas da relaxação da superfície, mas devido a falhas da própria rede cristalina provocadas durante o processo de crescimento do cristal. Esta evidência é confirmada pelas imagens de MET da amostra HT Zn 3 (Figura 5.11, pag. 81), que mostraram estas falhas na rede cristalina.

Tanto a temperatura quanto o tempo reduzem a deformação da rede cristalina. No entanto, a temperatura parece ter maior influência, ao aumentar a temperatura em 20 ºC a deformação passa de 0,34% para praticamente zero enquanto que mudando o tempo de 3 para 24 h a deformação vai de 0,44 a 0,12%.

Os difratogramas das amostras decompostas com diferentes concentrações de surfactante e pH são mostrados na Figura 5.4. O surfactante exerce influência sobre o tamanho dos cristais de ZnS (Tabela 5.4). Aumentando a proporção de poliacrilato de sódio de 4:1 (mol de ZnS : mol de surfactante) para 1:1 o tamanho médio aparente dos cristais passa de 6,5 nm para 12 nm e permanece neste valor quando aumenta ainda mais a quantidade de surfactante (1:4). Esperava-se que o surfactante interagisse com a superfície dos cristais e ao estabilizá-la diminuísse o processo de crescimento, resultando em cristais menores. No

entanto não é o que foi observado, a influência do poliacrilato no meio reacional deve ser de outra natureza, como, por exemplo, a alteração do pH, já que o monômero apresenta o grupo carboxilato.

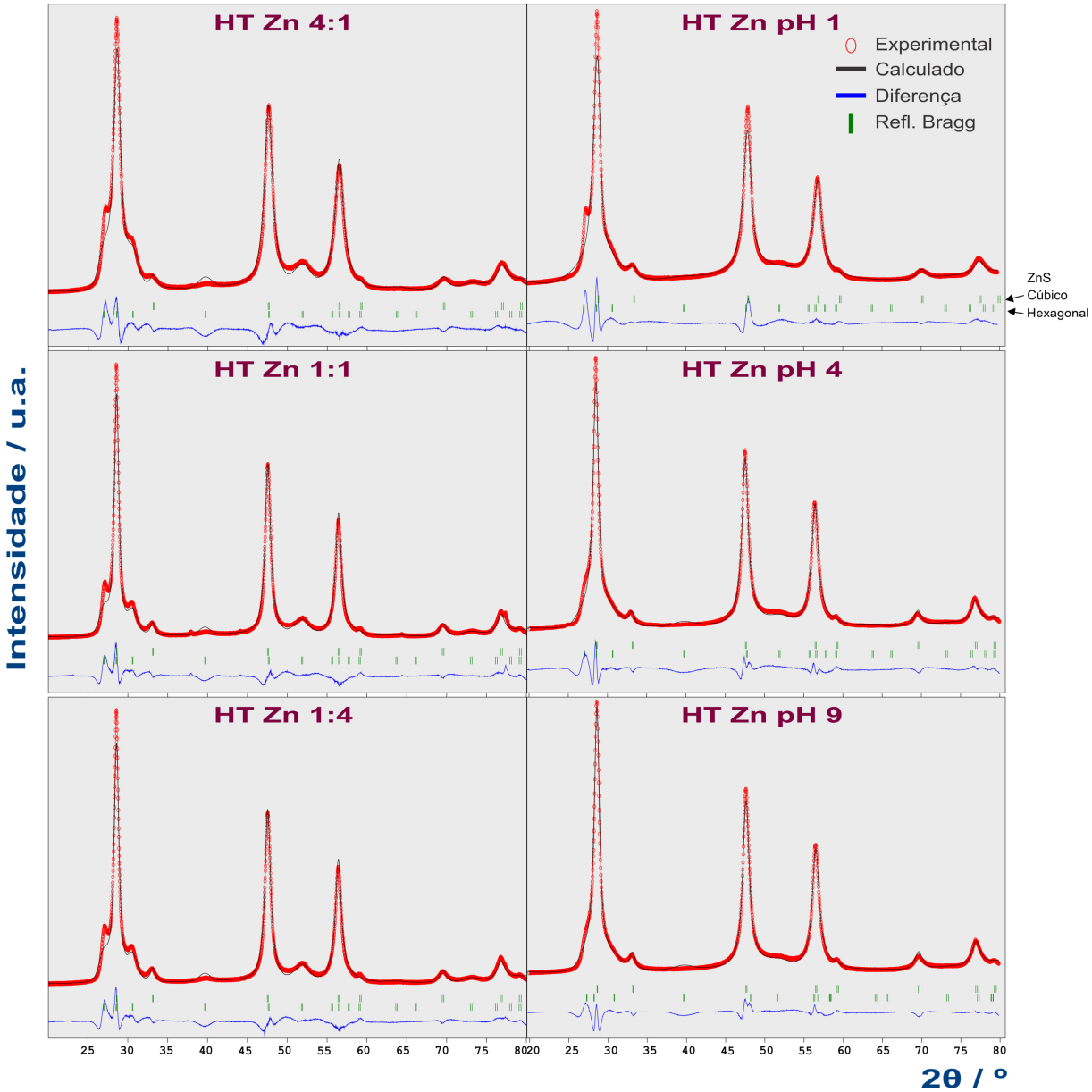


Figura 5.4: Difratogramas experimentais e calculados pelo refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT em função da concentração de surfactante e do pH.

A variação da concentração de íons H^+ no sistema reacional demonstrou que esse íon favorece o crescimento dos cristais, o valor do tamanho médio aparente passa de 7,4 nm em pH 1 para 9,7 nm em pH 9. Sabe-se que o íon H^+ em solução participa do mecanismo de decomposição de precursores de EDT (Xie *et al.*, 2004), o aumento da concentração do íon em solução pode privilegiar a etapa de nucleação, aumentando o número de núcleos cristalinos, resultando em cristais menores.

Tabela 5.4: Resultado do refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT em função da concentração de surfactante e do pH.

Amostra	GOF	Fase ZnS Cúbico / %	τ* / nm	ε* / %	Parâmetro de rede* / Å
HT Zn 4:1	2,51	80	6,5(5)	0,13(6)	5,4018(4)
HT Zn 1:1	2,61	79	12(1)	0,20(4)	5,4076(3)
HT Zn 1:4	2,59	79	11(1)	0,17(4)	5,4087(3)
HT Zn pH 1	2,21	80	7,4(6)	0,24(6)	5,3611(5)
HT Zn pH 4	1,94	82	8,9(6)	0,17(5)	5,3969(5)
HT Zn pH 9	1,90	85	9,0(6)	0,24(4)	5,3987(3)

* Parâmetros são referentes à fase ZnS cúbico; τ = tamanho médio aparente de cristal; ε = microdeformação

As microdeformações calculadas para as amostras com surfactante e diferentes pH são muito próximas uma das outras. Os erros calculados são grandes, em grande parte das amostras iguais ou maiores que as diferenças dos valores da microdeformação. Pode-se dizer que a microdeformação é igual para todas estas amostras.

Os parâmetros de rede são muito próximos, com pequenas variações seguindo a tendência esperada do efeito de relaxação. Apenas a amostra HT Zn pH 1 apresentou um valor bem abaixo das demais amostras, é difícil inferir o motivo desta discrepância.

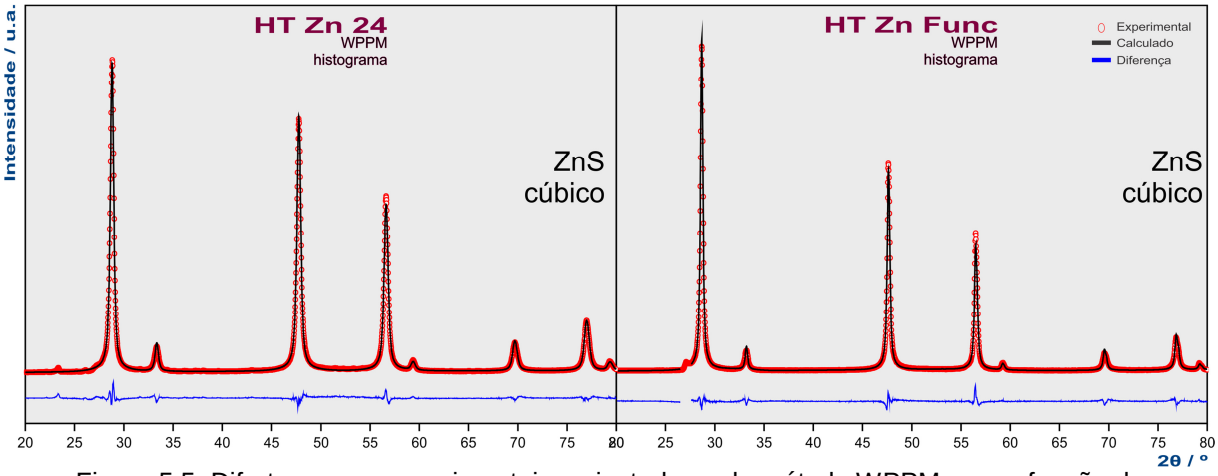


Figura 5.5: Difratogramas experimentais e ajustados pelo método WPPM com a função de distribuição numérica das amostras HT Zn 24 e HT Zn Func.

A decomposição na presença do mercaptoetanol a 160 ºC por 24 h produziu sulfeto zinco puro no sistema cristalino cúbico, assim como na ausência desta molécula. No entanto há um pico extra a 27,1 º2θ, no difratograma da amostra (Figura 5.5), que corresponde

a distância interplanar de 3,29 Å. A reflexão [100] da fase hexagonal tem a mesma distância interplanar, no entanto, não é identificado no difratograma outros picos distintivo dessa fase, como o [101], a 30,7 º2θ. A imagem de difração de elétrons obtida pelo microscópio eletrônico de transmissão (Figura 5.14, pag. 83) apresentou uma reflexão com a mesma distância interplanar. Não se trata de uma fase secundária, mas de algum defeito da rede cristalina provocado pela presença da molécula orgânica, por exemplo, a reconstrução da camada superficial dos átomos para estabilização da tensão superficial (Hornyak *et al.*, 2008b). Esse efeito provoca a mudança de simetria da camada superficial, o que pode gerar reflexões diferentes da fase cristalina.

A microestrutura da amostra foi calculada pelo refinamento de Rietveld. Os resultados são mostrados na coluna referente à WPPF da Tabela 5.5 e o difratograma ajustado encontra-se no Apêndice B, pag. 129. Comparando os resultados com a amostra HT Zn 24, percebe-se que a presença do mercaptoetanol no sistema reacional provocou um pequeno aumento dos cristais e proporcionou um melhor ordenamento dos átomos na rede cristalina, refletido na ausência de microdeformação.

Tabela 5.5: Resultados microestruturais calculados pelos métodos WPPF e WPPM das amostras HT Zn 24 e HT Zn Func.

	HT Zn 24		**HT Zn Func**		
Método de ajuste	WPPM		WPPF	WPPM	
GOF	1,65		5,07	3,47	
Modelo de Distribuição τ	Histograma	Histograma ponderado***	Equação de Scherrer	Histograma	Histograma ponderado**
$<t>^*$ / nm	5,2	-	-	5,3	-
σ_T^* / nm	4,7	15	-	4,2	28
CV_D^* / %	91	50	-	78	63
τ ou $<t_v>^*$ / nm	-	30	27(1)	-	44
ε^* / %	0,116(4)		0	0	
Parâmetros de Rede / Å	5,40795(5)		5,4077(1)	5,4062(1)	

* <t> = tamanho médio de cristal; σ_T = Desvio Padrão do tamanho; CV_D = Coeficiente de variação do tamanho de cristal = 100σ/média; τ = tamanho médio aparente de cristal; $<t_v>$ = tamanho médio de cristal volume-ponderado;ε = microdeformação;
** A distribuição é ponderada pelo volume do cristal

Os picos de difração da amostra ST Zn DMF (Figura 5.6) são correspondentes a ZnS no sistema hexagonal (ICSD 657411). O refinamento de Rietveld não pôde ajustar adequadamente a intensidade dos picos deste difratograma (Apêndice C, página 130), o que inviabilizou a análise microestrutral por este método. Esta dificuldade se deve ao tamanho muito reduzido dos cristais, como pode ser inferido pelo grande alargamento dos picos, o cálculo do fator de estrutura não é adequado nestas condições, na seção 1.5 (página 17) foi apresentada uma discussão mais detalhada sobre este fato.

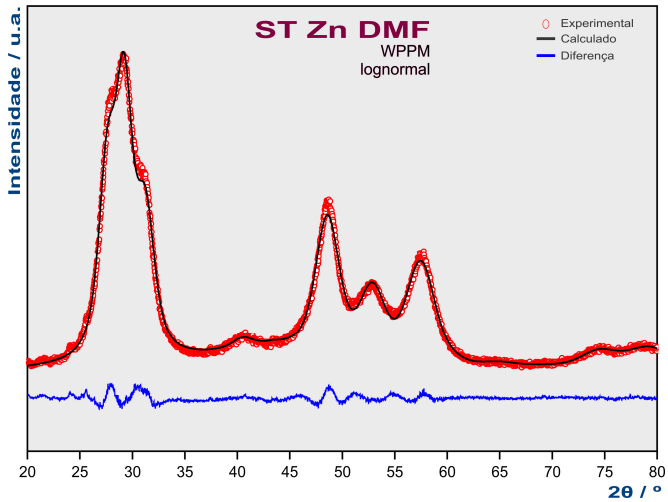


Figura 5.6: Difratogramas experimental e ajustado pelo método WPPM com a função de distribuição lognormal da amostra ST Zn DMF.

Uma alternativa ao método de refinamento de Rietveld (WPPF) para análise microestrutural é o modelamento do perfil completo de difração (WPPM – seção 1.5.2, página 27), que tem mais recursos para cálculo de informações microestruturais, como a distribuição de tamanho dos cristais, além de permitir o refinamento direto da intensidade dos picos sem vinculá-la ao $|F|^2$, que em alguns casos pode ser vantajoso. Para esta análise utilizou-se o programa MStruct e apenas as amostras que apresentaram uma fase cristalina foram analisadas. As deconvoluções dos picos da fase secundária, todos sobrepostos, tornaria os resultados microestruturais imprecisos.

Testou-se dois modelos de ajuste para distribuição de tamanho, o primeiro é a função lognormal (equação 5.4) (Scardi e Leoni, 2002) e o segundo a distribuição numérica do tipo histograma (Matěj *et al.*, 2011). A microdeformação foi modelada em ambos os modelos pela função pseudo-Voigt de Caglioti refinando os parâmetros de alargamento U (equação 5.5) e a fração lorentziana (η).

$$p(T) = \frac{1}{\sigma T\sqrt{2\pi}} e^{-\left(\ln\frac{T}{D}\right)^2 / 2\sigma^2} \qquad 5.4$$

onde T é o tamanho do cristal, σ é o parâmetro ajustável relacionado com o desvio padrão e D é o parâmetro ajustável relacionado com o tamanho médio dos cristais.

$$FHWM_{pV}^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W \qquad 5.5$$

Tabela 5.6: Resultados das análise microestruturais pelo método WPPM da amostra ST Zn DMF.

		ST Zn DMF		
GOF		1,91	1,91	
Modelo de Distribuição τ		Lognormal	Histograma	Histograma Ponderado**
$<t>^*$ / nm		2,26(5)	2,7	-
$\sigma_T{}^*$ / nm		1,38(3)	1,1	5,6
$CV_D{}^*$ / %		61	40	47
$<t_v>^*$ / nm		5,8(2)	-	6,1
ε^* / %		1,74(2)	1,67(1)	
Parâmetros de Rede / Å	a	3,764(1)	3,7662(1)	
	c	6,163(2)	6,1675(3)	

* <t> = tamanho médio de cristal; σ_T = Desvio Padrão do tamanho; CV_D = Coeficiente de variação do tamanho de cristal= 100σ/média; τ = tamanho médio aparente de cristal; $<t_v>$ = tamanho médio de cristal volume-ponderado;ε = microdeformação; ** A distribuição é ponderada pelo volume do cristal

Os ajustes do modelo com a função lognormal para as amostras HT Zn 24 e HT Zn Func (Apêndice D, página 131) resultaram em desvios padrões de tamanho de cristal muito grandes, acima de 88% e os valores de $<t>$ e $<t_v>$ foram muito diferentes, reflexos da grande dispersão de tamanho e distribuições multimodais. As distribuições calculadas pela função numérica (Figuras 5.7 e 5.8) evidenciam estas características. Nessas condições, a função lognormal não é adequada para descrever a distribuição de tamanho de cristal.

Considerando os resultados da distribuição pela função numérica, ponderada pelo volume, as amostras HT Zn 24 e HT Zn Func possuem valores de $<t_v>$ de 30 e 44 nm, faixas de tamanho de 53 e 140 nm e CV_D de 41 e 51%, respectivamente. As médias do tamanho são muito próximas dos valores calculados pelo método WPPF, 32 e 36 nm

(corrigidos pela equação 1.14, pag. 29). As dispersões de tamanho podem ser avaliadas numericamente pelas faixas e pelos coeficientes de variação de tamanho (CV_D). Os resultados evidenciam que a presença do mercaptoetanol no sistema reacional não apenas aumenta o valor médio do tamanho de cristal, mas também a dispersão.

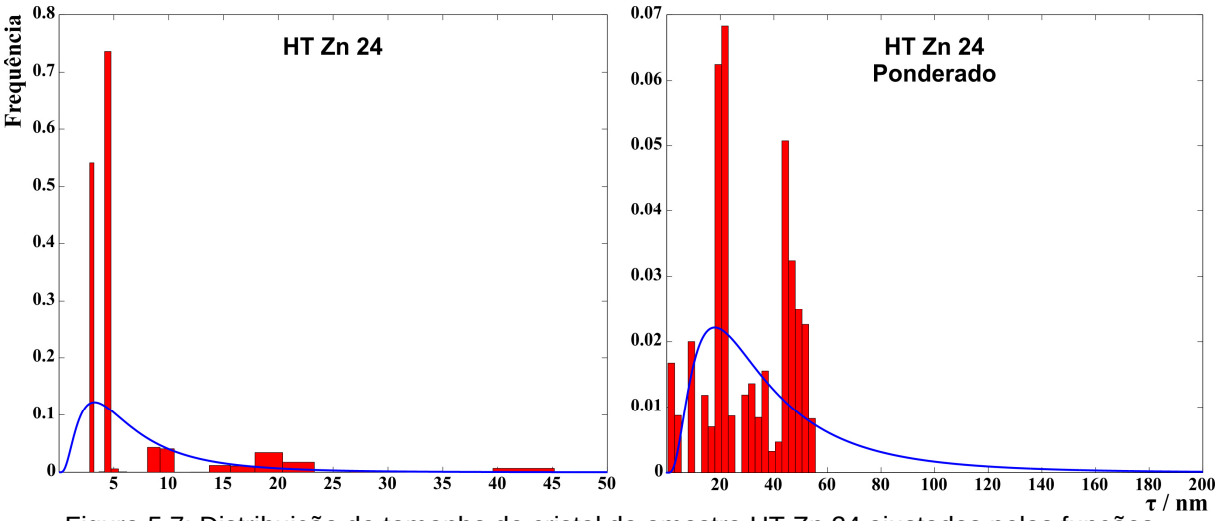


Figura 5.7: Distribuição de tamanho de cristal da amostra HT Zn 24 ajustados pelas funções lognormal (linha) e numérica (histograma).

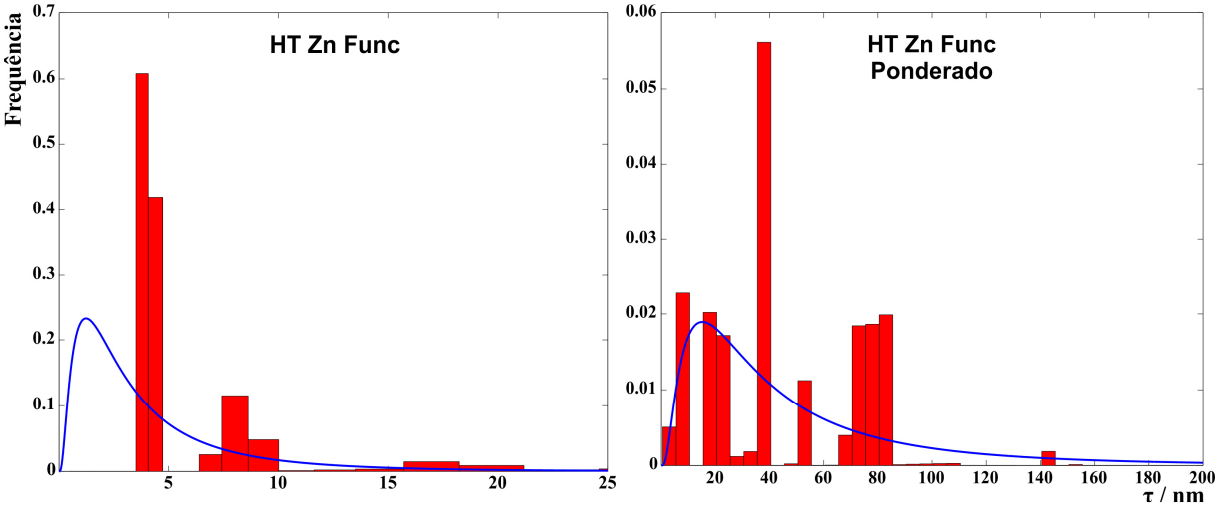


Figura 5.8: Distribuição de tamanho de cristal da amostra HT Zn Func ajustados pelas funções lognormal (linha) e numérica (histograma).

O ajuste para a amostra ST Zn DMF pelo método WPPM foram muito melhores que pelo WPPF, com valores de GOF de 1,91 e 6,72 (Apêndice C, pag. 130), respectivamente. Os resultados obtidos pelos ajustes das funções lognormal e numérica (Figura 5.9 e Tabela 5.6) são muito próximos, médias aritméticas de 2,28 e 2,7 nm, respectivamente, inclusive os parâmetros de ajuste GOF são iguais. É difícil avaliar qual resultado representa melhor a amostra, no entanto, o histograma calculado mostra no mínimo

duas modas e, por isto, este modelo é assumido como mais adequado. De qualquer forma, é certo que os cristais são muito pequenos, 95% são menores que 5 nm, segundo o histograma calculado.

O solvente tem grande influência sobre o processo de decomposição, os resultados em água (HT Zn 24) e em DMF (ST Zn DMF) são muito diferentes. A fase cristalina em DMF é a hexagonal enquanto que em água é a cúbica, os cristais produzidos em DMF são muito menores e com dispersão menor que em água.

A decomposição hidrotérmica ocorre pela interação do solvente com as moléculas do precursor, portanto, em água, o processo de decomposição ocorre a partir da superfície das partículas suspensas do precursor. Apenas após a camada superficial de ZnEDT ser decomposta é que a camada imediatamente abaixo poderá interagir com as moléculas do solvente e decompor-se. Ainda que a água garanta uma homogeneidade na temperatura e na concentração do sistema reacional, o mecanismo de decomposição é heterogêneo. Enquanto são formados novos núcleos cristalinos de ZnS a cada camada de ZnEDT decomposta, o processo de crescimento dos núcleos decompostos já é iniciado. Os processos de nucleação e crescimento ocorrem concomitantemente, gerando diferenças significativas de tamanho de cristais.

Em DMF, o precursor está completamente dissolvido, cada molécula de ZnEDT está diretamente em contato com as moléculas do solvente, o que permite que o processo de decomposição ocorra em uma única etapa. Este mecanismo favorece a fase de nucleação de cristais de ZnS, produzindo uma maior quantidade de núcleos em um tempo muito menor que no processo aquoso, resultando em uma dispersão de tamanho menor. Outro aspecto muito importante é em relação a constante de equilíbrio de solubilidade do ZnS (equação 5.1, pág. 67), uma vez que o crescimento dos cristais ocorre pelo processo de maturação de Ostwald. Em DMF, a constante de equilíbrio desta reação deve ser muito menor que em água devido a menor polaridade da molécula do solvente orgânico. Isto faz com que a taxa de crescimento dos cristais seja muito menor que em água.

A microdeformação calculada é muito grande e, em parte, está relacionada com a relaxação superficial. Os parâmetros de rede foram calculados e os valores de *a* e *c* são aproximadamente 1,4% menores que os valores de referência (3,817 e 6,256 Å, ICSD

657411), indício de que há um acentuado efeito de relaxação superficial. No entanto, este não é o único efeito que provoca o alto grau de deformação estrutural do ZnS, uma vez que as imagens de MET de alta resolução dessa amostra (Figura 5.15, pag. 84) indicam defeitos na rede cristalina.

Os valores de microdeformação das três amostras analisadas por WPPM são muito próximas dos valores obtidos por WPPF, demostrando que seu cálculo é independente do método utilizado.

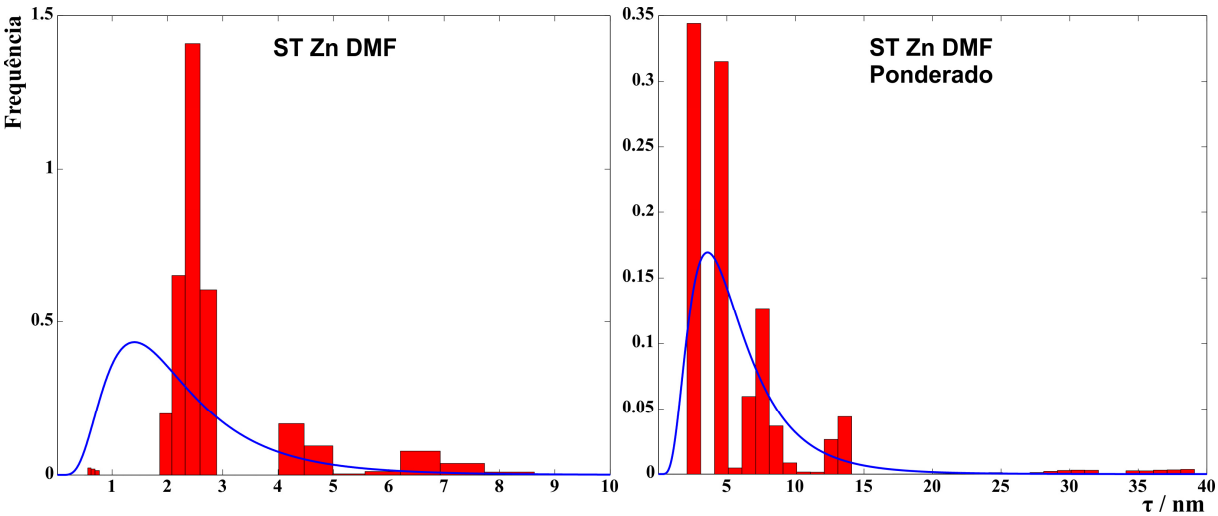


Figura 5.9: Distribuição de tamanho de cristal da amostra ST Zn DMF ajustados pelas funções lognormal (linha) e pelo função numérica (histograma).

5.3.2 Microscopia Eletrônica

As imagens de MEV das amostras obtidas em diferentes temperaturas e tempos de decomposição mostram partículas com formas irregulares, na sua maioria, mas com dimensões similares nas três direções. Nas amostras HT Zn 200 e HT Zn 24 encontram as maiores partículas, cerca de 200 e 100 nm, respectivamente, no entanto, é possível identificar também partículas de 20 nm, indicando que a dispersão de tamanho é grande nestas duas amostras. Algumas partículas apresentam faces e arestas, características de cristais. Nas demais amostras, o que se observa são grandes aglomerados (entre 100 e 800 nm), que tendem à forma esférica, constituídos por partículas muito pequenas, cerca de 20 nm ou menores, a microscopia por varredura não tem resolução suficiente para mostrar com precisão os contornos das partículas menores. Os aglomerados nas amostras com menores partículas ocorrem como um processo de estabilização da energia superficial de nanopartículas (Hornyak *et al.*, 2008b).

A tendência do tamanho das partículas é a mesma calculada pelo DRX: aumenta à medida que aumenta a temperatura e o tempo.

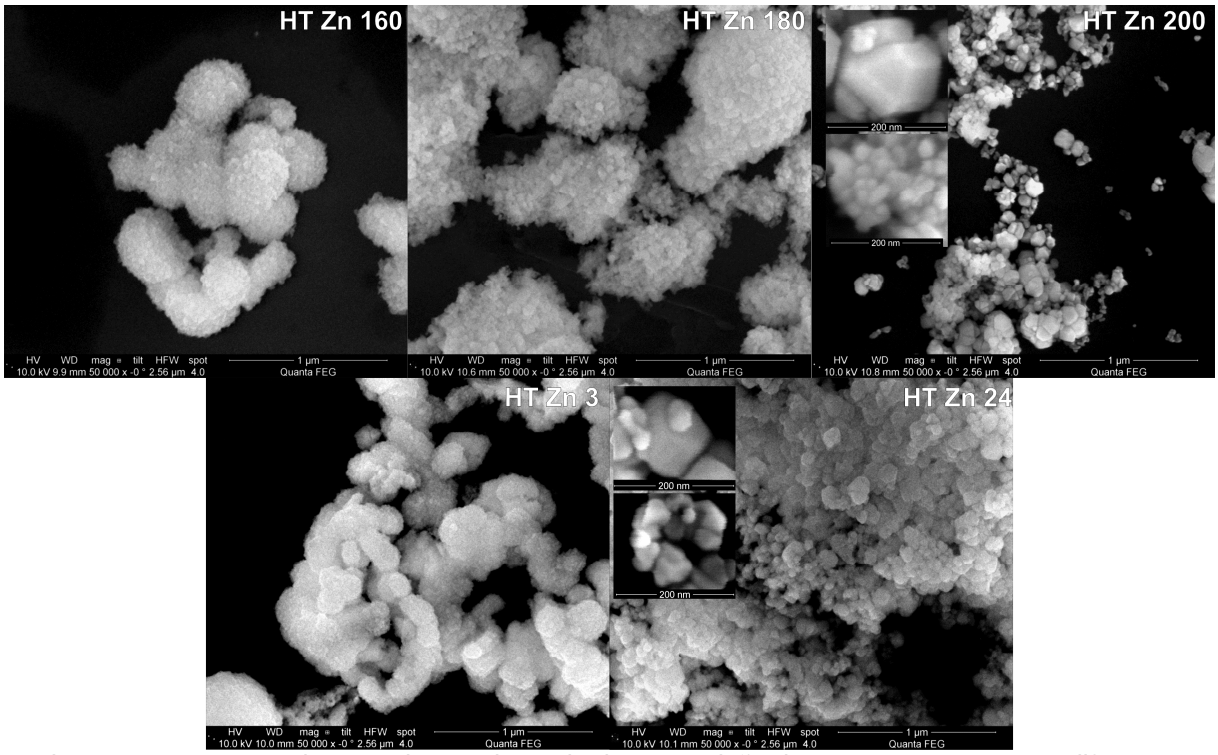


Figura 5.10: Imagens de MEV dos produtos de decomposição do precursor ZnEDT em diferentes temperaturas e tempos.

As imagens de MET (Figura 5.11) não deixam dúvidas a respeito da alta dispersão de tamanho de cristal da amostra decomposta a 200 ºC. Pode-se identificar cristais de até 18 nm com grande nitidez. Foram obtidas também imagens de MET de alta resolução (inserções na Figura 5.11) que fornecem informações da rede cristalina. Estas imagens foram tratadas por transformada rápida de Fourier (FFT), para remoção de ruídos e melhorar o contraste das franjas. As imagens da amostra HT Zn 200 apresentam planos com espaçamento de 0,31 nm, que podem ser atribuídos aos planos cristalográficos [111] da fase cúbica ou [002] da fase hexagonal, no entanto, a imagem de FFT mostra que há também planos com espaçamento de 0,23 nm, exclusivo da fase hexagonal. O cristal analisado é da fase wurtzita. Nenhuma imagem desta amostra mostrou deformação da rede cristalina.

As imagens de MET da amostra HT Zn 3 (Figura 5.11) apresentam aglomerados constituídos por cristais muito pequenos, o menor que se pôde identificar tem 3,9 nm e todos observados são menores que 20 nm. A imagem de alta resolução dessa amostra, no canto inferior esquerdo, mostra dois tipos de planos, conforme a direção das

linhas vermelhas, com espaçamentos de 0,27 e 0,19 nm, referentes aos planos cristalográficos [200] e [220] da fase cúbica, respectivamente. Embora a fase hexagonal também apresente planos com 0,19 nm de espaçamento, planos com d = 0,27 nm são exclusivos da fase cúbica. A imagem do canto inferior direito mostra planos com espaçamento de 0,31 nm e os círculos verdes evidenciam defeitos da rede cristalina do tipo discordância. Conforme calculado por DRX, deformações da rede cristalina eram esperadas nessa amostra.

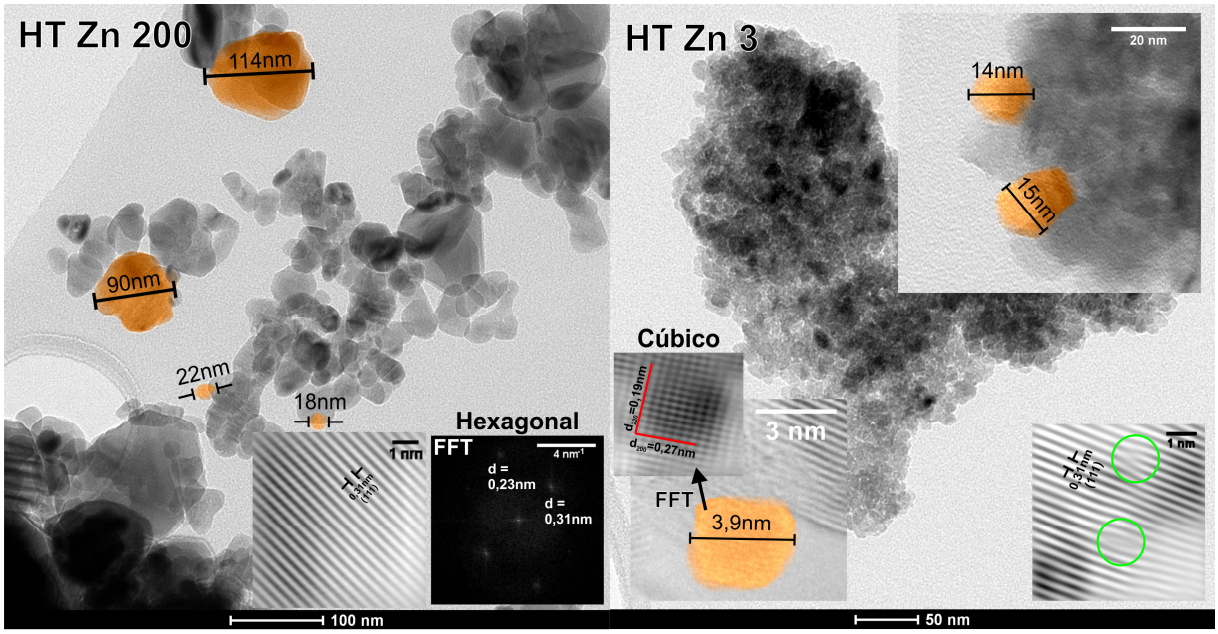


Figura 5.11: Imagens de MET das amostras HT Zn 200 e HT Zn 3. As imagens na parte inferior são o tratamento por FFT de imagens de alta resolução, os círculos verdes indicam a existência de discordâncias.

As imagens de MEV das amostras decompostas na presença do surfactante (Figura 5.12) são muito similares e mostram grandes aglomerados, sem forma esférica, constituídos por partículas muito pequenas. As imagens de MET da amostra HT Zn 1:1 (Figura 5.13) permitem identificar com nitidez os cristais menores, que apresentam diâmetros entre 11 e 52 nm. A imagem de alta resolução analisada é de um cristal do sistema hexagonal, definido pelas distâncias interplanares de 0,31 (plano [002]) e 0,29 nm (plano [101]). Apesar de se identificar aglomerados nas imagens de MEV, há muitas partículas dispersas, o que não era possível identificar nas imagens das amostras de HT Zn 160.

As imagens de MEV das decomposições em diferentes pH mostram aglomerados esféricos, também constituídos por partículas muito pequenas. No entanto, para a amostra HT Zn pH 1 é possível ver claramente que há dois tipos de textura dos aglomerados, uma com superfície lisa e outra com superfície irregular e pontiaguda, o que

está associado a cristais com morfologias distintas. As imagens de MET desta amostra deixa claro que há cristais muito pequenos, evidenciados na imagem, com diâmetros de 4,2 e 6,7 nm, que tendem a uma forma esférica, e cristais unidimensionais bem maiores. Na imagem foram identificados dois: o maior, com comprimento de 75 nm e diâmetro de 10 nm, e o menor, com comprimento de 57 nm e diâmetro de 5 nm. Outra característica muito importante é que os aglomerados são muito grandes e que não foi possível identificar partículas isoladas em nenhuma imagem.

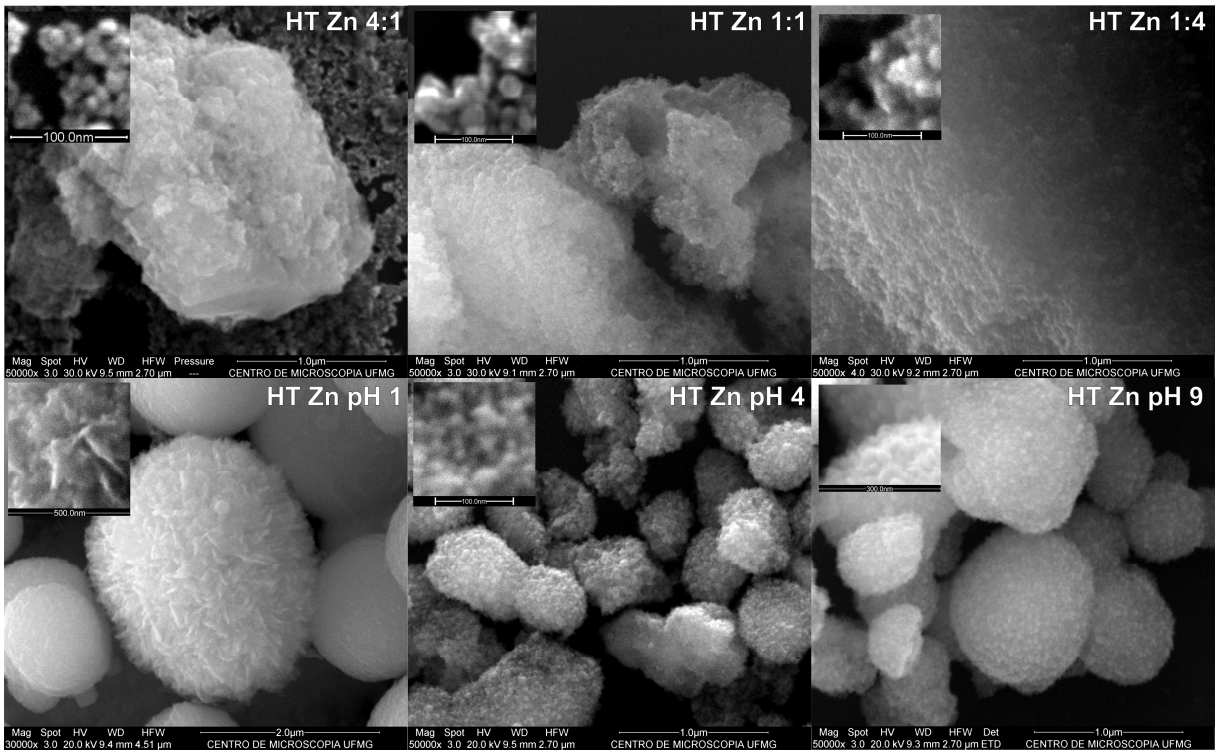


Figura 5.12: Imagens de MEV dos produtos de decomposição do precursor ZnEDT em diferentes concentrações do surfactante e pH.

Imagens de alta resolução da amostra decomposta em pH 1 evidenciam distâncias interplanares de dois cristais: o do canto direito, no sistema hexagonal, com d = 0,33 nm (planos [100] e [010]) e, do o canto esquerdo, com d = 0,31 nm, podendo ser tanto cúbico quanto hexagonal.

Das imagens de MET da amostra decomposta na presença do mercaptoetanol (Figura 5.14), identificam-se cristais com tamanhos muito variados, com diâmetros entre 16 e 155 nm. A imagem de alta resolução mostra planos com espaçamentos de 0,31 nm, correspondente ao plano cristalográfico [111] da fase cúbica. A difração de elétrons foi realizada no cristal marcado em verde e indicado pela seta. Da imagem de difração, é possível

identificar ao menos dois padrões de difração distintos, identificados pelos pontos em vermelho e em verde, e são padrões de difração da fase cúbica do ZnS. Identifica-se também pontos referentes aos planos com espaçamento de 0,33 nm, marcado em azul, da mesma forma como aparece um pico correspondente a esta distância interplanar no difratograma da amostra (Figura 5.5, pág. 73). Os cristais destas amostras são bem dispersos e não há aglomerados.

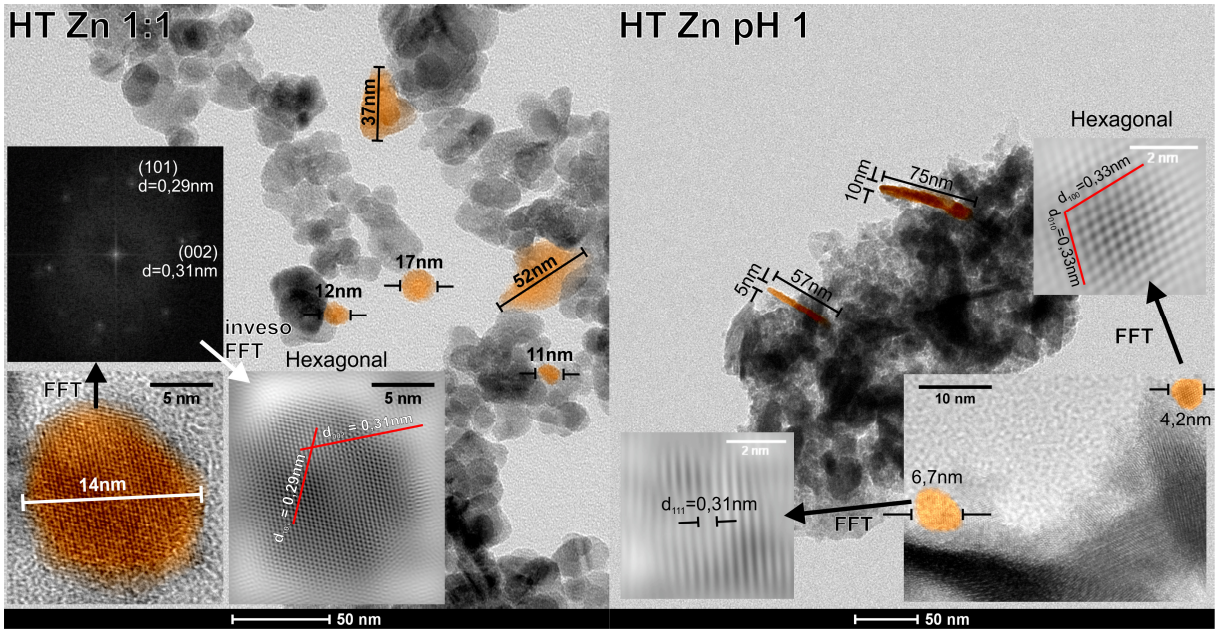


Figura 5.13: Imagens de MET das amostras HT Zn 1:1 e HT Zn ph 1. As imagens de MET de alta resolução foram tratadas por FFT.

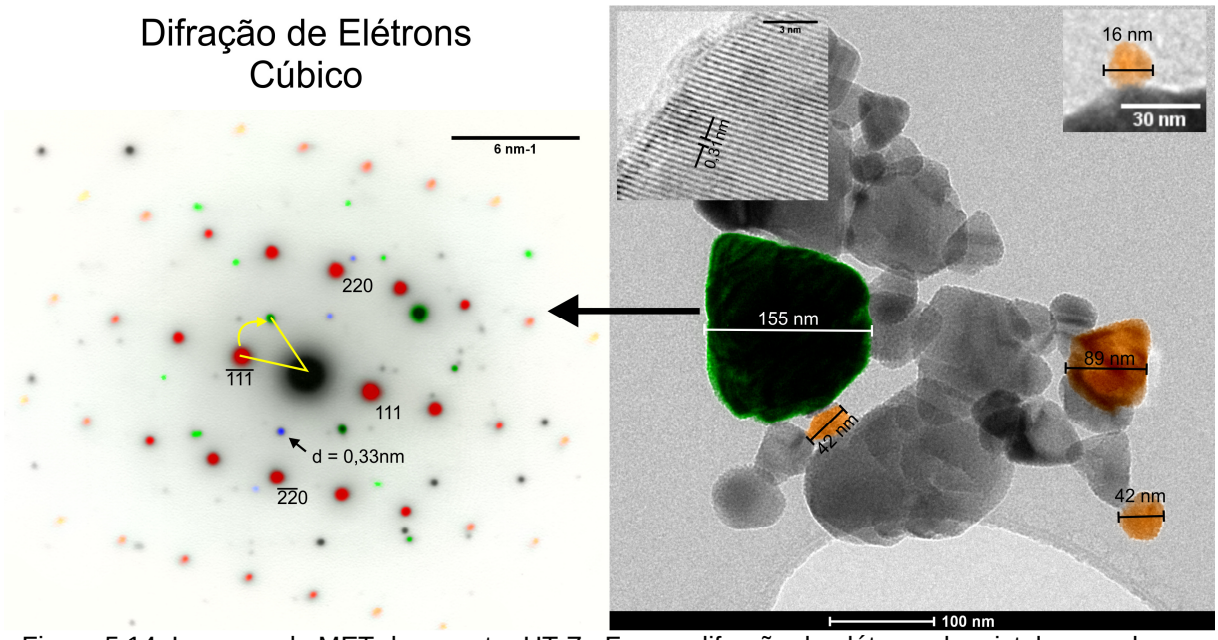


Figura 5.14: Imagens de MET da amostra HT Zn Func e difração de elétrons do cristal marcado em verde. As cores vermelha e verde dos pontos de difração de elétrons correspondem a crsitais diferentes, orientados em relação ao eixo de difração.

A amostra decomposta em DMF também foi analisada por MET (Figura 5.15). O material é constituído por aglomerados esféricos, diâmetros entre 50 e 100 nm, formados por cristais finamente divididos. Até mesmo das imagens de alta resolução, é difícil identificar os cristais e seus limites, por causa do alto grau de aglomeração e por que o contraste proporcionado por um cristal isolado é muito baixo. Apenas através das franjas da rede cristalina é possível medir as dimensões dos cristais isolados. Os diâmetros dos cristais marcados foram entre 2,7 e 4,5 nm. Na imagem tratada por FFT pode-se identificar os planos [100] e [010], d = 0,33 nm, fazendo ângulo de 120ºC, como é esperado para a fase hexagonal.

Os círculos verdes indicam defeitos de linha da rede cristalina do tipo discordância, e as linhas amarelas indicam defeitos de superfície do tipo geminação (também chamado de macla). Ambos os defeitos provocam distorções na rede cristalina e são observados como microdeformações, na análise microestrutural por DRX.

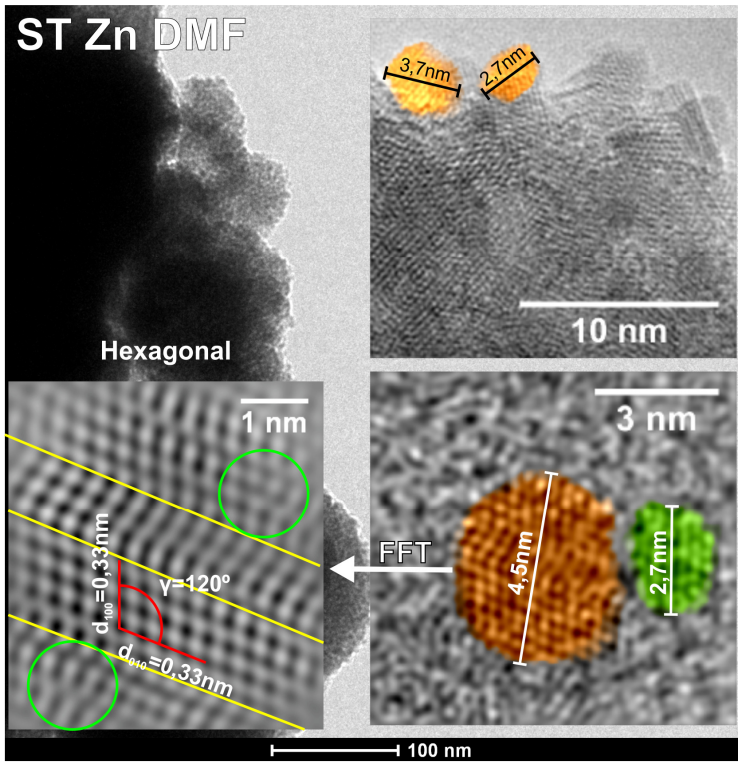


Figura 5.15: Imagens de MET de alta resolução da amostra HT Zn DMF. A imagem do canto inferior esquerdo é o resultado do tratamento por FFT da partícula assinalada pela seta, os círculos verdes indicam ocorrência de discordâncias e as linhas amarelas indicam geminação.

Os resultados das imagens de microscopias são muito semelhantes aos trabalhos de Zhang *et al.* (2005) e Song *et al.* (2010a), que obtiveram aglomerados de nanopartículas de ZnS por decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT.

5.3.3 Espectroscopia óptica

Os materiais foram analisados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível. As transições eletrônicas em materiais semicondutores nesta faixa de energia ocorrem principalmente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) e a energia necessária para esta transição está relacionada com a largura da banda de energia proibida, E_{bp}.

A largura da banda de energia proibida pode ser calculada pela relação semiempírica de Tauc (Tauc, 1970; Tauc e Menth, 1972):

$$\alpha h\nu = A\left(h\nu - E_{bp}\right)^{n} \qquad 5.6$$

onde α é a absorção do material, h é a constante de Plank, ν é a frequência da onda eletromagnética ($h\nu$ é a energia do fóton), A é uma constante cujo valor está relacionado com o tipo de transição do material, E_{bp} é a largura da banda de energia proibida e n é uma constante que pode assumir os valores $\frac{1}{2}$, 2, $\frac{3}{2}$ e 3 para transições permitidas (em termos da mecânica quântica) direta, permitida indireta, proibida direta e proibida indireta, respectivamente. A equação 5.6 pode ser rearranjada:

$$\left(\alpha h\nu\right)^{1/n} = A^{1/n}\left(h\nu - E_{bp}\right) \qquad 5.7$$

O gráfico de $\left(\alpha h\nu\right)^{1/n}$ por $h\nu$ terá uma borda de absorção na região de energia da transição eletrônica. A extrapolação linear desta borda de absorção para $\left(\alpha h\nu\right)^{1/n} = 0$ fornece o valor de E_{bp}. A absorção do material pode ser calculado a partir da reflectância pela equação (Kumar *et al.*, 1999; Kumar *et al.*, 2012):

$$2\alpha l = \ln\left(\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}}\right) \qquad 5.8$$

onde l é a espessura do material, R é a reflectância no comprimento de onda que se deseja conhecer α e R_{max} e R_{min} são os valores máximos e mínimos de reflectância medidos no espectro.

Os gráficos das amostras de zinco (Figura 5.16) foram traçados e os valores de E_{bp} calculado segundo a metodologia apresentada (Tabela 5.7). Há divergências na literatura a respeito do valor de referência de E_{bp} do sulfeto de zinco, para a fase cúbica o valor mais aceito é 3,60 eV (Denzler *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 2008), no entanto outros valores são encontrados, 3,68 eV (Mohammadikish *et al.*, 2012) ou 3,72 eV (Abbas *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009); para fase hexagonal, o valor é comumente maior, relatado entre 3,77 (Tran *et al.*, 1997) e 3,8 (Mohammadikish *et al.*, 2012). Abbas *et al.* (2008) discutem que os métodos de absorção para o cálculo de E_{bp} geralmente fornecem valores mais baixos e é comum designado com um índice sobrescrito (E_{bp}^{opt}) para diferenciar de valores obtidos por outras técnicas. Por isto, o valor adotado como referência será o 3,60 eV.

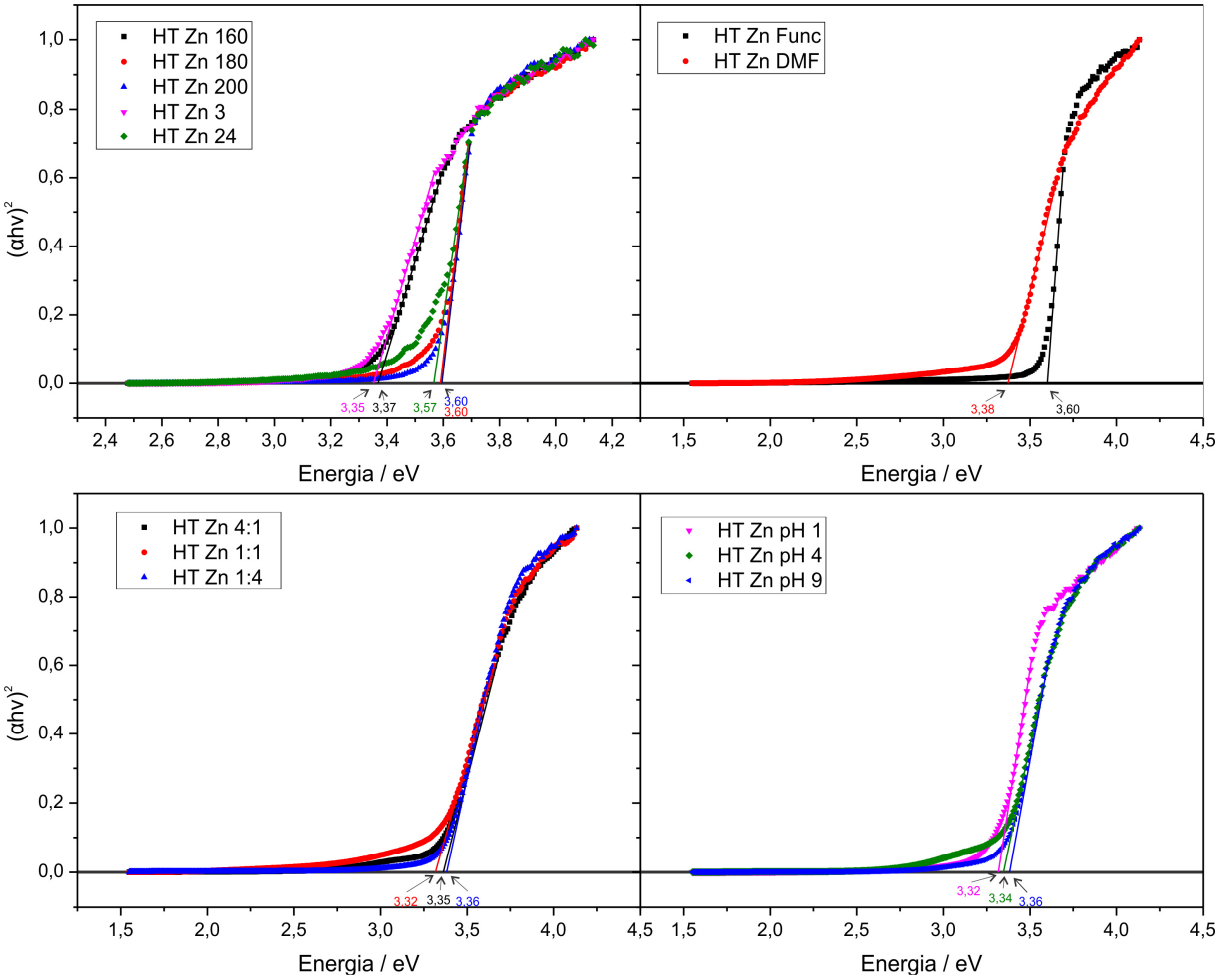


Figura 5.16: Determinação do largura da banda de energia proibida pelo resultado da absorção na região do ultravioleta e do visível para as amostras de zinco.

Percebe-se que as condições de síntese do sulfeto de zinco têm influência sobre o valor de E_{bp}. Apenas as amostras HT Zn 180, 200, 24 e Func apresentaram valores iguais ou próximos do valor de referência. Em materiais nanométricos o tamanho de cristal altera o

valor de E_{bp} por causa do efeito de confinamento quântico dos elétrons (Gupta *et al.*, 2012). O gráfico E_{bp} versus τ^{-1} (Figura 5.17) para as amostras decompostas em diferentes temperaturas e tempos indica a tendência geral da diminuição dos valores de E_{bp} diminuir com a diminuição do tamanho, justamente a tendência oposta ao esperado pelo efeito de confinamento quântico. Até mesmo a amostra ST Zn DMF (fase hexagonal) cujo tamanho médio de cristal calculado por DRX (2,7 nm) é muito próximo do valor do raio de Bohr do exciton para o sulfeto de zinco, 2,2 nm (Chen e Gao, 2005), o efeito quântico é observado, já que E_{bp} é muito menor do que o valor de referência.

Tabela 5.7: Valores de largura de banda de energia proibída (E_{bp}) das amostras HT Zn.

Amostra	**160**	**180**	**200**	**3**	**24**	**4:1**	**1:1**	**1:4**	**pH 1**	**pH 4**	**pH 9**	**Func**	**DMF**
E_{bp} **/ eV**	3,37	3,60	3,60	3,35	3,57	3,35	3,32	3,36	3,32	3,34	3,36	3,60	3,38

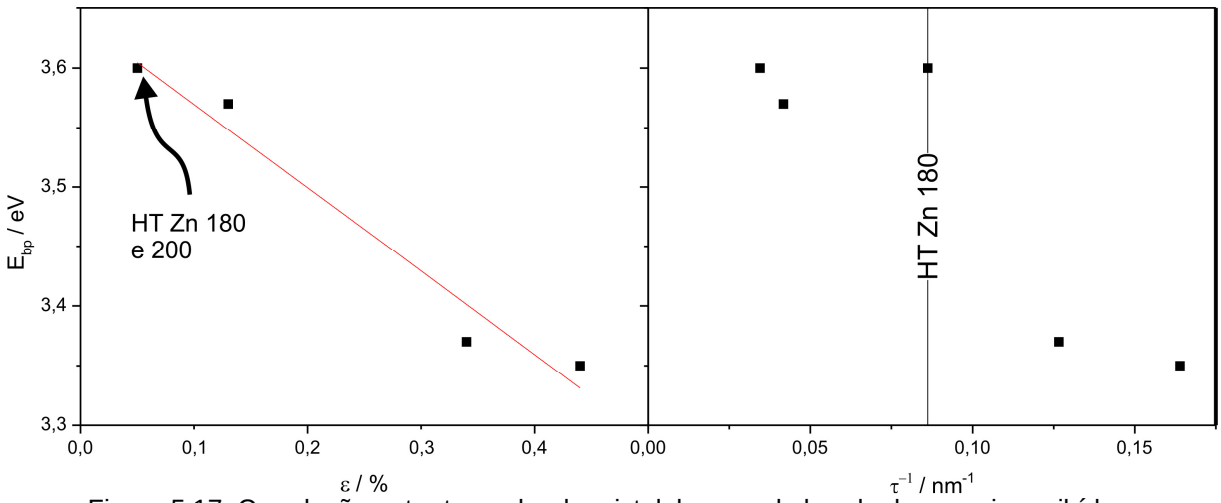


Figura 5.17: Correlação entre tamanho de cristal, largura de banda de energia proibída e microdeformação das amostras de zinco obtidas em direferentes temperaturas e tempos.

Vários autores têm publicado trabalhos (Tauc e Menth, 1972; Buchheit *et al.*, 1999; Anicete-Santos *et al.*, 2007) que demonstram a relação entre a deformação da estrutura dos sólidos e alteração da estrutura das bandas eletrônicas. Wood e Tauc (1972) observaram que a borda de absorção de materiais semicondutores possui três componentes: uma parte *A*, descrito pela equação 5.6, associada à transição entre a BV e BC, ou seja, transição entre estados eletrônicos estendidos, e outras duas, *B* e *C*, com componentes exponenciais, associadas a estados eletrônicos localizados, que podem ser descritos pela relação:

$$\alpha \approx e^{h\nu/E_n} \qquad 5.9$$

onde o índice *n* corresponde às componentes *B* ou *C* e E_n é a energia de transição associada a cada componente.

No gráfico de *Log(α)* versus *hv*, representado esquematicamente na Figura 5.18, é possível diferenciar com mais facilidade as três componentes da borda de absorção, sendo *B* e *C* retas com inclinações diferentes e *A* uma curva com derivada segunda negativa. Deformações da rede cristalina provocam flutuações das BV e BC ao longo do cristal fazendo com que as bandas aumentem a largura e, consequentemente, diminua a região de energia proibida (E_{bp}). Esta flutuação pode ser percebida pela diminuição do coeficiente angular da equação 5.6, ou seja, diminuição da inclinação da parte linear no gráfico $(\alpha hv)^{1/n}$ versus *hv*. Flutuações eletrostáticas na rede provocam estados localizados dentro da região de energia proibida, a energia das transições eletrônicas destes estados são menores que E_{pb}. A probabilidade de transição de um estado localizado decai exponencialmente com a distância entre o estado inicial e final e por isto geram as componentes exponenciais *B* e *C*. As flutuações eletrostáticas podem ser provocadas pela própria deformação da rede, por desordem química, vacâncias ou impurezas. Espera-se que em materiais com muitos defeitos as componentes B e C sejam mais acentuadas. A Figura 5.18 representa esquematicamente as flutuações das BC e BV devido à deformação e ao campo eletrostático ao longo do material.

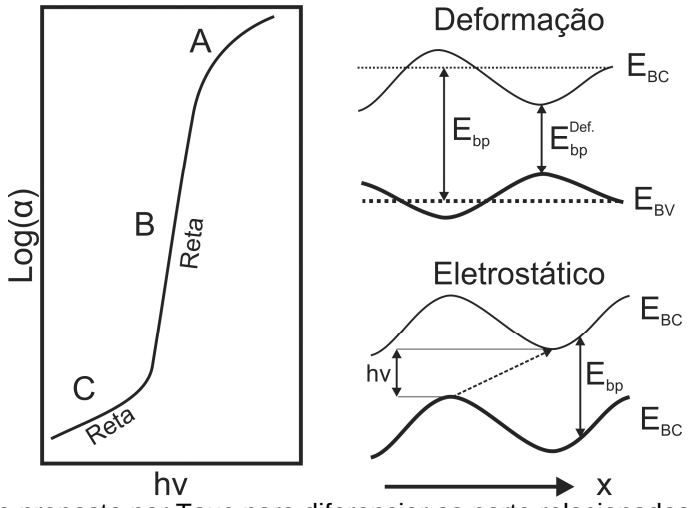


Figura 5.18: Gráfico proposto por Tauc para diferenciar as parte relacionadas com as transições eletrônicas: *A*, *B* e *C* e representação esquemática da flutuação das bandas de valência e de condução devido aos efeitos de deformação estrutural e eletrostático. Adaptado de (Tauc e Menth, 1972).

Nos gráficos da Figura 5.16 pode-se observar que as inclinações das bordas de absorção da componente linear para as amostras HT Zn 180, 200, 24 e Func são bem maiores

que as demais, e estas são as amostras com os menores valores de deformação da rede cristalina. A relação entre E_{bp} e ε (Figura 5.17) tem uma tendência quase linear, quanto maior a microdeformação menor a energia de transição eletrônica. Portanto, a principal característica que influencia E_{bp} nas amostras estudadas é a deformação da rede cristalina.

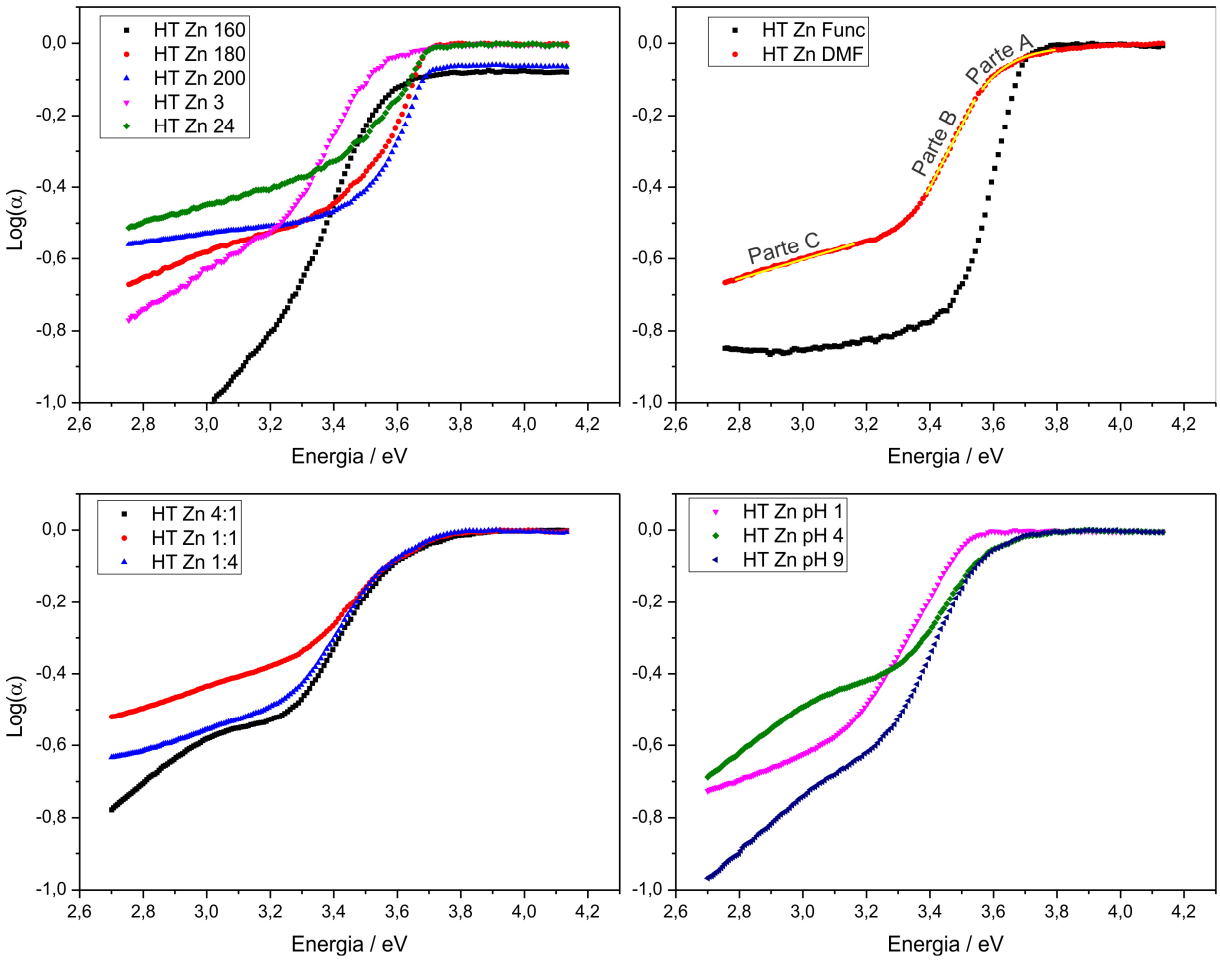


Figura 5.19: Gráficos do logarítmico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton para clarificar as diferentes contribuições das transições eletrônicas.

As componentes da borda de absorção das amostras de zinco são observáveis nos gráficos da Figura 5.19. A amostra ST Zn DMF tem grande microdeformação e a separação das três componentes da borda de absorção no gráfico para esta amostra é muito nítida. Por outro lado, a amostra HT Zn Func não apresentou microdeformação e, no gráfico, a parte *B* é quase uma reta vertical e a parte *C* uma reta horizontal. As amostras HT Zn 180 e 200 têm as componentes exponenciais parecidas com as da amostra HT Zn Func, no entanto, não são tão discretas, com leves inclinações. As demais amostras já apresentam as componentes B e C muito parecidas, com inclinações características de materiais com defeito, tendendo mais às inclinações da amostra ST Zn DMF.

De Santana *et al.* (2011) obtiveram nanocristais de ZnS via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas calcularam os valores da banda de energia proibida abaixo do valor de referência do material convencional. Eles justificam o valor baixo de E_{bp} pelo grau de desordem provocado pelos defeitos do cristal.

5.3.4 Testes fotocatalíticos e análises de adsorção gasosa

Os processos fotocatalíticos de degradação de poluentes orgânicos utilizam radiação eletromagnética para produzir reações oxidativas em cadeia (Rauf e Ashraf, 2009). O par e_{bc}^{-} / h_{bv}^{+}, formado pela excitação eletrônica através da absorção de radiação eletromagnética, é responsável por desencadear reações de oxirredução que degradam as moléculas orgânicas presentes em solução. A Figura 5.20 mostra esquematicamente o mecanismo de geração das espécies químicas oxidantes (radicais, marcadas com o símbolo "$^{\bullet}$") na presença de um fotocatalisador. O processo pode ocorrer por via direta, quando a própria molécula orgânica adsorvida na superfície do catalisador recebe o elétron, ou indireta, quando há formação das espécies $^{\bullet}OH$ ou $O_2^{-\bullet}$ que desencadeiam reações radicalares em solução até a completa mineralização da molécula orgânica (Wols e Hofman-Caris, 2012). De qualquer forma, é necessário que o par e_{bc}^{-} / h_{bv}^{+} esteja localizado na superfície da partícula do catalisador.

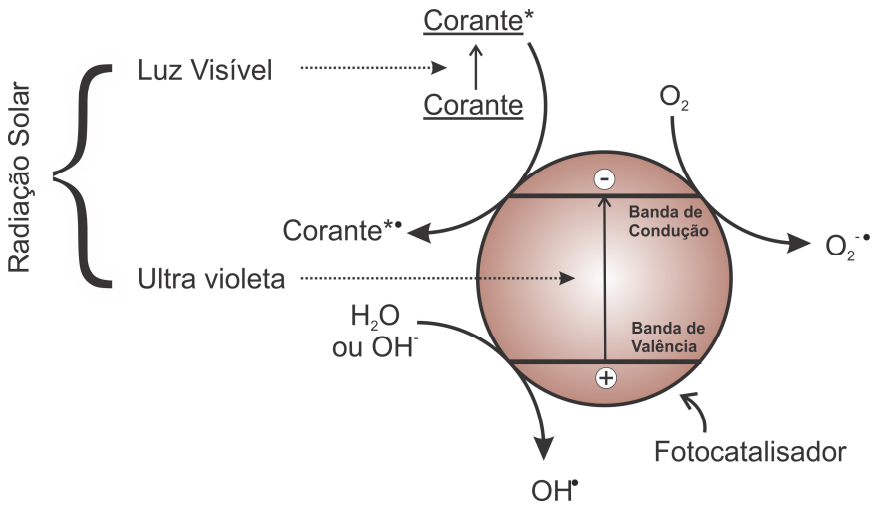


Figura 5.20: Esquematização da geração de espécies químicas oxidantes nos processos fotocatalíticos para degradação de poluentes orgânicos. Adaptado de (Rauf e Ashraf, 2009).

Há várias propriedades do semicondutor que influenciam na sua atividade catalítica, sendo que a maioria destas está relacionada com a disponibilização do par e_{bc}^{-} / h_{bv}^{+}

na superfície do material para iniciarem as reações de oxirredução. Algumas destas características são: rendimento quântico, coeficiente de absorção (Wols e Hofman-Caris, 2012), tamanho de cristal e área superficial específica (Pouretedal *et al.*, 2009), vacâncias catiônicas e aniônicas (Lima *et al.*, 2001), largura da banda de energia proibida, defeitos localizados na superfície ou no interior do cristal (Pouretedal *et al.*, 2009; Rauf e Ashraf, 2009; Shen *et al.*, 2011).

Alguns produtos de decomposição hidrotérmica do precursor ZnEDT foram testados como fotocatalisadores na reação de degradação de corante azul de metileno em solução aquosa.

As áreas superficiais específicas das amostras foram determinadas por adsorção gasosa de N_2. A Tabela 5.8 resume as informações obtidas por esta técnica, área superficial específica (A_{BET}) e a constante de adsorção (C) foram calculadas pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) com pontos entre 0,05 e 0,3 P/P_0, faixa onde ocorre a adsorção de uma monocamada completa de gás na amostra. O parâmetro r é o coeficiente de correlação obtido na regressão linear do cálculo da área superficial. A partir da A_{BET} pode-se calcular o diâmetro médio de uma esfera equivalente (t_{BET}):

$$t_{BET} = \frac{6}{\rho . A_{BET}} \qquad 5.10$$

onde ρ é a densidade da partícula.

O valor de A_{BET} varia bastante com as condições de síntese, entre as amostras analisadas os valores encontram-se entre 4,3 e 65 m^2g^{-1}. No entanto, o seu valor não aparenta uma tendência regular em relação às séries de amostras e não foi observada uma correlação única entre A_{BET} e outra propriedade da amostra. Os valores de t_{BET} são bem superiores aos valores do tamanho médio aparente de cristal (τ), calculados por DRX, o que indica que os valores de A_{BET} não são associados aos cristais isolados, mas aos aglomerados formados por eles.

Existem vários índices relacionados com o grau de aglomeração de partícula (Koglin, 1977; Lascalea *et al.*, 2005; Pabst e Gregorova, 2007; Balakrishna *et al.*, 2009) que envolvem vários tipos de relações entre as características da partícula primária e secundária.

Em catálise, o grau de aglomeração (G_{Agl}) calculado pela relação das áreas superficiais é mais adequado (Danilenko *et al.*, 2012):

$$G_{Agl} = 100\% \times \left(1 - \frac{A_{sec}}{A_{pri}}\right) \qquad 5.11$$

onde A_{pri} e A_{sec} são as área superficiais específicas das partículas primárias e secundárias, respectivamente. Enquanto A_{pri} representa a área superficial total do material, A_{sec} representa a área superficial externa da partícula e a área dos poros abertos. Desta forma, o valor de G_{Agl} corresponde a porcentagem da área superficial total que não está na interface externa do aglomerado, ou seja, é a porcentagem da superfície em contato com outras partículas primárias e dos poros fechados. Na Figura 5.21 encontra-se uma representação esquemática de um aglomerado, onde cada tipo de área superficial descrita anteriormente é mostrada. O valor de A_{sec} pode ser obtidos pelo método de BET (A_{BET}) e A_{pri} pode ser calculado a partir dos valores de τ, rearranjando a equação 5.10 e trocando os valores de t_{BET} e A_{BET} por τ e A_{DRX}.

Tabela 5.8: Dados referentes aos resultados da análise de adsorção gasosa e teste fotocatalítico para as amostra HT Zn.

Amostra	**A_{BET} / m^2g^{-1}**	**C**	**r**	**t_{BET} / nm**	**τ / nm**	**A_{DRX} / m^2g^{-1}**	**G_{Agl} / %**	**R_{72} / %**
160	53(3)	58	0,999936	28(1)	7,9(4)	185(9)	72	67
180	41(2)	69	0,999624	36(2)	11,6(2)	126(2)	68	63
200	23(1)	28	0,999703	65(3)	29(1)	50(2)	55	49
3	42(2)	90	0,999383	35(2)	6,1(3)	240(10)	82	44
24	22(1)	57	0,999789	67(3)	24(1)	61(3)	64	66
1:1	65(3)	61	0,999946	22(1)	12(1)	120(10)	46	37
pH 1	4,3(2)	44	0,999963	340(20)	7,4(6)	200(20)	98	44
Fotólise								38

A_m, C e r são a área superficial específica, a constante de adsorção e o coeficiente de correlação linear obtidos nos cálculos de BET; t_{BET} é o diâmetro médio da esfera equivalente calculado pela área superficial; τ e A_{DRX} são o tamanho médio aparente de cristal e a área superficial específica calculados por DRX; G_{Agl} é o grau de aglomeração e; R_{72} é o grau de remoção de corante nos testes fotocatalíticos calculado com 72 min de reação.

Os cristais pequenos possuem grande tendência para se associarem, formando os aglomerados, devido à alta energia superficial que possuem. Essa tendência é observada para a maioria das amostras analisadas, entre as séries de amostras obtidas em diferentes

temperaturas e tempos, o τ aumenta de 6,1 para 29 nm enquanto o G_{Agl} diminui de 82 para 55%. Os valores do grau de aglomeração das amostras HT Zn 1:1 e HT Zn pH 1 não seguem a tendência do tamanho de cristal. O grau de aglomeração da amostra obtida na presença de surfactante é o menor de todas as amostras analisadas, 46%, indicando que o poliacrilato de sódio atua efetivamente para manter os cristais de sulfeto de zinco separados, como foi mostrado pela microscopia eletrônica (página 83). De maneira oposta, a amostra sintetizada em solução aquosa com alta concentração de íons H^+ apresentou o maior grau de aglomeração, 98%. As imagens de microscopia eletrônica (página 83) da amostra já indicavam esta tendência. É muito provável que em valores de pH muito baixo ocorra um aumento da energia superficial dos cristais de ZnS e, como consequência, um aumentado do grau de aglomeração. Esta hipótese é plausível ao se considerar que os átomos da superfície do cristal tem número de coordenação menor que os íons do interior do cristal e podem interagir com outros íons ou moléculas. Em água, o íon Zn^{2+}, presente na superfície do cristal, associa-se com o íon OH^- e o S^{2-} com o H^+ (Wang *et al.*, 2011), sendo possível que a alta concentração de H^+ tenha alterado a proporção dos íons Zn^{2+} e S^{2-} na superfície, modificando a energia superficial.

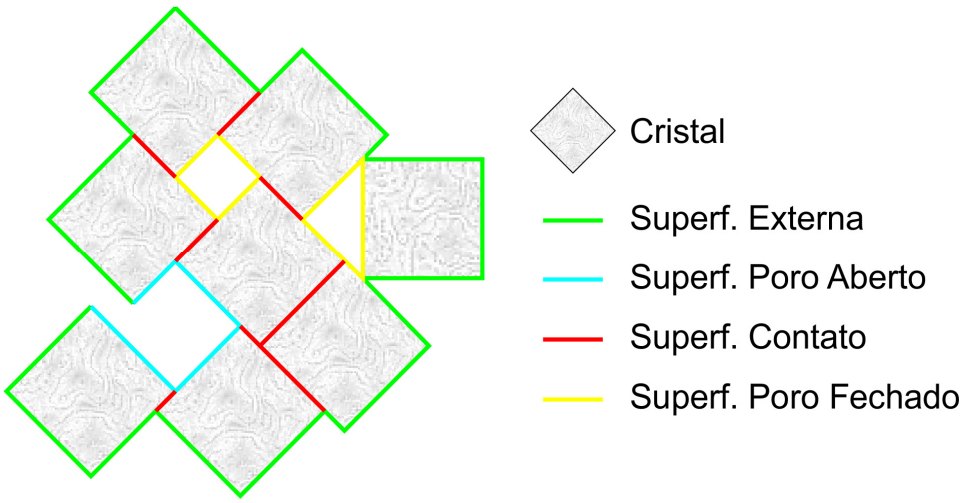


Figura 5.21: Representação esquemática em duas dimensões de um aglomerado (partícula secundária) constituído por vários cristais (partícula primária), indicando os tipos de superficie descritas no texto.

As amostras foram testadas como fotocatalisadores na degradação do corante azul de metileno (*AM*) em água. A variação da concentração do *AM* foi acompanhada por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (*UV-Vis*) através do monitoramento da banda de maior intensidade, com máximo em λ = 663 nm (Figura 5.22). A banda está parcialmente sobreposta por outra com máximo em λ = 621 nm. Para aumentar a

precisão da análise da intensidade da banda de absorção de interesse, realizou-se a deconvolução das duas bandas e a correção da linha base, como é exemplificado pelo gráfico inserido na Figura 5.22.

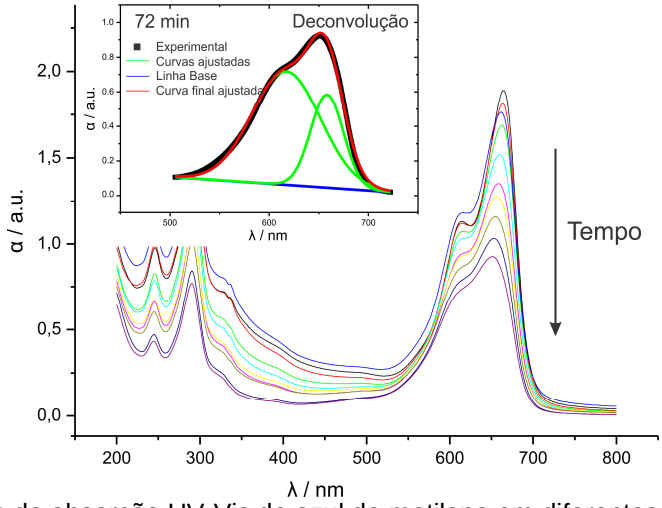


Figura 5.22: Espectro de absorção UV-Vis do azul de metileno em diferentes tempos de reação na presença do fotocatalisador HT Zn 160. O gráfico inserido é um exemplo da deconvolução realizada para separar os picos analisados. *α* é a absorção e *λ* o comprimento de onda da radiação.

A Figura 5.23 apresenta os gráficos da cinética dos testes fotocatalíticos de várias amostras de ZnS além do teste de fotólise, fotodegradação na ausência de catalisador. O grau de remoção (R_t) é um bom parâmetro para se medir a atividade do catalisador e pode ser calculado pela equação:

$$R_t = 100\% \times \left(1 - \frac{[AM]_t}{[AM]_0}\right) \qquad 5.12$$

onde $[AM]_0$ e $[AM]_t$ são a concentração de azul de metileno inicial e no tempo t (em minutos), respectivamente. Os valores de R_{72} encontram-se na Tabela 5.8.

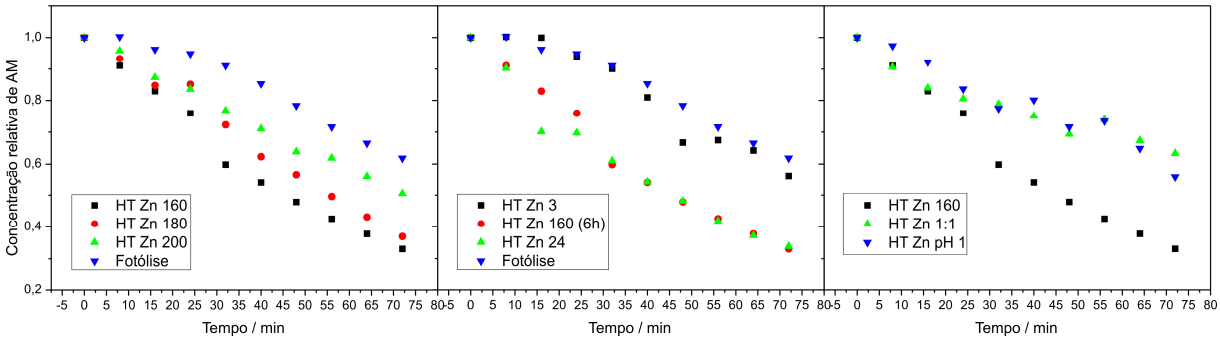


Figura 5.23: Decaimento da concentração relativa de AM com o tempo de reação na presença dos diversos fotocatalisadores ZnS preparados em diferentes condições e a fotólise do corante.

As amostras obtidas a 160, 180 e 200 ºC têm R_{72} de 67, 63 e 49%, respectivamente, e a fotólise apresentou um valor de R_{72} = 38%. O aumento da temperatura de obtenção do catalisador provoca a diminuição da atividade catalítica do material, que, por sua vez, pode ser explicada em termos da diminuição da a área superficial específica.

Há uma grande diferença na atividade catalítica dos materiais obtidos em tempos diferentes de síntese. A amostra HT Zn 3 apresentou praticamente a mesma cinética de decomposição na fotólise, enquanto que as amostras HT Zn 160 (6h) e HT Zn 24 apresentaram resultados muito similares entre si. A atividade catalítica dessas três amostras não segue uma tendência. A área superficial não é suficiente para explicar a tendência observada, as amostras HT Zn 160 (A_{BET} = 53 m^2g^{-1} e R_{72} = 67%) e HT Zn 24 (A_{BET} = 22 m^2g^{-1} e R_{72} = 66%) resultam o mesmo grau de remoção, apesar de as áreas superficiais específica serem bem distintas. Já a amostra HT Zn 3 (A_{BET} = 42 m^2g^{-1} e R_{72} = 44%) apresenta o dobro do valor da área superficial específica em relação a amostra HT Zn 24, mas o grau de remoção é bem menor. Nem a microdeformação, nem a largura da banda de energia proibida podem explicar de maneira coerente estas tendências. Provavelmente, para esta série de amostra, há uma influência conjunta de diversas propriedades sobre a atividade catalítica.

A amostra HT Zn 1:1 apresentou o maior valor de área superficial específica, no entanto, o grau de remoção (37%) obtido foi igual ao da fotólise (38%). Apesar de o surfactante manter as partículas dispersas, as cadeias longas do polímero recobrem a superfície do catalisador, provocando um impedimento estérico ao processo de geração das espécies radicalares.

A velocidade de degradação do corante com o sulfeto de zinco obtido em pH 1 também foi similar ao da fotólise. Nesse caso, o baixo valor da área superficial específica provocado pelo alto grau de aglomeração é o principal fator que explica este resultado.

5.4 SULFETO DE BISMUTO

5.4.1 Microscopia Eletrônica

A morfologia dos cristais das amostras de sulfeto de bismuto foi analisada através das microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET). Foi possível identificar três tipos de morfologias: cristais unidimensionais (tipo vareta), cristais bidimensionais (tipo folha) e as tridimensionais. Os cristais unidimensionais estão presentes em todas as amostras, no entanto, dependendo das condições de síntese, as outras formas podem estar presentes e a quantidade de cada uma também pode variar. Outra característica comum a maioria das amostras é o alto grau de dispersão de tamanho e, no caso dos cristais unidimensionais, a relação altura/largura também varia consideravelmente, entre 2 e 36.

As imagens das amostras HT Bi 180 (Figuras 5.24 e 5.25) indicam que o material é constituído preferencialmente por cristaiss unidimensionais com comprimento que variam entre 25 e 4.710 nm e largura entre 14 e 540 nm. A maior relação altura/largura é de aproximadamente 29. A imagem de MET indicou a presença de um cristal bidimensional com comprimento de 553 e largura 252 nm, no entanto este foi o único cristal encontrado em todas as imagens obtidas desta amostra, indicando que a quantidade de cristais com esta morfologia é bastante reduzida.

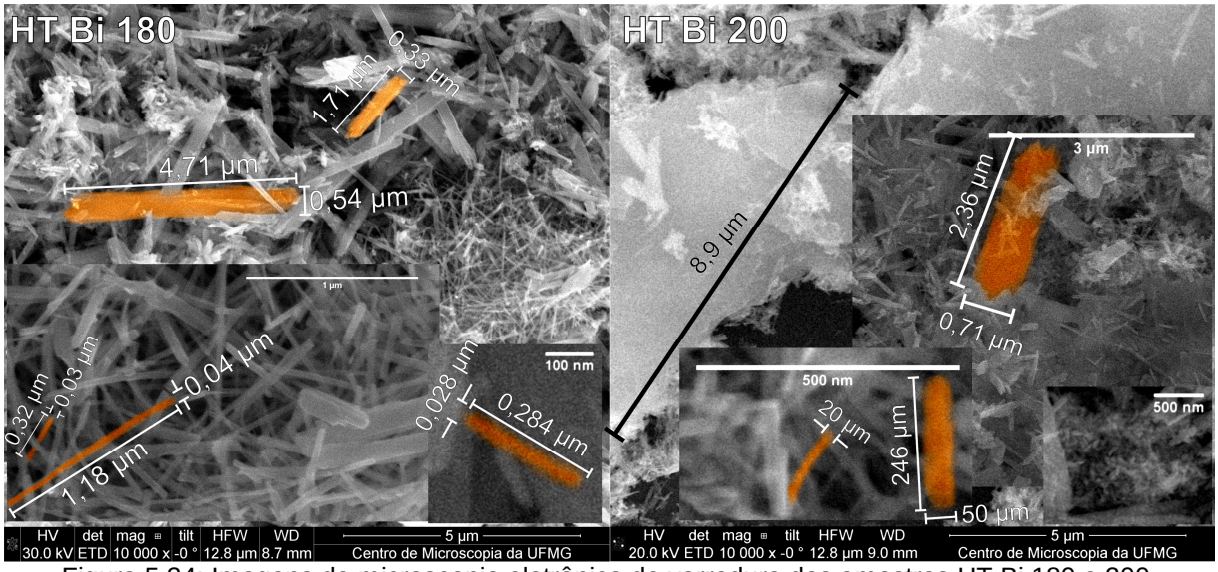


Figura 5.24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HT Bi 180 e 200.

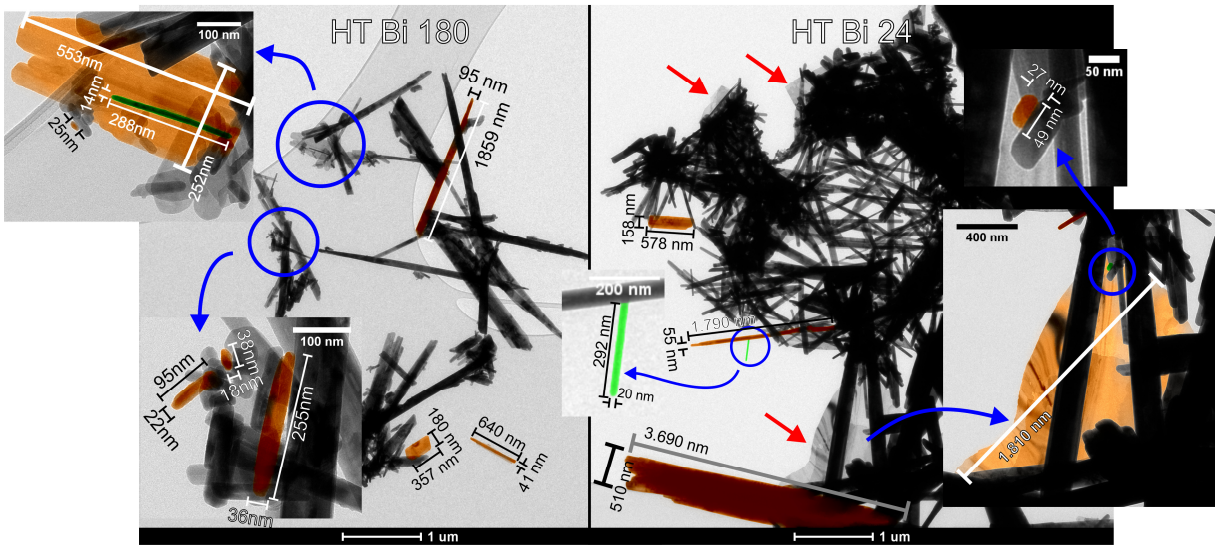


Figura 5.25: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras HT Bi 180 e 24. As setas vermelhas indicam cristais bidimensionais.

Por outro lado, a amostra HT Bi 200 (Figura 5.24) apresenta também cristais bidimensionais em quantidade e tamanho apreciáveis. Na imagem mostrada, o cristal bidimensional tem comprimento de no mínimo de 8.900 nm. Os cristais unidimensionais apresentam uma relação altura/largura menor que dos cristais da amostra HT Bi 180.

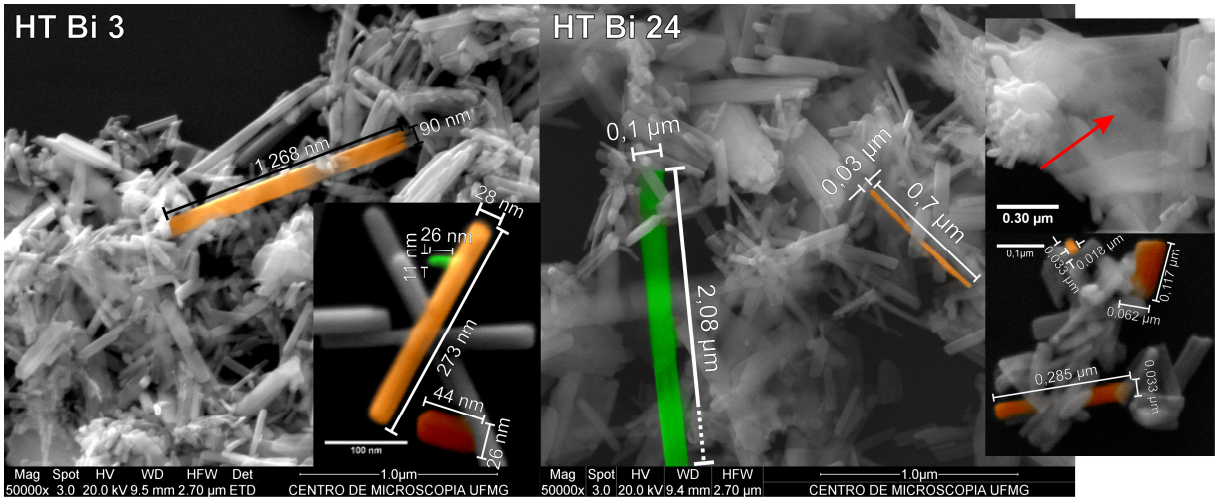


Figura 5.26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HT Bi 3 e 24. Nas imagens da amostra HT Bi 24, o cristal verde continua além da imagem apresentada, o valor do comprimento é referente ao comprimento completo medido de uma imagem com menor aumento, e a seta vermelha indica cristal bidimencional.

A morfologia da amostra decomposta em 3 horas (Figura 5.26) é muito similar a da amostra decomposta em 6 horas (HT Bi 180), mas nenhum cristal bidimensional foi encontrado. Já a amostra decomposta em 24 horas (Figuras 5.25 e 5.26) apresentou quantidades apreciáveis de cristais bidimensionais, embora nas imagens de MEV não

indiquem com clareza (seta vermelha na Figura 5.26), as imagens de MET não deixam dúvidas sobre a formação de cristais com morfologia tipo folha.

Várias imagens de MET de alta resolução de critais unidimensionais de Bi_2S_3 foram obtidas com propósito de identificar a direção preferencial de crescimento. O sulfeto de bismuto cristaliza-se em um sistema de baixa simetria e, por isto, há uma quantidade muito grande de planos cristalográficos. Esta quantidade de planos dificulta a visualização e o alinhamento na direção preferencial de crescimento. Apenas uma imagem, a amostra HT Bi 24, foi apropriada para esta identificação (Figura 5.27). A imagem do cristal analisado foi tratada por transformada rápida de Fourier (FFT) para isolar apenas os planos na direção do crescimento preferencial. A distância interplanar calculada foi 0,20 nm, que corresponde aos planos de difração *002* (0,199 nm – PDF 17-320), portanto, a direção de crescimento dos cristais unidimensionais são ao longo do eixo cristalográfico *c*.

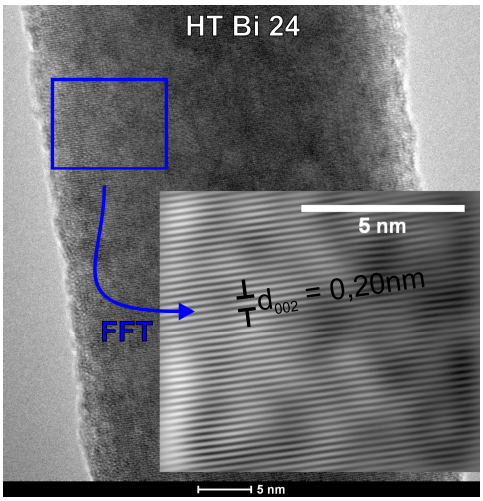


Figura 5.27: Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução da amostra HT Bi 24. A região demarcada pelo retângulo azul foi tratada por FFT e o resultado é mostrado na imagem inserida e indicada pela seta azul.

As morfologias dos cristais das duas amostras decompostas na presença do surfactante são muito similares, apenas cristais unidimensionais são encontrados (Figura 5.28). O tamanho é muito variado, os comprimentos estão entre 140 e 3.300 nm. É possível encontrar cristais com relação altura/largura muito grande, de até 36 (Figura 5.29), no entanto, na maioria das imagens analisadas esta relação é bem menor, abaixo de 16. A presença de surfactante no sistema reacional influencia a morfologia, mas a sua quantidade, ao menos na faixa de concentração utilizada, não modifica perceptivelmente a morfologia das amostras.

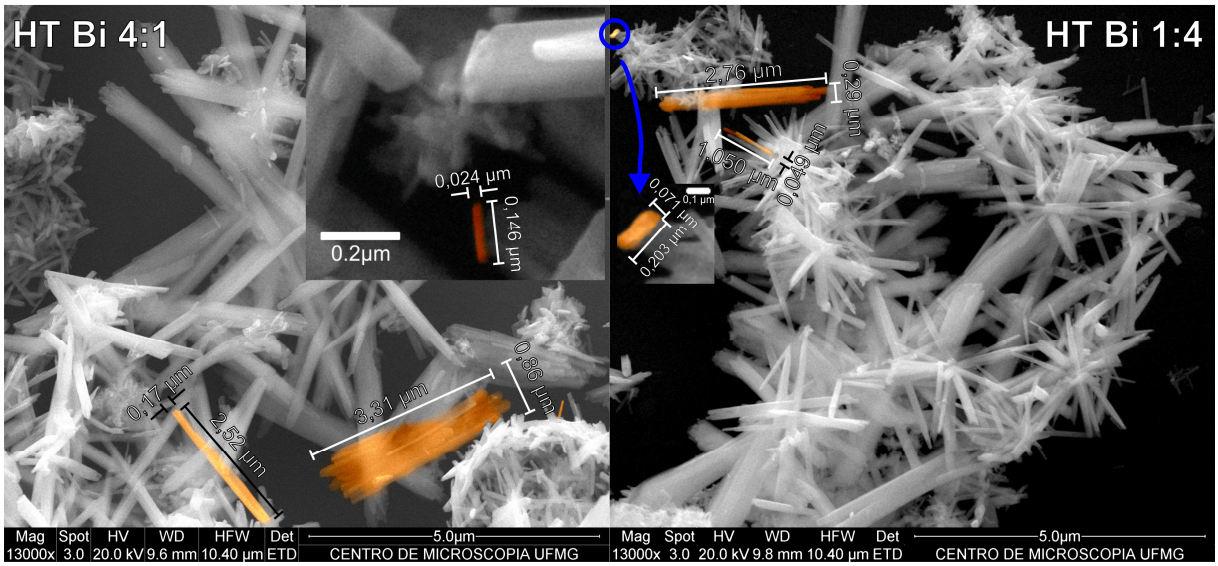


Figura 5.28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HT Bi 4:1 e 1:4.

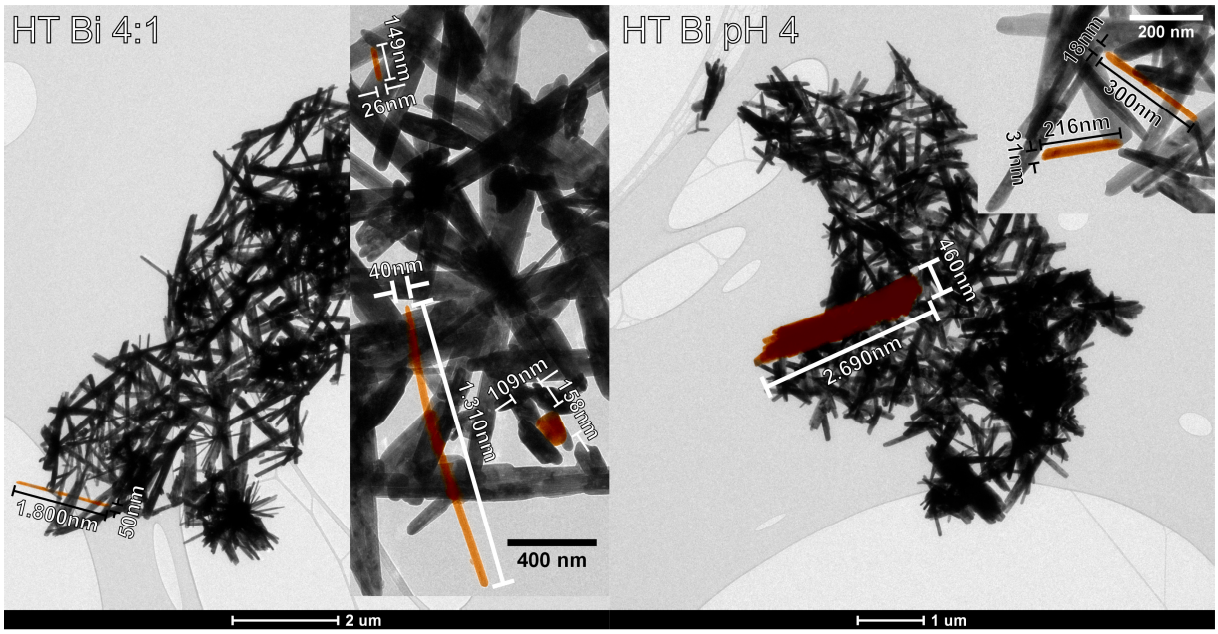


Figura 5.29: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras HT Bi 4:1 e pH 4.

A amostra decomposta em pH 1 não foi analisada por microscopia eletrônica pois não é sulfeto de bismuto puro, constatado pela análise de DRX (Apêndice E, página 132). As decomposições em pH 4 e 9 apresentaram cristais com morfologias muito similares, apenas unidimensionais (Figuras 5.29 e 5.30), onde parece predominar cristais de menor dimensão e com menor relação altura/largura, máximo de 16.

A presença do mercaptoetanol no sistema reacional modificou consideravelmente a morfologia dos cristais de Bi_2S_3 (Figura 5.31). Além dos cristais unidimensionais, há também cristais tipo folha, com diâmetro de até 1.250 nm. A difração de

elétrons confirma que são partículas cristalinas, ou seja, cristais. A primeira circunferência de difração é referente a distância interplanar de 0,217 nm, correspondente aos planos de índice *510* do Bi_2S_3 (PDF 17-320), já a segunda circunferência de difração é correspondente a distância interplanar de 0,131 nm, que podem ser referentes aos planos de difração do Bi_2S_3 com índices *471*, *542*, *741* ou ainda *811*, todos com espaçamento próximo ao valor calculado.

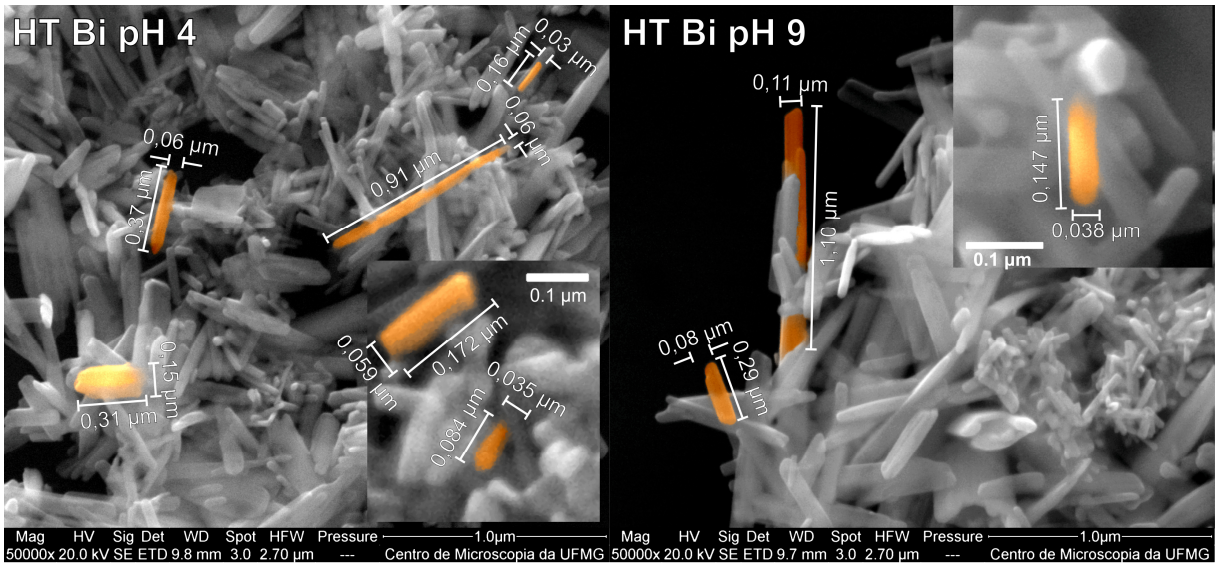


Figura 5.30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras HT Bi pH 4 e pH 9.

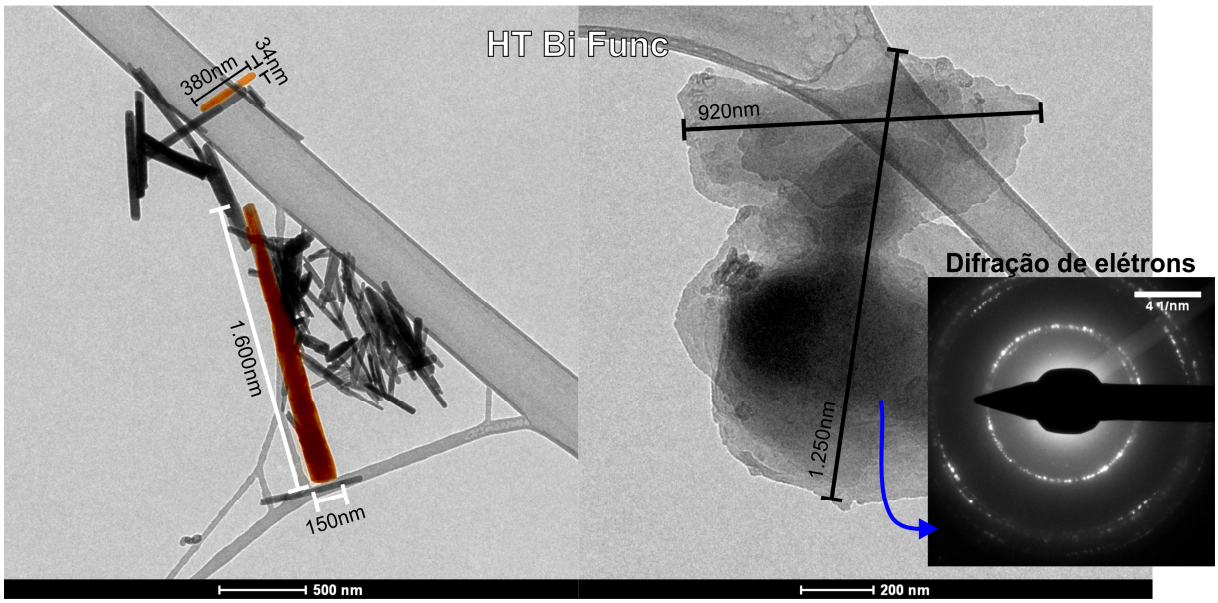


Figura 5.31: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons da amostra HT Bi Func.

A decomposição do BiEDT em DMF produziu sulfeto de bismuto com morfologias muito distintas (Figura 5.32), além dos cristais unidimensionais, há também bi e tridimensionais. Embora a microscopia eletrônica de transmissão forneça apenas imagens

bidimensionais, é possível diferenciar partículas bi e tridimensionais pelo contraste. Morfologias bidimensionais apresentam contraste uniforme ao longo da partícula, já as tridimensionais a borda é mais clara que a parte interna da partícula, devido à diferença de espessura ao longo do eixo do feixe de elétrons.

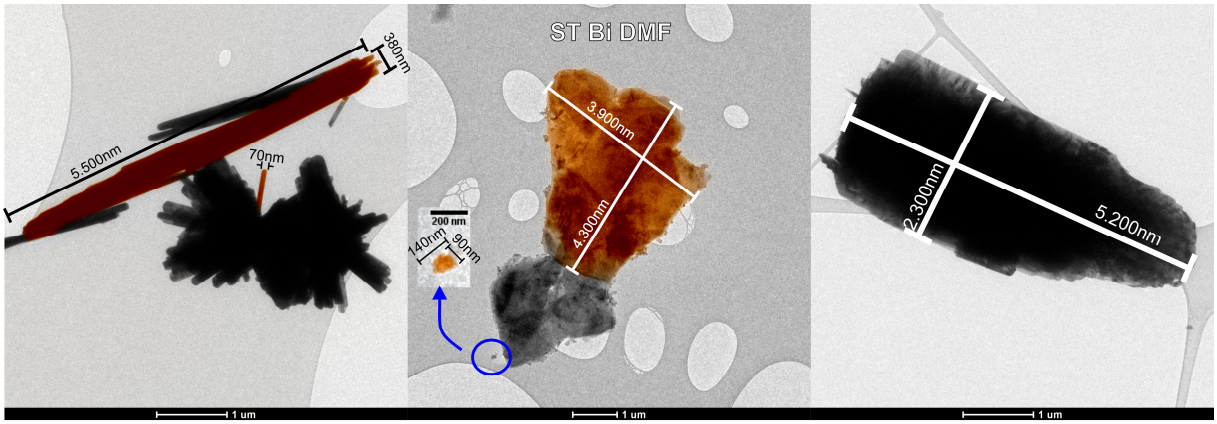


Figura 5.32: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras ST Bi DMF.

Xie *et al.* (2004) também obtiveram cristais unidimensionais de Bi_2S_3 por decomposição hidrotérmica do precursor BiEDT, muito parecido com as morfologias observadas neste trabalho. No trabalho citado, os autores concluem que a temperatura do processo tem pouca influência sobre a morfologia dos cristais, o contrário do que os experimentos deste trabalho apontam. Monteiro *et al.* (2001) sintetizaram sulfeto de bismuto via decomposição em refluxo em vários solventes de precursores com vários alquilditiocarbamatos. A maioria das amostras apresentou cristais unidimensionais como morfologia básica, mas foi identificado também amostras com partículas esféricas.

5.4.2 Difração de Raios X

A maioria das decomposições hidrotérmicas do BiEDT produziram o sulfeto de bismuto puro no sistema cristalino ortorrômbico (ICSD 89324), conforme análise dos difratogramas dessas amostras, Apêndice E, página 132. A amostra HT Bi pH 1 é composta pelo sulfeto de bismuto e pelo óxido sulfato de bismuto hidratado, $Bi_2O_2SO_4(H_2O)$ (PDF 73-1596). A elevada concentração do ácido nítrico no meio reacional provocou a oxidação do enxofre para sulfato.

As amostras HT Bi 180, 200, 24, pH 4, Func e DMF foram analisadas por refinamento de Rietveld para obtenção de informações microestruturais. Os resultados obtidos

encontram-se na Tabela 5.9 e os difratogramas ajustados são mostrados nas Figuras 5.33, 5.34 e 5.35. As imagens de microscopia eletrônica (seção 5.4.1, página 96) mostram que os cristais das amostras de bismuto têm alto grau de anisotropia e por isto foi utilizado o modelo de esféricos harmônicos para o refinamento do tamanho de cristal. Há três tipos de morfologia em algumas das amostras: unidimensional (tipo vareta), bidimensional (tipo folha) e tridimensional. Para estas amostras o formato médio dos cristais obtidos pelo refinamento de Rietveld será a contribuição de cada uma, sendo que, os cristais maiores possuem maior peso para a média.

Tabela 5.9: Resultado do refinamento de Rietveld dos produtos de decomposição hidrotérmica do precursor BiEDT.

Amostra	**GOF**	**τ^* / nm** **	**Maior | Menor Dimensão*** / nm**	**ε^* / %**	**Parâmetro de rede / Å**		
					a	**b**	**c**
HT Bi 180	1,11	66 [30]	$206_{(002)}$ | $46_{(141)}$	0,21(6)	11,1386(3)	11,2908(3)	3,9770(1)
HT Bi 200	1,35	49 [12]	$93_{(002)}$ | $40_{(141)}$	0,19(6)	11,1419(3)	11,2915(4)	3,9774(1)
HT Bi 24	2,81	50 [4]	$70_{(002)}$ | $42_{(141)}$	0,18(5)	11,1412(2)	11,2933(2)	3,97749(7)
HT Bi 4:1	2,21	66 [22]	$130_{(002)}$ | $43_{(141)}$	0,21(4)	11,1414(2)	11,2930(2)	3,97819(
HT Zn pH 4	2,08	45 [11]	$80_{(002)}$ | $31_{(141)}$	0,17(3)	11,1451(1)	11,2959(2)	3,98012(4)
HT Zn Func	1,91	57 [15]	$94_{(301)}$ | $40_{(020)}$	0,32(5)	11,1563(2)	11,3001(2)	3,98152(8)
ST Zn DMF	2,19	75 [15]	$115_{(002)}$ | $48_{(041)}$	0,20(3)	11,1469(2)	11,2947(1)	3,97989(7)

* τ = tamanho médio aparente de cristal; ε = microdeformação; ** Os números entre colchetes a esquerda dos valores do tamanho de cristal não são os erros das medidas, mas os desvios padrões das médias (σ_d) em relação a diferentes direções cristalográficas; *** Os números entre parênteses no caso dos maiores e menores valores de tamanho de cristalito referem-se ao índice de Miller da reflexão correspondente.

Os valores do tamanho médio aparente de cristal (τ) e do desvio padrão (σ_d) variam com a variação das condições de síntese. No entanto, como muitas das amostras possuem mais de um tipo de morfologia, as imagens da forma média dos cristais de Bi_2S_3 (Figuras 5.36, 5.37 e 5.38) são muito importantes para avaliar a tendência geral das mudanças provocadas na morfologia pelas alterações das condições experimentais.

A maioria das amostras, exceto HT Bi Func, tem a maior dimensão na direção cristalográfica 002, confirmando a informação obtida pela imagem de MET de alta resolução (Figura 5.27, página 98): a direção de crescimento preferencial dos cristais unidimensionais é ao longo do eixo *c*.

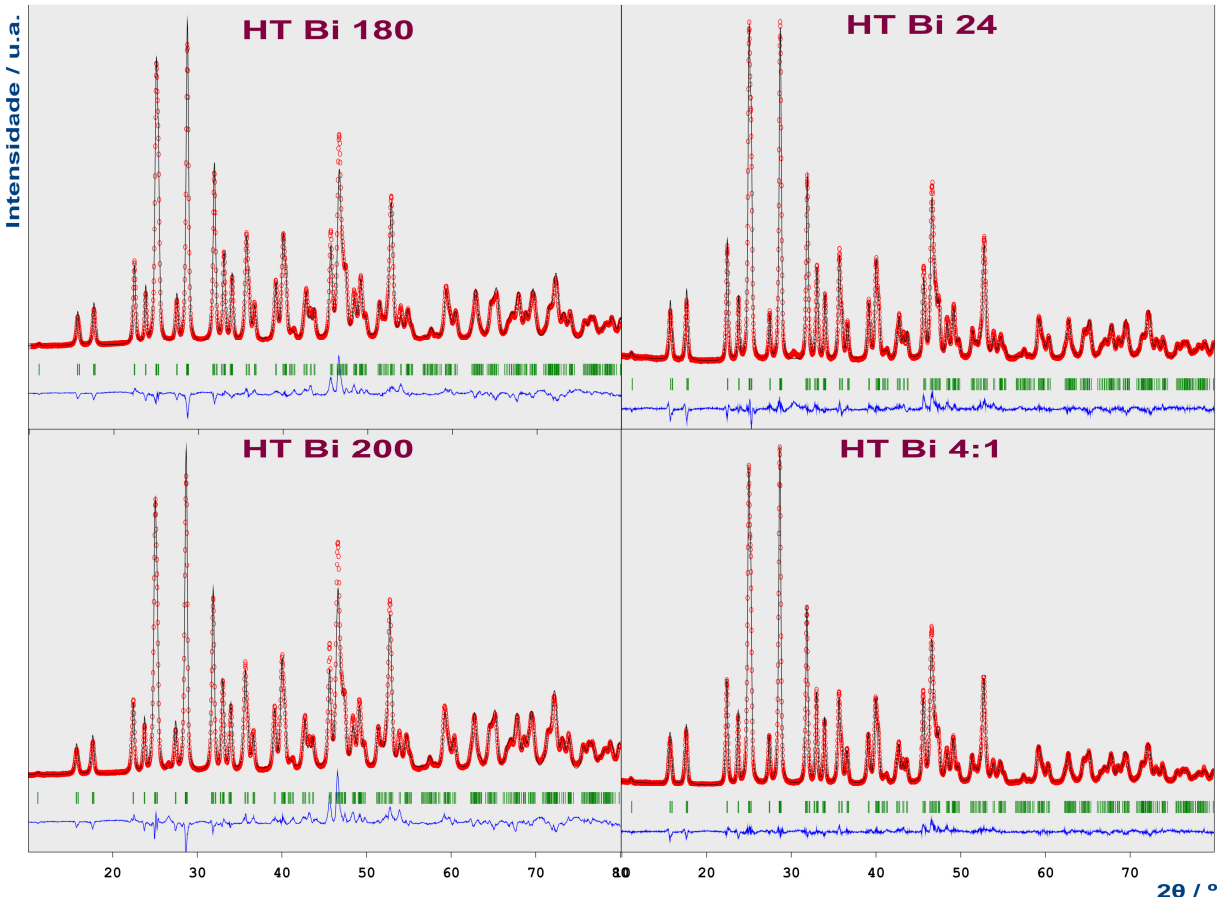


Figura 5.33: Difratogramas experimentais e ajustados pelo refinamento de Rietveld das amostras HT Bi 180, 200, 24 e 4:1.

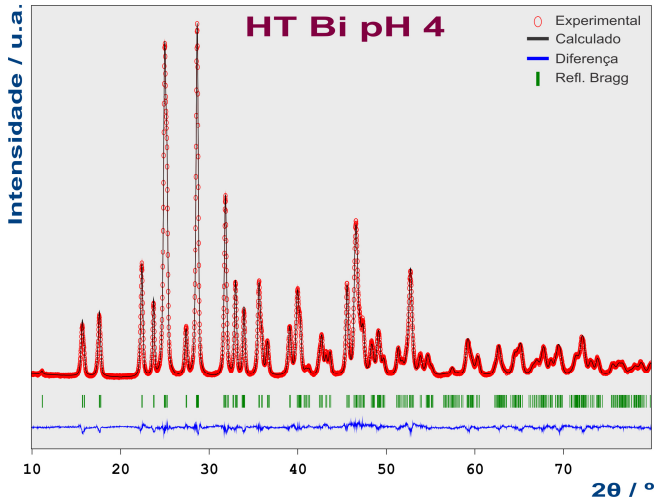


Figura 5.34: Difratogramas experimentais e ajustados pelo refinamento de Rietveld das amostras HT Bi pH 4.

A imagem da forma média da amostra HT Bi 180 indica que, apesar da presença de partículas bidimensionais, como observado nas imagens de microscopia eletrônica (Figura 5.25, página 97), a predominância é de partículas unidimensionais, uma vez que as dimensões nas direções perpendiculares ao eixo *c* são menores que 35% (74 nm,

direção 200) da dimensão principal (206 nm, direção 002). Embora nas imagens das amostras HT Bi 200 e 24 os cristais mantenham a direção principal no eixo *c*, as dimensões relativas das direções perpendiculares são mais relevantes, especialmente no eixo *a*, 58 e 97%, respectivamente. Este aumento da contribuição no eixo *a* é reflexo do aumento da quantidade de partículas do tipo folha. O aumento da temperatura e do tempo de decomposição aumenta a quantidade de partículas bidimensionais.

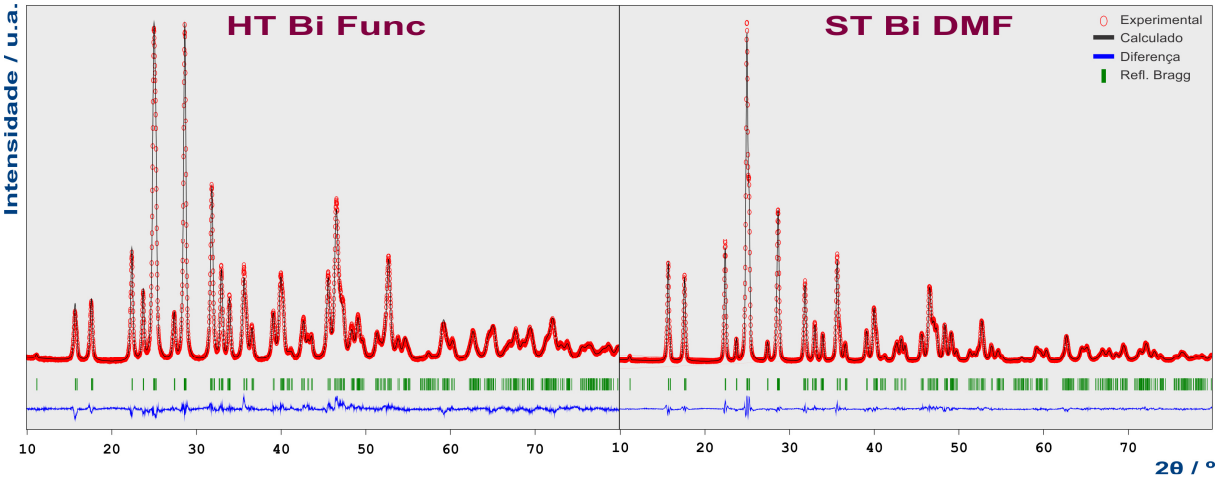


Figura 5.35: Difratogramas experimentais e ajustados pelo refinamento de Rietveld das amostras HT Bi Func e DMF.

Esta tendência, juntamente com os resultados da amostra HT Bi Func, demonstra ainda que os cristais bidimensionais tem crescimento preferencial no plano cristalográfico formado pelos eixos *ac*.

As formas médias de cristal das amostras HT Bi 4:1 e HT Bi pH 4 são muito similares a da amostra HT Bi 180, com um aumento da contribuição na direção do eixo *a*, 65 e 62% do maior comprimento, respectivamente. Como não foram observadas partículas bidimensionais nas imagens de MEV ou MET destas amostras, espera-se que o aumento da contribuição na direção *a* seja efeito do aumento das partículas unidimensionais com baixa relação altura/largura.

A forma média do cristal da amostra obtida na presença de mercaptoetanol assemelha-se mais a um cristal bidimensional, com crescimento no plano *ac*, 72 nm na direção [200], 75 nm na direção [002], já na direção [020] o comprimento é 40 nm. Nesta amostra as partículas bidimensionais tem maior relevância que as unidimensionais.

Já a morfologia da amostra decomposta em DMF é mais complexa, onde três tipos de formatos de partículas foram obtidos, e por isto a forma média do cristal apresenta comprimentos consideráveis nas três direções cristalográficas.

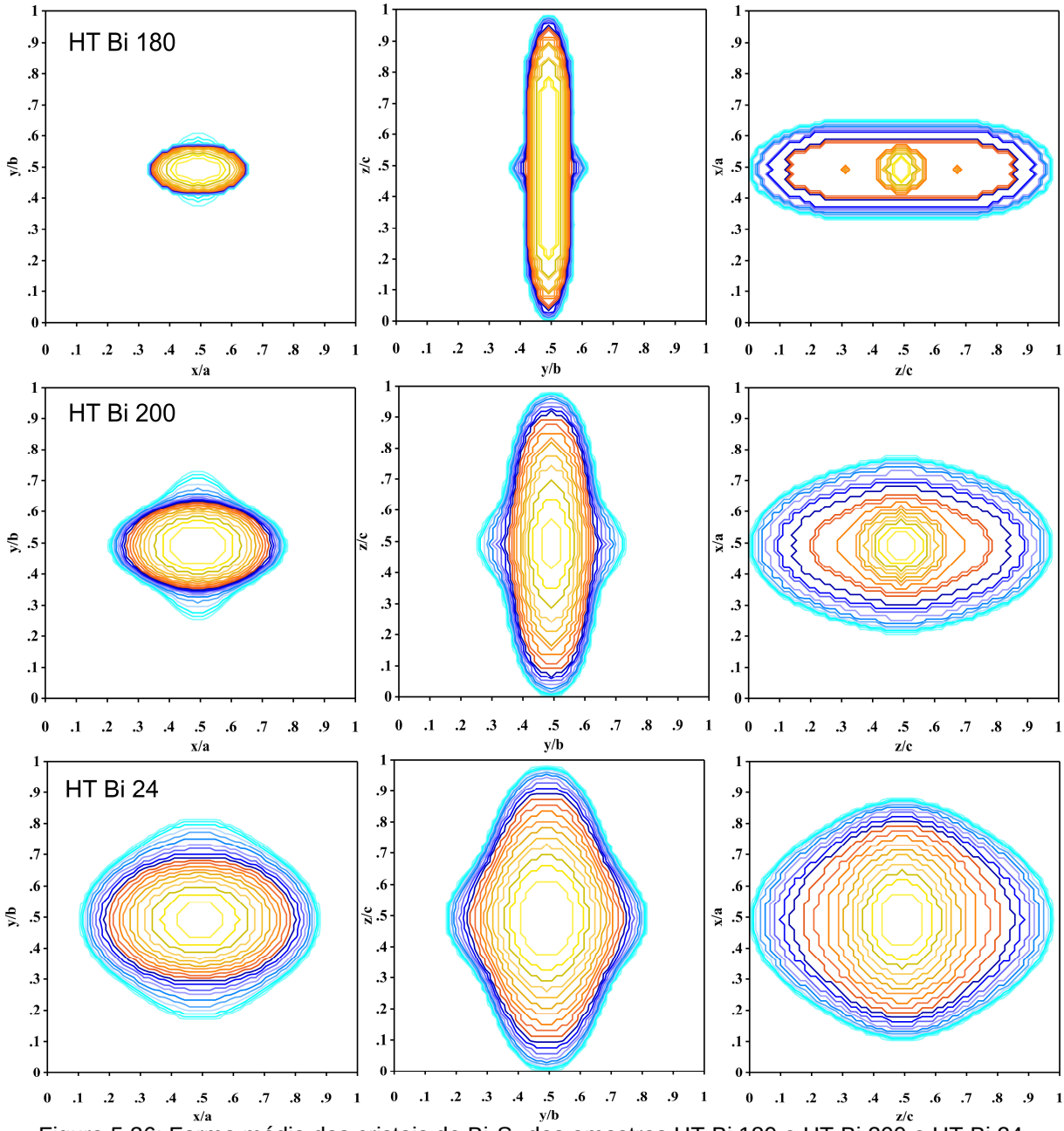


Figura 5.36: Forma média dos cristais de Bi_2S_3 das amostras HT Bi 180 e HT Bi 200 e HT Bi 24.

Os valores de microdeformação das amostras foram calculados e os valores de quase todas as amostras foram em torno de 0,20%, exceto para a amostra HT Bi Func, cujo valor foi de 0,32%.

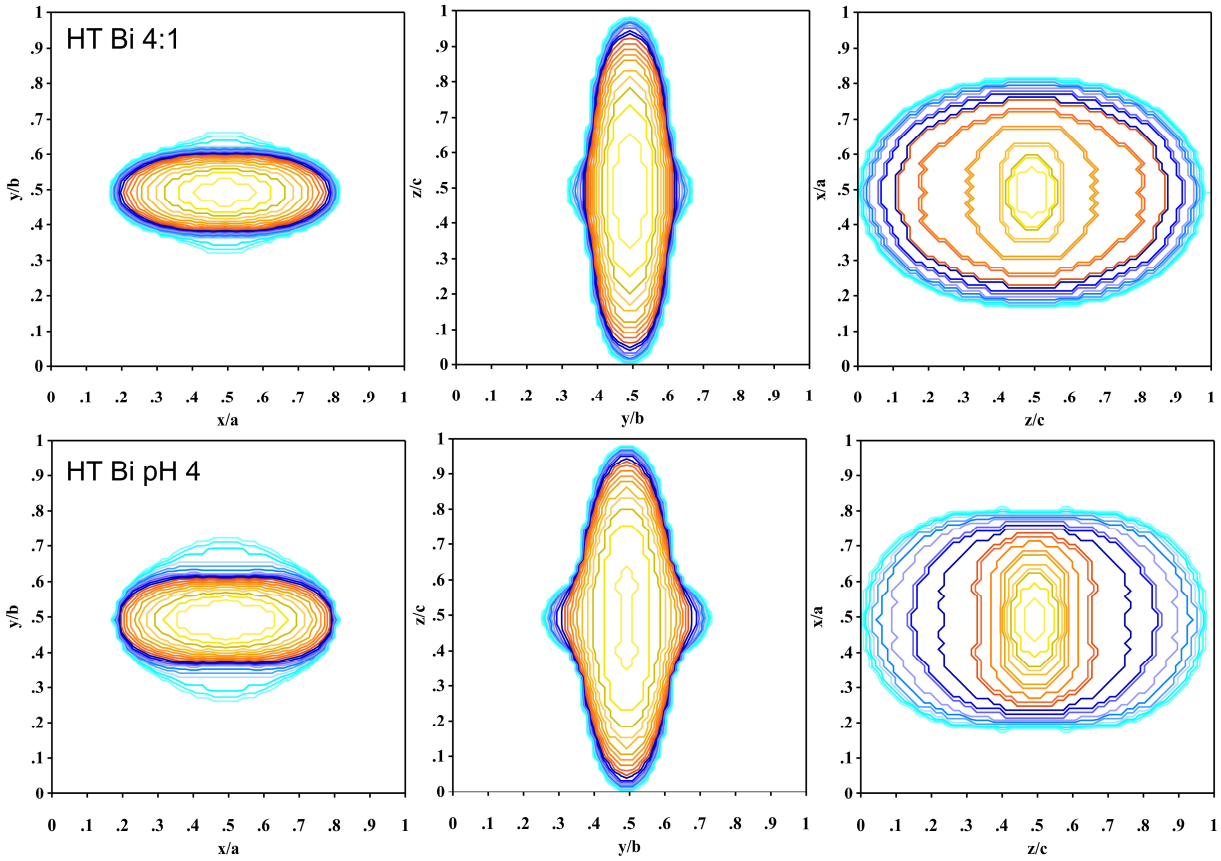


Figura 5.37: Forma média dos cristais de Bi_2S_3 das amostras HT Bi 4:1 e HT Bi pH 4.

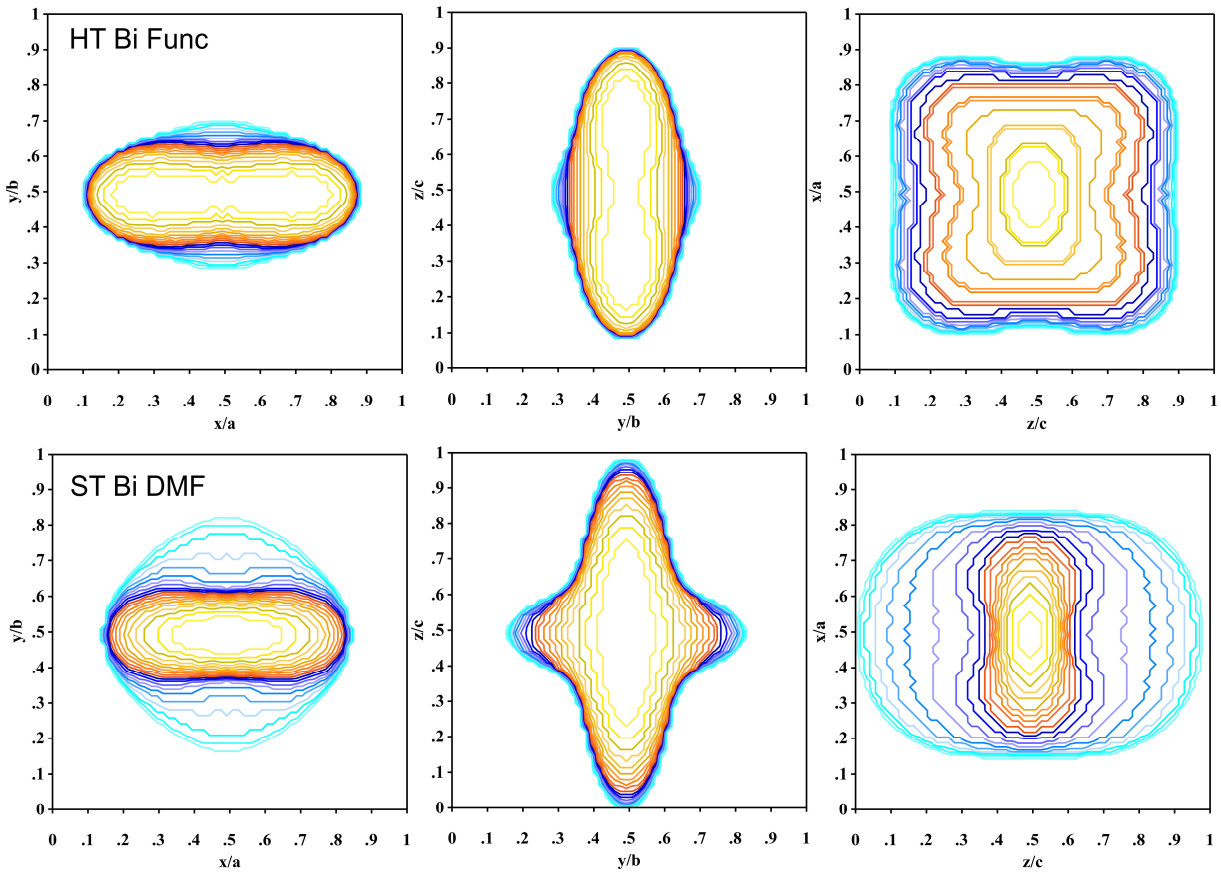


Figura 5.38: Forma média dos cristais de Bi_2S_3 das amostras HT Bi Func e HT Bi DMF.

5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

O processo de decomposição em condição hidrotérmica dos precursores de fonte única permitiu a obtenção de sulfeto de zinco e de bismuto em temperaturas brandas (160 ºC) e em tempo de reação curto (3 h). A maior parte dos experimentos com os precursores de EDT, com diversas condições de decomposição, produziram os materiais desejados sem fases secundárias. No entanto, os organometálicos demostraram que são inadequados como precursores em processo hidrotérmico. As variáveis dos processos, temperatura, tempo, surfactante, pH, agente funcionalizante da superfície e solvente, foram estudas e os resultados das técnicas de caracterização demonstraram que elas tem grande influência sobre as propriedades do material final.

Os estudos com o precursor de zinco mostraram que a temperatura e o tempo modificam significativamente a microestrutura, o aumento destas condições de processo aumenta tanto o tamanho quanto a dispersão de tamanho dos cristais de sulfeto de zinco. Diferentemente, o aumento da temperatura e do tempo de decomposição reduzem os defeitos da rede cristalina, chegando a quase anularem a 180 e a 200 C.

O valor de pH e o uso de surfactante não modificaram a microestrutura tanto quanto a temperatura e o tempo, mas são muito importantes quando considerado a morfologia do material. A alta concentração do íon H^+ aumenta o grau de aglomeração enquanto que o surfactante é capaz de dispersar melhor os cristais da amostra. A presença do mercaptoetanol no sistema reacional também influenciou a microestrutura, aumentando o tamanho dos cristais e o grau de dispersão, mas não há deformações na rede cristalina, a microdefomação é nula. O solvente demostrou-se o fator mais importante, pois os resultados foram muito diferentes dos obtidos em água. A fase cristalina do sulfeto de zinco obtido foi a hexagonal, enquanto que em água a principal fase era a cúbica, o valor do tamanho médio de cristal foi calculado em 2,7 nm e a dispersão de tamanho foi baixa. No entanto, a quantidade de defeitos da rede cristalina foi elevada.

As condições de decomposição ainda tiveram grande influência sobre a largura de banda de energia proibida dos sulfetos de zinco e da atividade fotocatalítica na degradação de corante orgânico. Foi identificada uma estreita relação entre a microdeformação e o valor

da largura da banda de energia proibida. Os materiais com maior atividade fotocatalítica foram os obtidos a 160 ºC, durante 6 e 24 h.

As amostras de bismuto apresentaram três formas de partículas, as unidimensionais, tipo bastão, que é a forma predominante na maioria das amostras, e as bi e tridimensionais. A formação e a quantidade de partículas com as formas mencionadas dependem das condições de sínteses do material. A decomposição hidrotérmica a 180 ºC durante 6 h produziram partículas com formas predominantemente unidimensionais, com uma quantidade ínfima de partículas bidimensionais. Se o surfactante for adicionado ao sistema reacional só há formação de partículas do tipo bastão. O aumento da temperatura e do tempo de decomposição favorece a formação de partículas bidimensionais, embora nas condições testadas as partículas unidimensionais ainda foram predominantes.

A decomposição na presença de mercaptoetanol no sistema reacional produziu predominantemente partículas bidimensionais, com partículas unidimensionais em menor quantidade. Já a decomposição em DMF produziu partículas nas três formas mencionadas.

CONCLUSÃO

CONCLUSÕES GERAIS

Nesta pesquisa de doutorado foram obtidos sulfeto e óxido de estanho e sulfetos de zinco e de bismuto a partir da decomposição térmica e hidrotérmica de precursores de fonte única. As condições dos experimentos foram correlacionadas com as características dos materiais produzidos, especialmente em termos da morfologia e da microestrutura.

Cada precursor produziu materiais com características distintas, mesmo sob as mesmas condições de decomposição e ainda que as precursores fossem muito semelhantes, como ZnEDT e BiEDT e BSO e BSS, impossibilitando a generalização dos efeitos das condições do processo de decomposição sobre o material final. Isto implica também que é necessário um estudo pormenorizado para cada precursor de fonte única para cada método de decomposição de interesse para se otimizar as características desejadas do material. Os organoestânicos não produziram os sulfetos e óxidos desejados pelo processo hidrotérmico, o precursor deve ser idealizado tendo em vista o método de decomposição que será utilizado, pois os mecanismos são distintos e cada um requer características específicas.

A utilização de precursores de fonte única para obtenção de materiais é conhecido por produzir cristais com baixo nível de defeitos, no entanto, comprovou-se que o método de decomposição utilizado e as condições do processo exerce grande influência sobre a presença, tipo e nível de defeitos no material final e é necessário um estudo pormenorizado para encontrar as condições ideais.

A decomposição térmica apresenta atrativos por causa da simplicidade da instrumentação e dos procedimentos, por outro lado, isto reduz o grau de controle sobre o processo e sobre as características dos produtos finais, como concluído pelos estudos realizados. Outro ponto muito importante é o fato de que por esta técnica o processo de decomposição do precursor ocorre de maneira heterogênea, tendendo a produzir materiais com alto grau de dispersão de tamanho de partícula/cristal.

A decomposição hidrotérmica permitiu maior controle sobre o processo através das variáveis estudadas, a saber, temperatura, tempo, pH, surfactante, solvente e molécula de funcionalização da superfície. Embora o processo em água tenha ocorrido com o precursor em suspensão, e não em solução, ainda assim foi possível obter materiais com grau de dispersão de tamanho de partícula/cristal relativamente pequeno. Diferentes aplicações dos materiais podem requerer condições diferentes do processo hidrotérmico, para otimizar características específicas. Com o sulfeto de zinco como exemplo, para aplicação em fotocatálise as condições ótimas seriam em água, a 160 ºC e em 6 horas, como os testes realizados demostraram, já para uma aplicação como material luminescente seria mais adequado a decomposição em DMF, que produz cristais menores e com menor distribuição de tamanho além da grande quantidade de defeitos da rede cristalina que podem favorecer o fenômeno de luminescência.

Por fim, é relevante ressaltar a importância do método de análise microestrutural por difração de raios X de pó aplicado a materiais nanocristalinos. As informações obtidas por esta técnica foram essenciais em diversas conclusões do trabalho e, ainda que recente os métodos que possibilitam maiores informações, a técnica demonstrou-se robusto e confiável, com resultados completamente compatíveis com os obtidos pelas microscopias. Destaca-se a possibilidade de quantificar a deformação da rede cristalina, o que para materiais nanométricos não é uma informação fácil de obter.

BIBLIOGRAFIA

ABBAS, J. M. *et al.* Synthesis of nanocrystalline zinc sulphide and preparation of its self-assembled thin films. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials,** v. 10, n. 9, p. 2466-2469, 2008.

ACARBAS, Ö.; SUVACI, E. Preparation of nanosized tin oxide (SnO2) powder by homogeneous precipitation. **Ceramics International,** v. 33, p. 537-542, 2007.

AKSOMAITYTE, G.; POLIAKOFF, M.; LESTER, E. The production and formulation of silver nanoparticles using continuous hydrothermal synthesis. **Chemical Engineering Science,** v. 85, p. 2-10, 2012.

AN, C. *et al.* Shape-selected synthesis of nanocrystalline SnS in different alkaline media. **Journal of Crystal Growth,** v. 252, n. 4, p. 581-586, 2003.

AN, C. *et al.* Growth of belt-like SnS crystals from ethylenediamine solution. **Journal of Crystal Growth,** v. 244, p. 333-338, 2002.

ANICETE-SANTOS, M. *et al.* Contribution of structural order–disorder to the room-temperature photoluminescence of lead zirconate titanate powders. **Journal of Luminescence,** v. 127, n. 2, p. 689-695, 2007.

AURBACH, D. *et al.* Nanoparticles of SnO Produced by Sonochemistry as Anode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. **Society**, n. 7, p. 4155-4163, 2002.

BALAKRISHNA, P.; NARASIMHA MURTY, B.; ANURADHA, M. A new process based agglomeration parameter to characterize ceramic powders. **Journal of Nuclear Materials,** v. 384, n. 2, p. 190-193, 2009.

BALZAR, D. Voigt-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis. In: SNYDER, R. L.;BUNGE, H. J., *et al* (Ed.). **Defect and Microstructure Analysis from Diffraction.** New York: International Union of Crystallography, 1999. p.94-126. (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography).

BALZAR, D. *et al.* Size–strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. **Journal of Applied Crystallography,** v. 37, p. 911-924, 2004.

BANERJEE, M.; ROY, S. Palladium (0) catalyzed regioselective carbonyl propargylation across tetragonal tin (II) oxide via redox transmetallation. **Chemical Communications**, p. 534-535, 2003.

_____. Rhodium(I)-catalyzed carbonyl allenylation versus propargylation via redox transmetalation across tetragonal tin(II) oxide. **Organic letters,** v. 6, n. 13, p. 2137-2140, 2004.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science,** v. 79, p. 47-154, 2005.

BERA, P.; KIM, C.-H.; SEOK, S. I. High-yield synthesis of quantum-confined CdS nanorods using a new dimeric cadmium(II) complex of S-benzyldithiocarbazate as single-source molecular precursor. **Solid State Sciences,** v. 12, n. 4, p. 532-535, 2010.

BEYERLEIN, K. *et al.* Debye equation versus Whole Powder Pattern Modelling: Real versus reciprocal space modelling of nanomaterials. **Zeitschrift für Kristallographie Supplements,** v. 2009, n. 30, p. 85-90, 2009.

BILLINGE, S. J. L. Nanoscale structural order from the atomic pair distribution function (PDF): There's plenty of room in the middle. **Journal of Solid State Chemistry,** v. 181, n. 7, p. 1695-1700, 2008.

BISWAS, S.; KAR, S.; CHAUDHURI, S. Thioglycolic acid (TGA) assisted hydrothermal synthesis of SnS nanorods and nanosheets. **Applied Surface Science,** v. 253, p. 9259-9266, 2007.

BLACK, J. *et al.* Eletrical and optical properties of some some M2V-BN3VI-B semiconductors. **Journal of Physical Chemistry Solids,** v. 2, n. 010, p. 240-251, 1957.

BLOOR, L. G.; CARMALT, C. J.; PUGH, D. Single-source precursors to gallium and indium oxide thin films. **Coordination Chemistry Reviews**, 2011.

BOUDJOUK, P. *et al.* Tris(benzylthiolato)bismuth. Efficient Precursor to Phase-Pure Polycrystalline Bi(2)S(3). **Inorganic chemistry,** v. 37, p. 3538-3541, 1998.

BREDOL, M.; KACZMAREK, M. Potential of nano-ZnS as electrocatalyst. **The journal of physical chemistry. A,** v. 114, n. 11, p. 3950-3955, 2010.

BUCHHEIT, M. *et al.* Residual strain mapping in III–V materials by spectrally resolved scanning photoluminescence. **Microelectronics Journal,** v. 30, p. 651-657, 1999.

CAHEN, S. *et al.* Thermodynamic modelling of the O – Sn system. **Thermochimica Acta,** v. 403, p. 275-285, 2003.

CARUNTU, D. *et al.* One-Step Synthesis of Nearly Monodisperse, Variable-Shaped In 2 O 3 Nanocrystals in Long Chain Alcohol Solutions. **The Journal of Physical Chemistry C,** v. 114, n. 11, p. 4875-4886, 2010.

CERVELLINO, A.; GIANNINI, C.; GUAGLIARDI, A. Analysis of nanocrystalline powders by whole-profile-fitting techniques applied to diffraction data In: *Proprietà ed applicazioni dei minerali alla nanoscala,* 14-18 de junho de 2004, Otranto (Italy). online, 2004

CERVELLINO, A. *et al.* Nanoparticle size distribution estimation by a full-pattern powder diffraction analysis. **Physical Review B**, p. 1-9, 2005.

CHEN, D.; GAO, L. Facile synthesis of single-crystal tin oxide nanorods with tunable dimensions via hydrothermal process. **Chemical Physics Letters,** v. 398, p. 201-206, 2004.

_____. Microemulsion-mediated synthesis of cadmium zinc sulfide nanocrystals with composition-modulated optical properties. **Solid State Communications,** v. 133, n. 3, p. 145-150, 2005.

CHEN, H. *et al.* The stability and electronic properties of wurtzite and zinc-blende ZnS nanowires. **Physics Letters A,** v. 373, n. 3, p. 371-375, 2009.

CHEN, Q. *et al.* Preparation of zinc sulfide thin films by the hydrothermal method. **Thin Solid Films,** v. 272, n. 1, p. 1-3, 1996.

CHEN, W. *et al.* Thermoluminescence of ZnS nanoparticles. **Applied Physics Letters,** v. 70, n. November 1996, p. 1465-1465, 1997.

CHEN, Y. *et al.* Morphologies of nanostructured bismuth sulfide prepared by different synthesis routes. **Materials Chemistry and Physics,** v. 82, n. 1, p. 1-4, 2003.

CHEN, Z.-G. *et al.* Silicon-induced oriented ZnS nanobelts for hydrogen sensitivity. **Nanotechnology,** v. 19, n. 5, p. 055710-055710, 2008.

CHEN, Z.; CAO, M. Synthesis, characterization, and hydrophobic properties of Bi2S3 hierarchical nanostructures. **Materials Research Bulletin**, 2011.

COELHO, M. G. *et al.* Thermal Decomposition of dibutyltin(IV) Sulphide Supported on alfa-Al2O3. **Main Group Metal Chemistry,** v. 28, n. 4, p. 235-241, 2005.

COSTA, G. A. A. *et al.* Thermal decomposition of sulfur-containing organotin molecular precursors to produce phase-pure SnS. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 2, n. 24, p. 5708-5711, 2000.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical reviews,** v. 104, p. 3893-3946, 2004.

DANILENKO, I. *et al.* Estimation of Agglomeration Degree and Nanoparticles Shape of Zirconia Nanopowders. **Particle & Particle Systems Characterization,** v. 28, n. 1-2, p. 13-18, 2012.

DE SANTANA, Y. V. B. *et al.* Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent. **Journal of Applied Physics,** v. 110, n. 12, p. 1235071-1235077, 2011.

DE SOUZA, A. G.; AIROLDI, C. The thermochemistry of antimony(III) and bismuth(III) diethyldithiocarbamate complexes. **Thermochimica Acta,** v. 130, p. 95-102, 1988.

DENG, Y.; TANG, S.; WU, S. Synthesis of calcium titanate from [Ca(H2O)3]2[Ti2(O2)2O(NC6H6O6)2]·2H2O as a cheap single-source precursor. **Solid State Sciences,** v. 12, p. 339-344, 2010.

DENZLER, D.; OLSCHEWSKI, M.; SATTLER, K. Luminescence studies of localized gap states in colloidal ZnS nanocrystals. **Journal of Applied Physics,** v. 84, n. 5, p. 2841-2841, 1998.

DUAN, T. *et al.* Size-controlled synthesis of orderly organized cube-shaped lead sulfide nanocrystals via a solvothermal single-source precursor method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** v. 310, n. 1-3, p. 86-93, 2007.

DURAIA, E.-S. M. A.; MANSOROV, Z. A.; TOKMOLDEN, S. Synthesis, characterization and photoluminescence of tin oxide nanoribbons and nanowires. **Physica B: Condensed Matter,** v. 404, p. 3952-3956, 2009.

FAN, D. *et al.* Using coordination chemistry to develop new routes to semiconductor and other materials. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 251, p. 1878-1888, 2007.

FANG, X. *et al.* Single-Crystalline ZnS Nanobelts as Ultraviolet-Light Sensors. **Advanced Materials,** v. 21, n. 20, p. 2034-2039, 2009.

FANG, X. *et al.* Multiangular branched ZnS nanostructures with needle-shaped tips: Potential luminescent and field-emitter nanomaterial. **Society,** v. 112, p. 4735-4742, 2008.

FANG, X. *et al.* ZnS nanostructures: From synthesis to applications. **Progress in Materials Science,** v. 56, n. 2, p. 175-287, 2011.

FANG, X. S. *et al.* Temperature-Controlled Catalytic Growth of ZnS Nanostructures by the Evaporation of ZnS Nanopowders. **Advanced Functional Materials,** v. 15, n. 1, p. 63-68, 2005.

FORSTER, M. Theoretical investigation of the system SnOx/Sn for the thermochemical storage of solar energy. **Energy,** v. 29, n. 5-6, p. 789-799, 2004.

FORSTNER, J. A.; MUETTERTIES, E. L. Tetra (alkylsilicon) Hexachalcogenides. **Inorganic Chemistry,** v. 5, p. 552-554, 1966.

GAPONIK, N.; ROGACH, A. L. Thiol-capped CdTe nanocrystals: progress and perspectives of the related research fields. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 12, n. 31, p. 8685-8693, 2010.

GENG, B. Y. *et al.* Structure and optical properties of periodically twinned ZnS nanowires. **Applied Physics Letters,** v. 88, n. 16, p. 163104-163104, 2006.

GIEFERS, H.; PORSCH, F.; WORTMANN, G. Kinetics of the disproportionation of SnO. **Solid State Ionics,** v. 176, n. 1-2, p. 199-207, 2005.

GOU, X.; CHEN, J.; SHEN, P. Synthesis, characterization and application of SnS (=1, 2) nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics,** v. 93, p. 557-566, 2005.

GRANQVIST, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v. 91, p. 1529-1598, 2007.

GUAGLIARDI, A.; MASCIOCCHI, N. **Diffraction at the Nanoscale: Nanocrystals, Defective & Amorphous Materials**. Insubria University Press, 2010. 214-214p.

GUINIER, A. Diffraction by an imperfect crystal lattice. **X-Ray Diffraction.** New York: Dover Publications, 1994a. cap. 6, p.151-184.

_____. Displacement disorder in crystal. **X-Ray Diffraction.** New York, 1994b. cap. 7, p.185-251.

GUPTA, R. K.; SERBETÇI, Z.; YAKUPHANOGLU, F. Bandgap variation in size controlled nanostructured Li–Ni co-doped CdO thin films. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 515, p. 96-100, 2012.

HAN, Q. *et al.* Preparation of Uniform Bi2S3 Nanorods Using Xanthate Complexes of Bismuth (III). **Journal of Physical Chemistry C,** v. 111, n. 38, p. 14072-14077, 2007.

HAN, Q. *et al.* Morphology-controlled synthesis of ZnS nanostructures via single-source approaches. **Materials Research Bulletin,** v. 45, n. 7, p. 813-817, 2010.

HAN, Z. *et al.* Solvothermal preparation and morphological evolution of stannous oxide powders. **Scanning Electron Microscopy**, n. March, p. 99-103, 2001.

HE, T. *et al.* Visible-light photocatalytic activity of semiconductor composites supported by electrospun fiber. **Composites Science and Technology,** v. 70, n. 10, p. 1469-1475, 2010.

HIEU, N. V. *et al.* A facile thermal evaporation route for large-area synthesis of tin oxide nanowires: Characterizations and their use for liquid petroleum gas sensor. **Current Applied Physics,** v. 10, p. 636-641, 2010.

HORNYAK, G. L. *et al.* Introduction. **Introduction to Nanoscience.** Boca Raton, USA: CRC Press, 2008a. cap. 1, p.3-57.

HORNYAK, G. L. *et al.* **Introdution to Nanoscience**. Boca Raton, USA: CRC Press, 2008b. 815-815p.

HOU, L.; GAO, F. Phase and morphology controlled synthesis of high-quality ZnS nanocrystals. **Materials Letters,** v. 65, n. 3, p. 500-503, 2011.

HSIEH, J. M. *et al.* Iridium-complex modified CdSe/ZnS quantum dots; a conceptual design for bifunctionality toward imaging and photosensitization. **Chemical Communications**, p. 615-617, 2006.

HU, H. *et al.* Solvothermal preparation and characterization of sheet-like CuInSe2 with hierarchically mesoporous structures. **Materials Letters,** v. 65, n. 4, p. 617-620, 2011.

HU, H. *et al.* Morphology evolution of SnS nanocrystals: from 3D urchin-like architectures to 1D nanostructures. **Materials Chemistry and Physics,** v. 86, n. 1, p. 233-237, 2004.

HU, J. Q. *et al.* Large-Scale Rapid Oxidation Synthesis of SnO2 Nanoribbons. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 2002, n. 106, p. 3823, 2002.

IDOTA, Y. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material. **Science,** v. 276, n. 5317, p. 1395-1397, 1997.

JAYALAKSHMI, M.; RAO, M. Synthesis of zinc sulphide nanoparticles by thiourea hydrolysis and their characterization for electrochemical capacitor applications. **Journal of Power Sources,** v. 157, p. 624-629, 2006.

JIA, Z. *et al.* Preparation and characterization of SnO nanowhiskers. **Solid State Communications,** v. 132, p. 79-82, 2004.

JIANG, J. *et al.* Chrysanthemum-like bismuth sulfide microcrystals: Synthesis, characterization, and properties. **Solid State Sciences,** v. 13, n. 2, p. 356-360, 2011.

JIANG, L. *et al.* Phase Evolution and Morphology Control of ZnS in a Solvothermal System with a Single Precursor. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 112, n. 39, p. 15281-15284, 2008.

JUNG, H.; PARK, C.-M.; SOHN, H.-J. Bismuth sulfide and its carbon nanocomposite for rechargeable lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta,** v. 56, n. 5, p. 2135-2139, 2011.

KANG, J.-G.; PARK, J.-G.; KIM, D.-W. Superior rate capabilities of SnS nanosheet electrodes for Li ion batteries. **Electrochemistry Communications,** v. 12, p. 307-310, 2010.

KIM, H.; SHIM, S. Synthesis and characteristics of SnO2 needle-shaped nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 426, p. 286-289, 2006.

KIM, S. H.; KOMARNENI, S. Synthesis of PZT fine particles using Ti3+ precursor at a low hydrothermal temperature of 110° C. **Ceramics International,** v. 37, p. 1101-1107, 2011.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. Crystallite Size and Lattice Strains From Line Broadening. **X-ray Diffraction Procedures.** 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. cap. 9, p.618-708.

KOGLIN, B. Assessment of the degree of agglomeration is suspensions. **Powder Technology,** v. 17, p. 219-227, 1977.

KOKTYSH, D. S. *et al.* Facile route to SnS nanocrystals and their characterization. **Materials Science and Engineering: B,** v. 170, n. 1-3, p. 117-122, 2010.

KOKTYSH, D. S.; MCBRIDE, J. R.; ROSENTHAL, S. J. Synthesis of SnS nanocrystals by the solvothermal decomposition of a single source precursor. **Nanoscale research letters,** v. 2, n. 3, p. 144-148, 2007.

KONESWARAN, M.; NARAYANASWAMY, R. l-Cysteine-capped ZnS quantum dots based fluorescence sensor for Cu2+ ion. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 139, n. 1, p. 104-109, 2009.

KONSTANTATOS, G. *et al.* Sensitive solution-processed Bi2S3 nanocrystalline photodetectors. **Nano letters,** v. 8, n. 11, p. 4002-4006, 2008.

KREYLING, W. G.; SEMMLER-BEHNKE, M.; CHAUDHRY, Q. A complementary definition of nanomaterial. **Nano Today,** v. 5, n. 3, p. 165-168, 2010.

KRISHNA, M.; KOMARNENI, S. Conventional- vs microwave-hydrothermal synthesis of tin oxide , SnO 2 nanoparticles. **Ceramics International,** v. 35, p. 3375-3379, 2009.

KUDO, A.; SEKIZAWA, M. Photocatalytic H2 evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst. **Chemical Communications**, n. 15, p. 1371-1372, 2000.

KUMAR, V. *et al.* Band gap determination in thick films reflectance measurements. **Optical Materials,** v. 12, p. 115-119, 1999.

KUMAR, V.; SHARMA, S. K.; DWIVEDI, D. K. Crystallographic, optical and electrical properties of low zinc content cadmium zinc sulphide composite thin films for photovoltaic applications. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 512, n. 1, p. 351-354, 2012.

LANGFORD, J. I. Crystallite Size from diffraction Data. **Commission on Powder Diffraction Newsletter,** v. 24, p. 11-14, 2000.

LANGFORD, J. I.; LOUËR, D. Diffraction line profiles and Scherrer constants for materials with cylindrical crystallites. **Journal of Applied Crystallography,** v. 15, n. 1, p. 20-26, 1982.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography,** v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978.

LASCALEA, G. E. *et al.* Comparative study of nanocrystalline Zr0.85Ce0.15O2 powders synthesised by spray-pyrolysis and gel-combustion methods. **Materials Research Bulletin,** v. 40, n. 12, p. 2029-2038, 2005.

LEAL NETO, J. **Síntese, Caracterização e Estudo do Comportamento Térmico de Alguns Compostos Organometálicos de Estanho e Metais de Transição**. 2006. 108p. Tese (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LEE, C.-F. *et al.* Morphological determination of face-centered-cubic metallic nanoparticles by X-ray diffraction. **Journal of colloid and interface science,** v. 369, n. 1, p. 129-133, 2012.

LEE, E. J. H.; RIBEIRO, C. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. **Chemical Physics,** v. 328, p. 229-235, 2006.

LEE, J.-S.; CHOI, S.-C. Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by a solvothermal process. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 25, p. 3307-3314, 2005.

LEE, S. Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v. 75, p. 481-487, 2003.

LEONI, M.; CONFENTE, T.; SCARDI, P. PM2K: a flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling. **Zeitschrift für Kristallographie Supplements,** v. 2006, n. suppl_23_2006, p. 249-254, 2006.

LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. **Hydrometallurgy,** v. 104, n. 2, p. 222-234, 2010.

LI, Y. *et al.* Ligand-Controlling Synthesis and Ordered Assembly of ZnS Nanorods and Nanodots. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 108, n. 41, p. 16002-16011, 2004.

LIMA, S. A. M. *et al.* Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. **International Journal of Inorganic Materials,** v. 3, n. 7, p. 749-754, 2001.

LIU, H. *et al.* Facile synthesis of monodisperse, size-tunable SnS nanoparticles potentially for solar cell energy conversion. **Nanotechnology,** v. 21, n. 10, p. 105707-105707, 2010.

LIU, J. *et al.* Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 486, n. 1-2, p. L40-L43, 2009.

LIU, W. Low temperature synthesis of hexagonal phase ZnS nanocrystals by thermolysis of an air-stable single-source molecular precursor in air. **Materials Letters,** v. 60, n. 4, p. 551-554, 2006.

LIU, Y. G. *et al.* Room-temperature oxygen sensitivity of ZnS nanobelts. **Applied Physics Letters,** v. 90, n. 4, p. 042109-042109, 2007.

LIUFU, S.-C. *et al.* Assembly of one-dimensional nanorods into Bi[sub 2]S[sub 3] films with enhanced thermoelectric transport properties. **Applied Physics Letters,** v. 90, n. 11, p. 112106-112106, 2007.

LU, M. Y. *et al.* ZnO- ZnS Heterojunction and ZnS Nanowire Arrays for Electricity Generation. **ACS nano,** v. 3, n. 2, p. 357-362, 2009.

LUO, L. *et al.* A cataluminescence gas sensor for carbon tetrachloride based on nanosized ZnS. **Analytica chimica acta,** v. 635, n. 2, p. 183-187, 2009.

LUPAN, O. *et al.* Synthesis of one-dimensional SnO2 nanorods via a hydrothermal technique. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures,** v. 41, p. 533-536, 2009a.

LUPAN, O. *et al.* A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO2 nanowires. **Materials Science and Engineering: B,** v. 157, p. 101-104, 2009b.

MA, X. *et al.* Surfactant-assisted solvothermal synthesis of Bi2S3 nanorods. **Journal of Crystal Growth,** v. 306, n. 1, p. 159-165, 2007.

MAJUMDAR, S. *et al.* Room temperature synthesis of nanocrystalline SnO through sonochemical route. v. 62, p. 1249-1251, 2008.

MALIK, M. A.; AFZAAL, M.; O'BRIEN, P. Precursor chemistry for main group elements in semiconducting materials. **Chemical reviews,** v. 110, n. 7, p. 4417-4446, 2010.

MANE, R. *et al.* Dye-sensitized solar cell and electrochemical supercapacitor applications of electrochemically deposited hydrophilic and nanocrystalline tin oxide film electrodes. **Current Applied Physics,** v. 9, p. 87-91, 2009.

MARTINS, R. D. A. A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Rontgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física,** v. 20, n. 4, p. 373-391, 1998.

MATĚJ, Z. *et al.* Determination of crystallite size distribution histogram in nanocrystalline anatase powders by XRD. **Zeitschrift für Kristallographie,** v. 1, p. 87-92, 2011.

MATĚJ, Z.; NICHTOVÁ, L.; KUŽEL, R. Expanding FOX for microstructure analysis. **Materials Structure,** v. 15, n. 1, p. 46-49, 2008.

MENEZES, D. *et al.* Synthesis, characterisation and thermal decomposition of tin(IV) dithiocarbamate derivatives - single source precursors for tin sulfide powders. **Polyhedron,** v. 23, p. 2103-2109, 2004.

MENEZES, D. C. *et al.* Synthesis of phase-pure SnS particles employing dithiocarbamate organotin(IV) complexes as single source precursors in thermal decomposition experiments. **Applied Organometallic Chemistry**, p. n/a-n/a, 2010.

MIAO, W. Electrogenerated chemiluminescence and its biorelated applications. **Chemical reviews,** v. 108, n. 7, p. 2506-2553, 2008.

MILES, R. W. *et al.* Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices. **Thin Solid Films,** v. 517, p. 4702-4705, 2009.

MITTEMEIJER, E. J.; WELZEL, U. The "state of the art" of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. **Zeitschrift für Kristallographie,** v. 223, n. 9, p. 552-560, 2008.

MOHAMMADIKISH, M.; DAVAR, F.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R. Low Temperature Preparation of 3D Solid and Hollow ZnS Nanosphere Self-Assembled from Nanoparticles by Varying Sulfur Source. **Journal of Cluster Science**, 2012.

MONTEIRO, O. C.; NOGUEIRA, H. I. S.; TRINDADE, T. Use of Dialkyldithiocarbamato Complexes of Bismuth (III) for the Preparation of Nano- and Microsized Bi2S3 Particles and the X-ray Crystal Structures of [Bi{S2CN(CH3)(C6H13)}3] and [Bi{S2CN(CH3)(C6H13)}3(C12H8N2]. **Chemistry of Materials,** v. 13, p. 2103-2111, 2001.

MORENO-GARCÍA, H.; NAIR, M. T. S.; NAIR, P. K. All-chemically deposited Bi2S3/PbS solar cells. **Thin Solid Films**, p. 1-5, 2011.

MOURÃO, H. A. J. L. *et al.* Nanoestruturas em fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova,** v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NATH, M.; SULAXNA. Di-and triorganotin (IV) derivatives of 5-amino-3H-1, 3, 4-thiadiazole-2-thione as precursors for SnS/SnO2: Thermal studies and related kinetic parameters. **Materials Research Bulletin,** v. 41, n. 1, p. 78-91, 2006.

_____. Organotin(IV) triazolates as molecular precursors for pure-phase, nanosized SnS/SnO2 through pyrolysis. **Indian Journal of Chemistry,** v. 47, n. April, p. 510-516, 2008.

_____. Thermal behavior of organotin (IV) triazolates: Molecular precursors for pure-phase, nanosized SnS/SnO2. **Thermochimica Acta,** v. 489, n. 1-2, p. 27-36, 2009.

NOMURA, R.; KANAYA, K.; MATSUDA, H. Preparation of Bismuth Sulfide Thin Films by Solution Pyrolysis of Bismuth Dithiocarbamate Complexes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan,** v. 62, p. 939-941, 1989.

OGAH, O. E. *et al.* Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices. **Thin Solid Films,** v. 517, p. 2485-2488, 2009.

OSAKADA, K.; YAMAMOTO, T. Preparation of ZnS and CdS by Thermal Degradation of (Methanethio1ato)zinc and -cadmium Complexes, [M(SMe)2]n (M = Zn, Cd). n. 1 1, p. 2328-2332, 1991.

OUYANG, G. *et al.* Size-induced strain and stiffness of nanocrystals. **Applied Physics Letters,** v. 89, n. 3, p. 031904-031904, 2006.

PABST, W.; GREGOROVA, E. Characterization of particles and particle systems, 2007. p.122.

PEREIRA, A.; BATALHA, L.; PORTO, A. The influence of the R group in the thermal stability of Sn4R4O6 (R = methyl, n-butyl or phenyl). **Materials Research,** v. 38, p. 1805-1817, 2003a.

PEREIRA, A. *et al.* Pyrolysis of organotin compounds: A preparative method for nanometric tin dioxide powders. **Physical Chemistry,** v. 4, p. 4528-4532, 2002.

PEREIRA, A. *et al.* 119Sn Mössbauer spectroscopic study of nanometric tin dioxide powders prepared by pyrolysis of organotin oxides. **Solid State Communications,** v. 127, p. 223-227, 2003b.

PIRES, F. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders. **Materials Letters,** v. 62, p. 239-242, 2008.

POPA, N. C. The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement. **Journal of Applied Crystallography,** v. 8898, p. 176-180, 1998.

PORTO, A. *et al.* Organotin sulfides as precursors for nanometric gamma-Sn2S3 powders: a study by 119Sn Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction. **Applied Organometallic Chemistry,** v. 18, p. 39-42, 2004.

POURETEDAL, H. R. *et al.* Nanoparticles of zinc sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst in the degradation of organic dyes. **Journal of hazardous materials,** v. 162, n. 2-3, p. 674-681, 2009.

PRATAPA, S.; O'CONNOR, B.; HUNTER, B. A comparative study of single-line and Rietveld strain-size evaluation procedures using MgO ceramics. **Journal of Applied Crystallography,** v. 35, p. 155-162, 2002.

QADRI, S. B. *et al.* Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS. **Physical Review B,** v. 60, n. 13, p. 9191-9193, 1999.

QI, W. H.; WANG, M. P.; SU, Y. C. Size effect on the lattice parameters of nanoparticles. **Journal of materials Science Letters,** v. 2, n. 4, p. 877-878, 2002.

RAJAMATHI, M. Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. **Current Opinion in Solid State and Materials,** v. 34, n. 49, p. 337-345, 2002.

RASBAND, W. S. **ImageJ**, v.1.43. Bethesda: U. S. National Institutes of Health, 2010.

RATHORE, H. S. *et al.* Fungicidal and bactericidal activity of metal diethyldithiocarbamate fungicides. **Journal of thermal analysis and calorimetry,** v. 94, p. 75-81, 2008.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal,** v. 151, n. 1-3, p. 10-18, 2009.

REDDY, K. T. R.; REDDY, N. K.; MILES, R. W. Photovoltaic properties of SnS based solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells,** v. 90, n. 18-19, p. 3041-3046, 2006.

REZENDE, C. P. *et al.* Characterization of Zinc Sulfide Obtained from Thermal Decomposition of a Single Source Precursor in Hydrogen and Argon. **Main Group Metal Chemistry,** v. 29, n. 1, p. 21-30, 2006.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography,** v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

ROMANO, R. **Estrutura e modelo de ligação química para semicondutores III-V e II-VI**. Monografia de exame de qualificação de doutorado. Campinas: Unicamp**:** 1-32 p. 2003.

SALAVATI-NIASARI, M.; GHANBARI, D.; DAVAR, F. Synthesis of different morphologies of bismuth sulfide nanostructures via hydrothermal process in the presence of thioglycolic acid. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 488, p. 442-447, 2009a.

SALAVATI-NIASARI, M.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; DAVAR, F. Controllable synthesis of wurtzite ZnS nanorods through simple hydrothermal method in the presence of thioglycolic acid. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 475, p. 782-788, 2009b.

SBERVEGLIERI, G. *et al.* Semiconducting tin oxide nanowires and thin films for Chemical Warfare Agents detection. **Thin Solid Films,** v. 517, p. 6156-6160, 2009.

SCARDI, P.; LEONI, M. Whole powder pattern modelling. **Acta Crystallographica Section A,** v. 58, p. 190-200, 2002.

SCARDI, P.; LEONI, M. Line profile analysis: pattern modelling versus profile fitting. **Journal of Applied Crystallography,** v. 39, n. 1, p. 24-31, 2006.

SCARDI, P.; LEONI, M.; DELHEZ, R. Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review. **Journal of Applied Crystallography,** v. 37, p. 381-390, 2004.

SCARDI, P.; LEONI, M.; DODOO-ARHIN, D. On the Modelling of Diffraction Line Profiles from Nanocrystalline Materials. **Solid State Phenomena,** v. 163, p. 19-26, 2010a.

SCARDI, P.; ORTOLANI, M.; LEONI, M. WPPM: Microstructural Analysis beyond the Rietveld Method. **Materials Science Forum,** v. 651, p. 155-171, 2010b.

SHEN, L. *et al.* Electrogenerated chemiluminescence of ZnS nanoparticles in alkaline aqueous solution. **Society,** v. 111, p. 8172-8175, 2007.

SHEN, S. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis of transition-metal doped ZnIn2S4 and its photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light. **Journal of Power Sources,** v. 196, n. 23, p. 10112-10119, 2011.

SHIN, J. H. *et al.* Low temperature and self-catalytic growth of tetragonal SnO nanobranch. **Materials Letters**, p. 5-7, 2010.

SILVA, F. O. *et al.* O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais. **Química Nova Nova,** v. 33, n. 9, p. 1933-1939, 2010.

SIMÕES, S. *et al.* Anisothermal solid-state reactions of Ni/Al nanometric multilayers. **Intermetallics,** v. 19, n. 3, p. 350-356, 2011.

SNEE, P. T. *et al.* A ratiometric CdSe/ZnS nanocrystal pH sensor. **Journal of the American Chemical Society,** v. 128, p. 13320-13321, 2006.

SŌMIYA, S.; ROY, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. **Bulletin of Materials Science,** v. 23, n. 6, p. 453-460, 2000.

SONG, C. *et al.* Synthesis and optical properties of ZnS hollow spheres from single source precursor. **Materials Research Bulletin,** v. 45, n. 8, p. 1021-1025, 2010a.

SONG, L.; CHEN, C.; ZHANG, S. Preparation and photocatalytic activity of visible light-sensitive selenium-doped bismuth sulfide. **Powder Technology,** v. 207, n. 1-3, p. 170-174, 2011.

SONG, L. *et al.* Fabrication of ternary zinc cadmium sulfide photocatalysts with highly visible-light photocatalytic activity. **Catalysis Communications,** v. 11, n. 5, p. 387-390, 2010b.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography,** v. 32, p. 281-289, 1999.

STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society,** v. 38, n. 1, p. 313-322, 1942.

_____. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. **Proceedings of the Physical Society,** v. 56, n. 3, p. 174-181, 1944.

SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. **Advances in Science and Technology,** v. 45, p. 184-193, 2006.

TANG, C. J. *et al.* Facile synthesis of Bi2S3 network nanostructure. **Solid State Sciences**, p. 2-6, 2011.

TANG, H.; YU, J.; ZHAO, X. Solvothermal synthesis of novel dendrite-like SnS particles in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 460, p. 513-518, 2008.

TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin,** v. 5, n. 4, p. 721-730, 1970.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 8-10, p. 569-585, 1972.

THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al203. **J. Appl. Cryst,** v. 20, p. 79-83, 1987.

TISCHNER, A. *et al.* Tin oxide nanocrystalline films and nanowires for gas sensing applications. **Microelectronic Engineering,** v. 86, p. 1258-1261, 2009.

TORRENS-SERRA, J. *et al.* Microstructure evolution and grain size distribution in nanocrystalline FeNbBCu from synchrotron XRD and TEM analysis. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 358, n. 1, p. 107-113, 2012.

TOYAMA, T. *et al.* An electroluminescence device for printable electronics using coprecipitated ZnS:Mn nanocrystal ink. **Nanotechnology,** v. 20, n. 5, p. 055203-055203, 2009.

TRAN, T. K. *et al.* Photoluminescence properties of ZnS epilayers. **Journal of Applied Physics,** v. 81, n. 6, p. 2803-2809, 1997.

TRIPATHY, S. K. *et al.* Hydrothermal synthesis of single-crystalline nanocubes of Co3O4. **Materials Letters,** v. 62, n. 6-7, p. 1006-1009, 2008.

TU, R. *et al.* Amine-Capped ZnS- Mn2+ Nanocrystals for Fluorescence Detection of Trace TNT Explosive. **Anal. Chem,** v. 80, n. 9, p. 3458-3465, 2008.

UNGÁR, T.; GUBICZA, J. Nanocrystalline materials studied by powder diffraction line profile analysis. **Zeitschrift für Kristallographie,** v. 222, n. 3-4, p. 114-128, 2007.

VAN MOL, A. *et al.* Chemical vapor deposition of tin oxide: Fundamentals and applications. **Thin Solid Films,** v. 502, n. 1-2, p. 72-78, 2006.

VOGEL, R.; HOYER, P.; WELLER, H. Quantum-Sized PbS, CdS, Ag2S, Sb2S3, and Bi2S3 Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide-Bandgap Semiconductors. **The Journal of Physical Chemistry,** v. 98, n. 12, p. 3183-3188, 1994.

WANG, M. *et al.* Surface stoichiometry of zinc sulfide and its effect on the adsorption behaviors of xanthate. **Chemistry Central journal,** v. 5, n. 1, p. 73-73, 2011.

WANG, S. *et al.* Solution route to single crystalline SnO platelets with tunable shapes. **Society**, n. C, p. 507-509, 2005.

WANG, Y. *et al.* Size- and composition-induced band-gap change of nanostructured compound of II–VI semiconductors. **Chemical Physics Letters,** v. 463, n. 4-6, p. 383-386, 2008.

WANG, Y.; WANG, Y.; XU, R. Synthesis of Zn–Cu–Cd sulfide nanospheres with controlled copper locations and their effects on photocatalytic activities for H2 production. **International Journal of Hydrogen Energy,** v. 35, n. 11, p. 5245-5253, 2010a.

WANG, Z. *et al.* Influence of interface modification on the performance of polymer/Bi2S3 nanorods bulk heterojunction solar cells. **Applied Surface Science,** v. 257, n. 2, p. 423-428, 2010b.

WANG, Z. *et al.* The application of SnS nanoparticles to bulk heterojunction solar cells. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 482, p. 203-207, 2009.

WEI, F.; LI, G.; ZHANG, Z. Hydrothermal synthesis of spindle-like ZnS hollow nanostructures. **Materials Research Bulletin,** v. 40, n. 8, p. 1402-1407, 2005.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica,** v. 1, p. 22-31, 1953.

WILSON, A. J. C. Variance apparent particle sizes for cylinders, prisms and hemispheres. **Journal of Applied Crystallography,** v. 2, n. 4, p. 181-183, 1969.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. **Water research,** v. 46, n. 9, p. 2815-2827, 2012.

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B,** v. 5, n. 8, 1972.

WOOD, V. *et al.* Alternating Current Driven Electroluminescence from ZnSe/ZnS: Mn/ZnS Nanocrystals. **Nano letters,** v. 9, n. 6, p. 2367-2371, 2009.

WU, E.; GRAY, E. M. A.; KISI, E. H. Modelling Dislocation-Induced Anisotropic Line Broadening in Rietveld Refinements Using a Voigt Function. I. General Principles. **Journal of Applied Crystallography,** v. 31, n. 3, p. 356-362, 1998.

WU, T. *et al.* Bi2S3 nanostructures: A new photocatalyst. **Nano Research,** v. 3, n. 5, p. 379-386, 2010.

XIE, G. *et al.* A Single-Source Approach to Bi2S3 and Sb2S3 Nanorods via a Hydrothermal Treatment. **Crystal Growth & Design,** v. 4, p. 513-516, 2004.

XING, G. *et al.* Preparation of different morphologies of nanostructured bismuth sulfide with different methods. **Materials Letters,** v. 57, p. 4555-4559, 2003.

XU, B.; WANG, X. Solvothermal synthesis of monodisperse nanocrystals. **Dalton transactions,** v. 41, n. 16, p. 4719-4725, 2012.

XU, C. *et al.* Preparation and characterization of SnO2 nanorods by thermal decomposition of SnC2O4 precursor. **Scripta Materialia,** v. 46, p. 789-794, 2002.

YANG, M.; CHU, S.; CHANG, R. Synthesis and study of the SnO2 nanowires growth. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 122, p. 269-273, 2007.

YANG, Y. J.; XIANG, B. J. A simple synthesis of SnS nanoflakes at ambient conditions. **Applied Physics A,** v. 83, p. 461-463, 2006.

YAO, K. *et al.* Individual Bi2S3 Nanowire-Based Room-Temperature H2 Sensor. **Journal of Physical Chemistry C,** v. 112, n. 23, p. 8721-8724, 2008.

YAO, W.-T.; YU, S.-H. Synthesis of Semiconducting Functional Materials in Solution: From II-VI Semiconductor to Inorganic-Organic Hybrid Semiconductor Nanomaterials. **Advanced Functional Materials,** v. 18, n. 21, p. 3357-3366, 2008.

YEH, C. Y. *et al.* Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. **Physical Review B,** v. 46, n. 16, p. 10086-10097, 1992.

YU, S. H. Hydrothermal/solvothermal processing of advanced ceramic materials. **Nippon seramikkusu kyokai gakujutsu ronbunshi,** v. 109, n. 5, p. S65-S75, 2001.

YU, X.; CAO, C. Photoresponse and Field-Emission Properties of Bismuth Sulfide Nanoflowers. **Crystal Growth & Design,** v. 8, n. 11, p. 3951-3955, 2008.

YU, Y. *et al.* High-quality ultralong Bi2S3 nanowires: structure, growth, and properties. **The journal of physical chemistry. B,** v. 109, p. 18772-18776, 2005.

YU, Y.; SUN, W.-T. Uniform Bi2S3 nanowires: Structure, growth, and field-effect transistors. **Materials Letters,** v. 63, p. 1917-1920, 2009.

YUE, G. *et al.* Structure and optical properties of SnS thin film prepared by pulse electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 468, n. 1-2, p. 254-257, 2009.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova,** v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHAI, T. *et al.* Synthesis of single-crystal ZnS nanoawls via two-step pressure-controlled vapor-phase deposition and their optical properties. **Crystal Growth & Design,** v. 7, n. 8, p. 1388-1392, 2007.

ZHANG, J.; GAO, L.; CHEN, M. A novel solvothermal method to synthesize one-dimensional chains of indium tin oxide nanoparticles. **Materials Letters,** v. 61, n. 13, p. 2671-2674, 2007a.

ZHANG, Y. *et al.* Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor. **Journal of Crystal Growth,** v. 284, p. 554-560, 2005.

ZHANG, Y. C.; CHEN, W. W.; HU, X. Y. In air synthesis of hexagonal Cd1−xZnxS nanoparticles from single-source molecular precursors. **Materials Letters,** v. 61, n. 26, p. 4847-4850, 2007b.

ZHAO, J. *et al.* Tin oxide thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition and the characteristics on gas detection. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 145, n. 2, p. 788-793, 2010a.

ZHAO, Q. *et al.* Catalytic characterization of pure SnO2 and GeO2 in methanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General,** v. 375, p. 188-195, 2010b.

ZHU, G. *et al.* Effect of mixed solvent on the morphologies of nanostructured Bi2S3 prepared by solvothermal synthesis. **Thin Solid Films,** v. 62, p. 2335 - 2338, 2008.

ZHU, J.; TAY, B. Y.; MA, J. Hydrothermal synthesis and characterization of mesoporous SnO 2 / SnO 2 – SiO 2 on neutral template. **Journal of Materials Processing Technology,** v. 193, p. 561-566, 2007.

ZUEV, A. D. Calculation of the instrumental function in X-ray powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography,** v. 39, p. 304-314, 2006.

APÊNDICE

Apêndice A – Difratograma da amostra ZnEDT 500 ajustado pelo método WPPM

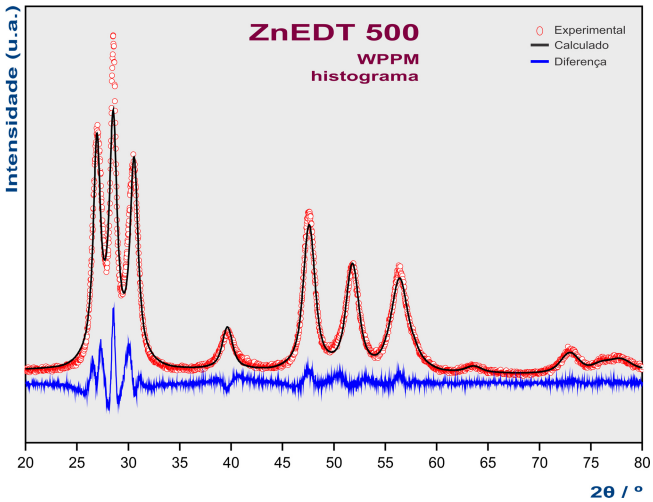


Figura 5.39: Difratogramas experimental e calculado pelo método WPPM da amostra ZnEDT 500.

Apêndice B - Difratograma da amostra HT Zn Func ajustado pelo método WPPF.

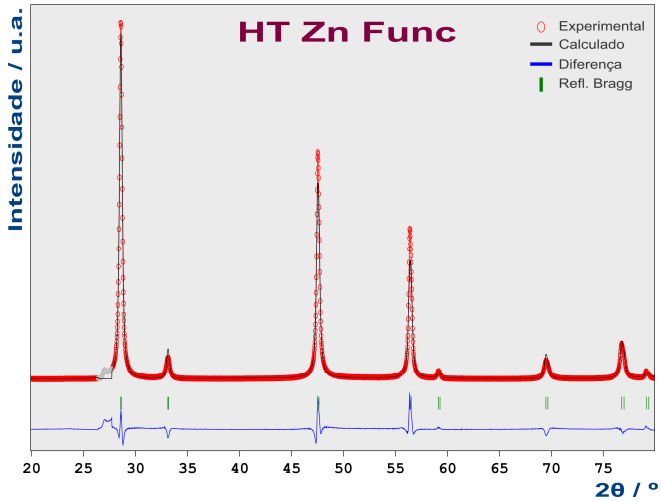


Figura 5.40: Difratogramas experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da amostra ST Zn Func.

Apêndice C - Resultado da análise microestrutural da amostra ST Zn DMF pelo método WPPF.

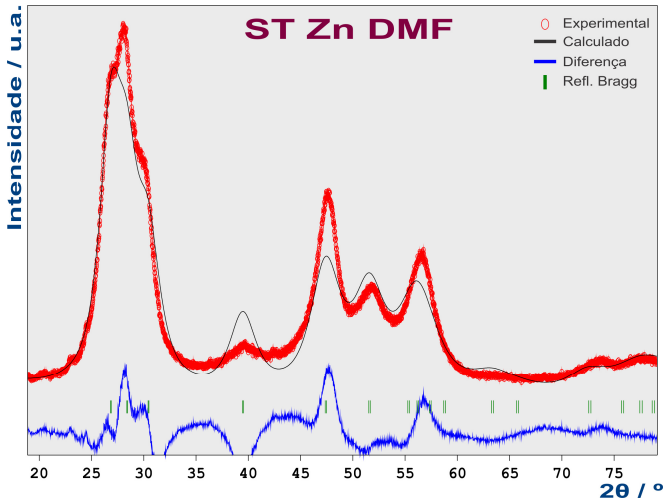


Figura 5.41: Difratogramas experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da amostra ST Zn DMF.

Tabela 5.10: Resultados da microestrutura da amostra ST Zn DMF pelo método WPPF.

GOF	**τ / nm**	**ε / %**	**Parâmetro de rede / Å**
6,72	2,7(1)	1,8(5)	a = 3,8357(7) c = 6,287(2)

Apêndice D - Resultado das análises microestruturais das amostras HT Zn 24 e HT Zn Func pelo método WPPM com modelo de distribuição de tamanho lognormal.

Tabela 5.11: Resultado das análises microestruturais das amostras HT Zn 24 e HT Zn Func pelo método WPPM com modelo de distribuição de tamanho lognormal.

	HT Zn 24	**HT Zn Func**
GOF	1,78	3,55
<t> / nm	7,63(3)	4.33 (2)
σ_T* / nm	6,69(8)	4.96(2)
CV_D* / %	88	114
$<t_v>$ / nm	42(1)	53(2)
ε / %	0,110(3)	0
Parâmetro de rede / Å	5,40808(2)	5,4061(1)

* σ_T = Desvio Padrão do tamanho; ** CV_D = Coeficiente de variação do tamanho de cristal = 100σ/média

Apêndice E - Difratograma das amostras obtidas por decomposição hidrotérmica do precursor

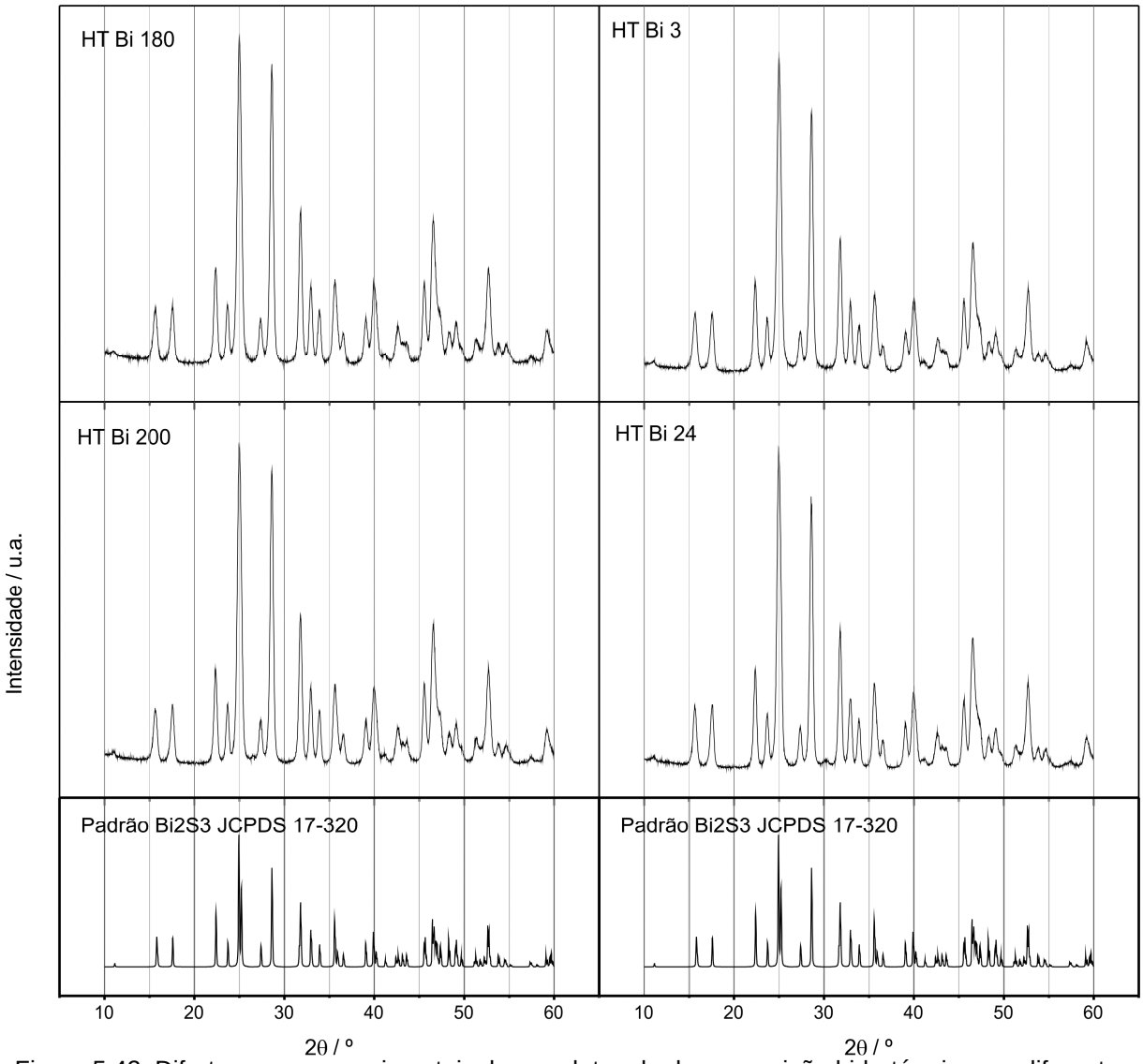


Figura 5.42: Difratogramas experimentais dos produtos de decomposição hidrotérmica em diferentes temperaturas e tempos e o padrão de difração do Bi_2S_3.

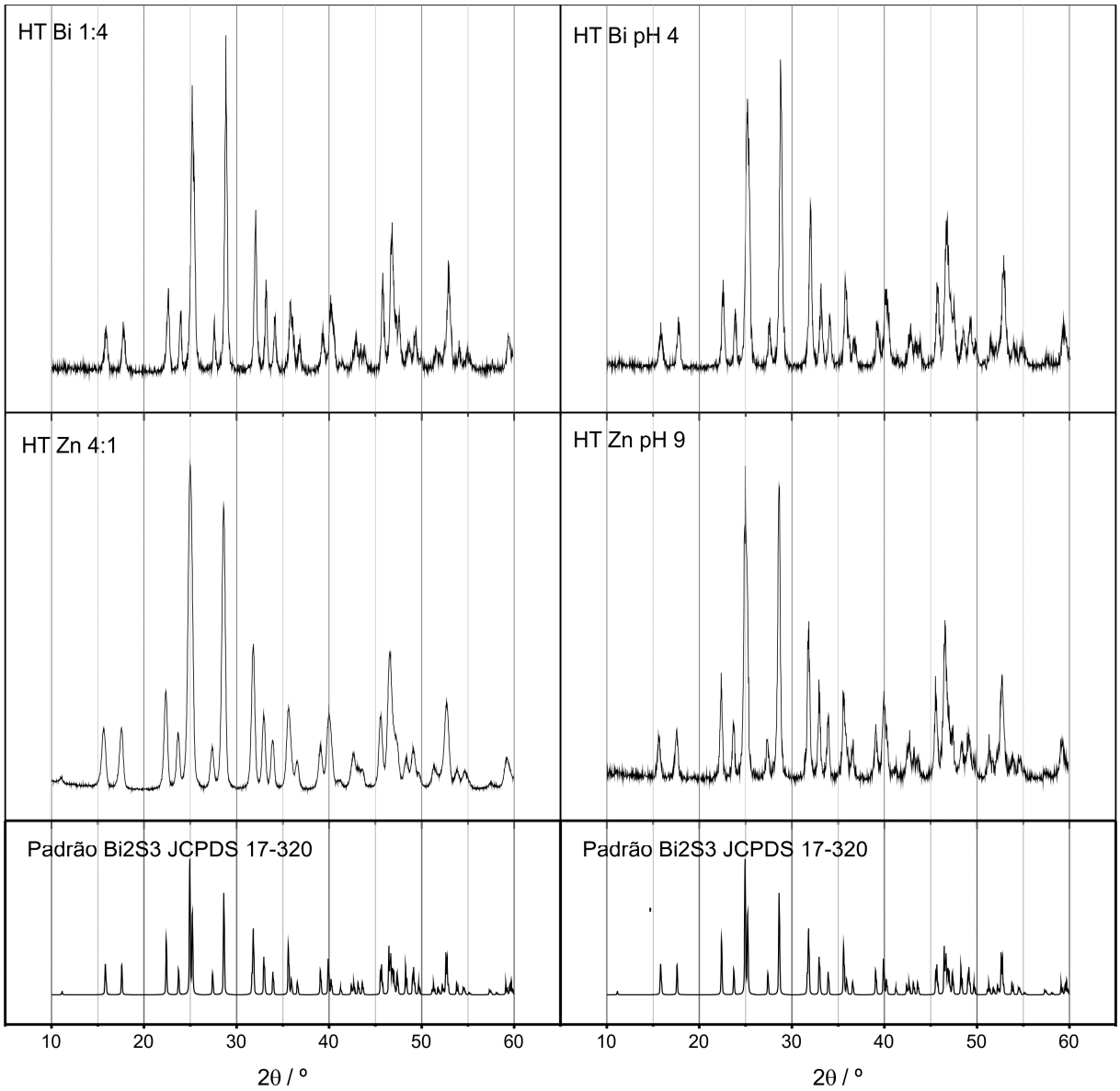


Figura 5.43: Difratogramas experimentais dos produtos de decomposição hidrotérmica em diferentes concetrações de surfactante e H^+ e o padrão de difração do Bi_2S_3.

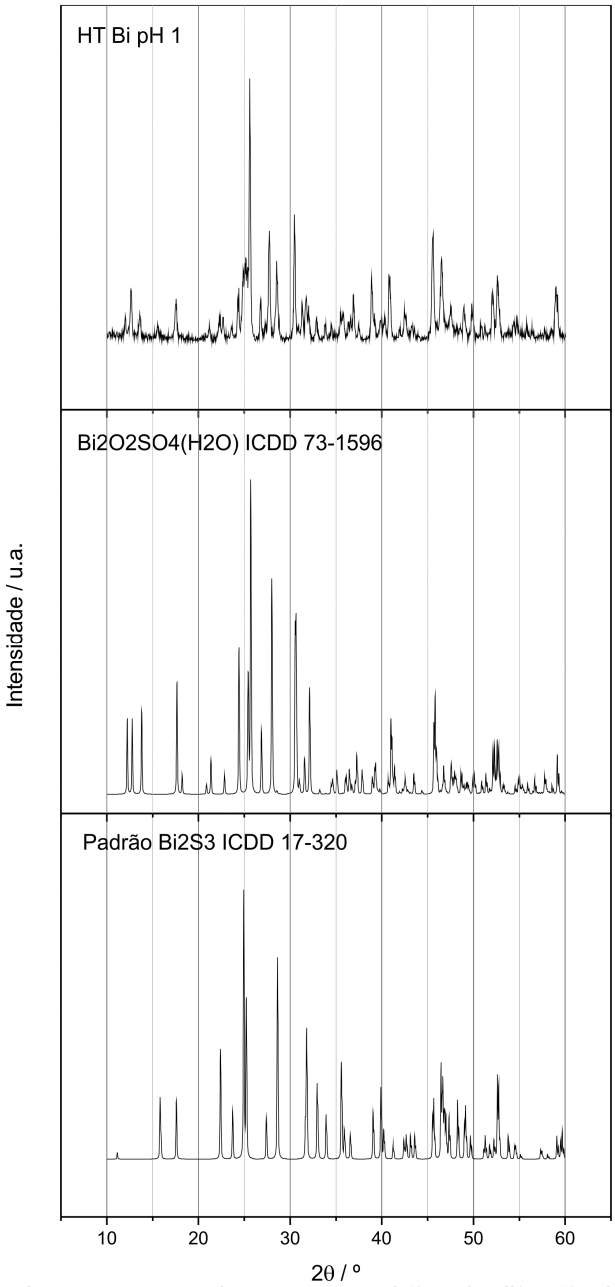


Figura 5.44: Difratograma da amostra HT Bi pH 1 e os padrões de difração de Bi_2S_3 e $Bi_2O_2SO_4(H_2O)$.

ANEXOS

Anexo A - Artigos publicados até a defesa da tese

SIQUEIRA, G. O. et al. Temperature and time dependence on ZnS microstructure and phases obtained through hydrothermal decomposition of diethyldithiocarbamate complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 18, p. 6796-6803, 2013. **FI (JCR): 3,57**

SIQUEIRA, G. O. et al. Phase and morphology dependence on the annealing temperature of tin sulfides and oxides prepared by thermal decomposition of organotin precursors. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 715, p. 48-53, 2012. **FI (JCR): 2,38**

Anexo B – Participação em congresso e Apresentação de trabalhos

Apresentação do trabalho "*The effect of temperature on ZnS microstructure obtained by hydrothermal decomposition of single source precursor*" no **XI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais** (SBPMat) (2012)

Apresentação do trabalho "*The influence of solvent, pH and surfactant on the synthesis of Bi2S3 nanoparticles through hydro(solvo)thermal decomposition of single source precursor*" na **X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais** (SBPMat) (2011)

Apresentação do trabalho "*Preparation of Bismuth and Zinc sulphides by thermal decomposition of single source precursors*" na **IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais** (SBPMat) (2010)