

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ISABELA DE MACEDO TOMITÃO

SÍNTESE RÁPIDA PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE ESTANHO
UTILIZANDO AGITAÇÃO MECÂNICA ASSOCIADA A SONOQUÍMICA

DOURADOS / MS

2018

ISABELA DE MACEDO TOMITÃO

**Síntese rápida para obtenção de óxido de estanho utilizando agitação
mecânica associada a sonoquímica**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal da Grande Dourados,
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Sequinel

DOURADOS / MS

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

T657s Tomitão, Isabela De Macedo
Síntese rápida para obtenção de óxido de estanho utilizando agitação
mecânica associada a sonoquímica / Isabela De Macedo Tomitão -- Dourados:
UFGD, 2018.
39f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Thiago Sequinel

Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal da Grande
Dourados
Inclui bibliografia

1. Ultrassom. 2. Precipitação química. 3. SnO₂. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese Rápida para Obtenção de Óxido de Estanho Utilizando Agitação Mecânica Associada a Sonoquímica", de autoria de Isabela de Macedo Tomitão, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Thiago Sequinel (Orientador-UFGD)
Presidente da Banca Examinadora

Dra. Eliandro Faoro
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Luiz Fernando Gorup
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 29 de junho de 2018.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela constante presença em minha vida.

Aos meus pais e irmã, pelo incentivo, dedicação e amor incondicional.

Aos meus amigos, pelo companheirismo, apoio e motivação.

Ao meu orientador, professor Dr. Thiago Sequinel, pela dedicação, atenção, paciência e ensinamentos durante todo o tempo de orientação.

Aos meus colegas do LMCA (Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados), pela amizade e ajuda na realização deste trabalho.

Aos professores, Dr. Sergio Mazurek Tebcherani e Dr. Evaldo Toniolo Kubaski (UEPG), Dr. Gleison Antônio Casagrande (UFMS) e Dr. Luiz Fernando Gorup (UFGD), pelas caracterizações realizadas.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados (PPGQ-UFGD).

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa de mestrado concedida.

Enfim, agradeço a todos que torceram por mim e que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras.

Tabela 2 – Energia de band gap.

Tabela 3 – Rendimento das amostras.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula unitária da estrutura de SnO_2 .

Figura 2 – Processo de gelatinização.

Figura 3 – Aparato experimental para reações hidrotermais.

Figura 4 – Reator de assobio.

Figura 5 – Reator copo-chifre.

Figura 6 – Sonda ultrassônica.

Figura 7 – Banho ultrassônico.

Figura 8 – Fluxograma do processo utilizado para a síntese de SnO_2 .

Figura 9 – Difração de raios X padrão de SnO_2 . (a) Síntese sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico a 600°C .

Figura 10 – Imagens por FEG-MEV de SnO_2 . (a) Síntese por A-45', (b) A-45' 600°C , (c) AT-45', (d) AT-45' 600°C , (e) AU-45', (f) AU-45' 600°C , (g) ATU-45' e (h) ATU-45' 600°C .

Figura 11 – Curvas TG-DSC de SnO_2 .

Figura 12 – Gráficos utilizados para o cálculo do band gap de SnO_2 . (a) Síntese por agitação, (b) agitação e temperatura, (c) agitação e ultrassom, e (d) agitação, temperatura e ultrassom.

Resumo

Considerando a importância do óxido de estanho para suas diversas aplicações, juntamente com os gastos e tempo envolvidos durante a sua síntese, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia que visa reduzir estas desvantagens de custos e tempo para obter o SnO_2 . As diferentes metodologias para síntese do óxido de estanho afetam diretamente as propriedades físico-químicas do produto final da reação. A obtenção de partículas nanométricas, com homogeneidade de tamanho e forma, é algo incomum entre os métodos descritos na literatura. Por meio do método hidrotermal, as partículas obtidas apresentam tamanho micrométrico. Ao utilizar apenas a precipitação, as partículas não apresentam homogeneidade de tamanho e forma. Portanto, a possibilidade de obter essas propriedades de tamanho nanométricas e homogeneidade das partículas, utilizando uma metodologia sem complexidade, e acessível a qualquer laboratório, é o diferencial na proposta desse trabalho. A síntese baseou-se na agitação mecânica com variação na temperatura, associada ou não com o uso do ultrassom, para acelerar uma reação de precipitação química. No final do procedimento, algumas amostras foram tratadas termicamente a 600 °C para comparar o efeito de elevadas temperaturas na síntese deste óxido. A formação do SnO_2 foi confirmada pela difração de raios X (DRX). A morfologia foi analisada pela microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV), onde observou-se partículas nanométricas, em torno de 5 a 20 nm, e homogeneidade de tamanho e forma. A estabilidade térmica foi verificada pela análise termogravimétrica (TG-DSC), observando-se que as amostras obtidas sem tratamento térmico apresentaram pequenas porcentagens de perda (até 10,0 %), possivelmente pela eliminação de água resultante do método de síntese. O band gap foi calculado pelo método Kubelka-Munk a partir da espectroscopia UV-Vis, indicando um band gap de 4,0 eV para as amostras obtidas sem tratamento térmico (600 °C), sendo este valor reportado para tamanhos reduzidos de partículas de SnO_2 .

Palavras-chave: Ultrassom; Precipitação química; SnO_2 .

Abstract

The main goal of this work is to develop a methodology to produce tin oxide, focusing in reduce the time and cost of processing. According the literature, the physics-chemistry properties are related to the methodology applied to produce the tin oxide. Adding, it is not easy to obtain homogeneous morphology and size when nanoparticles are the object of study. So, this work proposes a simple method to obtain nanoparticles of tin oxide that presented a low cost of synthesis and used common equipment, that are often present at any lab. Tin oxide synthesis methods developed in this work was the chemistry precipitation reaction, accelerated with the association of mechanical stirring and the sonochemistry. The tin oxide structures were confirmed through X ray diffraction. The morphology of the powder obtained were visualized by field emission gun scan electron microscopy, visualizing the nanoparticles of tin oxide around 5 to 20 nm, with homogeneous size distribution and shape. Thermal analysis revealed about 10 % of mass loss associate with water presence. Using the Kubelka-Munk method, the band gap of the tin oxide was calculated to about 4,0 eV, that is a reported value for the SnO₂. These results showed the possibility to obtained nanoparticles of tin oxide throughout a simple and cheap method.

Keywords: Sonochemistry; Chemistry precipitation reaction; SnO₂.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo geral	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Óxido de estanho	14
3.2	Métodos químicos para obtenção do óxido de estanho	15
3.2.1	Processo sol-gel	15
3.2.2	Hidrotermal / Solvotermal	16
3.2.3	Reação de precipitação	17
3.2.4	Sonoquímica	18
4	PARTE EXPERIMENTAL	23
4.1	Síntese do óxido de estanho (SnO_2)	23
4.2	Caracterizações	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1	Difração de raios X (DRX) em pó	26
5.2	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV)	27
5.3	Análise Termogravimétrica (TG-DSC)	29
5.4	Espectroscopia UV-Vis	31
6	CONCLUSÕES	35
7	REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

O óxido de estanho (SnO_2) é um material que recebe destaque devido as diversas aplicações ao qual pode ser empregado [1-4]. Como resultado da combinação de duas propriedades: condutividade elétrica (semicondutor do tipo *n*) e transparência óptica, este óxido pode ser utilizado em catalisadores, células solares, condutores transparentes, sensores de gás, entre outras aplicações [5-9].

A síntese do óxido de estanho pode ser realizada a partir de uma variedade de métodos químicos, tais como reação de precipitação [5,7], hidrotermal assistido por micro-ondas [9,10], sol-gel [11,12], hidrotermal [13,14], microemulsão [15], combustão [16,17] e sonoquímica [18]. Apesar de apresentarem resultados satisfatórios, alguns desses processos utilizam altas temperaturas (600 - 800°C) e são considerados lentos. Além disso, algumas dessas metodologias necessitam de condições experimentais específicas e/ou instrumentação complexa de custo elevado. [19].

Na busca por uma metodologia que reduza o tempo e o custo de produção do óxido de estanho, destaca-se a reação de precipitação química. Neste método, o precursor do SnO_2 é o precipitado branco do hidróxido de estanho, formado ao adicionar uma base a um reagente contendo íons estanho. Trata-se de um procedimento sem complexidade e rápido, porém a sua desvantagem é a dificuldade de controlar a forma e o tamanho das partículas precipitadas, além da necessidade da calcinação ao final para obtenção do óxido [20,21].

Associado a reação de precipitação química, tem-se também a sonoquímica, a qual utiliza aparelhos de banho ultrassônico (que fornece uma frequência menor, porém trata-se de um equipamento acessível em grande parte dos laboratórios de pesquisa) ou ponta ultrassônica (que é um equipamento mais caro, mas que possibilita variar a potência/frequência ultrassônica durante as sínteses). O fenômeno responsável por este método é a cavitação acústica, que provoca a formação, o crescimento e o colapso de bolhas (cavidades de vapor e gases) no meio líquido. Apesar de possuírem tempo de vida extremamente curto, essas bolhas produzem temperaturas elevadas após seu colapso ($\sim 5000^\circ\text{C}$) e altas pressões, acelerando as reações químicas de precipitação [22-24].

Embora o uso do ultrassom ainda seja algo novo dentro das aplicações químicas, recentes estudos apresentaram resultados significativos ao utilizar as etapas de fluxo mecânico e a sonoquímica no mesmo procedimento, melhorando a eficiência do método em

aproximadamente duas vezes [22,25]. Porém, ainda não há registro de uma metodologia que utilize fonte de ultrassom e agitação mecânica simultaneamente na síntese de óxido de estanho.

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo propor uma metodologia simples, utilizando agitação mecânica e ultrassom, ao mesmo tempo, para sintetizar óxido de estanho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para obtenção do óxido de estanho, partindo de uma reação de precipitação química, associando a sonoquímica ao uso da agitação mecânica, simultaneamente.

2.2 Objetivos específicos

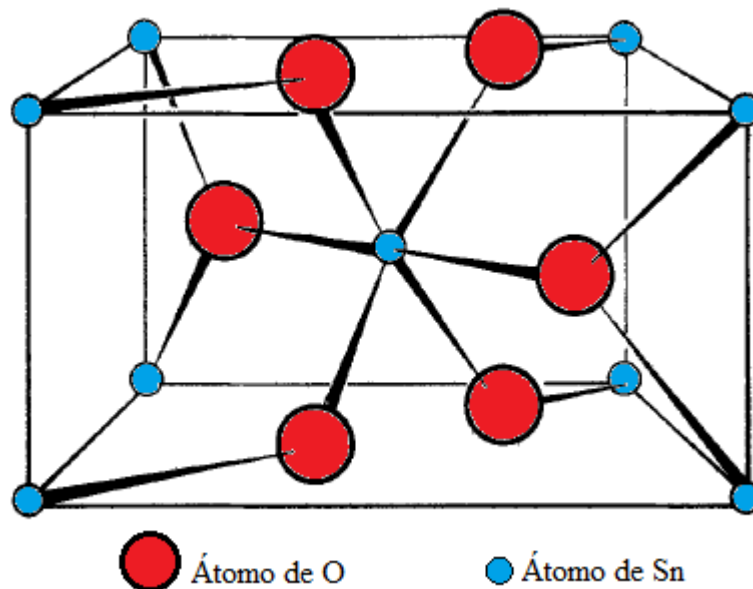
- Reduzir custos e tempo para obter o SnO_2 com tamanho e forma homogênea;
- Elucidar as possíveis rotas de síntese;
- Evitar o uso do tratamento térmico ao final do procedimento;
- Verificar a eficiência e viabilidade do método proposto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óxido de estanho

Dióxido de estanho, óxido estânico ou óxido de estanho (IV), é um óxido metálico anfótero, obtido pelo minério cassiterita e formado pelos íons Sn^{4+} e O^{2-} . A sua célula unitária é composta por seis átomos, dois de estanho e quatro de oxigênio (Figura 1). Cada átomo de estanho está posicionado no centro de seis átomos de oxigênio, formando um octaedro. E cada átomo de oxigênio está no centro de três átomos de estanho, formando um triângulo equilátero [26-29].

Figura 1 – Célula unitária da estrutura de SnO_2 .



Fonte: Adaptada de [26].

O SnO_2 é um semicondutor do tipo *n*, que possui átomos doadores de elétrons. E sua energia de band gap é de aproximadamente 3,6 eV [1, 2, 26, 27, 28, 30].

O interesse no óxido de estanho está relacionado às suas propriedades de condutividade elétrica, transparência na região do visível e estabilidade térmica. Desta forma, este material destaca-se sendo útil em muitas aplicações, como varistores, catalisadores, condutores transparentes, células solares, células combustíveis, sensores de gás, entre outras, sendo essa última, uma das principais aplicações do SnO_2 [26, 27, 28].

3.2 Métodos químicos para obtenção do óxido de estanho

A escolha do método para a síntese do óxido de estanho é uma etapa importante e que deve ser realizada com atenção, pois pode afetar as propriedades físico-químicas do produto final da reação [31]. A seguir são descritas resumidamente algumas metodologias usuais para sintetizar SnO_2 .

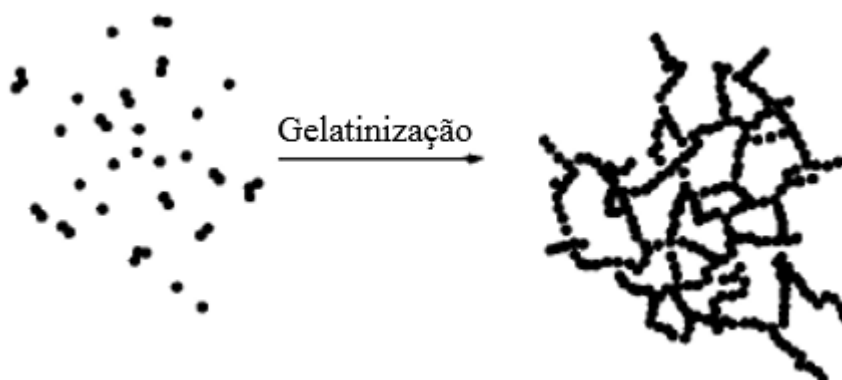
3.2.1 Processo sol-gel

Trata-se de uma solução contendo partículas coloidais dispersas (denominada como a fase sol) que se transforma em um gel. A transição do sol em gel ocorre pela aglomeração de fragmentos sólidos durante o processo de gelatinização (Figura 2). Estes fragmentos ligam-se entre si formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (regiões de microgel). Então, as novas regiões estruturadas crescem até ocupar aproximadamente a metade do volume total e assim, atingir o ponto de gel. Neste momento, o sistema transforma-se em um sólido elástico. Ao final da transição, a fase sólida obtida torna-se uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [32, 33, 34].

Este gel precisa de um tempo para ser envelhecido e garantir que aconteça uma transformação de fase para uma massa sólida. Seguindo as etapas, ainda é necessário realizar a secagem, para remover os líquidos voláteis. E por fim, a desidratação, tipicamente por calcinação até 800°C para remover os grupos funcionais hidroxilados ligados à superfície e obter o óxido de estanho [32, 33, 34].

O processo sol-gel é muito utilizado por ser um método de infraestrutura simples, pois não exige o uso de uma aparelhagem complexa e o custo é relativamente baixo. Porém, as suas desvantagens são a cinética lenta e a utilização de temperatura elevada para obtenção do SnO_2 , que pode ocasionar o crescimento das partículas. [32-35].

Figura 2 – Processo de gelatinização.



Fonte: [32].

3.2.2 Hidrotermal / Solvothermal

As condições hidrotermais e solvotermais são uma alternativa para uma síntese sem o uso de tratamento térmico a elevadas temperaturas, resultando na formação de cristais por processos simultâneos de redissolução e reprecipitação. O método hidrotérmico ocorre em um reator fechado contendo solução aquosa aquecida acima da sua temperatura de ebulição. Nessas condições, a água é o agente da reação, acelerando o processo cinético e alterando as propriedades do material precursor, como a diminuição da viscosidade. Além disso, o aumento da temperatura causa um aumento significativo na solubilidade das partículas, que passam a ter maior mobilidade e assim, a formação dos cristais acontece de forma rápida [33, 34].

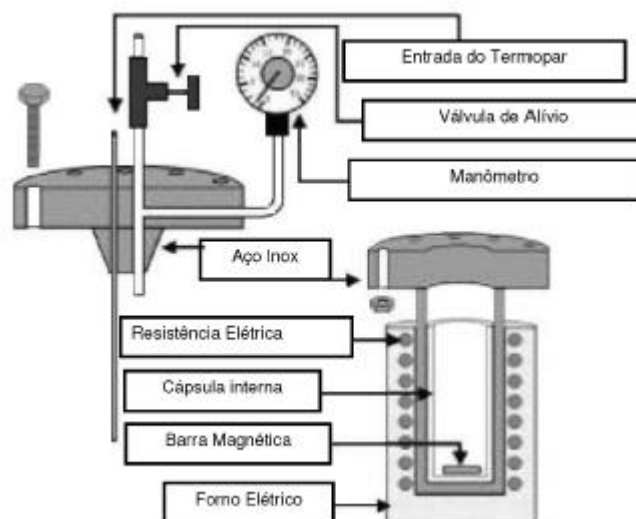
O equipamento (Figura 3) utilizado nas sínteses hidrotermais consiste em um reator fechado em aço inox com uma cápsula interna para minimizar os efeitos das reações químicas nas soluções. Essa estrutura é aquecida por um forno tubular na parte externa. O controle do sistema é mantido pela parte superior, na qual há uma entrada para fixar o termopar (para verificar a temperatura) e um manômetro (para verificar/controlar a pressão) [33].

Uma variação no método hidrotérmico resulta no método solvotérmico. A diferença está no uso de um solvente orgânico ao invés da água. A desvantagem em relação ao hidrotermal é a possibilidade de grupos orgânicos, remanescentes da síntese, permanecerem na superfície das partículas do produto final [33, 34].

A maior vantagem desses métodos, em relação aos demais, é o fato de não precisar utilizar tratamento térmico ao final da síntese para que o óxido de estanho seja formado. No

entanto, a desvantagem de ambos é a utilização de um equipamento específico e de alto custo que, conseqüentemente, requer um maior consumo energético.

Figura 3 – Aparato experimental para reações hidrotermais.



Fonte: [33].

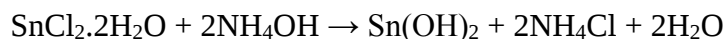
3.2.3 Reação de precipitação

A precipitação é amplamente utilizada devido às vantagens de matérias-primas baratas e tempos curtos de processamento. Pode ser induzida alterando os parâmetros relacionados com a solubilidade, como temperatura e concentração [31, 36].

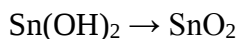
As reações para síntese de óxidos podem ser divididas em duas categorias: precipitação direta do óxido e precipitação de precursor (geralmente o hidróxido do metal). No segundo caso há a necessidade de uma etapa posterior (secagem/calцинаção até 800°C) para que aconteça a conversão do hidróxido em óxido [34, 36].

O procedimento é relativamente simples, no qual uma solução básica é adicionada a uma solução aquosa contendo os íons estanho. A base é adicionada até a solução atingir o pH ideal para a precipitação aconteça e assim, há a formação de um precipitado branco de hidróxido de estanho. O material sólido obtido é separado com o auxílio de uma centrífuga e depois seco em estufa. A etapa final é a calcinação em temperatura constante, para converter completamente o hidróxido em óxido de estanho [20]. Um exemplo da reação de precipitação dividida em duas etapas é descrito a seguir [37].

1ª etapa: precipitação do hidróxido de estanho



2ª etapa: formação do óxido de estanho por calcinação



Neste método acontecem três processos simultaneamente: nucleação, crescimento e aglomeração de partículas. No início da precipitação, acontece a formação de numerosos e pequenos cristalitos, que se unem rapidamente para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente. E assim, o precipitado é formado [36].

Nos casos em que a calcinação se faz necessária, é difícil controlar as aglomerações. A etapa de tratamento térmico é comum para a síntese de óxidos [36].

Em reações que o produto final é formado por um ou dois elementos, a precipitação é relativamente simples. Em sistemas com mais elementos, o processo torna-se mais complexo, pois várias espécies precisam precipitar ao mesmo tempo (co-precipitação) [36].

Uma alternativa dessa síntese, é a possibilidade de ser utilizada em um sistema de dopagem ao promover a precipitação do material de interesse na presença de outro cátion que possa ser incorporado na estrutura cristalina do óxido [34].

3.2.4 Sonoquímica

A sonoquímica é a área da pesquisa que utiliza irradiações ultrassônicas como fonte de energia necessária para as reações químicas. Ao comparar com as energias tradicionais, como luz e calor, o ultrassom difere em duração, pressão e energia por molécula. Neste método, utiliza-se um aparelho de ultrassom que pode proporcionar, no interior do líquido, a temperatura da superfície do sol e a pressão de trincheiras oceânicas profundas, podendo aumentar a reatividade em quase um milhão de vezes [22, 38].

O ultrassom funciona por um mecanismo de ondas sonoras com frequência maior que 20 KHz e que possui uma infinidade de aplicações em diversas áreas. Podem ser citados como exemplos de estudos, testes estruturais e processamento de materiais, tratamento médico, limpeza e, recentemente, comunicações sem fio [39].

Este é um método diferente de interagir energia e matéria, pois não há uma interação direta com as espécies moleculares [22, 38]. A fonte ultrassônica é aplicada a um líquido e

favorece a quebra de ligações química por um processo denominado sonólise, formando radicais livres [39].

A energia necessária para que as reações químicas possam acontecer é fornecida pela cavitação acústica. Este é um fenômeno dividido em três etapas que incluem formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em líquidos, produzindo locais extremamente energéticos. O colapso das bolhas causa um aquecimento local intenso e altas pressões, mesmo com tempo de vidas muito curtas. Por se tratar de um calor localizado em um líquido circundante frio, os pontos de aquecimento são denominados "hotspot" [22, 38, 39].

No primeiro momento, há a formação de cavidades por nucleação através de bolhas que já existem na solução, resistentes a dissolução devido às propriedades da superfície. Em seguida, acontece os ciclos de oscilação. Nesta próxima etapa as ondas sonoras causam compressão ou descompressão no líquido, através do aumento ou diminuição/rarefação da pressão, simultaneamente [39, 40].

Os ciclos de oscilação por pressão influenciam no tamanho das bolhas. Dessa forma, alta pressão força a bolha a se contrair e baixa pressão força a bolha a se expandir. Quando a bolha atinge um raio relativamente grande na expansão, o colapso ocorre muito rápido e violentamente. A velocidade do colapso, para uma bolha, é observada acima de 1360 m/s [39].

Geralmente são observados dois tipos de bolhas na cavitação; as bolhas de cavitação estáveis (ou não inerciais), que permanecem por vários ciclos de oscilação. E as bolhas transientes (ou inerciais), que crescem durante alguns ciclos até que a energia do ultrassom não possa mais ser absorvida e acontece o colapso violento. Os fragmentos dessa bolha que implodiu podem gerar bolhas menores que, por sua vez, podem repetir o processo ou dissolver [39].

Em um grupo de bolhas cavitantes, as temperaturas equivalem a aproximadamente 5000 K, pressões de cerca de 1000 atmosferas e taxas de aquecimento e resfriamento acima de 10^{10} K/s. Nos locais com apenas uma bolha, as condições podem ser mais extremas. Portanto, a cavitação tem a vantagem de criar condições físicas e químicas extraordinárias em líquidos frios [38].

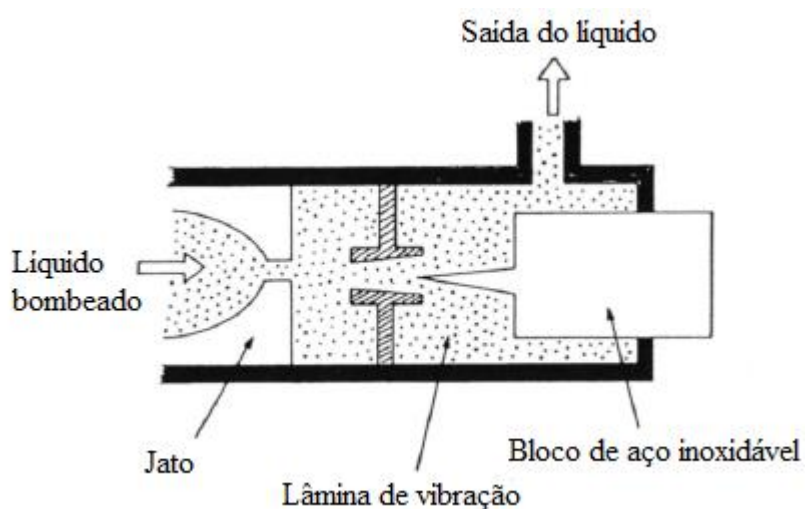
A dificuldade na utilização desse método está na distribuição de energia de Boltzmann, ou seja, controlar a maneira como a energia é distribuída por cada molécula [38].

Os fatores que afetam as reações na sonoquímica são: temperatura, pressão externa, pressão de vapor do solvente, frequência e intensidade das ondas acústicas. Além desses, o tipo de gás dissolvido na solução e a natureza das espécies geradas no solvente irradiado também podem influenciar [40].

No âmbito laboratorial, quatro tipos básicos de instrumentação podem ser utilizados para analisar os efeitos químicos do ultrassom. São eles: reator de assobio, reator copo-chifre, sonda ultrassônica e banho ultrassônico [40, 41, 42].

I) Reator de assobio: um jato de líquido de alta pressão é forçado para a borda da placa vibratória, formando a cavitação acústica (Figura 4). A sua desvantagem é a utilização ser limitada a emulsificação de líquidos em larga escala [40, 42].

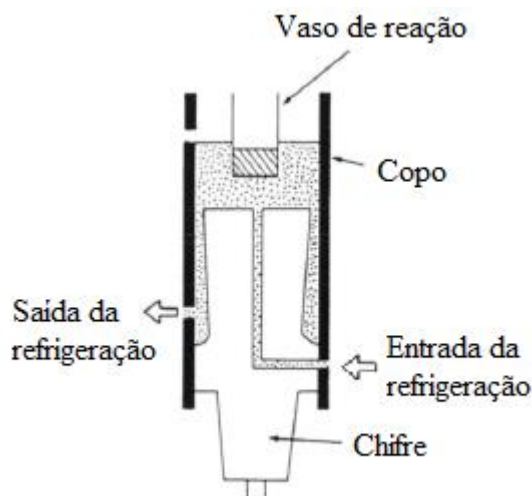
Figura 4 - Reator de assobio.



Fonte: Adaptada de [40].

II) Reator copo-chifre ou reator taça-sonda: de todos os equipamentos capazes de gerar irradiação ultrassônica, este fornece os resultados mais quantitativos e reprodutíveis, além de possuir intensidades (quantidade de energia por tempo a cada cm^2 de área, medida em W/cm^2) mais altas comparado ao banho de ultrassom (Figura 5). Porém, a sua desvantagem limita o uso a estudos de pequena escala, pois o recipiente contendo os reagentes da reação química não pode ser maior que 5 cm de diâmetro [40, 42].

Figura 5 - Reator copo-chifre.

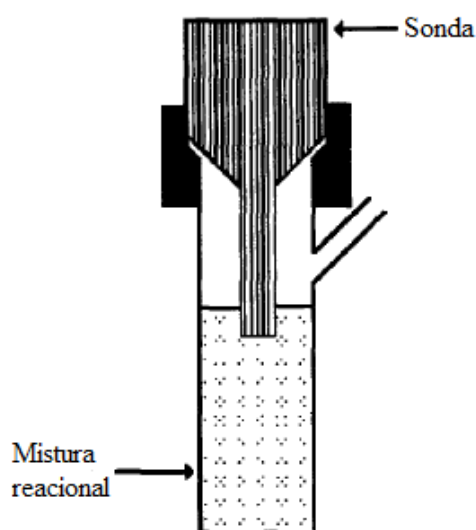


Fonte: Adaptada de [40].

III) Sonda ultrassônica: a sonda é fixada ao amplificador do transdutor, em contato direto com a mistura de reagentes (Figura 6). Dessa forma, a potência é aplicada totalmente na reação, pois não há perda de energia na transferência da irradiação ultrassônica pelas paredes do recipiente contendo a mistura reacional. Outra vantagem é a possibilidade de ser ajustada para diferentes potências [41].

Contudo, suas desvantagens são a frequência fixa, dificuldade em controlar a temperatura em sistemas sem refrigeração e possibilidade da formação de radicais livres na ponta da sonda [41].

Figura 6 - Sonda ultrassônica.

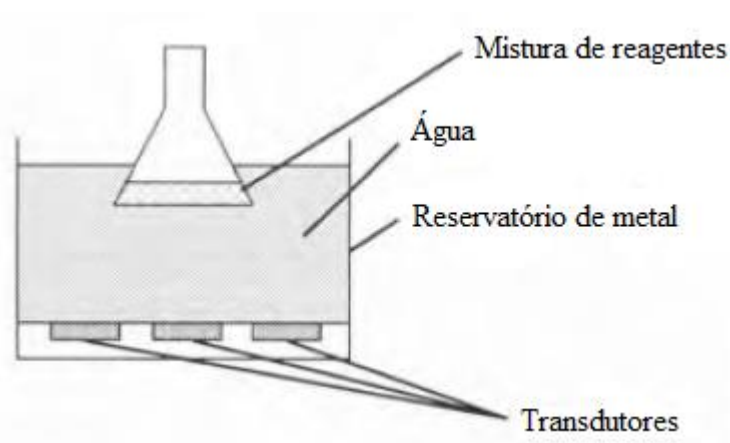


Fonte: Adaptada de [41].

IV) Banho ultrassônico: o banho de limpeza ultrassônico é relativamente barato e por esse motivo pode ser encontrado em muitos laboratórios. Por ser um equipamento de fácil acesso, é utilizado em grande escala nas investigações sonoquímicas. A aparelhagem básica de um banho ultrassônico (Figura 7) pode ser descrita como um reservatório de metal que possui um ou vários transdutores piezoelétricos fixados na parte exterior da sua base. Este material piezoelétrico é responsável por fornecer a fonte de ultrassons para o meio reacional. Ao utilizar este equipamento, geralmente, o recipiente com os reagentes é emerso no reservatório contendo água (como um banho Maria). Dessa maneira, o ultrassom se propaga para o frasco através do volume de água. Ainda é utilizado uma espécie de tela de fundo plano para evitar distorção do campo acústico [22, 40].

O fato de não precisar de um recipiente específico é uma vantagem do banho ultrassônico. No entanto, a dificuldade de controlar a temperatura do sistema é uma desvantagem, pois o equipamento pode aquecer quando utilizado por muito tempo. Além disso, também é difícil quantificar a quantidade de energia fornecida para o meio reacional, porque o tamanho do banho e o tipo do frasco de reação podem influenciar [41].

Figura 7 - Banho ultrassônico.



Fonte: Adaptada de [43].

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntese do óxido de estanho (SnO_2)

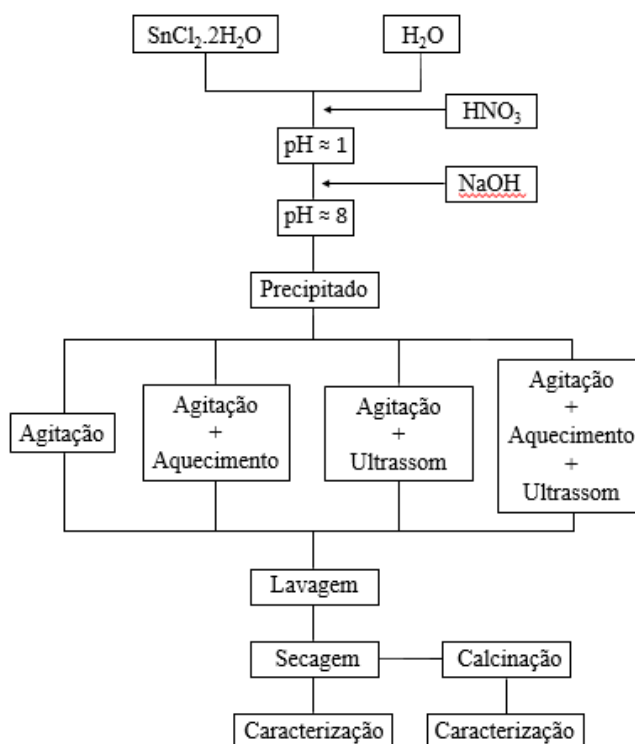
A princípio preparou-se uma solução estoque de concentração 0,1 mol/L contendo o íon estanho. Para isso, utilizou-se cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como reagente de partida.

O sal cloreto de estanho foi diluído em água destilada, adicionado ácido nítrico (HNO_3) 65% até pH 1 e aquecido para aumentar a solubilidade do $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, resultando em uma solução 0,1 mol/L de estanho, sem a presença de nenhum precipitado. Alíquotas de 30 mL da solução 0,1 mol/L de estanho foram separadas em béqueres e adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L para ajustar o pH entre 8-9. O resultado foi a formação de um precipitado branco, provavelmente o hidróxido de estanho [20,21].

A conversão do precipitado em óxido de estanho foi dirigida pela agitação mecânica, com variação da temperatura (ambiente ou 60°C), associando ou não com o uso de uma lavadora ultrassônica (Sanders Medical – SoniClean 2PS – frequência de 40KHz e potência de 50w). Por fim, as amostras foram lavadas diversas vezes com água destilada e depois etanol, com o auxílio de uma centrífuga, para remover todas as substâncias que não reagiram durante o processo. O produto final foi seco em estufa a 120°C por aproximadamente 24 horas.

O tempo utilizado para conversão do hidróxido para o óxido foi de 45 minutos em qualquer condição escolhida. A Figura 1 demonstra um fluxograma do caminho reacional. Na primeira parte do procedimento, as amostras foram coletadas para caracterização logo após a secagem em estufa. No entanto, com o intuito de analisar a necessidade de tratamento térmico para obtenção do SnO_2 , repetiu-se a síntese descrita na Figura 1 e depois de secarem em estufa, essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 600°C durante 2 horas.

A nomenclatura, para cada produto obtido, foi escolhida de acordo com as iniciais das condições utilizadas durante as sínteses de SnO_2 , conforme está descrito na Tabela 1.

Figura 8 – Fluxograma do processo utilizado para a síntese de SnO₂.

Fonte: A autora.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras.

Amostra	Condições de síntese
A-45'	Agitação durante 45 minutos
A-45' 600°C	Agitação durante 45 minutos com tratamento térmico a 600°C
AU-45'	Agitação e ultrassom durante 45 minutos
AU-45' 600°C	Agitação e ultrassom durante 45 minutos com tratamento térmico a 600°C
AT-45'	Agitação e temperatura* durante 45 minutos
AT-45' 600°C	Agitação e temperatura* durante 45 minutos com tratamento térmico a 600°C
ATU-45'	Agitação, temperatura* e ultrassom durante 45 minutos
ATU-45' 600°C	Agitação, temperatura* e ultrassom durante 45 minutos com tratamento térmico a 600°C

Além das sínteses de 45 minutos, posteriormente, todas as amostras foram realizadas com 5, 15, 30, 60 e 90 minutos, com o objetivo de identificar o tempo mínimo para obtenção do óxido de estanho. No entanto, optamos por apresentar apenas os resultados obtidos com 45 minutos, pois estes foram satisfatórios e nos forneceram dados suficientes para elucidar as diferentes rotas de uma metodologia alternativa para sintetizar SnO₂.

Também foram realizados testes apenas com o ultrassom (U) e ultrassom associado com temperatura de 60°C (UT). Porém, os resultados não foram significativos, pois apresentaram baixo rendimento, comprovando a necessidade de utilizar agitação associada a fonte ultrassônica.

4.2 Caracterizações

Os produtos obtidos ao final das sínteses foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (field emission gun scan electron microscopy - FEG-MEV), análise termogravimétrica (TG-DSC) e espectroscopia UV-Vis.

Os padrões DRX foram realizados na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em São Carlos – SP. Utilizou-se o Difratorômetro de raios X, com linha de emissão do cobre ($\lambda_{Cu\alpha} = 1,5418\text{\AA}$). Os parâmetros escolhidos foram passo de 0,05°, tempo de 5s, intervalo entre 10 - 100° e com rotação de 15 rpm.

As imagens foram obtidas na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) em Ponta Grossa – PR, com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-MEV - JEOL JSM-6380).

As curvas simultâneas TG-DSC foram realizadas na Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) em Dourados – MS, por um sistema de análise térmica, modelo STA 449 F3 Jupiter da Netzsch e os dados experimentais foram obtidos através do Proteus Software. Para essas análises, utilizou-se cadinho de α -alumina sob atmosfera de ar, intervalo de temperatura de 0 a 1000°C, razão de aquecimento igual a 20°C min⁻¹ e massa de aproximadamente 5,0 mg.

Para as análises de espectroscopia, utilizou-se um Espectrofotômetro UV-Vis Lambda 650 S da PerkinElmer, da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, em Campo Grande – MS. Os parâmetros escolhidos foram comprimento de onda de 800 para 250 nm, velocidade de varredura de 1, modo de refletância (amostras sólidas) e largura da fenda de 5 nm.

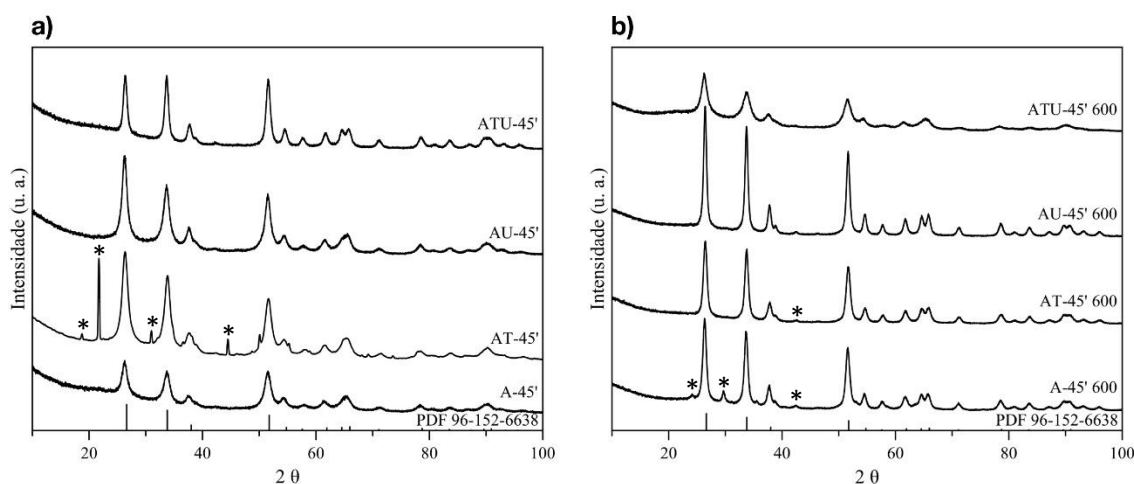
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós obtidos neste trabalho foram coletados e submetidos a diferentes caracterizações, afim de analisar o produto obtido e, conseqüentemente, a eficiência do método proposto em sintetizar o óxido de estanho. A difração de raios X foi realizada para confirmar a formação do SnO_2 , microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo para analisar a morfologia e o tamanho dos grãos, análise termogravimétrica para verificar a estabilidade térmica e espectroscopia UV-Vis para calcular o band gap. Além disso, sugerimos um mecanismo provável para a formação do SnO_2 e apresentamos o rendimento em cada rota de síntese.

5.1 Difração de raios X (DRX) em pó

Por ser um trabalho que sugere o desenvolvimento de uma nova metodologia, a difração de raios X é a caracterização mais relevante neste trabalho, pois identifica a formação da estrutura cristalina do SnO_2 . Os difratogramas das amostras são apresentados a seguir, na Figura 9.

Figura 9 – Difração de raios X padrão de SnO_2 . (a) Síntese sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico a 600°C .



Fonte: A autora.

Ao analisar os difratogramas, percebe-se que os picos das amostras tratadas termicamente a 600°C (Fig. 9b) coincidem com a carta padrão (PDF 96-152-6638), confirmando a formação do óxido de estanho.

Essa coincidência também é percebida nas amostras sem tratamento térmico (Fig. 9a), porém seus picos apresentam uma intensidade reduzida e são mais alargados. Isso pode ser um indício de que o tamanho de cristalito é muito pequeno nessas amostras, o que pode ser explicado pelo processo de sinterização, isso porque a temperatura favorece o aglomerado de partículas e, conseqüentemente, o crescimento dos cristalitos [18].

Contudo, é possível perceber que alguns picos (marcados com * na Fig. 9) presentes em AT-45' (Fig. 9a), A-45' 600°C e AT-45' 600°C (Fig. 9b) não constam na carta padrão de SnO_2 , indicando a presença de outra fase. Analisando as fichas padrões de outros óxidos contendo estanho, observou-se que os picos da segunda fase são compatíveis com óxido de estanho II (SnO) e uma mistura de óxidos de estanho, formando Sn_3O_4 .

Com estes resultados, pode-se afirmar que houve a formação do SnO_2 , como desejado, além de outras fases com estados de oxidação variados. Outro ponto importante a se considerar é a possibilidade de eliminar a etapa de tratamento térmico, pois isso reduz custos e a complexidade da parte experimental.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV)

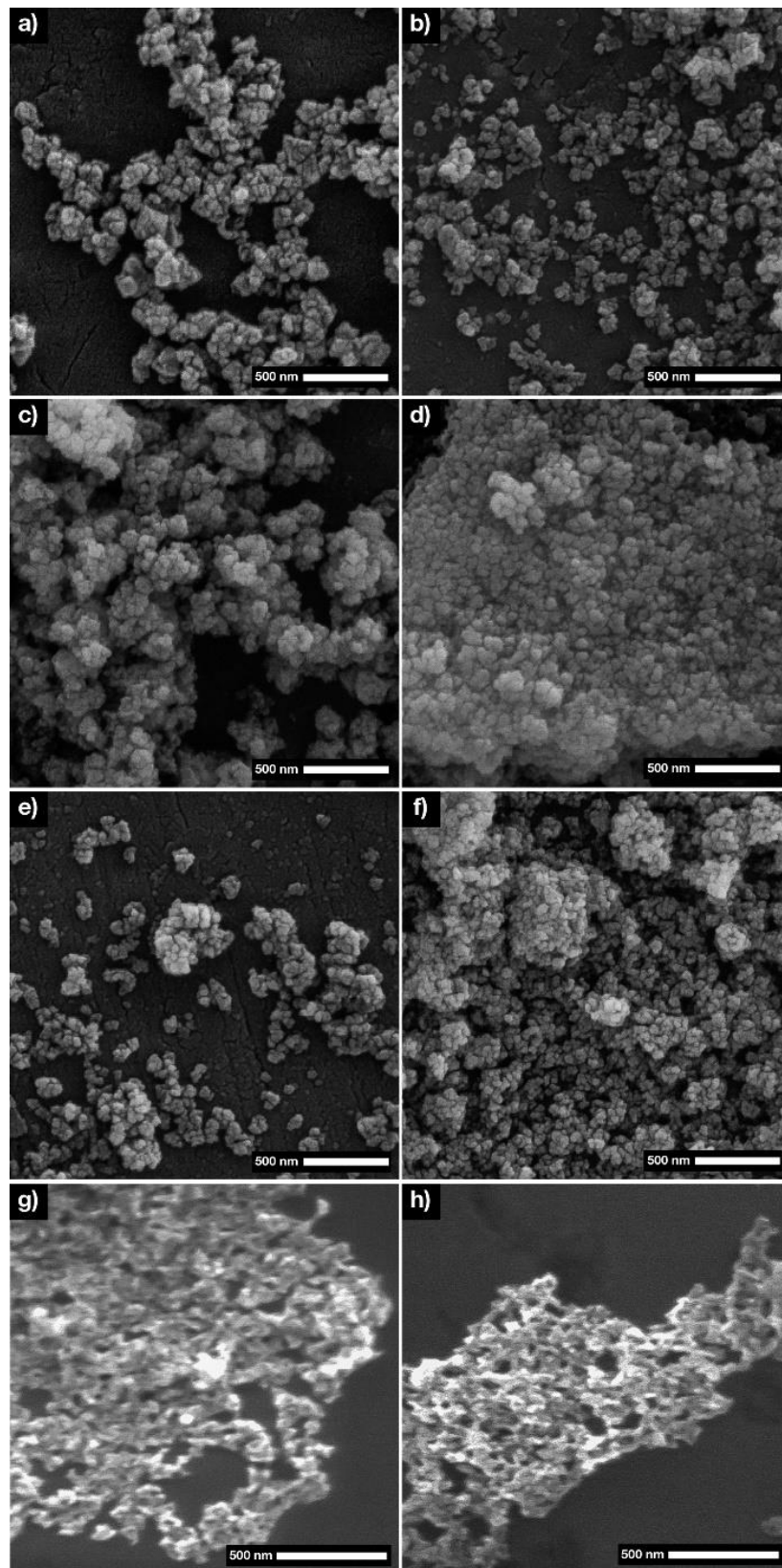
A morfologia dos materiais sólidos em pó foi observada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, de acordo com a Figura 10.

Por meio das imagens de FEG-MEV foi possível perceber que os materiais sólidos de SnO_2 obtidos, apresentam grãos de tamanhos homogêneos e na escala nanométrica, entre 5 e 20 nm, aproximadamente.

Ao comparar as amostras com e sem tratamento térmico, percebe-se que os resultados entre as amostras estão parecidos. Então, conclui-se que a morfologia não foi alterada, ou seja, grãos de SnO_2 foram obtidos em qualquer condição. Dessa forma, é mais vantajoso utilizar a síntese sem o uso da calcinação.

As imagens de FEG-MEV das amostras ATU-45' (Fig. 10g) e ATU-45' 600°C (Fig. 10h) não permitem uma elucidação muito precisa sobre o tamanho e morfologia dos grãos. Esse fato está relacionado com o pequeno tamanho dos grãos para estas amostras, o que pôde ser observado pelos picos alargados e de baixa intensidade na figura de difração de raios X (Figura 9). Por apresentarem grãos com tamanhos muito reduzidos, se faz necessário a utilização de um equipamento de maior definição, como uma microscopia eletrônica de transmissão.

Figura 10 – Imagens por FEG-MEV de SnO₂. (a) Síntese por A-45', (b) A-45' 600°C, (c) AT-45', (d) AT-45' 600°C, (e) AU-45', (f) AU-45' 600°C, (g) ATU-45' e (h) ATU-45' 600°C.



Fonte: A autora.

5.3 Análise Termogravimétrica (TG-DSC)

As análises termogravimétricas foram realizadas para medir a estabilidade térmica dos materiais sólidos de SnO_2 . As curvas TG-DSC são mostradas na Figura 11.

A curva TG (Análise Termogravimétrica) identifica a variação da massa (perda ou ganho) em função da temperatura. Enquanto a DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) identifica mudanças químicas e físicas em função da temperatura, sem variação de massa [44].

A cada perda, ou ganho, de massa um evento térmico é detectado na DSC, que pode ser apresentado por um pico endotérmico ou exotérmicos. O pico endotérmico é indicado no sentido ascendente e o pico exotérmico na direção oposta [44].

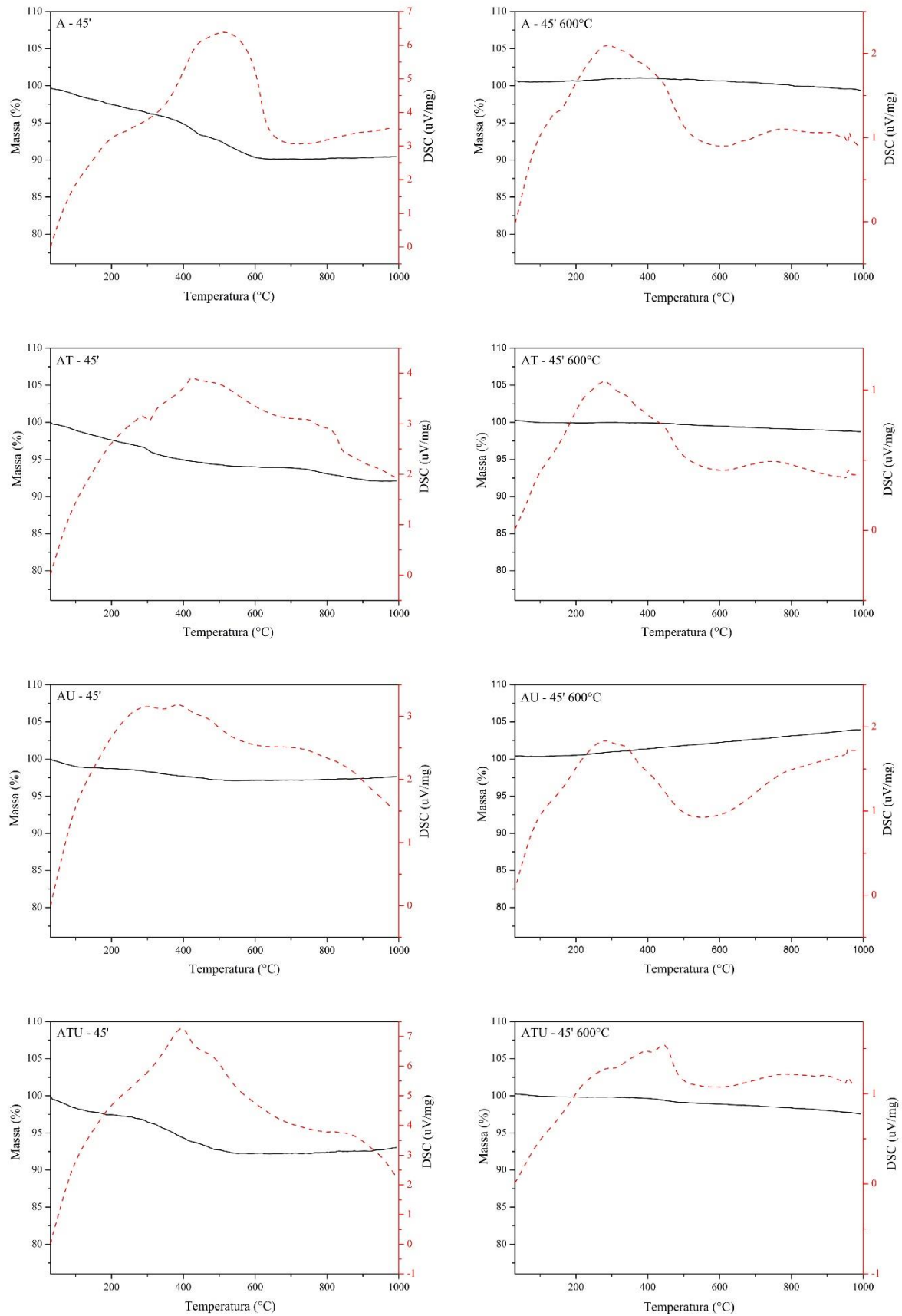
Observando a Figura 11, é possível perceber que as amostras calcinadas não apresentaram perdas de massa significativas, ou seja, permaneceram estáveis durante o tempo de análise, o que confirma a obtenção do óxido de estanho depois do tratamento térmico. O motivo para a expansão apresentadas nessas amostras (principalmente em AU-45' 600°C - Fig. 11) é um possível erro do equipamento.

Analizando as amostras sem calcinação individualmente, nota-se que em A-45' a curva TG apresentou apenas uma perda de massa de aproximadamente 10,0%, que aconteceu até 600°C. Acima dessa temperatura nenhuma perda de massa foi identificada. E para essa perda de massa, a DSC indicou um pico endotérmico.

Em AT-45', foram identificadas três perdas de massa e três picos endotérmicos. A primeira perda de 3,0% até 300°C, a segunda de 2,5% entre 300 e 480°C, e a terceira de 2,0%, entre 740 e 900°C, resultando em um total de 7,5%. Comparando essa curva com o resultado da DRX, pode-se atribuir que as duas últimas perdas são decorrentes da transição de fases do óxido de estanho. Nos difratogramas, essa é a amostra que mais apresenta picos de outras fases e na curva TG-DSC é a única que não estabilizou até 600°C, que foi a temperatura utilizada nas sínteses com tratamento térmico, obtendo SnO_2 . Além de apresentar o maior número de perdas, o que pode indicar que a amostra não está apenas perdendo água.

As amostras AU-45' e ATU-45' mostram as curvas obtidas das sínteses com o uso do ultrassom. Ambas apresentaram duas perdas de massa e dois picos endotérmicos. Em AU-45' a primeira perda é de 1,5% até 120°C e a segunda, de 1,5%, entre 300 e 470°C, resultando em um total de 3,0%. Para ATU-45' a primeira perda é de 2,5% até 180°C e a segunda, de 5,0%, entre 300 e 520°C, resultando em um total de 7,5%.

Figura 11 – Curvas TG-DSC de SnO₂.



Fonte: A autora.

De maneira geral, as amostras sem tratamento térmico apresentaram uma ou duas perdas de massa. As perdas até 120°C podem ser atribuídas a eliminação de água adsorvida fisicamente. Acima de 260°C, podem ser da remoção de água adsorvida quimicamente, devido a grupos hidroxila superficiais. As curvas DSC revelam picos endotérmicos, característicos de desidratação, confirmando as perdas de água [18].

Ao comparar as sínteses com e sem o uso do ultrassom (A-45' com AU-45' e AT-45' com ATU-45'), foi possível observar diferença tanto nas porcentagens de perdas de massa, como a temperatura final de perda de massa. Em AU-45', a perda de massa total foi de 3,0%, apresentando o menor valor. Apesar da perda total ser a mesma em AT-45' e ATU-45', com um valor de 7,5%, as temperaturas foram menores em ATU-45', indicando que a amostra atingiu a estabilidade térmica antes.

5.4 Espectroscopia UV-Vis

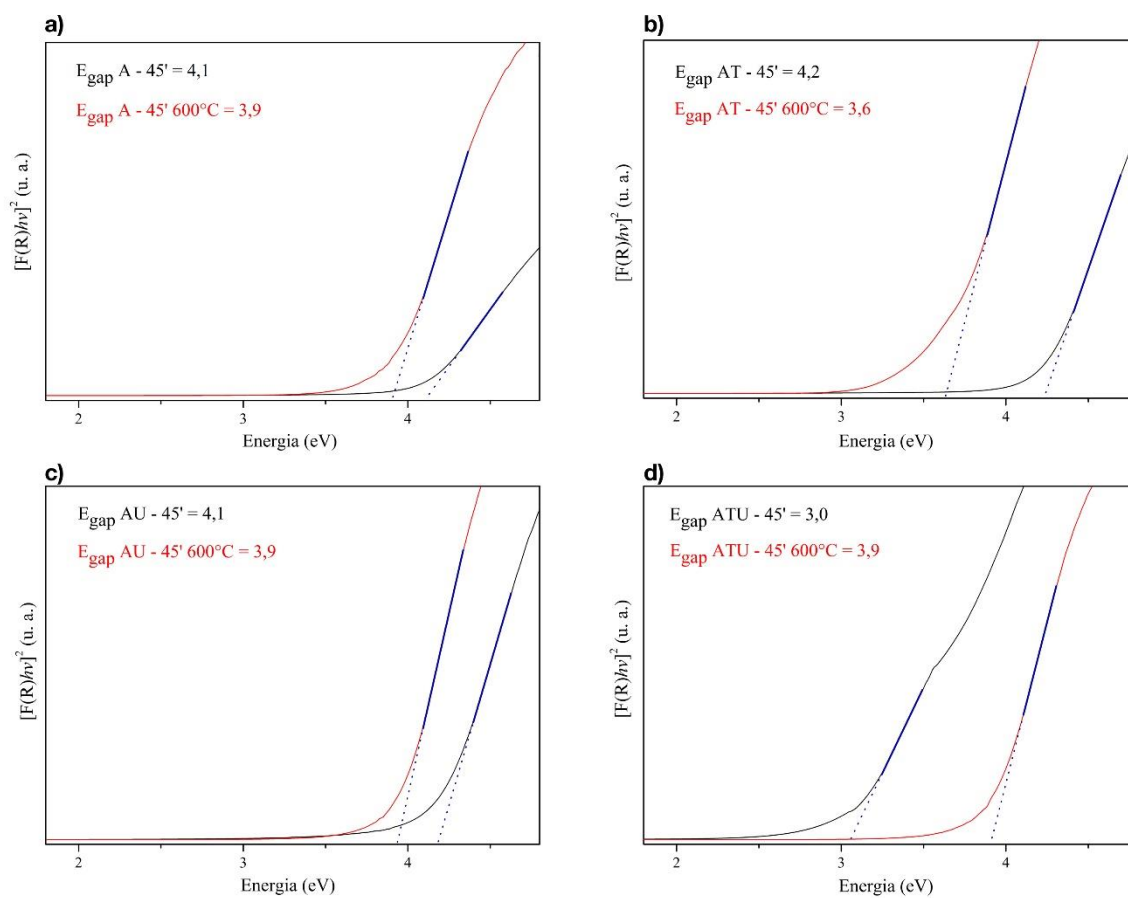
Para o cálculo do band gap, foram realizadas medidas de reflectância no espectro UV-Vis. A partir desses resultados, os valores de comprimento de onda foram convertidos em energia (eV), a reflectância em absorbância e, posteriormente, na função de Kubelka-Munk. Dessa forma, o band gap foi calculado pelo método Kubelka-Munk [45].

A Figura 12 mostra os gráficos realizados para obter esses valores e a Tabela 2 apresenta as energias de band gap calculada para cada amostra.

O valor de SnO₂ é descrito na literatura como 3,6 / 3,7 eV para as partículas manométricas [1, 2, 18, 26, 27, 28, 30]. Para as amostras tratadas termicamente a 600°C, a energia de band gap calculada foi de 3,9 eV, apresentando valores próximos ao reportado para o óxido de estanho.

Contudo, as amostras de SnO₂ sintetizadas sem tratamento térmico, apresentaram valores maiores que 4,0 eV. Essa diferença entre as energias de band gap, de SnO₂ da literatura e preparado sem calcinação, pode ser explicada pelo fato de que partículas pequenas tem um amplo band gap devido aos efeitos de tamanho quântico, que proporciona um aumento da energia entre a banda de valência e a banda de condução em função da redução do tamanho das partículas do material [1, 18, 46].

Figura 12 – Gráficos utilizados para o cálculo do band gap de SnO_2 . (a) Síntese por agitação, (b) agitação e temperatura, (c) agitação e ultrassom, e (d) agitação, temperatura e ultrassom.



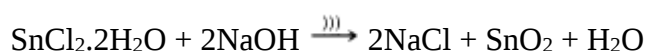
Fonte: A autora.

Tabela 2 – Energia de band gap.

Amostra	E_{gap} (eV)
A-45	4,1
A-45' 600°C	3,9
AT-45'	4,2
AT-45' 600°C	3,6
AU-45'	4,1
AU-45' 600°C	3,9
ATU-45'	3,0
ATU-45' 600°C	3,9

Apenas a amostra ATU-45' destoou desses valores, apresentando a menor energia de band gap, de 3,0 eV. Uma possível explicação para este acontecimento seria a modificação na distribuição das bandas devido ao uso do ultrassom com temperatura. Para resultados mais conclusivos, é necessário realizar caracterizações por espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X (XPS) e teoria do funcional da densidade (DFT).

Por fim, demonstramos a seguir uma possível reação para formação do óxido de estanho baseado na reação de precipitação química. A diferença é que não foi necessário a etapa de tratamento térmico [37]. O símbolo $\xrightarrow{\text{ultrassom}}$ representa a irradiação ultrassônica na solução.



Com base na estequiometria dessa reação, o rendimento foi calculado para cada amostra, afim de analisar a quantidade de produto que foi obtida em cada rota de síntese proposta. A Tabela 3 apresenta os resultados do rendimento.

Tabela 3 – Rendimento das amostras.

Amostra	Rendimento
A-45'	9,0 %
A-45' 600°C	25,0 %
AT-45'	28,0 %
AT-45' 600°C	30,0 %
AU-45'	9,6 %
AU-45' 600°C	39,0 %
ATU-45'	18,0 %
ATU-45' 600°C	30,0 %

Ao analisar os resultados, fica evidente que os maiores números são provenientes das amostras que foram tratadas termicamente. Isso já era um fato esperado, visto que altas temperaturas são utilizadas no final das sínteses para que a formação do óxido de estanho realmente aconteça. Porém, ao comparar estas amostras, percebe-se que o maior rendimento foi obtido com agitação e ultrassom (AU-45' 600°C), apresentando um valor de 39,0 %.

Nas amostras que foram sintetizadas sem tratamento térmico os valores foram menores. Nessa condição, o maior rendimento foi obtido com agitação e temperatura (AT-45'), apresentando um valor de 28,0 %.

Os baixos valores de rendimento podem ser consequência das perdas que aconteceram durante todo o procedimento. Provavelmente houve perda da quantidade das amostras no momento das lavagens, nas raspagens das placas de Petri e nas transferências para os eppendorfs. Além disso, deve-se considerar que algumas substâncias não reagiram e foram descartadas com o sobrenadante nas lavagens.

6 CONCLUSÕES

A metodologia proposta apresentou resultados satisfatórios, pois foi possível obter óxido de estanho a partir de qualquer rota de síntese sugerida. Sobretudo, confirmou-se a possibilidade de obter este óxido em escala nanométrica, utilizando uma síntese rápida e equipamentos de fácil acesso, o que é uma grande vantagem. Outro ponto a ser considerado é a formação do óxido de estanho sem a necessidade do tratamento térmico, utilizando apenas a agitação associada ao ultrassom.

A morfologia dos pós obtidos também foi verificada, onde observou-se que a rota de síntese que não utilizou tratamento térmico apresentou grãos com tamanhos e morfologias semelhantes aos pós obtidos em rotas com tratamento térmico a 600 °C, resultado que se torna interessante por indicar a possibilidade de retirar a etapa de tratamento térmico para a síntese do SnO₂.

Por meio da análise térmica (TG-DSC) foi revelado a variação dos estados de oxidação do estanho (II e IV) entre as temperaturas de 400 °C e 600 °C, assim mais variações na síntese precisam ser realizadas para elucidar os mecanismos de redução e oxidação do estanho de acordo com a rota de síntese utilizada. Um resultado interessante foi que a utilização do ultrassom favoreceu a obtenção do SnO₂, não sendo detectado variações no estado de oxidação do estanho.

O band gap forneceu mais um indicio de que as amostras obtidas em rotas sem tratamento térmico apresentaram um tamanho de partícula ainda mais reduzido para o SnO₂. Este indicativo se deve ao aumento do band gap para 4,0 eV, enquanto que as partículas de SnO₂ obtidas com tratamento térmico apresentam band gap em torno de 3,7 eV. Um efeito do ultrassom no band gap também foi observado para a amostra ATU-45, que apresentou um valor de 3,0 eV. Este resultado aguça os desejos para caracterizações estruturais do pó obtido por esta rota, com o intuito de verificar uma possível aproximação entre as bandas de valência e de condução provocadas pela emissão de ultrassom.

7 REFERÊNCIAS

- [1] J. Watson. The tin oxide gas sensor and its applications. *Sensors and Actuators* 5 (1984) 29 – 42.
- [2] A.R. Phani, S. Manorama, V.J. Rao. Preparation, characterization and electrical properties of SnO₂ based liquid petroleum gas sensor. *Materials Chemistry and Physics* 58 (1999) 101-108.
- [3] R. E. Presley, C. L. Munsee, C. H. Park, D. Hong, J. F. Wager, D. A. Keszler. Tin oxide transparent thin-film transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 2810–2813.
- [4] S. U. Lee¹, W. S. Choi, B. Hong. Synthesis and characterization of SnO₂: Sb film by dc magnetron sputtering method for applications to transparent electrodes. *Physica Scripta* T129 (2007) 312–315.
- [5] A. N. Naje, A. S. Norry, A. M Suhail. Preparation and Characterization of SnO₂ Nanoparticles. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 2 (2013) 7068-7072.
- [6] F. Davar, M. S. Niasari, Z. Fereshteh. Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticles by thermal decomposition of new inorganic precursor. *Journal of Alloys and Compounds* 496 (2010) 638–643.
- [7] Ö. Acarbas, E. Suvacı, A. Dogan. Preparation of nanosized tin oxide (SnO₂) powder by homogeneous precipitation. *Ceramics International* 33 (2007) 537–542.
- [8] M. Batzill, U. Diebold. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47–154.
- [9] J. J. Zhu, J. M. Zhu, X. H. Liao, J. L. Fang, M. G. Zhou, H. Y. Chen. Rapid synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders by microwave heating method. *Materials Letters* 53 (2002) 12–19.
- [10] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, M. Parthibavarman, A.R. Phani, V.N. Singh, B.R. Mehta. Microwave-assisted synthesis and investigation of SnO₂ nanoparticles. *Materials Letters* 63 (2009) 896–898.
- [11] H. Köse, Ş. Karaal, A. O. Aydin, H. Akbulut. Structural properties of size-controlled SnO₂ nanopowders produced by sol–gel method. *Materials Science in Semiconductor Processing* 38 (2015) 404–412.
- [12] J. Zhang, L. Gao. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method. *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1425–1430.

- [13] A. A. Firooz, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi. Preparation of SnO₂ nanoparticles and nanorods by using a hydrothermal method at low temperature. *Materials Letters* 62 (2008) 1789–1792.
- [14] M. A. M. Akhir, K. Mohamed, Lee H.L., A. Rezan. Synthesis of tin oxide nanostructures using hydrothermal method and optimization of its crystal size by using statistical design of experiment. *Procedia Chemistry* 19 (2016) 993 – 998.
- [15] K. C. Song, J. H. Kim. Synthesis of high surface area tin oxide powders via water-in-oil Microemulsions. *Powder Technology* 107 (2000) 268–272.
- [16] L.B. Fraigi, D.G. Lamas, N.E. Walsoe de Reca. Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders. *Materials Letters* 47 (2001) 262–266.
- [17] L.B. Fraigi, D.G. Lamas, N.E. Walsoe de Reca. Novel method to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion process. *Nanostructured Materials* 11 (1999) 311-318.
- [18] J. Zhu, Z. Lu, S. T. Aruna, D. Aurbach, a. Gedanken. Sonochemical synthesis of SnO₂ nanoparticles and their preliminary study as Li insertion electrodes. *Chemistry of Materials* (2000) 12 2557-2566.
- [19] S. A. Patil, D. V. Shinde, D. Y. Ahn, D. V. Patil, K. K. Tehare, V. V. Jadhav, J. K. Lee, R. S. Mane, N. K. Shrestha, S. H. Han. A simple, room temperature, solid-state synthesis route for metal oxide nanostructures†. *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 13519–13526.
- [20] K. C. Song, Y. Kang. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. *Materials Letters* 42 (2000) 283–289.
- [21] A. Gaber, M. A. Abdel- Rahim, A. Y. Abdel-Latief, M. N. Abdel-Salam. Influence of calcination temperature on the structure and porosity of nanocrystalline SnO₂ synthesized by a conventional precipitation method. *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014) 81–95.
- [22] K.S. Suslick. Sonochemistry. *Science* 247 (1990) 1439-1445.
- [23] M. A. U. Martines, M. R. Davolos, M. J. Júnior. O efeito do ultra-som em reações químicas. *Química Nova* 23 (2000) 251-256.
- [24] A. Gedanken. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (2004) 47–55.
- [25] Y. Kojima, Y. Asakura, G. Sugiyama, S. Koda. The effects of acoustic flow and mechanical flow on the sonochemical efficiency in a rectangular sonochemical reactor. *Ultrasonics sonochemistry* 17 (2010) 978–984.

- [26] Z. M. Jarzebski, J. P. Marton. Physical properties of SnO₂ materials I. Preparation and defect structure. *Journal Of The Electrochemical Society* 123 (1976) 199-205.
- [27] A. P. Maciel, E. Longo, E. R. Leite. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. *Química Nova* 26 (2003) 855-862.
- [28] P. H. Suman. Caracterização de nanoestruturas de óxido de estanho como sensores de gás. Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, 2012. Dissertação de mestrado, 111p.
- [29] J. D. Lee. Química inorgânica não tão concisa. Tradução da 5^a ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.
- [30] S. Munnix, M. Schmeits. Electronic structure of tin dioxide surfaces. *Physical Review B* 27 (1983) 7624-7635.
- [31] H. Taib, C. C. Sorrell. Synthesis of tin oxide (SnO₂) by precipitation. *Materials Science Forum* 561-565 (2007) 969-972.
- [32] R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova* 18 (1995) 171-180.
- [33] H. A. J. L. Mourão, V. R. Mendonça, A. R. Malagutti, C. Ribeiro. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova* 32 (2009) 2181-2190.
- [34] O. F. Lopes, V. R. Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, C. Ribeiro. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova* 38 (2015) 106-117.
- [35] D. A. DONATTI. Estudo do processo sol-gel para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos. Rio Claro – SP, Universidade Estadual Paulista – UNESP, 2003. Tese de livre docência, 107p.
- [36] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews* 104 (2004) 3893-3946.
- [37] H. Ullah, I. Khan, Z. H. Yamani, A. Qurashi. Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of SnO₂ nanoparticles: Growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties. *Ultrasonics Sonochemistry* 34 (2017) 484–490.
- [38] K. S. Suslick. Sonoluminescence and sonochemistry. *IEEE Ultrasonics Symposium* (1997) 523-532.
- [39] R. J. Wood, J. Lee, M. J. Bussemaker. A parametric review of sonochemistry: control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry* 38 (2017) 351–370.

- [40] N. Serpone, P. Colarusso. Sonochemistry I. Effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions – a useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms. *Res. Chem. Intermed* 20 (1994) 635-679.
- [41] L. P. Luz. Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. Dissertação de mestrado, 98p.
- [42] C. C. SCHNEIDER. Utilização de ultrassom em síntese orgânica. Pelotas, Universidade Federal de Pelotas, 2005. Monografia, 67p.
- [43] F. G. BRAGA. A sonoquímica. *Química* 65 1997 42-47.
- [44] M. Ionashiro, F. J. Caires, D. J. C. Gomes. *Giulito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial*. São Paulo: Giz Editorial, 2014.
- [45] P. Kubelka, F. Munk. Ein beitrage zur optic der farbanstriche. *Zeitschrift fur technische physic* 12 (1931) 593-601.
- [46] F. P. Ramanery. Síntese e caracterização de nanopartículas semicondutoras com estrutura tipo “núcleo/casca” CdSe/CdS obtidas por rota coloidal aquosa. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012. Dissertação de mestrado, 110p.