



Nanocompósitos $(X)BiFeO_3 - (1 - X)Fe_3O_4$:
Uma solução para a degradação do azul de metileno

Mestrando: Vinicius Santana da Silva

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

27 de outubro de 2021



**Nanocompósitos $(X)BiFeO_3 - (1 - X)Fe_3O_4$:
Uma solução para a degradação do azul de
metileno**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Mestrando: Vinicius Santana da Silva

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

27 de outubro de 2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

S586n	<p>Silva, Vinicius Santana da Nanocompósitos (X)BiFeO₃-(1-X)Fe₃O₄ : uma solução para a degradação do azul de metileno / Vinicius Santana da Silva. -- Maringá, PR, 2021. 131 f.: il. color., figs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.</p> <p>1. Fotocatálise. 2. Materiais magnetoelétricos. 3. Compósitos. 4. Criomoagem. I. Dias, Gustavo Sanguino, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.</p>
CDD 23.ed. 530.4	

Jane Lessa Monção - CRB 9/1173

VINICIUS SANTANA DA SILVA

**NANOCOMPÓSITOS (X)BiFeO₃ – (1-X)Fe₃O₄): UMA SOLUÇÃO
PARA A DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 30 de agosto de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias
Universidade Estadual de Maringá – UEM



Prof.^a Dr.^a Taiana Gabriela Moretti Bonadio
Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO



Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Sumário

Agradecimentos	IV
Resumo	VII
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	4
2 Fundamentação teórica	6
2.1 Estrutura cristalina	6
2.1.1 Rede cristalina	6
2.1.2 Estrutura perovskita	8
2.2 Materiais multiferroicos	10
2.2.1 Polarização elétrica	11
2.2.2 Ferroeletricidade	13
2.3 Materiais Magnéticos	16
2.3.1 A origem microscópica do magnetismo	16
2.3.2 Interações magnéticas	17
2.3.3 Interação Dzyaloshinskii-Moriya	19
2.3.4 Ordenamentos magnéticos	20
2.4 Acoplamento magnetoelétrico	26
2.5 Fotocatálise Heterogênea	28
2.6 Efeito Fenton e foto-Fenton	30
2.7 Heterojunções	31
2.8 O composto BiFeO_3	36
2.9 Corantes na indústria têxtil	42
2.9.1 Tipos de corantes utilizados na indústria têxtil	42
2.9.2 O corante azul de metileno	43
3 Técnicas experimentais	45
3.1 Moagem em altas energias	45
3.2 Criomoagem	49
3.3 Difractometria de raios X	49

3.4	Microscopia eletrônica de varredura	53
3.5	Microscopia de força atômica	55
3.6	Microscopia de força Kelvin	56
3.7	Espectroscopia UV-VIS	57
3.8	Espectroscopia Fotoacústica	59
3.9	Teoria de Kubelka-Munk e método gráfico de Tauc para determinação da energia de gap.	63
3.10	Método de adsorção BET	64
4	Métodos experimentais	68
4.1	Obtenção do BFO monofásico	68
4.2	Criomoagem	69
4.3	Método de co-precipitação - Síntese do Fe_3O_4	69
4.4	Acoplamento mecânico	70
4.5	Difratometria de raio X	70
4.6	Microscopia eletrônica de varredura	71
4.7	Microscopia de força Kelvin (KFM)	71
4.8	Análise de Fotoacústica	71
4.9	Análise de adsorção	72
4.10	Fotocatálise	72
4.11	Espectroscopia UV-Vis	73
5	Resultados e discussões	74
5.1	Caracterizações estruturais	74
5.2	Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura	77
5.3	Análise da área superficial	86
5.4	Determinação do <i>band gap</i> das amostras	88
5.5	Análise de Microscopia de Força Kelvin	90
5.6	Ensaio de Fotocatálise	95
6	Conclusão	107
6.1	Perspectivas	108
A	Gráficos obtidos via análise Willianson-Hall	109

Poema em linha reta

Nunca conheci quem tivesse levado porrada
Todos os meus conhecidos têm sido campeões em tudo
E eu, tantas vezes reles, tantas vezes porco, tantas vezes vil
Eu tantas vezes irresponsavelmente parasita
Indesculpavelmente sujo

Eu, que tantas vezes não tenho tido paciência para tomar banho
Eu, que tantas vezes tenho sido ridículo, absurdo, absurdo
Que tenho enrolado os pés publicamente nos tapetes das etiquetas
Que tenho sido grotesco, mesquinho, submisso e arrogante
Que tenho sofrido enxovalhos e calado
Que quando não tenho calado, tenho sido mais ridículo ainda

Eu, que tenho sido cômico às criadas de hotel
Eu, que tenho sentido o piscar de olhos dos moços de fretes
Eu, que tenho feito vergonhas financeiras, pedido emprestado sem pagar
Eu, que quando a hora do soco surgiu, me tenho agachado
Pra fora da possibilidade do soco
Eu, que tenho sofrido a angústia das pequenas coisas ridículas
Eu verifico que não tenho par nisto tudo neste mundo

Toda a gente que eu conheço e que fala comigo
Nunca teve um ato ridículo, nunca sofreu enxovalho
Nunca foi senão príncipe - todos eles príncipes - na vida
Quem me dera ouvir de alguém a voz humana
Que confessasse não um pecado, mas uma infâmia
Que contasse, não uma violência, mas uma cobardia
Não, são todos o ideal, se os oiço e me falam
Quem há neste largo mundo que me confesse que uma vez foi vil
Ó príncipes, meus irmãos

Então sou só eu que é vil e errôneo nesta terra?
Poderão as mulheres não os terem amado
Poderão ter sido traídos - mas ridículos nunca!
E eu, que tenho sido ridículo sem ter sido traído
Como posso eu falar com os meus superiores sem titubear?
Eu, que venho sido vil, literalmente vil
Vil no sentido mesquinho e infame da vileza
Argh! Estou farto de semideuses
Argh! Onde é que há gente? Onde é que há gente no mundo?

Agradecimentos

Gostaria de utilizar este espaço para agradecer aos responsáveis, que contribuíram direta e indiretamente, para a realização do presente trabalho:

À Deus, por sua imensa bondade e compaixão.

À Capes, ao CNPq e a Universidade Estadual de Maringá pelo apoio financeiro.

Ao meu pai, por ser meu exemplo dentro de casa referente à assuntos acadêmicos.

À minha mãe, por sempre me ensinar valores e princípios. Se Deus colocou sua sabedoria, amor e compaixão em uma pessoa, essa pessoa é minha mãe.

Ao meu irmão, pelo companheirismo e pelas discussões.

À minha namorada, Nara Gonçalves, por acompanhar e incentivar toda minha trajetória acadêmica, por seu enorme coração e por todo seu apoio incomensurável. “O ser busca o outro ser, e ao conhecê-lo acha a razão de ser”, Carlos Drummond de Andrade.

Aos meus demais familiares que me apoiaram e seguem me apoiando.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias, por sua amizade, paciência e todo seu conhecimento, pois sem seu apoio este trabalho não seria possível.

À todos os amigos do GDDM, que contribuíram para que este trabalho fosse concluído, em especial ao Mestre Eduardo Azzolini Volnistem, por sua amizade, sabedoria e bons cafés.

Aos meus queridos e amados professores que me ajudaram nessa longa trajetória, em especial, Francielle Sato, Antônio Medina Neto, César Canesin Colucci e Breno Ferraz de Oliveira.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), pelo suporte nas análises de microscopia.

Aos meus amigos Daniel Tuski, Eduardo Victor Bergmann, Gustavo Meneghetti, pelas discussões filosóficas, pelas músicas escutadas durante os estudos, o companheirismo e pelas trocas de conhecimento. Sem a presença dos mesmos, as horas transcorridas dentro da universidade se tornariam intragáveis.

Aos meus amigos, Wellington Bertocelo e Tainara Dias, pelo apoio e pelos fins de semana de conversas intermináveis.

Aos meus alunos que já devem estar cansados de ouvirem sobre minha pesquisa. Graças à eles, compreendi finalmente meu propósito.

Sobre o palco, um desempenha o papel de príncipe, outro, o de conselheiro, um terceiro, o de servo, ou de soldado, ou de general e assim por diante. Mas tais diferenças existem só na exterioridade. Na interioridade, como núcleo de tal fenômeno, o mesmo encontra-se igual a todos: um pobre comediante, com seus flagelos e suas necessidades.

Arthur Schopenhauer

Resumo

O descarte de considerável concentração de corantes no meio ambiente, principalmente dos sistemas aquáticos em geral, vem gerando preocupação no meio científico devido à alta toxicidade de tais corantes, tornando-se um problema para os sistemas de saúde de governos e na preservação de determinados biomas. Tais corantes são extremamente difíceis de serem degradados devido à suas complexas estruturas químicas e seus altos níveis de estabilidade físico-química. Portanto, neste trabalho propomos o estudo da degradação do corante azul de metileno utilizando nanocompósitos do tipo $(X)BiFeO_3 - (1 - X)Fe_3O_4$, visando um aumento da eficiência fotocatalítica da Ferrita de Bismuto e, consequentemente, um menor tempo de degradação de tal corante para que seja viável sua aplicação industrialmente. Para tal estudo, foram sintetizadas amostras do composto $BiFeO_3$, utilizando os pós precursores Bi_2O_3 e Fe_2O_3 , via método de moagem em altas energias e método de *fastfiring*. Posteriormente, a Ferrita de Bismuto foi submetida ao processo de criomoagem. Além disso, nanopartículas de magnetita foram sintetizadas via método de co-precipitação para a realização de acoplamento mecânico a temperatura criogênica com o BFO. Para determinar se as amostras eram monofásicas, análises de difração de raios X foram realizadas, demonstrando que houve uma diminuição significativa do tamanho de cristalito e um aumento da deformação relativa da célula unitária (*strain*) para a Ferrita de Bismuto criomoída e os compósitos ocorreram. Além disso, para verificar a possível ocorrência do acoplamento entre a Ferrita de Bismuto e a magnetita, análises de microscopia eletrônica de varredura foram empregadas e esta mostrou que houve uma mudança na morfologia da Ferrita de Bismuto criomoída e, consequentemente, um possível aumento da sua área superficial. Ademais, notou-se partículas nanométricas na superfície dos compósitos, sendo possivelmente magnetita. Tal diferença na morfologia da Ferrita de Bismuto criomoída e a ocorrência do acoplamento mecânico para os compósitos foram atribuídos ao processo de quebra, induzido pelo constante choque entre as esferas, vaso de moagem e partículas dos compostos. Para investigar a eficiência fotocatalítica das amostras, ensaios de fotocatalise foram realizados e a evolução da degradação foi analisada por meio de espectroscopia UV-Vis que mostrou uma diminuição expressiva no tempo de degradação do corante azul de metileno utilizando os compósitos, que chegam a ser 10 vezes mais rápidos, utilizando o compósito com 80% de massa de Ferrita de Bismuto e 20% de Magnetita, que em outros trabalhos apresentados na literatura. Essa

redução significativa no tempo de degradação foi atribuída ao aumento da área superficial de contato entre o corante e o compósito, evidenciadas por análises de BET. Além disso, o possível aumento da concentração de discordâncias e o aumento de vacâncias de oxigênio na rede cristalina dos materiais, promovidos pelo processo de moagem em altas energias a temperatura criogênica, possivelmente influenciaram na eficiência fotocatalítica dos compósitos sintetizados. Desta forma, os nanocompósitos sintetizados no presente trabalho apresentam potencialidade para aplicação industrial na degradação do corante azul de metileno, utilizado no tingimento de tecidos na indústria têxtil, evitando assim o despejo indevido de águas residuais em ecossistemas marinhos em geral.

Capítulo 1

Introdução

A interação entre seres humanos e materiais sempre foi de grande importância para o desenvolvimento da sociedade, pois utilizando-os a seu favor, a humanidade é capaz de integrá-los em tecnologias futuras. A capacidade de manipular materiais, e com isso produzir ferramentas e materiais bélicos, foi um dos principais fatores para o desenvolvimento do *Homo sapiens sapiens* e seu domínio sobre as demais espécies [1].

Os primeiros achados arqueológicos, que demonstram nossa interação com os materiais, são por volta de 700.000 AC, data que dá início a chamada idade da pedra [2]. As ferramentas encontradas desse período, como objetos perfurantes e facas de sílex, foram feitas pelos *Homo erectus* e os *Australopithecus*. Além disso, peças de vestuário feitas a partir de peles de animais começaram a ser desenvolvidas [1, 3]. Por volta de 250.000 AC surge o *Homo sapiens*, com um cérebro maior e uma estrutura facial refinada. Achados arqueológicos deste período mostram ferramentas mais elaboradas, utilizando pedras como basalto e calcita [2], um maior desenvolvimento da agricultura e da preparação de peles para vestuário [1], culminando assim na idade da pedra polida. Assim, deixando de ser nômade e com uma disponibilidade maior de alimentos, a subespécie *Homo sapiens sapiens* substitui, por volta de 30.000 AC, todas as espécies de hominídeos. Já bem estabelecidos, os *Homo sapiens sapiens* viram a necessidade de criar armas e ferramentas mais resistentes, resultando no desenvolvimento dos métodos de fundição e manipulação dos metais, iniciando assim as eras dos metais, como a idade do cobre (4.500 - 3.300 AC), do bronze (3.300 - 1.200 AC) e do ferro (1.200 - 586 AC) [2].

Com a dissolução do império romano do ocidente em 476 DC e o início da idade média, o surgimento de vários feudos e, conseqüentemente, a disputa por território, levaram a civilização aprimorar o desenvolvimento da construção civil para criar cidades muradas e castelos que resistissem às invasões inimigas, o que, conseqüentemente, levou o ser humano a estudar e manipular pedra, madeira e argila de formas mais eficientes [1, 3]. A partir do Renascimento, o conhecimento científico passa a ser mais difundido e métodos experimentais, como os de Galileo Galilei (1564-1642) [4], passam a ser utilizados. Tais fatos proporcionaram, no século XVIII, a primeira revolução industrial, impulsionada

pelos avanços das teorias da física, principalmente com os trabalhos de Isaac Newton (1643-1727) [5], e o desenvolvimento das máquinas térmicas por James Watt (1736-1819). Neste período, os principais materiais utilizados foram o ferro, para a construção civil e ferrovias, o carvão, utilizado no funcionamento de locomotivas e máquinas térmicas, e algodão e fibra utilizados na fabricação de tecidos nos teares mecânicos [1]. Ao decorrer do século XIX, os trabalhos relacionados ao eletromagnetismo, principalmente os de André-Marie Ampère (1775-1836) [6–8], Michael Faraday (1791-1867) [9–11] e James Clerk Maxwell (1831-1879) [12], possibilitaram o desenvolvimento industrial voltado a eletricidade, e conseqüentemente, a segunda revolução industrial [1]. Tal período é caracterizado pela busca de melhores matrizes energéticas, como a substituição do carvão pelo petróleo, e conseqüentemente, seus derivados; melhores meios de transporte, desenvolvendo assim o motor a combustão interna e a indústria automotiva e melhores meios de comunicação, possibilitando o desenvolvimento do telégrafo e do rádio. Outro fator que fez o ser humano manipular e desenvolver novos tipos de materiais nesse período, foi a primeira e segunda guerra mundial, devido a corrida armamentista e tecnológica para ganhar tais guerras [1,3]. A partir desse período, devido ao surgimento da mecânica quântica e seus estudos no começo do século XX, o desenvolvimento de transistores na tecnologia da informática, a robótica e engenharia genética caracterizam o período chamado de terceira revolução industrial [1]. Assim, em 1950, o estudo de materiais passa a ser uma área da física independente, pois pesquisadores perceberam, apesar da existência de estudos precedentes na área dos materiais, a importância do estudo focado nos mesmos para aplicação tecnológica.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de materiais multifuncionais, devido a suas diferentes propriedades físicas para aplicações simultâneas, vem se destacando na ciência dos materiais. Buscando intensificar uma propriedade, os primeiros materiais multifuncionais adequados para diferentes aplicações foram compósitos, sintetizados com duas ou mais fases com propriedades distintas. Entre muitos materiais ditos multifuncionais, destacam-se os multiferróicos, cujas propriedades apresentam acoplamento de duas ou mais ordens ferróicas, tais como magnética, elétrica ou elástica, com isso possibilitando inúmeras aplicações [13,14]. Uma dessas é a utilização de tais materiais para a degradação de corantes [15–17] no tratamentos de efluentes têxteis, pois o despejo indevido de resíduos remanescentes na água, ocasionado pelo processo de tingimento de tecidos utilizados na indústria têxtil, tem causado preocupação devido ao impacto ambiental que tal ação vem ocasionando nos ecossistemas marinhos em geral [18]. A degradação de águas residuais é um grande desafio técnico para a comunidade científica, empresas e governos. Devido a grande presença e diversidade de contaminantes orgânicos em efluentes vindos de atividades agrícolas, industriais e domésticas, esse tipo de contaminação gera problemas não somente em ecossistemas, mas também torna-se um risco à saúde pública [1,3]. Muitos dos compostos poluentes contam com uma natureza tóxica e características físico-

químicas que fazem estes resistentes aos processos de tratamento tradicionais das estações de tratamento de água e esgoto [19]. Dessa forma, a necessidade de novos métodos de tratamentos que substituam ou complementem esses métodos convencionais se tornam de extrema importância. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea vem ganhando destaque por conseguir degradar com notável eficiência uma variada classe de poluentes orgânicos e por permitir a fácil recuperação do catalisador para a sua reutilização [20].

Um material multifuncional que vem ganhando notoriedade na degradação de corantes mediante processo de fotocatalise é a Ferrita de Bismuto (BiFeO_3), pois o mesmo possui baixo *band gap* ($\sim 2,2$ eV) e, conseqüentemente, absorção de comprimentos de onda na faixa do visível do espectro eletromagnético [14]. Por esta evidência, o emprego da Ferrita de Bismuto no tratamento de efluentes têxteis tem benefícios industriais de produção, pois a fonte luminosa necessária para o processo de fotocatalise é economicamente viável e, além disso, podendo ser utilizado a luz natural, proveniente do sol, já que 46% de sua energia encontra-se na região do visível [21]. Um dos maiores contratempos na aplicação de semicondutores na fotodegradação é a recombinação extremamente rápida do par elétron-buraco fotogerado, sendo esta da ordem de nanosegundos para alguns compostos, diminuindo assim a eficiência fotocatalítica dos compostos utilizados usualmente na fotocatalise [14]. Assim, possuindo propriedade ferroelétrica que, por polarização espontânea, promove separação de portadores fotoexcitados no processo de fotocatalise, o BFO consegue refrear a recombinação entre o par elétron/buraco [14]. Porém, os trabalhos reportados na literatura mostram que o tempo de degradação pelo uso do BiFeO_3 puro são extremamente longos [22–25], evidenciando que mesmo possuindo polarização espontânea, a recombinação dos elétrons-buracos ocorre rapidamente (da ordem de nanosegundos), diminuindo assim a eficiência fotocatalítica do BFO. Diante desse problema, várias estratégias foram propostas visando inibir a recombinação. Uma delas é a heterojunção, mostrando ser uma das mais promissoras, pois exibe uma viabilidade e efetividade na separação espacial dos pares fotogerados [26,27]. Este método consiste na junção entre dois semicondutores com níveis de bandas diferentes, proporcionando assim uma transferência de cargas fotogeradas entre os semicondutores. Assim, as reações de oxidação e redução durante o processo de fotocatalise ocorre separadamente, devido a alta capacidade de separar espacialmente os pares fotogerados. Volnistem *et al* demonstraram uma redução em 30 vezes no tempo de degradação do corante azul de metileno utilizando uma heterojunção do tipo II entre o BFO e magnetita (Fe_3O_4) [28]. Além disso, devido ao efeito foto-fenton, processo no qual íons de ferro conseguem oxidar hidroxilas e moléculas de água, a magnetita se mostra uma grande candidata para heterojunções visando aplicação no processo de fotocatalise, além de proporcionar uma possível filtragem magnética devido ao seu caráter superparamagnético à temperatura ambiente, possibilitando assim a reutilização do compósito para vários ciclos de degradação. Outra propriedade da magnetita que beneficia sua aplicação em heterojunções é sua alta área superficial,

uma vez que alguns métodos de sintetização podem fornecer nanopartículas, aumentando assim, potencialmente, o número de sítios ativos responsáveis pela fotodegradação [26]. Além desses processos descritos anteriormente, nossos recentes estudos demonstram que a criomoagem, processo que consiste no processamento de pós cerâmicos a temperaturas criogênicas, também apresenta ser um facilitador no processo de fotocatalise. Um possível motivo para que o processo de criomoagem auxilie na fotocatalise é a diminuição dos tamanhos de aglomerados, resultando em uma área superficial maior e, conseqüentemente, uma maior taxa de adsorção pelo composto.

Diante dos problemas expostos e das potencialidades apresentadas pelos compostos $BiFeO_3$ e Fe_3O_4 no presente trabalho, nos propomos à síntese do composto BFO monofásico e sua submissão ao processo de criomoagem, visando a nanoestruturação e redução de aglomerados e, conseqüentemente, maior área superficial. Além disso, acoplamos, via processo mecânico à tempera criogênica, o BFO com a magnetita (Fe_3O_4), com diferentes porcentagens de massa destes compostos, buscando ganho na eficiência fotocatalítica.

1.1 Objetivos

Os objetivos da presente dissertação, após explicitados os desafios acima, são a sintetização da Ferrita de Bismuto via método de *fast firing*, a síntese de nanopartículas de Magnetita via método de co-precipitação visando o acoplamento mecânico desta com a Ferrita da Bismuto, afim de obter ganhos na eficiência fotocatalítica. Além disso, outros objetivos deste trabalho são:

- Obtenção do composto $BiFeO_3$ monofásico por meio da técnica de moagem em altas energias e da técnica de sinterização rápida seguida por choque térmico;
- Obtenção da nanopartículas de Fe_3O_4 monofásico por meio de método de co-precipitação;
- Obtenção dos nanocompósitos $(X)BiFeO_3 - (1-X)Fe_3O_4$ por meio de acoplamento mecânico a temperatura criogênica;
- Caracterização estrutural e microestrutural dos compostos $BiFeO_3$ e Fe_3O_4 assim como os nanocompósitos obtidos via acoplamento mecânico;
- Análise da fotoatividade dos compostos $BiFeO_3$ e Fe_3O_4 , assim como os nanocompósitos.
- Análise da degradação do corante azul de metileno, utilizando como catalisador o composto $BiFeO_3$ e os nanocompósitos.

- Estabelecer, correlações entre os tempos de degradação e as mudanças nas propriedades do composto $BiFeO_3$ induzidas pela incorporação do composto Fe_3O_4 e influência dos processos de síntese de tais compostos.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

Neste capítulo trataremos da teoria que engloba os compostos utilizados, suas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas e, além disso, tópicos que auxiliem na estruturação de nossa discussão dos resultados obtidos.

2.1 Estrutura cristalina

A regularidade e perfeição geométrica nos cristais, em observações já feitas no século XVIII, forneceram os primeiros indícios de que os cristais são constituídos por um conjunto de partículas organizadas de forma periódica. A confirmação experimental desse arranjo nos cristais veio no início do século XX, mediante experimentos feitos por difração de raios X, tais descobertas valeram o prêmio Nobel a W. H. Bragg e W. L. Bragg em 1915 e a M. T. F. von Laue em 1914 [29]. Essa organização apresentada nos materiais cristalinos, pode ser representada por diferentes arranjos periódicos de longo alcance e estes relacionados com os diferentes tipos de átomos e ligações químicas que formam a rede cristalina, influenciando assim as propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e/ou magnéticas dos sólidos [29]. Portanto, o estudo das estruturas cristalinas dos sólidos mostra-se de extrema importância para compreensão de fenômenos que os sólidos cristalinos apresentam.

2.1.1 Rede cristalina

Estruturas cristalinas são melhores definidas com a ideia de uma rede constituída de infinitos pontos periódicos no espaço tridimensional. Os pontos da rede possuem posição definida, onde esta é descrita matematicamente por um vetor:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

Onde \mathbf{R} é o vetor que localiza um ponto qualquer da rede, \mathbf{a}_i são vetores primitivos

e os coeficientes n_i são números inteiros. As redes formadas por esses vetores primitivos são chamadas de Redes de Bravais. Nesta, qualquer ponto situado na rede deve ter suas vizinhanças idênticas aos outros pontos da rede, ou seja, todos os pontos da rede são equivalentes [29]. As redes de Bravais não necessariamente precisam ter como base apenas um único átomo, já que os pontos também podem ser ocupados por íons ou moléculas.

Há ao todo 7 sistemas cristalinos distintos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico, trigonal (ou romboédrico) e hexagonal, cada um caracterizado por um conjunto de operações de simetria pontual. Podemos representar tais sistemas introduzindo parâmetros de rede e o conceito de célula unitária. A célula unitária é caracterizada pelo menor cubo ou paralelepípedo formados pelos pontos da rede cristalina, assim, a repetição da célula unitária é capaz de representar todo o cristal [29]. Os parâmetros de rede a , b e c , por sua vez, nos fornecem o comprimento das arestas da célula unitária e os parâmetros α , β e γ fornecem os ângulos entre as arestas [29]. Assim, de acordo com Bravais, as posições dos átomos na célula unitária para formar os 7 sistemas cristalinos é dado pela tabela 5.1.

Simetria	Eixos	Ângulo entre os eixos
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Romboedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (todos $\neq 90^\circ$)

Tabela 2.1: Relação entre os parâmetros de rede e os sistemas cristalinos.

Além disso, cada sistema cristalino pode conter uma ou mais redes de Bravais, devido ao arranjo dos átomos na célula unitária da rede cristalina, totalizando assim 14 redes de Bravais em três dimensões. A figura 2.1 mostra as 14 redes de Bravais.

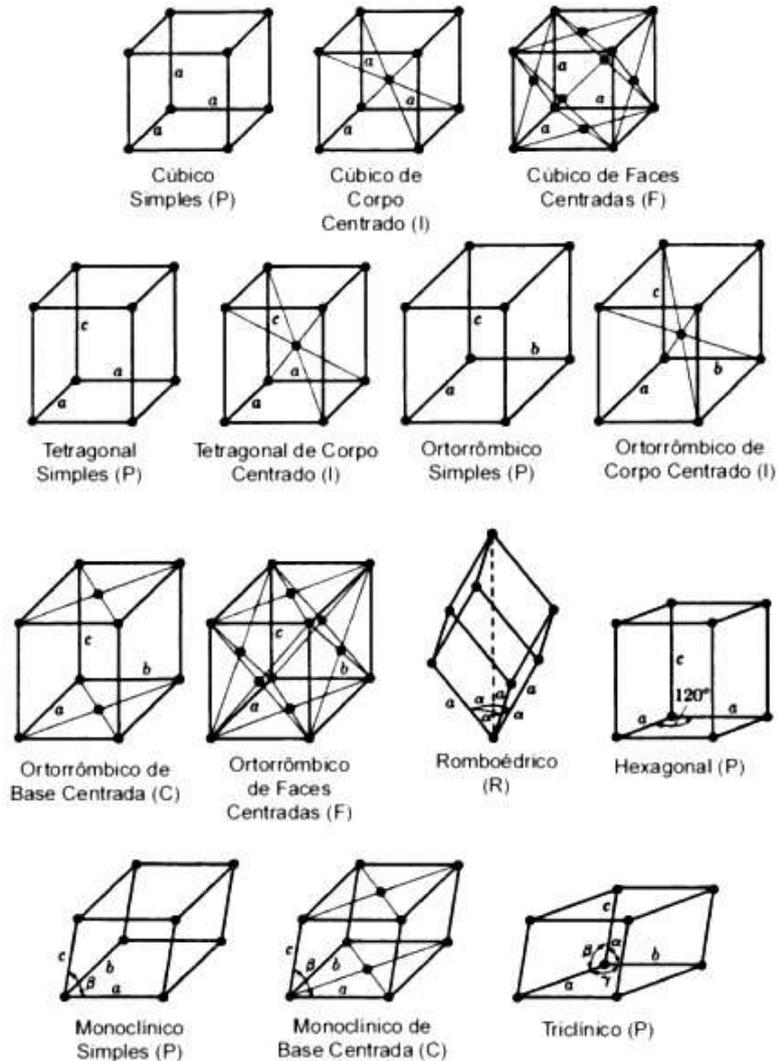


Figura 2.1: As 14 redes de Bravais [30].

2.1.2 Estrutura perovskita

Estudos realizados por Gustav Rouse em 1839 ao estudar o mineral CaTiO_3 culminou na descoberta da estrutura perovskita [31]. Desde então, o termo perovskita é utilizado para nomear uma classe de materiais com a fórmula química do tipo ABX_3 , na qual o cátion A, geralmente o de maior raio atômico, e o ânion do sítio X formam uma rede FCC, com o cátion B ocupando o sítio octogonal [32]. Entretanto, nos dias atuais, uma das subclasses das perovskitas de grande notoriedade é ABO_3 , onde o sítio B é ocupado por cátions de metais de transição e os vértices do octaedro são ocupados por oxigênios [32]. A célula perovskita, como mostrado na figura 2.2, possui simetria cúbica e os cátions situados no sítio A possuem raio atômico maior do que os situados no sítio B.

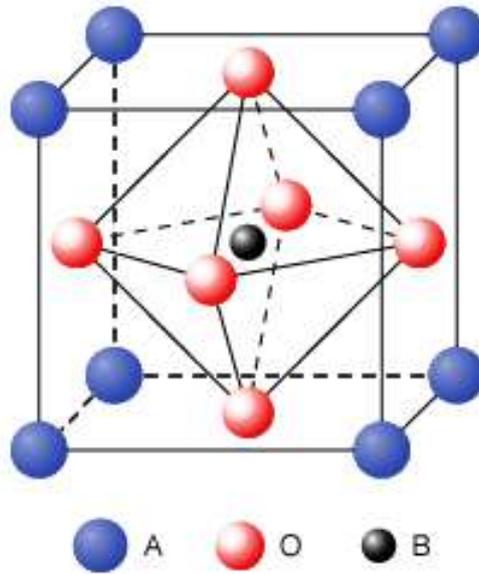


Figura 2.2: Representação da célula unitária de uma perovskita do tipo ABO_3 [33].

Estruturas perovskitas possuem estabilidade simétrica consideravelmente frágil, assim, para que uma estrutura perovskita seja estável, é necessário a presença de um octaedro do tipo BO_6 estável e, além disso, os cátions que ocupam o sítio A da perovskita devem ter raios atômicos apropriados [31]. Afim de estipular o tamanho tolerável que os cátions do sítio A e B podem assumir, pois há uma grande variedade de elementos que podem constituir a perovskita, Goldschmidt [34] definiu o parâmetro de tolerância (t) para a estabilidade estrutural de estruturas perovskitas:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_A - R_O}{R_B - R_O} \quad (2.2)$$

Sendo R_A , R_B e R_O os raios atômicos dos respectivos átomos. O fator de tolerância para uma perovskita ideal é $t = 1$, portanto, a equação 2.2 nos mostra o quanto uma determinada estrutura perovskita desvia-se da estrutura cúbica ideal. Empiricamente, estruturas com fatores de tolerância $0,95 < t < 1$ são consideradas cúbicas [31]. Além disso, devido a compressibilidade e a expansão térmica serem diferentes nas ligações A-O e B-O, o fator de tolerância tem valor unitário apenas a uma temperatura e pressão específica. Em simetrias menores, para que a estrutura atinja a estabilidade, distorções da estrutura cúbica ideal podem também ocorrer devido à variação da temperatura. Tal redução na simetria da célula unitária provoca um desequilíbrio de cargas que promove assim o efeito da ferroeletricidade dos materiais ditos ferroelétricos. Outras estruturas são observadas nas perovskitas, como por exemplo, romboédrica e ortorrômbica. A Figura 2.3 mostra algumas das diferentes simetrias apresentadas pela estrutura perovskita [17].

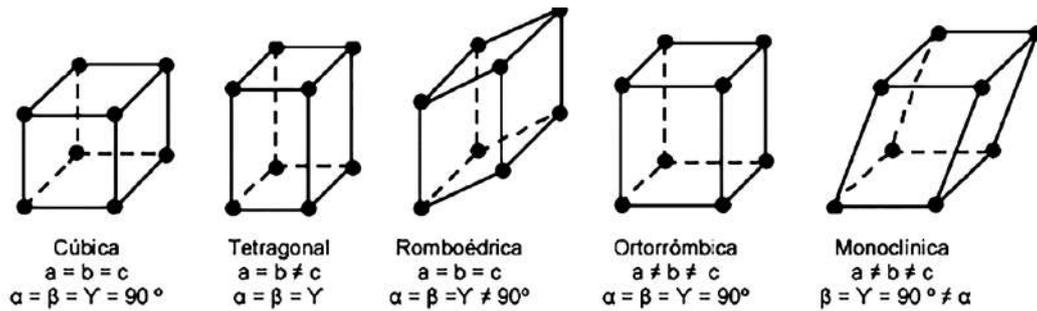


Figura 2.3: Representação da célula unitária de uma perovskita do tipo ABO_3 [33]

2.2 Materias multiferroicos

A contínua e crescente demanda por dispositivos tecnológicos com maior desempenho, funcionalidade, versatilidade e miniaturizados tem acentuado o desenvolvimento e estudo de materiais que desempenham múltiplas funções simultâneas. Uma categoria desses materiais, que vem sendo amplamente estudados, são chamados de multiferroicos [35]. O termo multiferroico refere-se a materiais que manifestam a coexistência de no mínimo duas propriedades ferroicas, qualquer que seja a natureza do parâmetro de ordem.

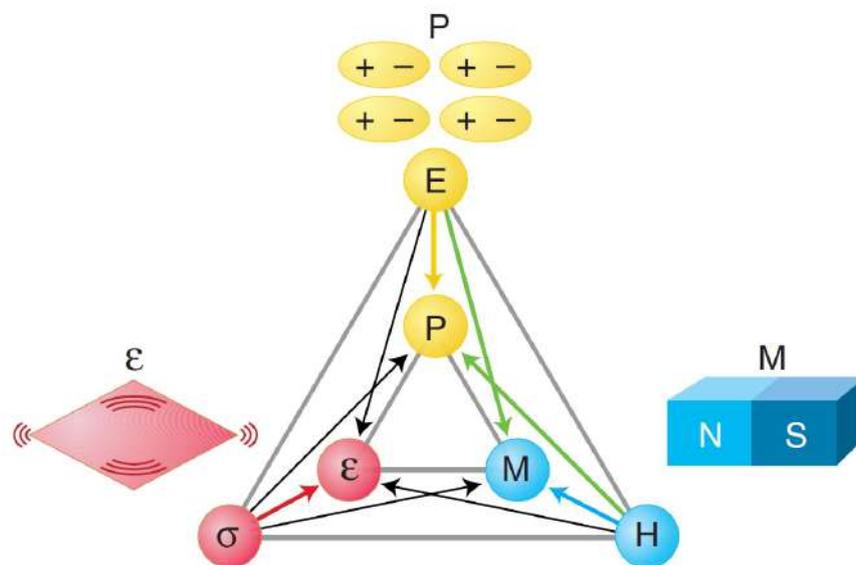


Figura 2.4: Tipos de ordenamentos: ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. Por aplicação de um campo elétrico (E), magnético (H) ou de uma tensão mecânica (σ), respectivamente, os ordenamentos ferróicos podem ser alterados. Na situação de acoplamento entre duas ou mais ordens ferróicas, é possível ajustar um ordenamento por aplicação do campo conjugado [36]

Os multiferroicos podem ser explicados pelo diagrama mostrado na Figura 2.4. O diagrama evidencia que um multiferroico que sofre um estímulo externo, seja este elétrico (E),

magnético (H) ou elástico (σ), apresenta uma resposta correlacionada ao estímulo. Entretanto, com a coexistência de duas ou mais fases ferroicas, há novas possibilidades, como por exemplo um material dito magnetoestritivo que submetido a um campo magnético (H) sofre uma deformação mecânica.

Os diferentes tipos de acoplamentos estão listados abaixo:

- Efeito magnetoelétrico (ME), caracterizado pela capacidade de atuação do campo magnético (elétrico) na polarização (magnetização) de um material;
- Efeito magnetoestritivo (MEs), associado à deformação mecânica promovida no material quando aplicado um campo magnético, sendo que a deformação varia com o quadrado do campo aplicado;
- Efeito eletroestritivo (EE), equivalente ao efeito anteriormente descrito mas neste a deformação varia com o quadrado do campo elétrico aplicado;
- Efeito piezoelétrico (PZ), descrito como uma variação linear da deformação mecânica do material com o campo elétrico aplicado ou numa variação linear da polarização com a tensão mecânica aplicada;
- Efeito piezomagnético (PM), consiste na variação linear da deformação mecânica promovida por aplicação de um campo magnético, ou a variação linear da magnetização resultante da aplicação de uma tensão mecânica.

Mesmo com a existência de vários tipos de acoplamentos de fases ferroicas, o que mais vem sendo estudado é o magnetoelétrico, pois a perspectiva do campo elétrico externo controlar a magnetização ou o campo magnético controlar a polarização do material é de extrema aplicabilidade tecnológica, como memórias magnetoelétricas. Entretanto, sintetizar tais materiais com resposta significativa no acoplamento magnetoelétrico constitui um enorme desafio para aplicações tecnológicas [35].

2.2.1 Polarização elétrica

As interações entre campos eletromagnéticos e a matéria podem ser descritas pelas equações de Maxwell.

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.6)$$

Das equações acima decorre que se um determinado material está imerso em campos eletromagnéticos, o mesmo apresenta quatro grandezas, \vec{E} , \vec{D} , \vec{B} e \vec{H} sendo estes o campo elétrico, o vetor deslocamento elétrico, indução magnética e campo magnético, respectivamente [37]. Embora as equações de Maxwell descrevam todas as interações campo-matéria, origem de fenômenos, como a polarização, não podem ser explicados. Em sólidos, tais fenômenos podem depender tanto de fatores extrínsecos, como temperatura e pressão, quanto de fatores intrínsecos, como arranjo cristalino. Aplicando um campo elétrico e uniforme em materiais metálicos, é observado um acúmulo de carga em sua superfície. Em materiais dielétricos, quando submetidos ao mesmo campo, não é notado tal fenômeno. Porém, os átomos do material dielétrico, ao serem expostos a um campo elétrico externo, deslocam o núcleo (carga positiva) no mesmo sentido do campo e a nuvem de elétrons (carga negativa) no sentido oposto, onde esta separação gera um momento de dipolo \vec{p} que é orientado na mesma direção de \vec{E} [37]. Assim, a polarização é definida como a soma dos momentos de dipolo por unidade de volume.

$$\vec{P} = \sum_i \frac{\vec{p}_i}{V} \quad (2.7)$$

Em que \vec{P} , \vec{p} e V são a polarização, momento de dipolo e volume, respectivamente. Para uma distribuição qualquer de cargas, o momento de dipolo \vec{p} pode ser calculado como:

$$\vec{p} = \int_v \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.8)$$

Sendo \vec{r} o vetor posição da distribuição, $\rho(\vec{r})$ a densidade de cargas na posição da distribuição e v o volume. Um material polarizado produz um campo elétrico composto, gerados pela densidade volumétrica e superficial de cargas de polarização, sendo que a primeira refere-se à homogeneidade dos momentos de dipolo dentro do material e a segunda, à polarização presente na superfície do material. Desta forma, podemos definir o vetor deslocamento \vec{D} como:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P} \quad (2.9)$$

Assim, nota-se que o campo elétrico externo (\vec{E}) promove uma polarização no material dielétrico.

Além da definição de polarização, a maneira como ela ocorre tem relevância para o estudo dos ferroelétricos. Se o campo externo for pouco intenso, existem três tipos de polarização. São eles: Polarização eletrônica, relacionada ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo; polarização atômica ou iônica, consequência do deslocamento de moléculas ou íons; polarização orientacional, que refere-se ao alinhamento dos momentos de dipolo permanente do material. Se considerarmos campos externos intensos, a polarização interfacial deve ser levada em conta. Tal polarização é consequência da realocação de portadores de carga, resultado da aplicação do campo externo, seja na superfície ou no contorno dos grãos do material. Assim, a polarizabilidade elétrica total do material, propriedade da matéria que determina a facilidade de formação de dipolos elétricos por campos externos, é a soma de todos os tipos de polarizabilidade ditas anteriormente [36]. Ou seja:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + \alpha_d \quad (2.10)$$

Sendo α_e , α_i , α_o e α_d as polarizabilidades eletrônica, interfacial, orientacional e de deslocamento, respectivamente.

2.2.2 Ferroeletricidade

Há materiais que possuem polarização espontânea, a qual pode ser revertida mediante aplicação de um campo elétrico externo e tais materiais são definidos como ferroelétricos. A presença de ferroeletricidade é ocasionada quando as cargas elétricas da célula unitária do material não usufruem do mesmo centro de simetria [38].

Quatro subdivisões podem ser estabelecidas para classificar os materiais ferroelétricos. Estas podem apresentar estrutura cristalográfica do tipo perovskita, camadas de bismuto, pirocloro e tungstênio bronze, com diferentes simetrias [39]. A figura 2.5, mostra um exemplo de material ferroelétrico com estrutura do tipo perovskita, o PbTiO_3 . À temperatura ambiente, este material apresenta simetria tetragonal com deslocamento relativo ao átomo de titânio (Ti^{4+}) em relação a posição central do octaedro de oxigênios (O^{2-}), configurando assim, uma polarização espontânea. O PbTiO_3 assume, acima da temperatura de Curie, uma simetria cúbica totalmente simétrica, na qual as cargas elétricas dividem o mesmo centro de simetria, o que resulta em um comportamento paraelétrico.

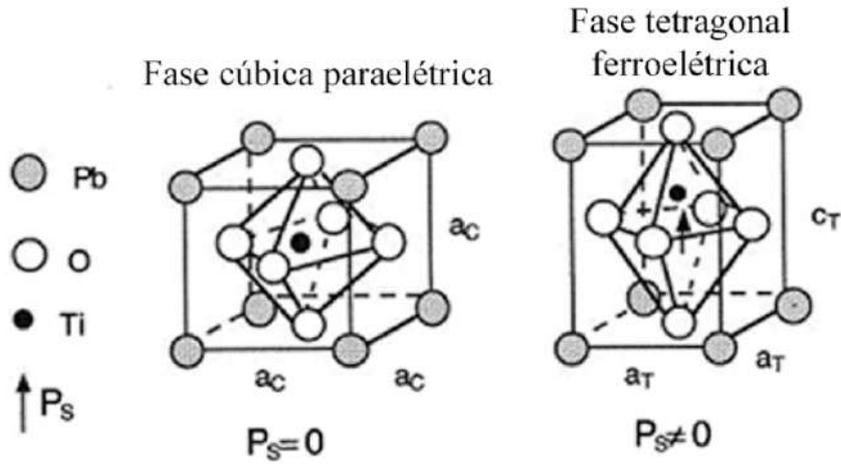


Figura 2.5: Estrutura perovskita, ABO_3 , do composto $PbTiO_3$ [38]

A principal característica da ferroeletricidade é a curva de histerese ferroelétrica, em que a representação gráfica é dada pela polarização do material em função do campo elétrico externo aplicado, ilustrado na figura 2.6.

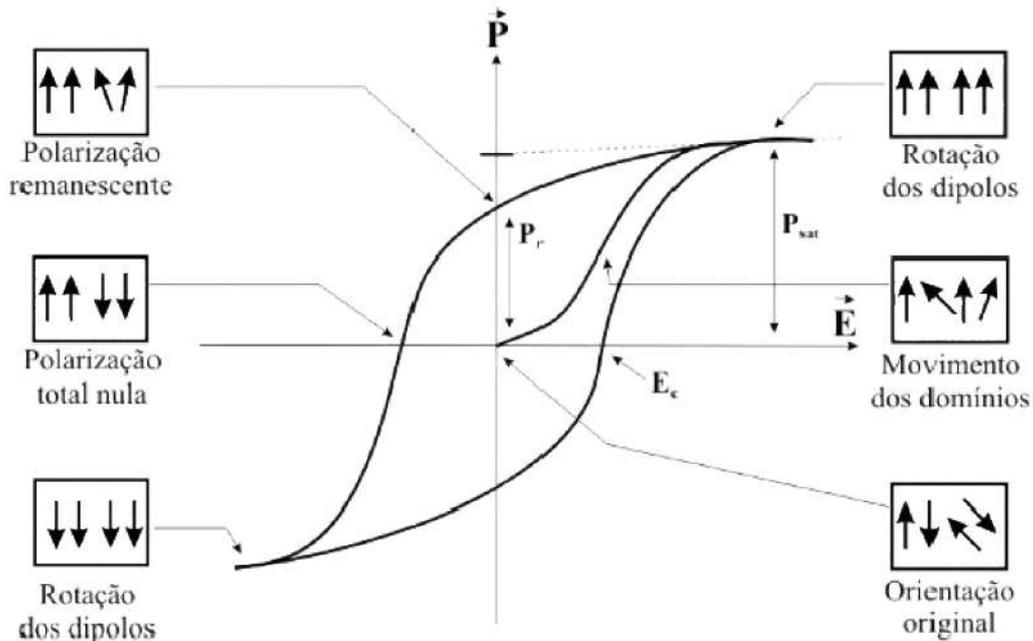


Figura 2.6: Curva de histerese ferroelétrica. Com uma mudança do valor do campo elétrico, o material reorganiza suas paredes de domínio, caracterizando assim o comportamento ferroelétrico. [36]

Aplicando este campo, os momentos de dipolo do material ferroelétrico tendem a se alinhar na mesma direção do campo, crescendo assim o valor da polarização presente no material. Quando todos os momentos de dipolo estão orientados na direção do campo, chamamos tal estágio de polarização de saturação (P_s). Com a diminuição do campo aplicado, a polarização do material também decresce até a completa remoção do campo,

todavia ainda há um resíduo de polarização, a qual é denominada de polarização remanescente (P_r). Para que a polarização do material seja invertida, faz-se necessário a aplicação de um campo externo contrário a direção de polarização do material. A reverção ocorre a partir de um valor de campo conhecido como campo coercitivo (E_c).

Além disso, se um determinado volume de um cristal é considerado, e não somente a cela unitária de um material ferroelétrico, percebe-se que o mesmo está dividido em diversas regiões, cada qual com diferentes direções de polarização de forma a minimizar a energia do cristal (2.7.A), resultando em uma polarização macroscopicamente igual a zero. Tais regiões são denominadas domínios ferroelétricos. Para que haja polarização nesse volume, os domínios devem se alinhar preferencialmente na mesma direção, necessitando assim da aplicação do campo elétrico para coagir os domínios a se alinharem paralelamente à direção do campo (2.7.B). Após a remoção deste, uma polarização remanescente é mantida no material (2.7.C).

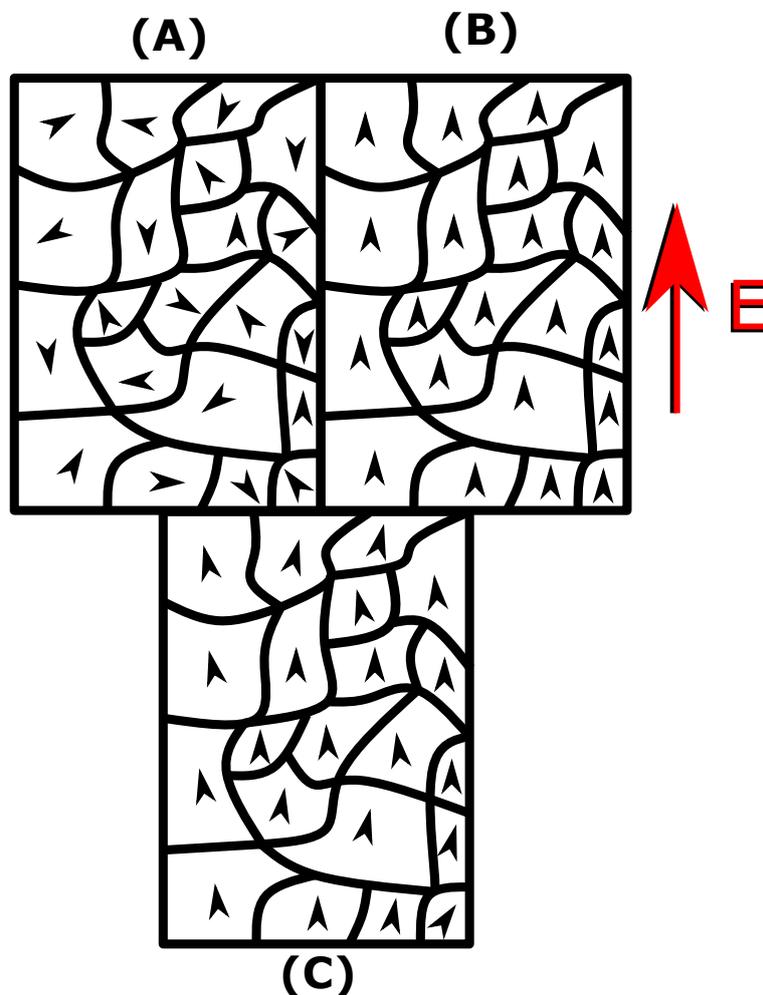


Figura 2.7: Polarização dos domínios ferroelétricos. Com o aumento do valor do campo aplicado, há uma tendência dos domínios se alinharem com o campo. A direção do campo em 2.7.B está orientado na vertical, com seu sentido de baixo para cima.

2.3 Materiais Magnéticos

As observações de interações entre materiais magnéticos são relatados desde a antiguidade, devido ao descobrimento de uma rocha chamada magnetita, composta por Fe_3O_4 . Um desses relatos foi feito pelos gregos, em uma região conhecida da Ásia chamada de Magnésia [3]. Tales de Mileto (624 a.C - 546 a.C), ao viajar para essa região, constatou que pequenos minerais eram capazes de atrair, tanto materiais compostos por ferro, quanto de atraírem-se. Assim, Tales foi um dos primeiros pensadores que tentou explicar o fenômeno do magnetismo. Para ele, essa atração ocorria pois esses minerais seriam possuidores de "alma", e assim poderia comunicar "vida" ao ferro inerte [1, 36]. Porém, a elucidação dos fenômenos magnéticos só foram de fato compreendidos com o avanço da mecânica quântica. Os materiais magnéticos possuem momentos magnéticos que apresentam um ordenamento governado pelas trocas quânticas favorecendo diferentes tipos de alinhamento entre si, dando origem à fenômenos macroscópicos com possíveis aplicações práticas. Desta forma, abordaremos a seguir, de maneira sucinta, as teorias que descrevem esses fenômenos, bem como os diversos tipos de interações e ordenamentos magnéticos conhecidos atualmente.

2.3.1 A origem microscópica do magnetismo

A origem desse fenômeno tem bases nas teorias da mecânica quântica e o eletromagnetismo clássico, portanto é necessário abordarmos tal fenômeno mediante essas teorias. Se considerarmos átomos livres, haverá duas contribuições que dão origem ao momento de dipolo magnético. A primeira está relacionada com o movimento orbital dos elétrons transladando ao redor do núcleo, ou seja, relacionado ao movimento orbital angular. A segunda contribuição está associada a um momento angular intrínseco do elétron, conhecido como momento angular de spin. Dessa forma, os momentos magnéticos oriundos dessas contribuições são representados por seus respectivos números quânticos, l e s . O momento angular orbital dos elétrons é dado pela equação [40]

$$\mu_o = \mu_b \sqrt{l(l+1)} \quad (2.11)$$

Onde μ_b é uma grandeza fundamental do magnetismo chamada magneton de Bohr. Além disso, o momento magnético vinculado ao spin é descrito pela equação

$$\mu_s = \mu_b g_e \sqrt{s(s+1)} \quad (2.12)$$

Podendo assumir os valores $s = \pm\frac{1}{2}$ e g_e é o fator giromagnético com valor aproximadamente 2. As interações entre esses momentos magnéticos podem gerar diversos ordenamentos magnéticos, já que esses momentos são grandezas vetoriais. Esses ordenamentos magnéticos são comportamentos macroscópicos oriundos do alinhamento dos momentos magnéticos existentes no material [40]. Assim, cada uma dessas interações e os diferentes tipos de ordenamentos resultantes serão analisados a seguir.

2.3.2 Interações magnéticas

Há um consenso da existência de três tipos de interação entre os dipolos magnéticos. A interação simples entre os dipolos magnéticos e as interações que são resultados diretos de interações coulombianas e do princípio de exclusão de Pauli, que são os efeitos da mecânica quântica, conhecidos como efeitos de troca, podendo ser direto, caso os átomos interatuam sem a necessidade de um átomo intermediador, ou indireto, caso a distância entre os átomos seja consideravelmente grande para que as interações diretas sejam irrelevantes.

A energia de interação de troca magnética entre dois spins depende, se considerarmos uma primeira aproximação da sobreposição orbital, da diferença entre as configurações de spin paralelos e antiparalelos, podendo ser obtido calculando-se o valor esperado fornecido pelo hamiltoniano (\mathcal{H}) proveniente do modelo de Heisenberg [40]

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2.13)$$

Sendo J_{ij} a integral de troca que define o acoplamento entre os dois spins ou momentos de dipolos magnéticos caracterizados pelos operadores de spin \hat{S}_i e \hat{S}_j .

Interação dipolo-dipolo

Se considerarmos a energia de dois dipolos magnéticos que estão separados por uma distância \vec{r} , temos:

$$E = \frac{\mu_o}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2) - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{r}) \quad (2.14)$$

Sendo μ_1 e μ_2 os vetores momentos de dipolo e o resultado dessa equação depende da distância entre eles e de suas respectivas orientações. Porém, esse tipo de interação é pequena para que ocorra qualquer tipo de resposta macroscópica ficando, assim, inibida por outras interações, como no caso de interações de troca [40].

Interação de troca direta

Esse tipo de interação ocorre entre dois átomos vizinhos que são suficientemente próximos para que haja sobreposição das suas respectivas funções de onda. Além disso, nenhum íon deve intermediar esses dois átomos, fazendo com que a troca seja direta. Esta característica produz um forte acoplamento, mas de curto alcance, que diminui rapidamente à medida que os íons são separados, fazendo com que esse tipo de troca seja suficiente para se sobrepor aos efeitos térmicos [40].

Interação de supertroca

Essa interação de troca magnética ocorre entre íons magnéticos não vizinhos, mediados por um íon não magnético que se encontra entre eles. Essa troca é geralmente observada em óxidos e, devido ao seu longo alcance, leva frequentemente ao ordenamento antiferromagnético [40]. Um exemplo didático para exemplificar essa interação, trata-se do composto MnO . Segundo a lei de Hund ¹, há um desalinhamento de todos os spins no íon Mn^{+2} . Quando um íon deste, que inicialmente está distante, aproxima-se do íon O^{-2} decorre uma superposição do orbital 3d, presente no íon de manganês, com o orbital 2p, presente no íon de oxigênio, exercendo sobre o spin "up" deste um deslocamento (figura 2.8). Desta forma, se um íon de manganês se aproxima pelo lado oposto, ele será compelido a ter sua orientação voltada para baixo ("down") e, conseqüentemente, resultando no arranjo/configuração antiferromagnético [40], tal como ilustrado na figura 2.8(a).

¹Publicada em 1927 pelo físico alemão Friedrich Hermann Hund, é composta por três leis empíricas que determinam a distribuição dos elétrons em camadas com preenchimento quase completo, resultando assim em spin e momentos angulares não nulos.

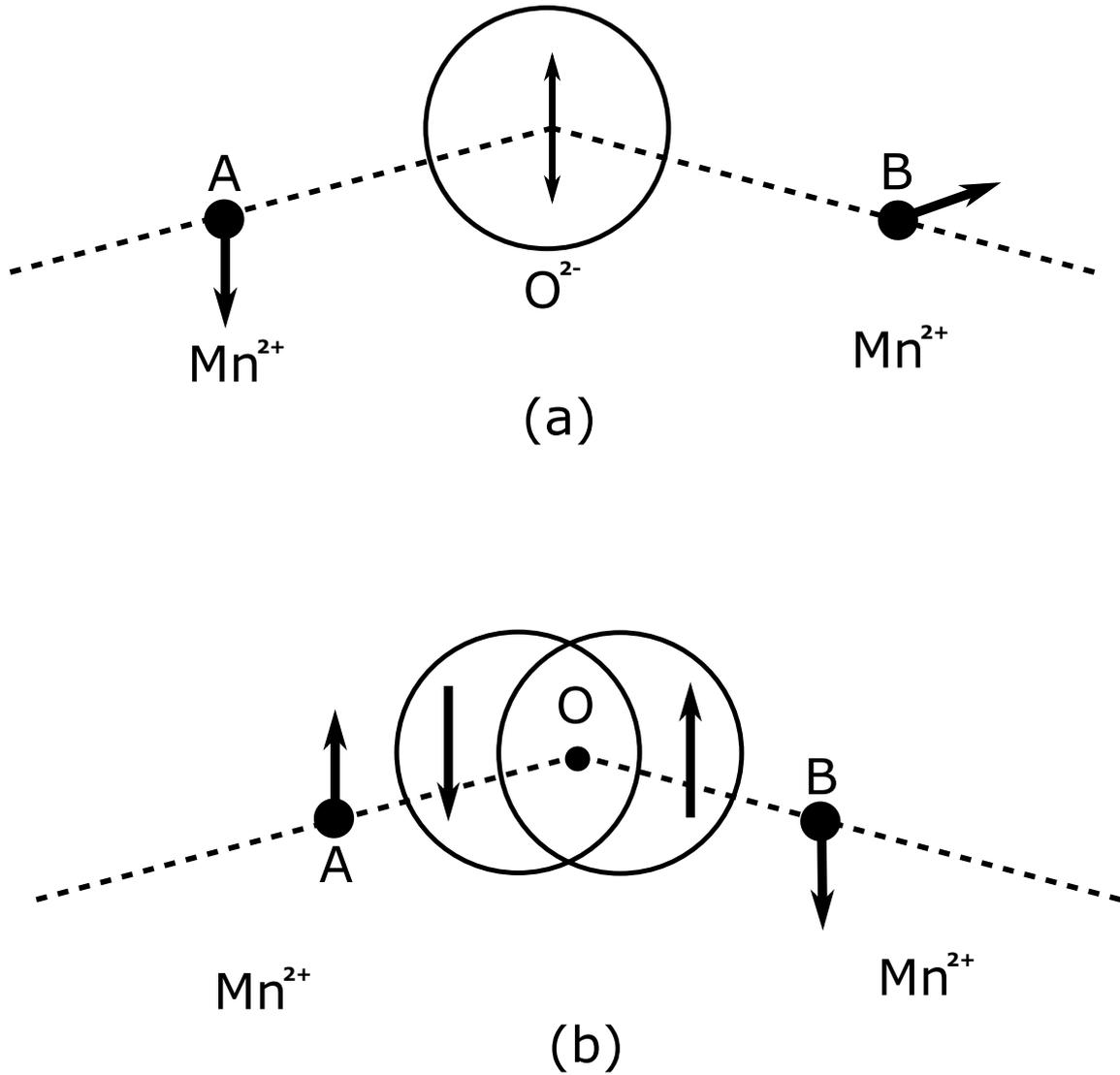


Figura 2.8: Representação da interação de supertroca entre dois íons Mn^{2+} e um íon O^{2-} [36].

2.3.3 Interação Dzyaloshinskii-Moriya

Descoberta em 1958 por Igor Dzyaloshinskii e aprimorada em 1960 por Toru Moriya, a interação Dzyaloshinskii-Moriya, também conhecida como interação anti-simétrica, está relacionada à observação de pequenos efeitos ferromagnéticos em materiais tipicamente anti-ferromagnéticos.

Esta interação resulta da troca magnética total entre dois spins vizinhos da rede. A sua contribuição pra o hamiltoniano do sistema é dado por

$$\mathcal{H}_{DM} = \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (2.15)$$

Onde \mathbf{S}_i representa o spin localizado no sítio i da rede, enquanto \mathbf{D}_{ij} é o vetor de

Dzyaloshinskii-Moriya ocasionado pela interação de troca anti-simétrica entre os spins situados nos sítios i e j da rede [41].

Outro resultado exposto por Dzyaloshinskii concluía que a interação anti-simétrica estabiliza estruturas com períodos de longo alcance em sistemas magnéticos que não possuem simetria centrossimétricas. Além disso, esta interação beneficia a inclinação perpendicular entre spins próximos em um sistema magnético, tornando-se assim uma fonte de pequenos efeitos ferromagnéticos em materiais usualmente anti-ferromagnéticos [41].

É de suma importância salientar que esses tipos de interações citadas anteriormente não correspondem a totalidade existente de interações magnéticas. Existem também interações do tipo RKKY, interações duplas, dentre outras que não serão abordadas nessa dissertação.

2.3.4 Ordenamentos magnéticos

A natureza magnética de um material qualquer, como discutido anteriormente, está relacionada à soma das contribuições do momento angular orbital dos elétrons, que circulam ao redor do núcleo atômico, e ao momento angular intrínseco do elétron, conhecido como *spin* [37]. Portanto, a soma de todas as contribuições magnéticas dos elétrons presente no átomo, será o momento magnético total deste átomo. Assim, há duas possibilidades:

1. Os momentos magnéticos de cada elétron estão orientados de tal maneira que todos se cancelam, e, conseqüentemente, o átomo em sua totalidade não possui momento magnético. Tal condição leva ao diamagnetismo;
2. Os momentos magnéticos dos elétrons não se cancelam totalmente, fazendo com que o átomo assim apresente uma magnetização. Materiais compostos por esses tipos de átomos são classificados como paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos ou ferrimagnéticos.

Diamagnetismo

O diamagnetismo está presente em todos os materiais, mas é tão fraco que esse comportamento é desprezível quando o mesmo material apresenta outro tipo de ordenamento magnético [37].

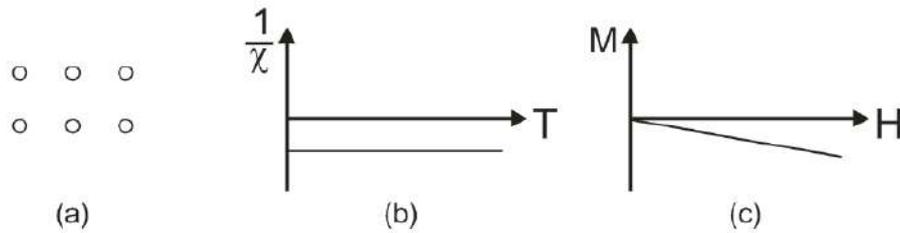


Figura 2.9: Comportamento característico de um material diamagnético. (a) arranjo dos dipolos magnéticos, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura, (c) magnetização em função do campo externo aplicado [38]

Um material dito diamagnético é caracterizado pela ausência de momento de dipolo magnético, como mostrado na figura 2.9(a), e, além disso, na presença de um campo magnético externo, é induzido no material momentos de dipolos magnéticos em oposição ao campo, gerando um gráfico como na figura 2.9(c). Além disso, o diamagnetismo também é caracterizado pela independência da susceptibilidade magnética em relação à temperatura 2.9(b) [36].

Paramagnetismo

Materiais ditos paramagnéticos apresentam átomos com magnetização resultante não nula, pois os momentos de dipolos magnéticos de spin e angular dos elétrons não se cancelam 2.10(a). Porém, mesmo com essa magnetização resultante, os materiais paramagnéticos apresentam magnetização resultante nula, devido aos momentos de dipolos dos átomos não interagirem entre si e não apresentarem direção preferencial de alinhamento.

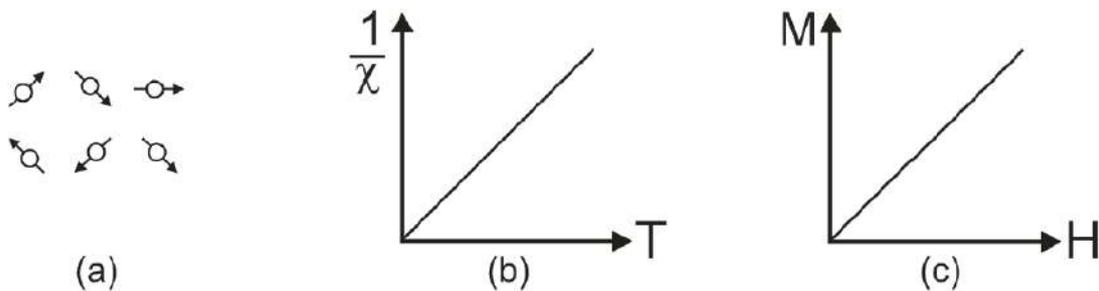


Figura 2.10: Comportamento característico de um material paramagnético. (a) configuração dos momentos de dipolo, (b) comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura e em (c) a magnetização em função do campo externo aplicado [38]

Quando sujeitos a campos magnéticos externos, os momentos de dipolo tendem a se alinhar com o campo 2.10(c), ocorrendo um aumento na susceptibilidade magnética. Entretanto, a agitação térmica age de maneira contrária a este alinhamento, fazendo com que os momentos magnéticos percam sua direção preferencial de alinhamento. Assim, o au-

mento da temperatura provoca um desalinhamento dos momentos magnéticos, resultando na diminuição da susceptibilidade magnética 2.10(b) [37, 38].

Ferromagnetismo

Os átomos que compõe materiais ferromagnéticos apresentam momento magnético resultante diferente de zero e, além disso, eles interagem entre si, fazendo com que haja a remanência da magnetização resultante no material sem a necessidade da aplicação de um campo externo [37]. Além disso, assim como os materiais ferroelétricos, esses materiais tendem a se organizar em regiões afim de minimizar a energia da rede cristalina, formando domínios magnéticos. Cada domínio possui uma magnetização resultante devido aos momentos que os constituem. Assim, macroscopicamente, os materiais ferromagnéticos possuem uma magnetização resultante nula, já que seus momentos de dipolo dos domínios magnéticos não possuem uma direção preferencial de orientação.

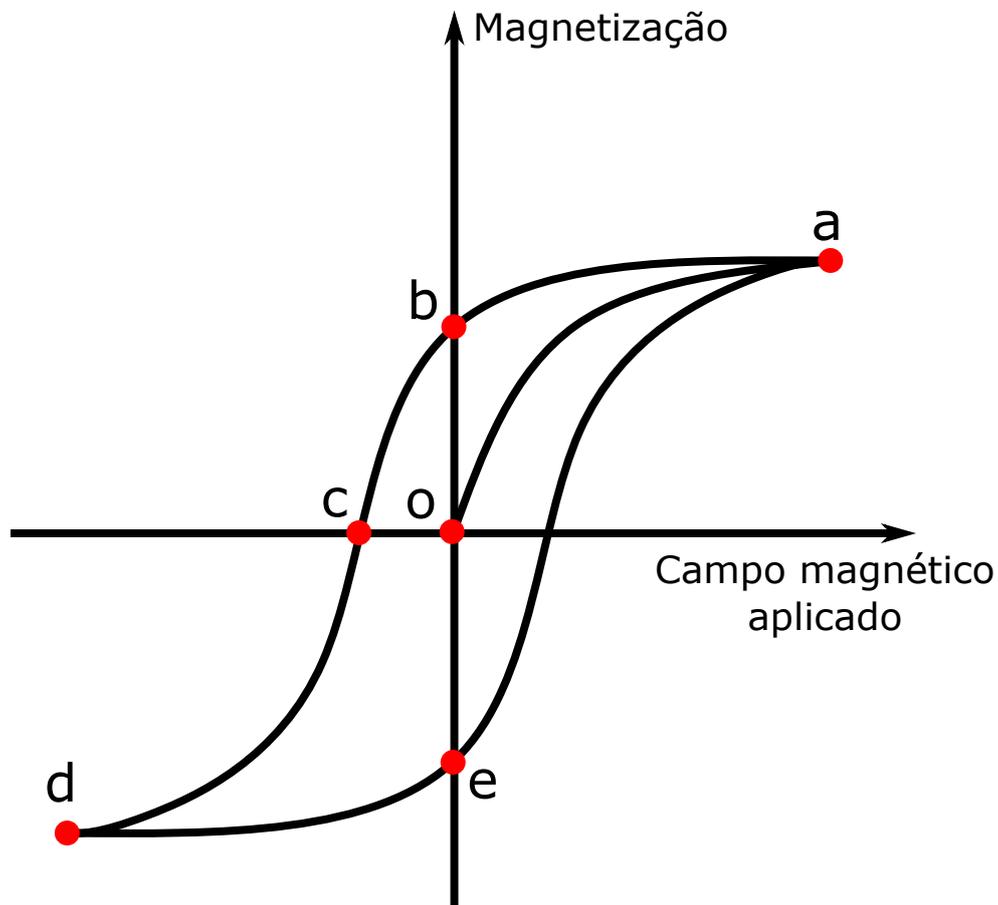


Figura 2.11: Curva de histerese magnética característica de materiais ferromagnéticos.

A dinâmica desses domínios magnéticos com a aplicação de campos magnéticos externos nos permite obter a curva de histerese magnética, como representada na figura 2.11. Com a aplicação de um campo \vec{H} os domínios magnéticos tendem a se alinhar com o campo aplicado e também passam a atuar sobre os domínios antiparalelos. Em

seguida, com o aumento da intensidade do campo, os domínios começam a rotacionar, crescendo a intensidade da magnetização \vec{M} , representado entre os pontos (o) e (a) da figura 2.11. Após esse processo, todos os domínios que compõe o material se alinham no sentido do campo aplicado, resultando em uma magnetização de saturação, representada pelo ponto (a) da figura 2.11. Quando o campo é retirado, há no material remanescência de magnetização (M_r), simbolizada pelo ponto (b) 2.11. Isso ocorre, pois um trabalho foi necessário para que os domínios se alinhassem e, conseqüentemente, é necessário também energia para que esses domínios retornem à sua orientação original. Com a inversão de \vec{H} , os domínios magnéticos tendem a rotacionar no sentido contrário de tal forma que a magnetização é zerada, como mostrado pelo ponto (c) na figura 2.11. O campo necessário para que este processo ocorra é denominado de campo coercitivo (H_c). Assim, aplicando o campo de forma cíclica, a curva de histerese é completada [36, 37].

Superparamagnetismo

Introduzido por Bean e Livingstonem em 1959, o termo superparamagnetismo descreve o comportamento magnético de partículas magnéticas de dimensões nanométricas. Materiais magnéticos macroscópicos apresentam multidomínios magnéticos, em que estes representam uma região do material onde os spins dos elétrons encontram-se acoplados na mesma direção, gerando um único momento magnético não nulo. Quando as partículas de um material magnético passa a ter tamanhos em escala nanométrica, estas partículas do material em questão passam a ser constituídas de apenas um único domínio magnético (monodomínio) [40], conforme esquematizado na figura 2.12.

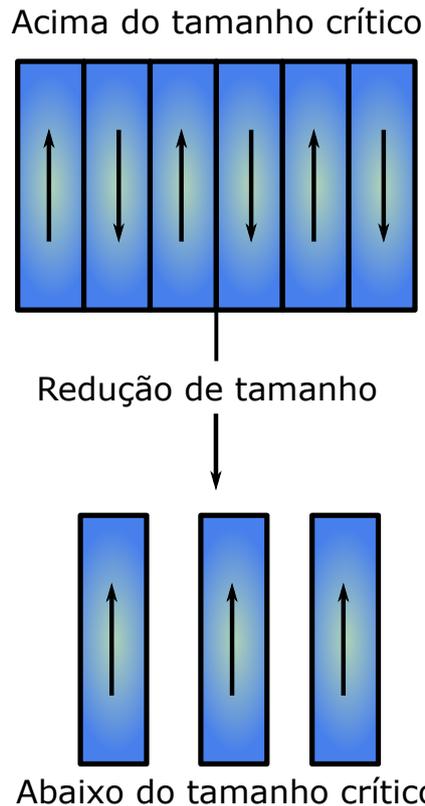


Figura 2.12: Material magnético macroscópico apresentando multidomínios magnéticos. Com a redução de tamanho desse material abaixo do tamanho crítico (escala nanométrica), este apresenta monodomínio magnético em suas partículas. Adaptado de [42].

Uma descrição para o comportamento magnético de nanopartículas que apresentam monodomínios, foi proposta por Néel em 1949. Com o volume reduzido, há uma competição entre a energia anisotrópica da partícula e a energia térmica, ou seja, a energia anisotrópica KV torna-se equivalente à energia térmica $K_B T$ da partícula (sendo K a anisotropia uniaxial efetiva, V o volume da nanopartícula, T a temperatura do sistema e K_B a constante de Boltzmann) [42]. Como a barreira anisotrópica é responsável por direcionar a magnetização para uma determinada direção, para que transcorra uma inversão da magnetização de um estado para outro (inversão de spins), é necessário uma energia térmica suficientemente superior à energia anisotrópica [42]. Quando isso acontece, estes materiais se comportam similarmente aos materiais paramagnéticos. Entretanto, quando a energia térmica é inferior a energia de anisotropia magnética, surge remanência e coercividade magnética, ou seja, a curva de histerese se torna evidente. Estes materiais foram nomeados por Bean e Livingston como superparamagnéticos [43].

Antiferromagnetismo

Ao analisarmos a rede magnética de um cristal antiferromagnético, apesar deste possuir momento magnético resultante diferente de zero assim como os materiais ferromagnéticos, veremos que esta rede pode ser dividida em duas sub-redes A e B, no qual estas estão

alinhadas de forma antiparalela, resultando em uma magnetização total nula no material 2.13(a) [36–38].

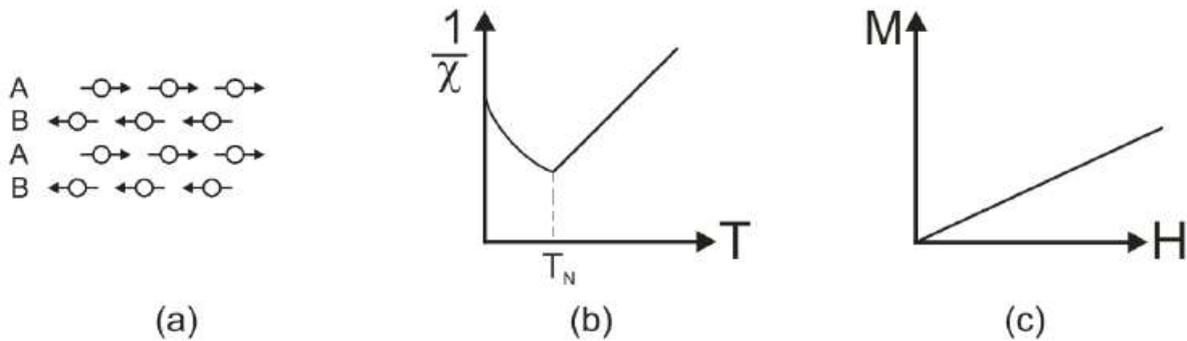


Figura 2.13: Comportamento característico de um material antiferromagnético. Em (a) há a representação das duas sub-redes A e B que apresentam momentos de dipolo antiparalelos, em (b) o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura e (c) a magnetização de um material antiferromagnético em função de um campo magnético externo. [38]

Na figura 2.13, podemos observar o comportamento clássico de um material antiferromagnético. A figura 2.13(a), como já mencionado, apresenta esquematicamente sub-redes A e B que são antiparalelas entre si. O inverso da susceptibilidade magnética de um material antiferromagnético, mostrado na figura 2.13(b), decresce com o aumento da temperatura até atingir a temperatura de Néel, quando há a transição do material para o estado paramagnético e, conseqüentemente, o inverso da susceptibilidade passa a crescer linearmente com a temperatura, como esperado de um material paramagnético [40]. Por fim, na figura 2.13(c), pode-se observar o comportamento clássico da magnetização de um material antiferromagnético quando é aplicado um campo magnético externo. Quando o material é submetido a esse processo, parte dos momentos magnéticos do material se alinham paralelamente ao campo externo aplicado, superando a interação antiferromagnética, resultando em uma magnetização no material diferente de zero. Porém, para que seja possível um alinhamento total dos momentos magnéticos de uma amostra antiferromagnética, necessitamos de campos externos extremamente intensos. Assim, a saturação da magnetização raramente é alcançada em um material antiferromagnético [40].

Ferrimagnetismo

Muito semelhante a configuração dos materiais antiferromagnéticos, a rede magnética de materiais ferrimagnéticos também apresenta sub-redes antiparalelas entre si, porém apresentando diferentes intensidades de momento de dipolo, como mostrado na figura 2.14(a), onde os átomos preenchidos possuem uma magnetização resultante com menor intensidade do que os que não estão preenchidos.

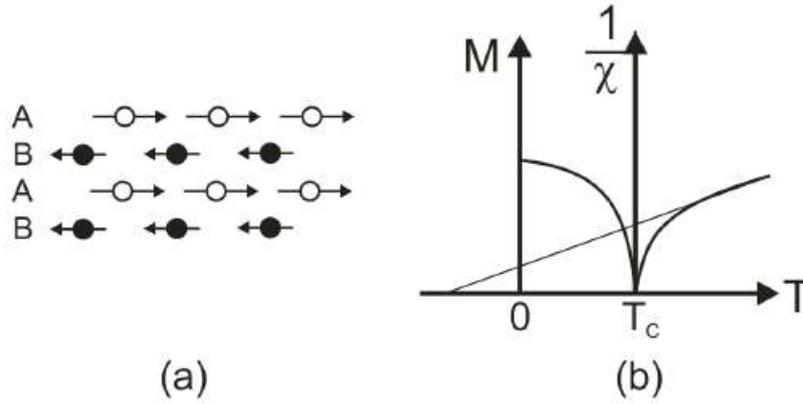


Figura 2.14: Comportamento característico de materiais ferrimagnético. Em (a) é mostrado o alinhamento dos momentos de dipolo magnético e em (b) o comportamento do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura [38].

Nos materiais ferrimagnéticos há uma magnetização espontânea a temperatura ambiente, semelhante aos ferromagnéticos, e assim como estes, possuem domínios magnéticos auto-saturados, apresentando dessa forma o fenômeno de magnetização de saturação e histerese magnética, figura 2.11. Porém, sua magnetização deixa de existir acima da temperatura de Curie (T_c), tornando-se paramagnético [40], como mostrado na figura 2.14.

2.4 Acoplamento magnetoelétrico

O acoplamento magnetoelétrico é denominado, de forma mais geral, como o acoplamento entre o campo elétrico e o campo magnético em um meio material. Em monocristais, esse efeito é descrito quantitativamente pela teoria de Landau, onde a energia livre F do sistema é descrita em termos do campo magnético aplicado B e do campo elétrico E [35]

$$\begin{aligned}
 F(\vec{E}, \vec{H}) = & -F_o - P_i^s E_i - M_i^s H_i \\
 & - \frac{1}{2} \epsilon_o \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_o \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \\
 & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

onde o primeiro termo é devido à contribuição elétrica, o segundo termo devido à contribuição magnética, o terceiro corresponde ao acoplamento linear magnetoelétrico e os termos quarto e quinto correspondem aos acoplamentos quadráticos com o campo magnético e elétrico, respectivamente [35].

Para obtermos a polarização elétrica do sistema, basta derivarmos a equação 2.16 parcialmente em relação ao campo elétrico

$$\begin{aligned}
P_i(\vec{E}, \vec{H}) &= - \frac{\partial F}{\partial E_i} \\
&= P_i^s + \epsilon_o \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j \\
&\quad + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Para obtermos a magnetização, basta derivarmos a equação 2.16 parcialmente em relação ao campo magnético

$$\begin{aligned}
M_i(\vec{E}, \vec{H}) &= - \frac{\partial F}{\partial H_i} \\
&= M_i^s + \mu_o \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i \\
&\quad + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Sendo \vec{P}^s e \vec{M}^s a polarização e magnetização espontâneas, respectivamente e, além disso, ϵ e μ são as susceptibilidades elétrica e magnética. O tensor α_{ij} , que depende de ϵ e μ , representa o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico linear e, além disso, corresponde a indução da polarização mediante um campo magnético ou a magnetização mediante um campo elétrico. Já os tensores β e γ representam os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico quadráticos [35]. Como na maioria dos materiais os valores de ϵ e μ , ou ambos, são extremamente pequenos, o coeficiente de acoplamento linear (α_{ij}) torna-se desprezível, fazendo com que os coeficientes de segunda ordem ou maiores predomine no efeito magnetoelétrico [35].

Estabelecemos o efeito magnetoelétrico como $\vec{P}_i(H_j)$ ou $\vec{M}_i(E_j)$, assim, para obtermos a primeira expressão basta tomarmos $E_j = 0$ na equação 2.17

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \dots \tag{2.19}$$

Para encontrarmos a segunda expressão, basta tomarmos $H_j = 0$ na equação 2.18

$$\mu_o M_i = \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots \tag{2.20}$$

Estas são as equações básicas que governam o comportamento magnetoelétrico linear e quadrático. Nas equações podemos observar que, a menos de uma constante, a polarização

depende do campo magnético e, do mesmo modo, a magnetização depende do campo elétrico. Além disso, nas equações acima encontramos todos os coeficientes de acoplamento magnetoelétrico.

2.5 Fotocatálise Heterogênea

A degradação de águas residuais é um grande desafio técnico para a comunidade científica, empresas e governos. Devido a grande presença e diversidade de contaminantes orgânicos em efluentes vindos de atividades agrícolas, industriais e domésticas, o despejo indevido de tais contaminantes gera problemas não somente em ecossistemas, mas também torna-se um risco à saúde pública [1, 3]. Muitos dos corantes utilizados em tais atividades contam com uma natureza tóxica e alta estabilidade físico-química que fazem destes resistentes aos processos empregados nas estações de tratamento de esgoto (ETE's) e água (ETA's) [19]. Dessa forma, a necessidade de novos métodos de tratamentos que substituam ou complemente esses métodos convencionais se tornam de extrema importância. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea vem ganhando destaque por conseguir degradar com notável eficiência uma variada classe de poluentes orgânicos [20].

Com origem na década de setenta, a fotocatalise heterogênea passou a ser estudada quando pesquisas em células fotoquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda [44] descreveu, por meio de suspensão de TiO_2 em solução aquosa, o processo de oxidação das partículas de água, gerando assim hidrogênio e oxigênio. A partir desse trabalho, muitos pesquisadores se empenharam para elucidar os processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos. Além disso, a possibilidade de aplicação da fotocatalise heterogênea à descontaminação foi explorada por Pruden e Ollis [45] que demonstraram a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante irradiação de suspensões de TiO_2 . Desde essa época, a fotocatalise heterogênea vem sendo amplamente estudada por diversos grupos de pesquisa por sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes [20].

A fotocatalise tem como princípio a ativação de um semicondutor por radiação, tanto na região visível do espectro eletromagnético quanto no ultravioleta. Materiais semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), definindo-se "*band gap*" a região entre tais bandas, a qual é energeticamente proibida [23]. Quando um material semicondutor absorve fótons com energia igual ou superior ao *band gap*, elétrons presentes na banda de valência são promovidos para a banda de condução, gerando assim um buraco (h^+) na banda de valência [20]. Tais buracos apresentam potencial suficientemente positivo para gerar radicais livres (HO^\bullet) a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, que subsequentemente oxidarão o contaminante orgânico. A figura 2.15 ilustra o processo de fotocatalise

para um semiconductor.

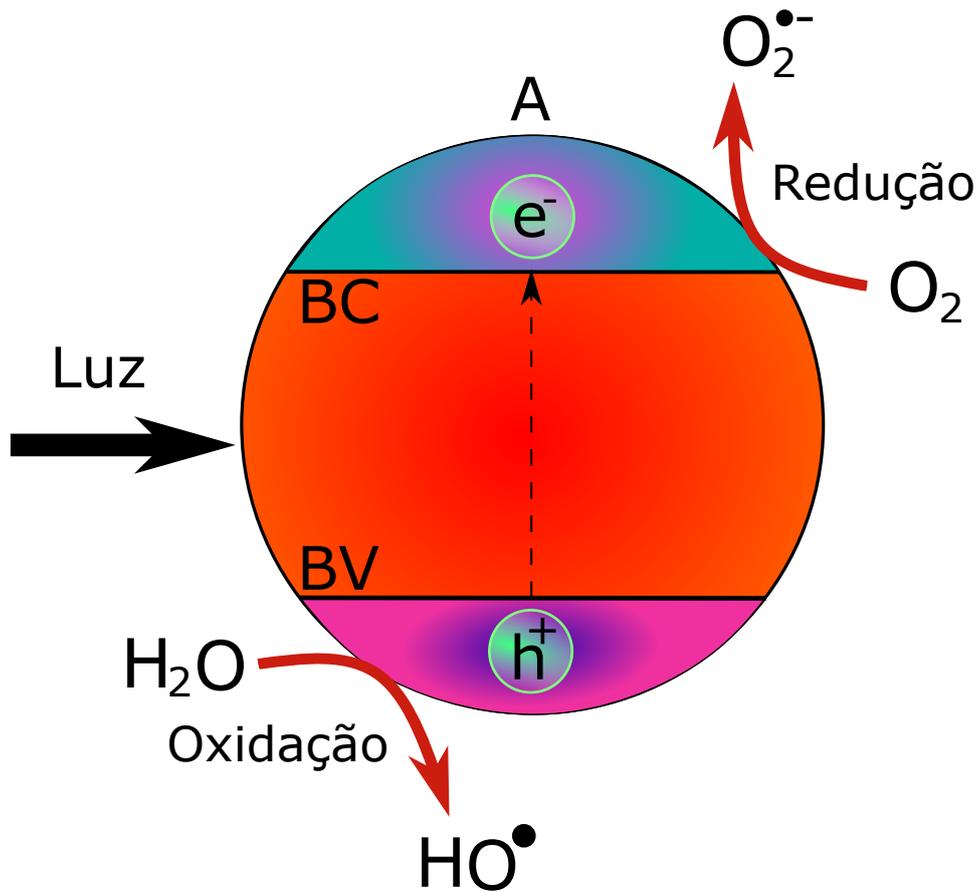
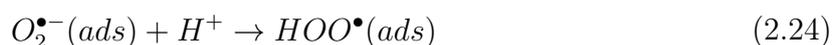
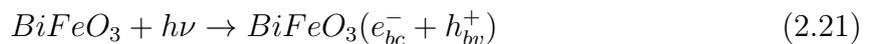
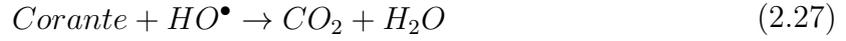
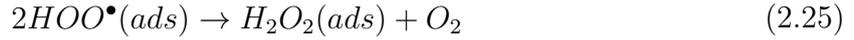


Figura 2.15: Mecanismo de oxidação e redução das moléculas de água e oxigênio, respectivamente, resultando nas moléculas que serão responsáveis pela degradação de compostos orgânicos mediante a utilização de um semiconductor como fotocatalisador. Adaptado de [23]

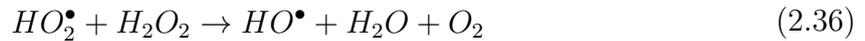
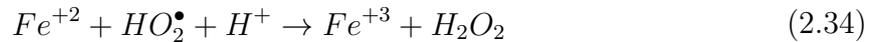
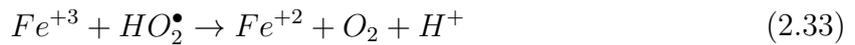
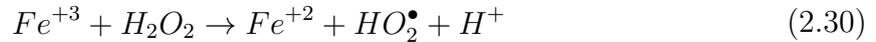
No caso do $BiFeO_3$, ao absorver fótons com energia igual ou superior à $\sim 2,2$ eV [14], os elétrons promovidos para a banda de condução (e_{bc}^-) são responsáveis por reduzir o oxigênio ($O_2^{\bullet-}$) e as lacunas presentes na banda de valência (h_{bv}^+) são responsáveis por oxidar a água adsorvida na superfície do BFO, produzindo os radicais (HO^\bullet) (Eq. 2.21, 2.22 e 2.23). Os íons ($O_2^{\bullet-}$) interagem com o H^+ formando o radical hidroperoxila (HOO^\bullet) (Eq. 2.24). Tais radicais, quando adsorvidos na superfície do BFO, são responsáveis pela formação de H_2O_2 que são dissociados em radicais HO^\bullet (Eq. 2.25 e 2.26). Por fim, esses radicais reagem com os compostos orgânicos transformando-os em alguns produtos estáveis (Eq. 2.27 e 2.28).





2.6 Efeito Fenton e foto-Fenton

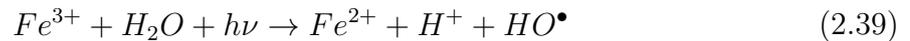
O processo Fenton foi descoberto através dos ensaios realizados por H. J. H Fenton em 1894, nos quais a oxidação de ácido málico, ácido tartárico e outros compostos orgânicos ocorreram através da reação destas substâncias na presença de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos e este efeito ficou conhecido desde então como “Reagentes Fenton”. Em 1934, Harber e Weiss definiram que o Processo Fenton consiste na geração de radicais hidroxila (OH^{\bullet}) por meio da transferência de elétrons entre os íons ferrosos, que atuam como catalisadores, e o peróxido de hidrogênio. As reações do efeito Fenton podem ocorrer de acordo com as equações a seguir [46].



A oxidação dos íons ferrosos em íons férricos inicia a reação, ocorrendo assim a decomposição das moléculas de peróxido de hidrogênio. Como consequência, há rapidamente a geração do radical hidroxila, conforme mostrado na Equação 2.29, conhecida como Reação de Fenton. Como apresentado nas Equações 2.30 a 2.38, diversas outras reações possivelmente ocorrerem, gerando outros produtos além do radical hidroxila e propagando a

reação Fenton (ocasionando a formação de reagentes Fenton Fe^{2+} e H_2O_2) ou inibindo a degradação dos compostos, principalmente quando há excesso de reagentes na reação.

O processo foto-Fenton surgiu com o refinamento do efeito Fenton. Esse efeito consiste basicamente no processo Fenton com a aplicação de irradiação (UV-A, UV-B e Visível). A principal diferença do efeito foto-Fenton em relação ao efeito Fenton é a formação de mais um radical hidroxila por meio da fotólise dos íons férricos (Fe^{3+}), gerados pela Reação Fenton (Equação 2.29), pela ação da radiação UV/Visível. A reação foto-Fenton encontra-se apresentada na Equação 2.39.



2.7 Heterojunções

Apesar dos semicondutores serem utilizados como fotocatalisadores, o tempo de recombinação dos pares fotogerados de elétron-buraco, promovidos pela absorção de radiação pelo fotocatalisador, é extremamente pequeno (da ordem de nanosegundos). Além disso, a separação desses pares na superfície do semicondutor é extremamente difícil. Assim, impedir essa recombinação entre os pares fotogerados torna-se uma importante tarefa [26].

Várias estratégias tem sido propostas para que ocorra a separação dos pares elétron-buraco de maneira mais eficiente [47–50]. Dentre as várias estratégias propostas, as heterojunções apresentam ser uma das mais promissoras devido à sua viabilidade e eficiência na separação espacial dos pares fotogerados. Há, basicamente, quatro tipos de heterojunções que apresentam melhorias na capacidade fotocatalítica dos fotocatalisadores: heterojunção do tipo II, heterojunção p-n, heterojunção superficial e heterojunção direta *Z-scheme*. Tais tipos de heterojunções serão abordadas a seguir.

Heterojunções do tipo II

Nesta heterojunção, os níveis das bandas de valência e condução do semicondutor A são maiores que os respectivos níveis do semicondutor B. Além disso, os elétrons fotogerados são transferidos para o semicondutor B, enquanto os buracos migram para o semicondutor A, resultando em uma separação espacial entre os pares fotogerados (Figura 2.16).

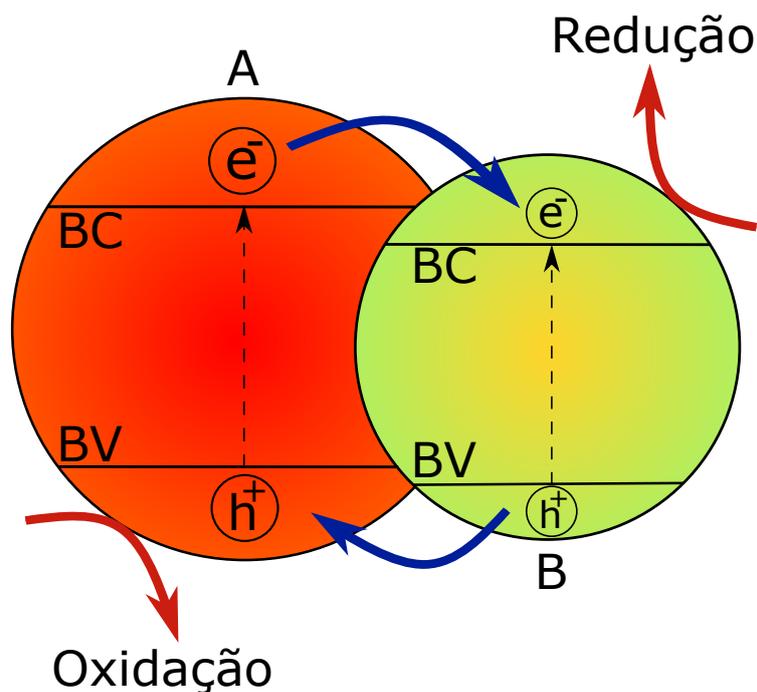


Figura 2.16: Processo de oxidação e redução de heterojunções do tipo-II. Os elétrons (buracos) foto gerados migram do semicondutor A (B) para o semicondutor B (A).

Com esse tipo de junção, há uma diminuição na capacidade de redução do fotocatalisador, já que as reações de redução (oxidação) ocorrem no semicondutor B (A). A heterojunção do tipo II também exibe boa eficiência na separação de elétrons-buraco e amplo intervalo de absorção de luz [26].

Wetchankun *et al*, por exemplo, produziram uma heterojunção do tipo II de $BiVO_4/CeO_2$ por síntese hidrotermal para degradação de azul de metileno (*Methylene Blue* - MB) e alaranjado de metila (*Methylene Orange* - MO), corantes utilizados na indústria têxtil para tingimento de tecidos [51]. O $BiVO_4$ e CeO_2 adsorvem, respectivamente, cations de MB e ânions de MO durante as reações de degradação, devido à seus diferentes pontos isoelétricos. Assim, a heterojunção $BiVO_4/CeO_2$ mostrou uma maior atividade de degradação fotocatalítica para o azul de metileno e o alaranjado de metila em comparação com os fotocatalisadores $BiVO_4$ e CeO_2 isolados. Essa melhora na atividade fotocatalítica do compósito foi atribuída ao ganho de eficiência na separação do par elétron-buraco e a forte atração eletrostática entre o compósito e as moléculas dos corantes [51].

Heterojunções p-n

Apesar da heterojunção do tipo II conseguir separar espacialmente o par elétron-buraco, ainda assim ela é incapaz de impedir a rápida recombinação desses pares no semicondutor. Desta forma, a heterojunção p-n foi proposta por ser capaz de acelerar a migração elétron-buraco através do compósito, melhorando o desempenho fotocatalítico devido a um campo elétrico adicional [26]. Em suma, a heterojunção p-n é obtida

combinando semicondutores do tipo p e n ². Quando não há irradiação, os elétrons do semiconductor do tipo n, próximo a interface da heterojunção, tendem a se difundir no semiconductor do tipo p, deixando assim uma carga negativa na sua interface [26]. Além disso, os buracos próximos à interface p-n migram para o semiconductor do tipo n, tornando a interface do semiconductor do tipo p negativa. A difusão elétron-buraco prossegue até que o equilíbrio do nível de Fermi seja atingido [26]. Assim, a região próxima da interface p-n fica carregada eletricamente, criando o que é chamado de campo elétrico interno, como mostrado na Figura 2.17.

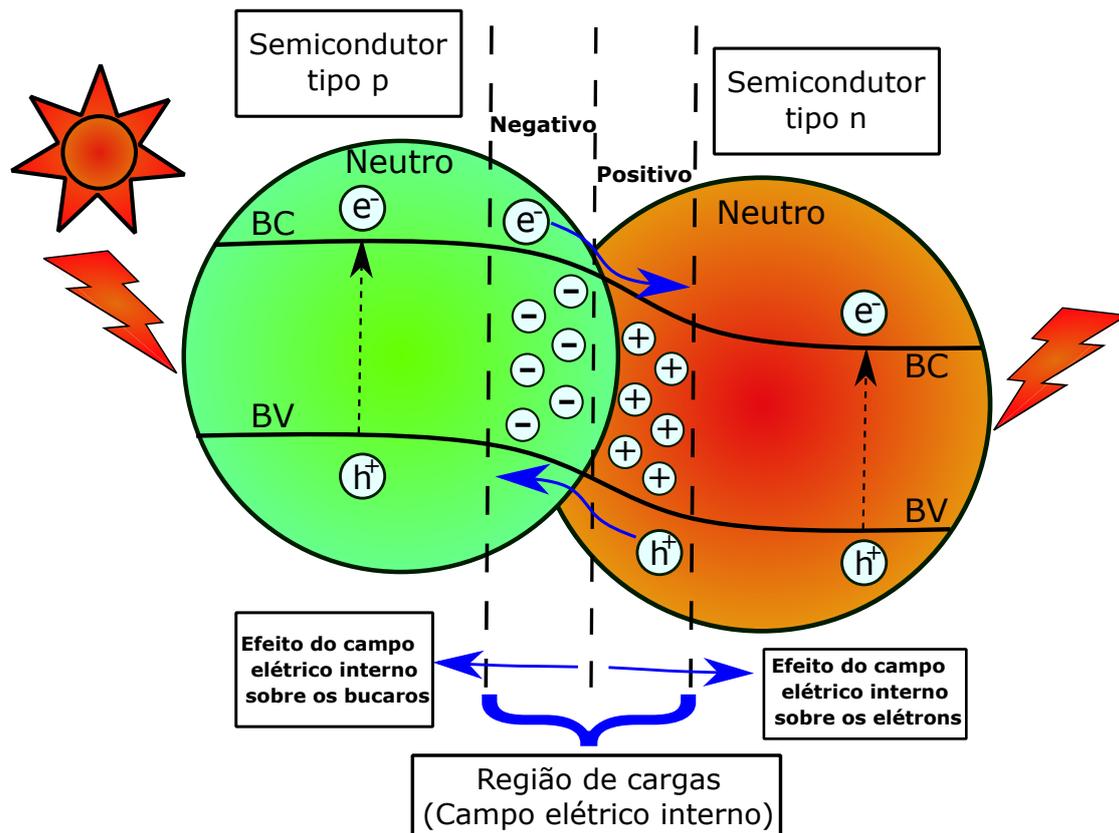


Figura 2.17: Ilustração esquemática do processo de excitação do fotocatalisador de heterojunção p-n. Devido a ligeira diferença entre as bandas de valência e condução dos semicondutores, transcorre a migração de elétrons do semiconductor do tipo p para o tipo n. Por outro lado, os buracos passam do semiconductor de tipo n para o tipo p. Adaptado da referência [26]

Quando a luz incide nos semicondutores com uma energia igual ou maior que seus *band gaps*, ambos são excitados e, conseqüentemente, geram pares elétron-buraco. Os elétrons e buracos fotogerados no semiconductor tipo p e n migraram, sobre a influência do campo elétrico interno, para a banda de condução do semiconductor do tipo n e para a

²Basicamente, semicondutores do tipo p são aqueles que possuem excesso de portadores de carga negativa, possuindo assim a propriedade de doar elétrons. Por outro lado, semicondutores do tipo n são aqueles que possuem excesso de portadores de carga positiva (buracos), possuindo assim a propriedade de receber elétrons.

banda de valência do semiconductor do tipo p, respectivamente. Assim, ocorre a separação espacial dos elétrons e buracos foto gerados. Outra explicação para essa migração, tanto dos elétrons quanto dos buracos, é sua viabilidade termodinâmica, uma vez que os níveis das bandas de condução e valência do semiconductor do tipo p são ligeiramente maiores que os respectivos níveis do semiconductor do tipo n [52]. Portanto, a eficiência da separação dos pares elétron-buraco em fotocatalisadores de heterojunção p-n é maior que do tipo II, devido à sinergia entre o campo elétrico interno e o alinhamento das bandas [26].

Heterojunção superficial

Apesar de heterojunções serem formadas pela combinação de dois semicondutores com diferentes estruturas de bandas, é possível sintetizar uma heterojunção entre duas faces de um cristal do mesmo semiconductor.

Low *et al* [26] sintetizaram diversas amostras de dióxido de titânio na fase anatase com diferentes taxas de crescimento dos planos cristalinos $\{001\}$ e $\{101\}$. A atividade fotocatalítica da amostra com razão 55:45 entre os planos $\{001\}$ e $\{101\}$, respectivamente, foi 3,5 vezes mais rápido que as amostras em que estes planos possuem razão 50:50.

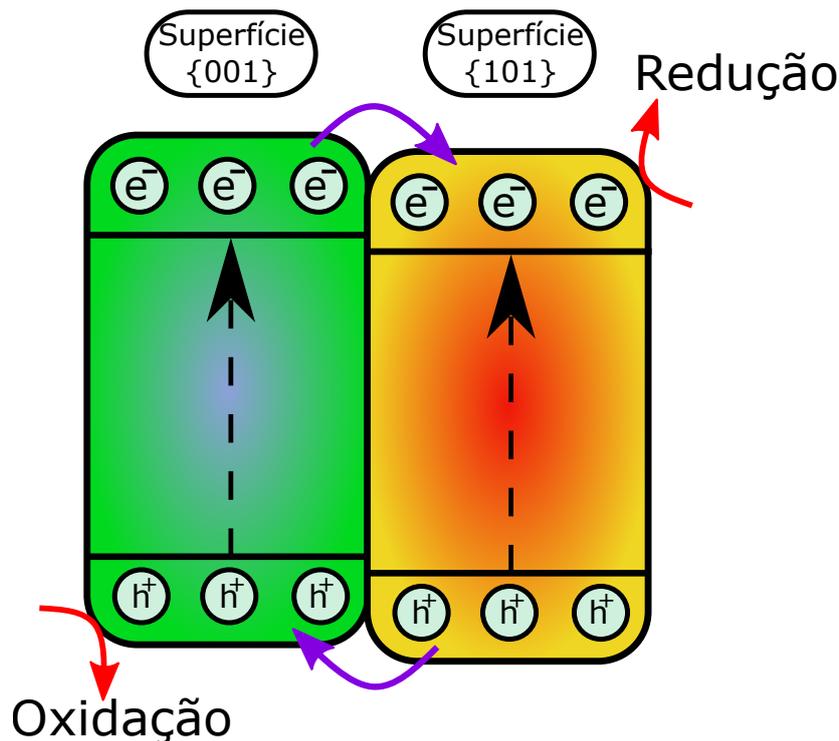


Figura 2.18: Ilustração esquemática do processo de redução e oxidação promovido pela heterojunção superficial. Devido a diferença entre as bandas, transcorre a migração de elétrons e buracos entre os planos cristalinos.

Esse ganho ocorre pois há formação de heterojunção superficial entre os planos $\{001\}$ e $\{101\}$. Basicamente, o princípio deste tipo de heterojunção é similar à do tipo II, uma vez

que os níveis da banda de condução e valência do plano cristalino $\{001\}$ é maior do que os respectivos níveis do plano cristalino $\{101\}$. Desta forma, elétrons e buracos podem ser separados espacialmente nesses diferentes planos cristalinos, ocorrendo assim a oxidação e redução separadamente (Figura 2.18). Esse tipo de heterojunção tem atraído grande interesse da comunidade científica, pois a fabricação de heterojunções desse tipo reduziria drasticamente os custos, uma vez que apenas um semiconductor é utilizado [26]. Além disso, ao contrário da heterojunção do tipo II, a perda do potencial de redução pode ser minimizada, pois a diferença entre as estruturas de banda entre os planos cristalinos são pequenos [53, 54].

Heterojunção direta *Z-scheme*

As heterojunções acima citadas apesar de serem bastantes eficientes na separação do par elétron-buraco, a capacidade redox é sacrificada pois tanto o processo de redução quanto o de oxidação ocorrem no semiconductor com menor potencial de redução e oxidação, respectivamente [20, 53]. Para solucionar esse problema, em 1979 Bard *et al* propuseram fotocatalisadores *Z-scheme* para maximizar a capacidade redox de heterojunções [27]. Esse sistema é composto por dois semicondutores diferentes, fotocatalisador I (FCI) e fotocatalisador II (FCII) e um par doador/receptor (A/D). Além disso, FCI e FCII não estão em contato físico.

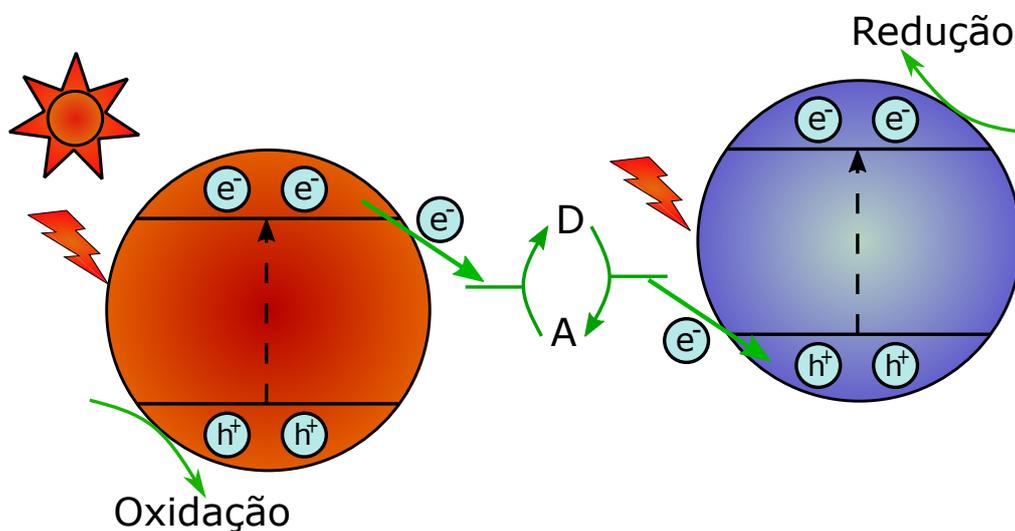


Figura 2.19: Ilustração esquemática do processo de redução e oxidação promovido pela heterojunção *Z-scheme*.

Durante a reação fotocatalítica, os elétrons foto gerados migram da banda de condução de FCII para a banda de valência de FCI através do par A/D mediante as reações de redução:



Especificamente, A é reduzido em D quando reage com o elétron fotogerado da banda de condução de FCII. Posteriormente, D é oxidado em A pelos buracos fotogerados da banda de valência. Com o acúmulo de elétrons em FCI, que possui maior potencial de redução, e o acúmulo de buracos em FCII, que possui maior potencial de oxidação, há uma separação espacial dos pares elétron-buraco e uma capacidade redox pode ser alcançada [26]. Entretanto, fotocatalisadores *Z-scheme* apenas podem ser produzidos em fase líquida limitando assim sua ampla aplicação no processo de fotocatalise.

2.8 O composto BiFeO₃

Materiais multiferroicos, por apresentarem a coexistência de duas ou mais ordens ferroicas, têm atraído grande interesse pela comunidade científica devido à grande possibilidade de aplicação em dispositivos multifuncionais. Além disso, o acoplamento entre estas ordens ferroicas podem induzir à novas propriedades físicas, como o controle da polarização mediante aplicação de campos magnéticos externos. Assim, uma das características mais desejáveis em um multiferroico é a presença de duas ou mais ordens ferroicas à temperatura ambiente. Na natureza, entretanto, há poucos materiais monofásicos que apresentam simultaneamente (anti)ferromagnetismo e (anti)ferroeletricidade à temperatura ambiente, sendo o BFO um dos mais conhecidos a apresentar tais características.

Desde a descoberta do BFO em 1957 por Royen e Swars [55], inúmeros estudos têm sido reportados na literatura sobre as propriedades estruturais, multiferroicas e fotocatalíticas deste material. Por possuir acoplamento magnetoelétrico à temperatura ambiente, o BFO é um grande candidato para produção de dispositivos de memórias ferroelétricas [14]. Além disso, estudos publicados em 2003 revelaram uma alta polarização ferroelétrica $\sim 60\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [56]. Desde então, os estudos sobre as diversas formas da ferrita de bismuto, como cerâmica, filmes finos e pós nanoestruturados, aumentaram cerca de 3960% em 2020 se comparado aos anos iniciais da década de 2000, como apresentado na figura 2.20.

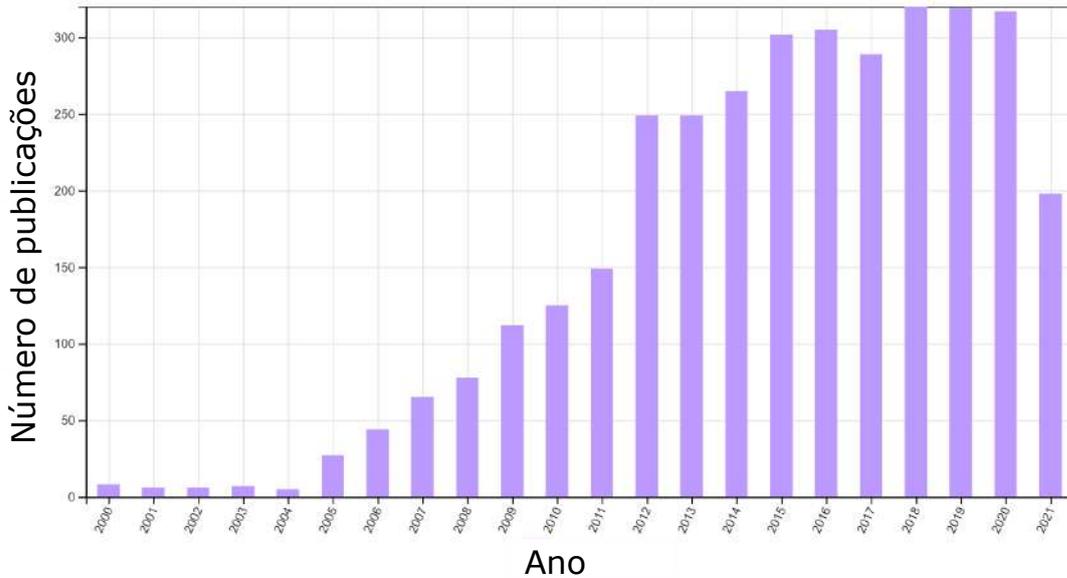


Figura 2.20: Número de trabalhos na literatura para cada ano sobre o BFO. Fonte: *WebofScience*

Estrutura cristalina

A Ferrita de Bismuto é conhecida por ser o único composto monofásico do tipo perovskita que possui propriedades multiferroicas à temperatura ambiente, sendo assim um dos mais promissores compostos para inúmeras aplicações [14].

Descoberto no fim da década de 1950, sua estrutura cristalina foi caracterizada poucos anos depois por C. Michel e colaboradores mediante a técnica de difração de raios X [38, 56]. O BFO apresenta simetria romboedral distorcida e grupo espacial $R3c$ [14], além de apresentar uma distorção no octaedro causado pela interação dos íons de ferro, como mostrado na figura 2.21(a). Os valores dos parâmetros de rede da estrutura da ferrita de bismuto são da ordem de $a = 3,965 \text{ \AA}$ e $\alpha = 89,3^\circ - 89,4^\circ$ com polarização elétrica orientada ao longo da direção [111] [57]. Além disso, o BFO também pode ser representado como uma célula hexagonal com parâmetros de rede $a_{hex} = 5,58 \text{ \AA}$ e $c_{hex} = 13,90 \text{ \AA}$ como mostrado na figura 2.21(b). Além disso, a estrutura cristalina do BFO é extremamente manipulável, que ocasiona a fácil modificação de suas propriedades frente inúmeros fatores, tais como temperatura, strain e modificação de sua composição [56].

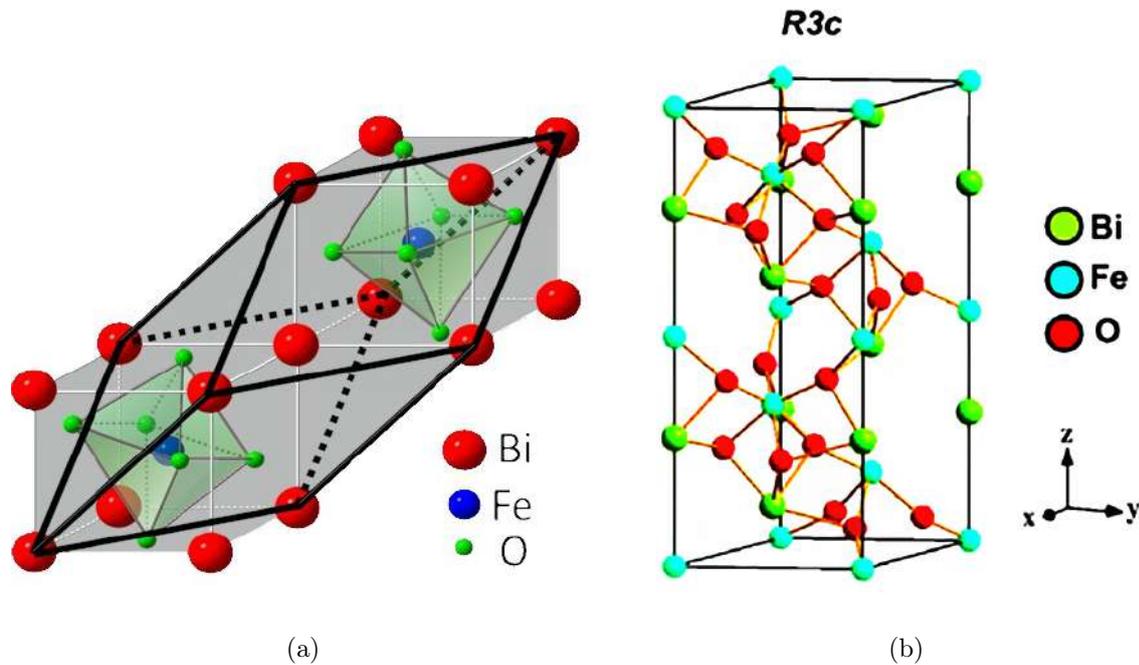


Figura 2.21: **a)** Representação da célula unitária da ferrita de bismuto. **b)** Representação hexagonal da célula unitária da ferrita de bismuto. [33]

Propriedades elétricas e magnéticas do BFO

O comportamento ferroelétrico do BiFeO_3 ocorre ao longo do eixo c da estrutura romboedral ($[[111]_{\text{pseudocúbico}}$). Tal comportamento foi comprovado por Tague e colaboradores em medidas de histerese ferroelétrica à temperaturas criogênicas quando reportaram uma polarização remanescente em torno de $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [14]. Porém, este pequeno valor foi visto pelos autores como limitado devido à baixa saturação, afirmando que a real polarização remanescente da ferrita de bismuto seria uma ordem de grandeza maior do que a aferida. O valor esperado foi aferido apenas 30 anos depois utilizando filmes finos de alta qualidade [56].

A polarização presente no BFO foi associada ao deslocamento iônico dos átomos de bismuto induzidos pelos *Lone – pairs* presentes no orbital $6s^2$ que alteram a estereoquímica do composto [56]. Assim, o alto valor previsto para a polarização remanescente foi experimentalmente demonstrado em filmes finos e monocristais, confirmando assim que o valor da polarização remanescente ($\sim 100\mu\text{C}/\text{cm}^2$) é intrínseco do BFO.

No BFO, cada spin de Fe^{+3} é rodeado por seis spins antiparalelos do átomos de ferro vizinhos, assim o BFO apresenta uma ordem magnética antiferromagnética do tipo-G local de curto alcance [14, 38, 56]. Além disso, um fraco efeito de ferromagnetismo, devido a interação magnética Dzyaloshinskii-Moriya, tem sido confirmada no BFO utilizando a teoria da densidade funcional, em inglês *Density Functional Theory* (DFT) [56]. Outras teorias sugerem que esse fraco efeito ferromagnético, presente no BFO, resulta da oscilação de seus momentos antiferromagnéticos [58]. Ademais, o BFO apresenta uma

superestrutura de longo alcance que consiste em uma cicloide de spins de sub-redes antiferromagnéticas ordenadas que se repete a cada 64 nm e possui propagação ao longo da direção [110] [33], como mostrado na figura 2.22.

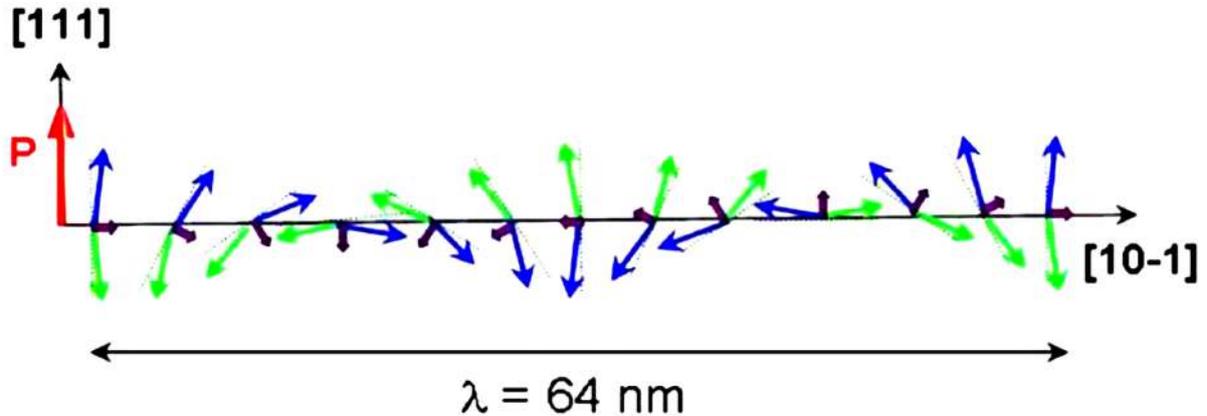


Figura 2.22: Cicloide de spins de sub-redes antiferromagnéticas ordenadas do composto BFO [33]

Aplicação do BFO na fotocatalise heterogênea

Um dos principais problemas ocasionado pelo desenvolvimento tecnológico é a poluição dos ambientes aquáticos. Diversos pesquisadores ao redor do mundo estão realizando diferentes abordagens para o tratamento desses sistemas [59]. A maioria dos corantes utilizados na indústria têxtil podem se tornar cancerígenos ao serem submetidos à descoloração por anaerobiose [59]. Assim, há uma clara indicação da necessidade de tratar tais efluentes antes que eles sejam despejados nos sistemas aquáticos.

Dos processos utilizados para o tratamento desses efluentes, a fotocatalise utilizando semicondutores tem sido vista como um dos mais promissores processos por ter baixo custo operacional, podendo ser aplicado à temperatura e pressão ambiente. Entretanto, alguns dos semicondutores mais estudados para degradação fotocatalítica, como por exemplo TiO_2 e ZnO possuem alto *band gap* e, conseqüentemente, apenas a faixa do ultravioleta do espectro eletromagnético é absorvido, limitando assim a fotocatalise [60]. Para contornar essa limitação, vários fotocatalisadores foram desenvolvidos para uma maior resposta à luz visível, destacando-se dentre estes o BFO, por possuir baixo *band gap* ($\sim 2,2$ eV) e, como resultado, alta absorção de radiação na faixa visível do espectro eletromagnético, como mostrado na figura 5.18.

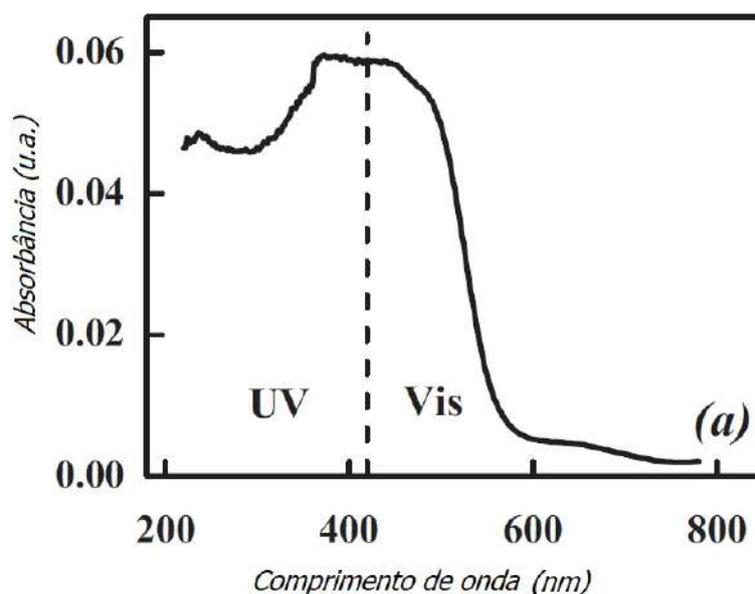


Figura 2.23: Gráfico da absorvância da Ferrita de Bismuto na região do visível (Vis) e ultravioleta (UV). Adaptado de [56]

Apesar desses atributos, o BFO ainda precisa ser irradiado por um longo período para conseguir degradar alguns poluentes orgânicos. Por exemplo, nanopartículas da Ferrita de Bismuto mostraram 86% de eficiência na degradação do corante azul de metileno sob luz visível durante 240 minutos de irradiação [60]. Além disso, o BFO pode apresentar pequenas áreas superficiais específicas para reações fotocatalíticas, reduzindo ainda mais sua eficiência na degradação de poluentes orgânicos [59]. Assim, para suplantar esses limites intrínsecos do BFO, algumas modificações estruturais e aplicações conjuntas com outros materiais foram propostas para um ganho significativo na eficiência fotocatalítica da Ferrita de Bismuto.

Uma das modificações mais eficientes é a diminuição do tamanho de partícula. Huo et al [61] demonstraram que tamanhos de partículas menores permitem uma transferência de portadores de carga foto-gerados de forma mais eficaz para a superfície do BFO. Além disso, uma grande área superficial possibilitou um aumento no número de sítios ativos para promover a separação dos pares foto-gerados e também um aumento significativo na capacidade de absorção da luz devido ao efeito de espalhamento múltiplo. Outra modificação amplamente estudada é a substituição iônica nos sítios A e/ou B do BFO por outros átomos. Os elementos mais utilizados para essa modificação estrutural são as terras raras por possuírem raio atômico similar ao do Bi^{+3} e reduzindo, na maioria das vezes, o band gap da Ferrita de Bismuto [59]. O BFO dopado com determinadas concentrações de terras raras apresenta uma eficiência fotocatalítica maior do que o composto puro. Tal incremento na capacidade fotocatalítica pode ser compreendido pelas seguintes razões: (i) por apresentarem um aumento na propriedade dielétrica, o composto BFO dopado com terras raras apresenta uma maior aptidão na separação de portadores de carga foto-gerados

e (ii) por crescer a propriedade dielétrica, a dopagem com terras raras apresenta uma maior distribuição superficial de portadores de cargas foto-gerados, resultando no aumento de sítios ativos para fotodegradação [59].

Afim de refrear a recombinação dos pares elétron/buraco, estudos demonstraram que heterojunções, utilizando o BFO e outros semicondutores, possuem uma maior capacidade na degradação de corantes [59]. Li et al [62] sintetizaram uma estrutura do tipo $BiFeO_3/TiO_2$ e demonstraram que o tempo de recombinação entre os pares elétron/buraco aumentou consideravelmente, promovendo uma maior eficiência fotocatalítica se comparado com a Ferrita de Bismuto pura. Esse ganho se deve a transferência de elétrons da banda de condução do BFO para a banda de condução do TiO_2 e, conseqüentemente, gerando um acúmulo de buracos na banda de valência do BFO. Assim, os pares elétron/buraco permanecem espacialmente separados, acrescentando o tempo de recombinação entre eles [62]. A tabela 2.2 nos mostra trabalhos reportados na literatura da fotodegradação do corante azul de metileno utilizando o BFO.

Tabela 2.2: Trabalhos publicados na literatura sobre a fotodegradação do corante azul de metileno utilizando o composto BFO.

Síntese	Compostos	Calcinação	Morfologia	Band gap (eV)	Tempo de degradação (min)	Degradação (%)	Referência
Ultrassom	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, etilenoglicol.	400 – 500°C / 0,5 h	Nanopartículas	2,17	80	100	[23]
Solvothermal	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, glicerol, etanol, ácido cítrico.	160°C / 24 h	Microesferas	2,1	360	80	[61]
Combustão	$Fe(NO_3)_3$, $Bi(NO_3)_3$, PVA, H_2O_2 .	500°C / 2 h	Nanopartículas	-	15	99	[63]
Mecânica	Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , Álcool isopropílico, H_2O_2 .	870°C / 1 min	Nanopartículas	2,2	15	95	[28]

Já a tabela 2.3 nos informa as concentrações das soluções e quantidade de composto utilizadas nos trabalhos reportados que encontram-se na tabela 2.2.

Tabela 2.3: Concentração da solução e quantidade de composto utilizado nos trabalhos publicados na literatura sobre a fotodegradação do corante azul de metileno utilizando o composto BFO.

Concentração da solução (mg/L)	Composto (mg)	Referência
15	50	[23]
10	50	[61]
10	50	[63]
10	50	[28]

2.9 Corantes na indústria têxtil

As águas residuais provenientes da indústria têxtil constituem um dos maiores problemas ambientais atualmente, devido às suas características como alta concentração de demanda química de oxigênio, cor remanescente nos tanques de tingimento, pH e temperatura elevados durante o processo de tingimento e baixa biodegradabilidade [64, 65]. Se descartados de maneira inapropriada, tais efluentes podem acarretar sérios problemas ambientais e problemas de saúde pública, uma vez que despejados em ambientes aquáticos, tais águas residuais interrompem a capacidade de reoxigenação desses ambientes, alterando assim a atividade biológica na vida aquática [64].

O principal problema que os engenheiros ambientais enfrentam é a descoloração das águas residuais, que advém do corante remanescente na solução durante o processo de tingimento. Assim, a completa remoção de tais águas residuais tem sido um grande desafio na comunidade científica nas últimas décadas, pois até o presente momento não existe um tratamento único e economicamente viável que consiga efetivamente descolorir os corantes [65]. Além disso, a enorme variedade de corantes utilizados para tingimento de tecidos dificulta ainda mais a utilização de um único método de tratamento das águas residuais provenientes da indústria têxtil.

2.9.1 Tipos de corantes utilizados na indústria têxtil

Os corantes utilizados na indústria têxtil podem ser classificados de acordo com suas respectivas estruturas químicas e de acordo com o método de fixação à fibra têxtil. Desta forma, os corantes podem ser classificados como:

- Reativos: corantes que possuem um grupo eletrofílico, capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxilas das fibras celulósicas. Esse tipo de corante tem

como característica alta solubilidade em água e a formação de ligações covalentes entre o corante e a fibra a ser tingida, garantindo assim uma maior estabilidade na cor do tecido tingido.

- Diretos: corantes caracterizados por possuírem alta solubilidade em água e serem capazes de tingir fibras de celulose por meio de interações de Van Der Waals.
- Azóicos: corantes coloridos que são insolúveis em água. Assim, para o tingimento da fibra, utiliza-se um composto solúvel em água, chamado de agente de acoplamento, que apresenta alta afinidade por celulose. Com a adição de um sal diazônico, há uma reação com o agente de acoplamento previamente fixado na fibra.
- Ácidos: corantes do grupo aniônicos que possuem de um a três grupos sulfônicos. Esses corantes são caracterizados por apresentarem estrutura química com base em compostos azo, antraquinonas, triarilmetano, azina, entre outros.
- Corantes à cuba: corantes caracterizados pela insolubilidade em água. Apesar disso, durante o processo de tingimento, esses corantes são reduzidos com ditonito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel e, posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar regenera a forma original do corante na fibra.
- Corantes de Enxofre: corantes que após sua aplicação, se caracteriza por compostos micromoleculares com pontes de polissulfetos, que são insolúveis em água.
- Dispersivos: corantes insolúveis em água, aplicados em fibras hidrofóbicas, mediante suspensão. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a estrutura química inicial insolúvel é lentamente precipitada na forma de dispersa sobre o acetato de celulose.
- Pré-metalizados: corantes caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, possibilitando a formação de complexos com íons metálicos.
- Branqueadores: corantes caracterizados pela presença de grupos carboxílicos, azo-metino ou etilênico aliados à sistemas benzênicos, naftalônicos, entre outros que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta.

2.9.2 O corante azul de metileno

Sintetizado pela primeira vez no ano de 1876, o azul de metileno foi originalmente produzido para a coloração de tecidos na indústria têxtil. Entretanto, cientistas como Robert Koch e Paul Ehrlich perceberam rapidamente seu enorme potencial de inativação

de microrganismos e tratamento contra doenças tropicais como malária [66]. Desde então, o azul de metileno vem sendo amplamente estudado devido à suas inúmeras aplicações na medicina. Além disso, devido a sua presença nas águas residuais provenientes do tingimento de tecidos na indústria têxtil, sua remoção nas águas residuais mostra-se um grande desafio para a comunidade científica [23].

O azul de metileno apresenta composição química $C_{16}H_{18}ClN_3S$ com massa molar de 319,85 g/mol e estrutura do tipo fenotiazínico, figura 2.24.

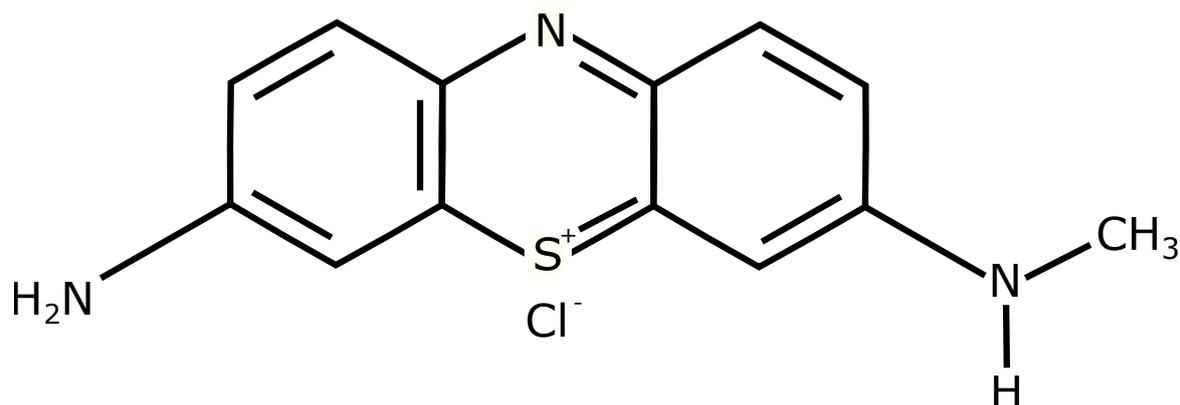


Figura 2.24: Estrutura química do corante azul de metileno.

O corante azul de metileno é um corante catiônico da classe dos corantes reativos. É o colorizante mais comumente utilizado para tingimento de fibras como lã, algodão e seda dentre os corantes de sua classe. Além disso, esse material se apresenta como um composto tóxico, tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos, podendo ocasionar queimadura nos olhos, comprometer o sistema respiratório e se ingerido, pode causar náusea, vômitos, confusão mental e sudorese [66].

Capítulo 3

Técnicas experimentais

Este capítulo tem por objetivo elucidar todas as técnicas experimentais utilizadas para a obtenção das amostras e suas respectivas caracterizações presentes neste trabalho.

3.1 Moagem em altas energias

O termo moagem em altas energias é genérico por designar vários processos como, por exemplo, processos de elaboração mecânica de ligas, envolvendo pós precursores; moagem convencional ou amorfização mecânica, envolvendo compostos ou elementos químicos puros; moagem com reação, apresentando misturas reativas [67]. Apesar de cada processo apresentar características próprias, todos são ativados mecanicamente em contraste aos processos convencionais, que são ativados termicamente.

Tendo início em 1966, desenvolvido pela "International Nickel Company", a moagem em altas energias consiste no processamento de uma mistura de pós precursores na qual repetidos processos de fratura, deformação e solda a frio ocorrem devido a alta energia do movimento característico do processo [68]. Além disso, há dois tipos mais conhecidos de moinhos em que o processo de moagem em altas energias é empregado: Shaker e planetário. O moinho do tipo Shaker utiliza movimentos de vibrações oscilatórios em alta frequência para movimentar as esferas [36]. Já o moinho planetário, realiza movimento rotacional (planetário) (Figura 3.1) fazendo com que as esferas, presentes no interior do vaso de moagem, se choquem contra a parede deste, promovendo assim a deformação/quebra/solda nos pós precursores utilizados [68].

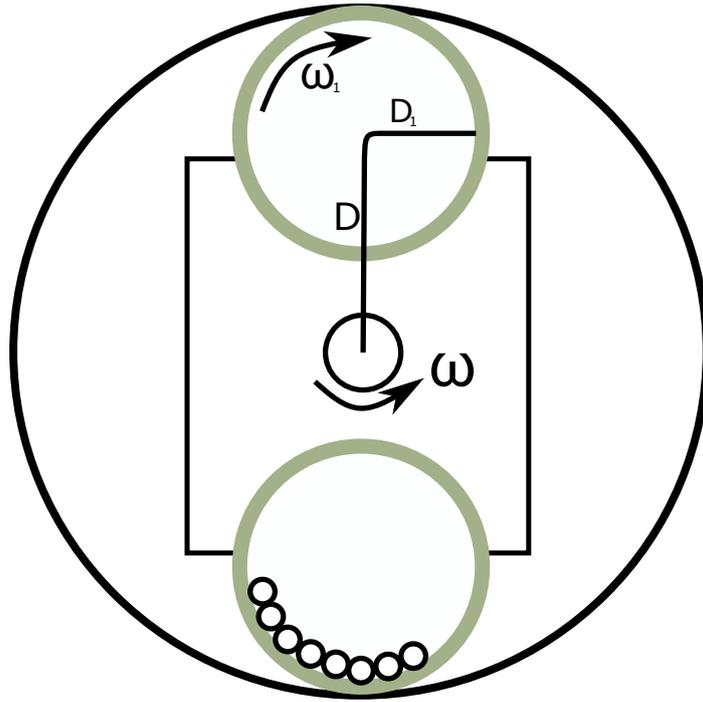


Figura 3.1: Ilustração esquemática do moinho planetário de bolas para moagem em altas energias (MAE). Adaptado de [38]

Sendo D a distância do centro de rotação do sistema ao centro do contrapeso, D_1 o raio do contrapeso, ω a velocidade angular do sistema e ω_1 a velocidade angular do contrapeso. Quando as esferas colidem na parede do vaso de moagem e entre si, há uma deformação plástica nas partículas dos pós precursores, fazendo com que estas se fraturem (Figura 3.2). Resultante dessas colisões, as novas superfícies permitem às partículas soldarem-se e, conseqüentemente, há o surgimento de aglomerados. Além disso, nessa etapa as partículas adquirem uma grande distribuição de tamanhos e morfologias. Posteriormente, ocorre o processo de redução do tamanho de partícula até que o equilíbrio entre fratura e solda seja atingido, ocasionando assim a homogeneização entre os compostos precursores.

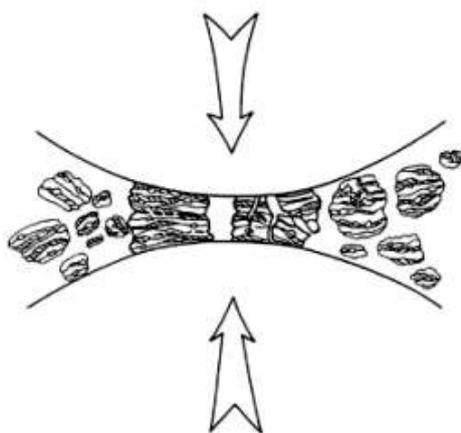


Figura 3.2: Colisão esfera-pó-esfera durante o processo de moagem. Adaptado da referência [38]

Diversos materiais avançados tem sido sintetizados com sucesso mediante aplicação de moagem em altas energias devido a características únicas do processo, como por exemplo:

- Elevada reatividade de pós cristalinos devido a energia transferida para a rede cristalina;
- Diminuição dos tamanhos de partícula;
- Para tempos suficientemente longos de moagem, há amorfização do composto;
- Desnecessário a utilização de solventes ou compostos intermediários para síntese à temperatura ambiente;
- Possibilidade de incorporar átomos ou íons na rede cristalina.

Ajustando alguns parâmetros de moagem, podemos explorar essas possibilidades para determinar a eficiência e o resultado final do processo. Dentre esses parâmetros estão a velocidade de rotação, tempo de moagem, razão entre massa das esferas e massa da amostra, tamanho e quantidade das esferas utilizadas, além da temperatura [68]. A seguir, faremos uma abordagem sobre como esses parâmetros influenciam o resultado final do processo de moagem em altas energias

Velocidade de Moagem

Quanto maior a velocidade de rotação aplicado ao vaso de moagem, maior será a energia transferida das esferas para os precursores. Entretanto, há limitações à velocidade máxima empregada no processo. Um exemplo é que com o aumento da velocidade, há também o aumento da temperatura, já que a energia transferida das esferas para os

pós precursores também aumentará. Esse aumento na temperatura pode ser benéfico em alguns casos para promover um aumento na difusividade e, conseqüentemente, uma maior homogeneidade. Porém para outros casos esse aumento na temperatura é prejudicial pois promove a decomposição de soluções supersaturadas ou outras fases meta-estáveis [69].

Tempo de Moagem

Um dos mais importantes parâmetros, o tempo de moagem defini em qual estágio o processo de fratura e soldagem a frio do pó o processo irá se encerrar. Como esse parâmetro está intimamente relacionado com os demais, é necessário a otimização do tempo de moagem para cada sistema e demais parâmetros de moagem utilizados. Essa otimização é necessária para que o processo se encerre no instante em que as partículas atingem seu tamanho de saturação, onde não é mais observado mais a redução de seu tamanho [69].

Razão entre massa de esferas, massa de amostra e tamanho das esferas

A razão entre as massas de esferas e amostra está correlacionado com o tamanho das esferas que serão utilizadas no processo de moagem. Quando essa razão é alta e esferas de tamanho pequeno são utilizados, ocorrerá uma frequência maior de colisões e portanto o tempo total do processo será reduzido. Entretanto, nesse caso, como as esferas são pequenas, a energia transferida localmente será menor devido a reduzida massa individual de cada esfera. Se uma razão menor for utilizada, ocorrerão menos colisões e o tempo total do processo será maior. Enquanto esferas pequenas transferem pouca energia localmente, esferas de tamanho grande podem transferir grande quantidade de energia localmente, porém ocasionando assim o aumento da temperatura e possivelmente a formação de fases secundárias. Portanto, este parâmetro deve ser cuidadosamente estudado com base no composto que se deseja trabalhar [69].

Temperatura

Relacionado à amorfização ou nanocristalização, a temperatura é um parâmetro capaz de acelerar ou desacelerar algumas reações desejadas/indesejadas. Trabalhos na literatura demonstraram que o aumento na temperatura durante o processo de moagem acarreta na redução do "strain" e aumento relevante nos tamanhos de partícula, sendo a indução de processos de difusão responsável por esses efeitos [68]. Por outro lado, em baixas temperaturas ocorre a amorfização dos precursores devido a formação de defeitos, bem como o aumento do contorno de grãos [69].

3.2 Criomoagem

A nanotecnologia envolve principalmente o uso de materiais nanométricos para uso tecnológico. O emprego destes materiais revolucionou amplamente a ciência e a tecnologia, combinando diversas áreas, como química, física, ciência dos materiais e engenharia [70].

A criomoagem foi proposta visando a obtenção de nanopartículas em larga escala e com baixo custo de produção [36]. Este processo consiste no atrito mecânico entre as esferas e os pós precursores, ambos presentes dentro do vaso de moagem, resfriando o sistema à temperaturas criogênicas (~ 123 K) [71]. Este processo mostra-se útil para obtenção de pós nanoestruturados de alta qualidade, pois acelera o processo de fratura dos pós precursores, ocasiona o refinamento rápido de grãos, diminui a taxa de oxidação de materiais metálicos, reduz a soldagem a frio ou a aglomeração destes com as paredes do vaso de moagem e há uma baixa contaminação dos pós [70]. Assim, com essas vantagens, a criomoagem tornou-se uma alternativa para sintetizar materiais nanoestruturados, possibilitando a concepção e desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados [71]. Em baixas temperaturas, o processo de recristalização pode ser limitado, resultando em pós nanoestruturados e que apresentam aglomerados menores. Além disso, o processo de criomoagem também suprime a soldagem a frio do pó dos aglomerados, contribuindo para a diminuição do tamanho médio de aglomerados [70].

Portanto, a moagem à temperatura criogênica tem sido relatada na literatura como um eficaz método para obtenção de nanopartículas em larga escala. Além disso, o custo de produção dessas nanopartículas é menor do que outros métodos utilizados, como por exemplo rotas químicas, já que não há a necessidade de agentes químicos externos [70].

3.3 Difratometria de raios X

Fundamentada pelo espalhamento elástico entre o feixe de raios X com a estrutura cristalina do material a ser analisado, a técnica de difratometria de raio X é uma das mais importantes na caracterização de materiais cristalinos [29]. Capaz de analisar as fases cristalinas de um material, essa técnica também é utilizada para determinar os parâmetros de rede, orientação e imperfeições dos cristais. Quando o feixe de raios X, possuindo comprimento de onda λ da ordem dos espaçamentos interplanares, incide sobre uma rede cristalina periodicamente espaçada, haverá interferência construtiva para alguns ângulos e, para outros, interferência destrutiva.

Na figura 3.3 podemos observar um feixe de raios X que incide sobre uma amostra cristalina, que possui um espaçamento interplanar d , formando um ângulo θ com os planos cristalográficos.

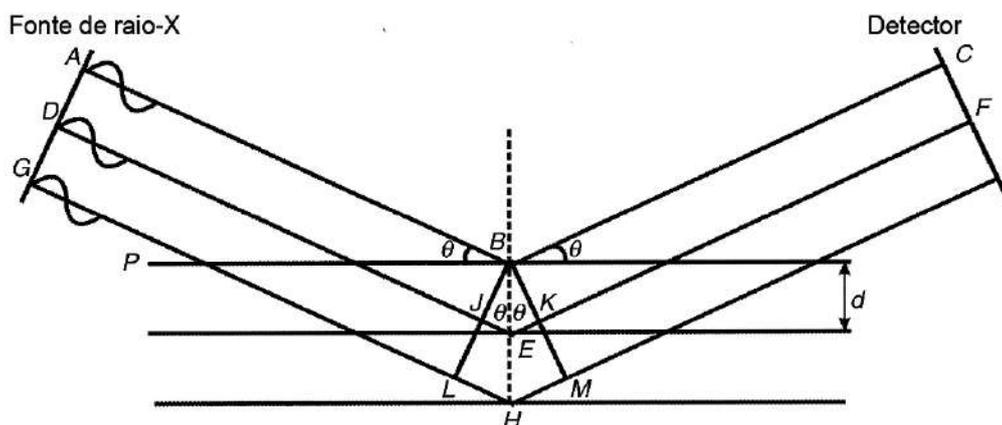


Figura 3.3: Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal. Adaptado de [38]

Para que ocorra uma interferência construtiva é necessário que a diferença de caminho óptico entre os feixes seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio X utilizado. Assim, tal condição é conhecida como lei de Bragg e, matematicamente, é representada por:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Os estudos de difração de raios X aplicados em monocristais e policristais diferem principalmente quanto ao ângulo de incidência e à fixação do ângulo de incidência. O método de Laue, utilizado na análise de monocristais, consiste na utilização de radiação incidente branca, ou seja, composta por uma ampla faixa de comprimentos de onda que compõe o espectro eletromagnético na região dos raios X e o ângulo de incidência fixo. Por outro lado, para análise de policristais se faz uso de radiação monocromática a qual tem seu ângulo de incidência variado durante a análise.

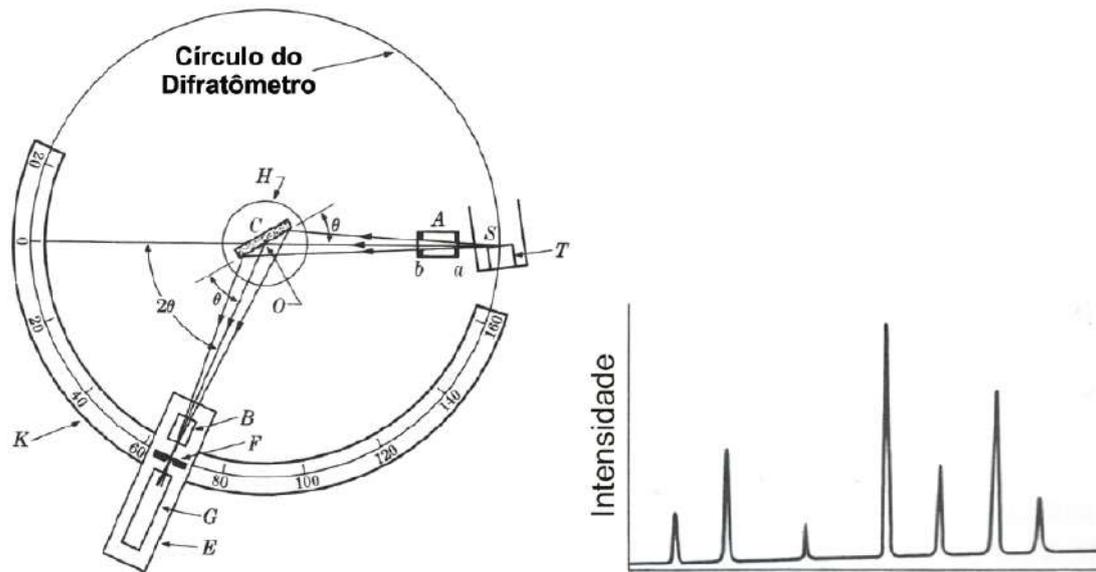


Figura 3.4: Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal. Adaptado [38]

Na figura 3.4, é apresentada uma das possíveis maneiras do funcionamento do difratômetro de raios X. Gerado pela fonte S, o feixe de raios X passa pelo colimador e incide sobre a amostra C, que está fixada sobre o suporte H. Esta rotaciona em torno do eixo O, perpendicular ao plano da folha. Ao cruzarem os colimadores B e F, o feixe incide sobre o detector de raios X, indicado pela letra G, o qual se encontra sobre o suporte E. Os suportes E e H encontram-se acoplados mecanicamente de modo que o movimento de $2x$ graus do detector é acompanhado por uma rotação de x graus da amostra. Este acoplamento garante que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração 2θ . O detector pode permanecer fixo em uma certa posição desejada ou varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante. A intensidade do feixe difratado é medida por um detector, este podendo ser um semiconductor, um contador proporcional, um detector do tipo cintilação ou um Geiger. Além disso, na figura 3.4 também é apresentado um padrão de difração característico de um material cristalino.

Método de Willianson-Hall

Ao ser conduzidas análises de difração de raios X é possível observar o alargamento dos picos de difração bem como seu deslocamento angular em função dos parâmetros de síntese. Este comportamento é usualmente associado à diminuição do tamanho médio de cristalito e/ou aumento das microdeformações da rede cristalina (*strain*). Assim, para determinar essa possível modificação, o método de Willianson-Hall é empregado. A relação entre o "strain" da rede e a largura do pico em um difratograma é dada por

$$B_{strain} = \eta \tan(\theta) \quad (3.2)$$

Desta maneira, o alargamento total de um pico do difratograma é

$$B_t = \frac{k\lambda}{L\cos(\theta)} + \eta\tan(\theta) \quad (3.3)$$

Multiplicando ambos os lados por $\cos(\theta)$ tem-se

$$B_t\cos(\theta) = \frac{k\lambda}{L} + \eta\sin(\theta) \quad (3.4)$$

Assim, ao plotarmos $B_t\cos(\theta)$ por $\sin(\theta)$ obteremos uma reta na qual o coeficiente angular η será o valor de "strain" e o ponto de interceptação da reta sobre o eixo y será $\frac{k\lambda}{L}$. Assim, com o valor do ponto de interceptação da reta sobre o eixo y, podemos determinar o tamanho médio de cristalito (L), como apresentado na Figura 3.5 [72].

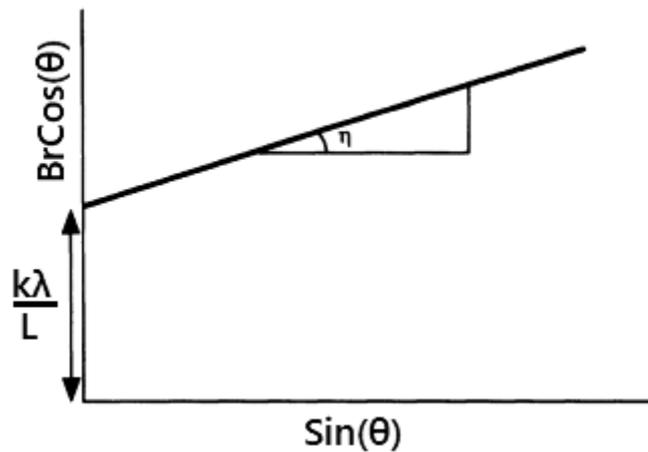


Figura 3.5: Curva de Willianson-Hall para determinação do strain e tamanho médio de cristalito de um material cristalino [72].

A largura do pico a meia altura, tanto para a contribuição do strain quanto para o tamanho médio de cristalito, aumenta com o aumento de 2θ . Assim, quanto menor o ângulo, maior será a precisão dos resultados. O gráfico para as análises de Willianson-Hall pode ser obtido, experimentalmente, com os valores de 2θ e as larguras a meia altura de três ou mais picos do difratograma. Entretanto, o difratômetro possui um alargamento de pico intrínseco, chamado de alargamento instrumental, havendo assim a necessidade de correção desse valor quando mensuramos a largura a meia altura do pico pelo padrão de difração de raios X. Desta forma, obteremos o valor de B_t mediante a equação:

$$B_t = B_o - B_i \quad (3.5)$$

Sendo B_0 e B_i a largura meia altura experimental e instrumental, respectivamente. Após calcular os valores de $B_t \cos(\theta)$ podemos ajustá-los e obter os valores desejados.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura

O desenvolvimento do microscópio eletrônico de varredura se inicia em 1926, quando Busch estudou a trajetória de partículas eletricamente carregadas submetidas a campos elétricos e magnéticos, mostrando que tais campos poderiam atuar como lentes para estas partículas, estabelecendo a base teórica para as lentes magnéticas [73]. Em 1931, Ruska e seus colaboradores trabalharam para a construção de um microscópio que utilizasse elétrons. Eles ficaram desapontados ao calcularem que, mesmo empregando elétrons, haveria um comprimento de onda que limitaria a resolução do microscópio. Porém, Ruska percebeu que mesmo assim, esse limite seria 5 ordens de magnitude menor que os microscópios ópticos. Já em 1935, Knoll construiu o primeiro microscópio de varredura. Porém, sem utilizar as lentes magnéticas para produzir um feixe pequeno, a resolução de seu microscópio foi de aproximadamente $100 \mu\text{m}$. O primeiro microscópio eletrônico de varredura foi desenvolvido em 1942 por Zworykin, que demonstrou que elétrons secundários proporcionavam contraste topográfico. Utilizando um tubo que funcionava como um “pré-amplificador” de elétrons, o microscópio construído por Zworykin conseguiu atingir uma resolução de 50 nm. Em 1963, Pease and Nixon combinaram todas as melhorias feitas até então para fabricar o primeiro microscópio eletrônico de varredura comercialmente viável. Possuindo três lentes magnéticas, esse microscópio também contava com um detector Everhart–Thornley para análise de elétrons secundários [73].

Na técnica de MEV, elétrons provenientes de uma fonte de elétrons, geralmente um filamento de tungstênio, são acelerados por tensões de 1 a 30 kV passando por lentes eletromagnéticas, tudo contido dentro de uma câmara mantida em alto vácuo. Além de serem responsáveis por concentrar os elétrons em um feixe extremamente colimado (cerca de 50 \AA de diâmetro), as lentes eletromagnéticas e as fendas presentes na coluna do microscópio também direcionam o feixe para a amostra, promovendo assim a varredura. Atingindo a superfície da amostra, o feixe interage com os átomos presentes na superfície do material, gerando diversos tipos de sinais: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, Raio X característico, luz visível. Estes sinais estão esquematicamente ilustrados na figura 3.6.

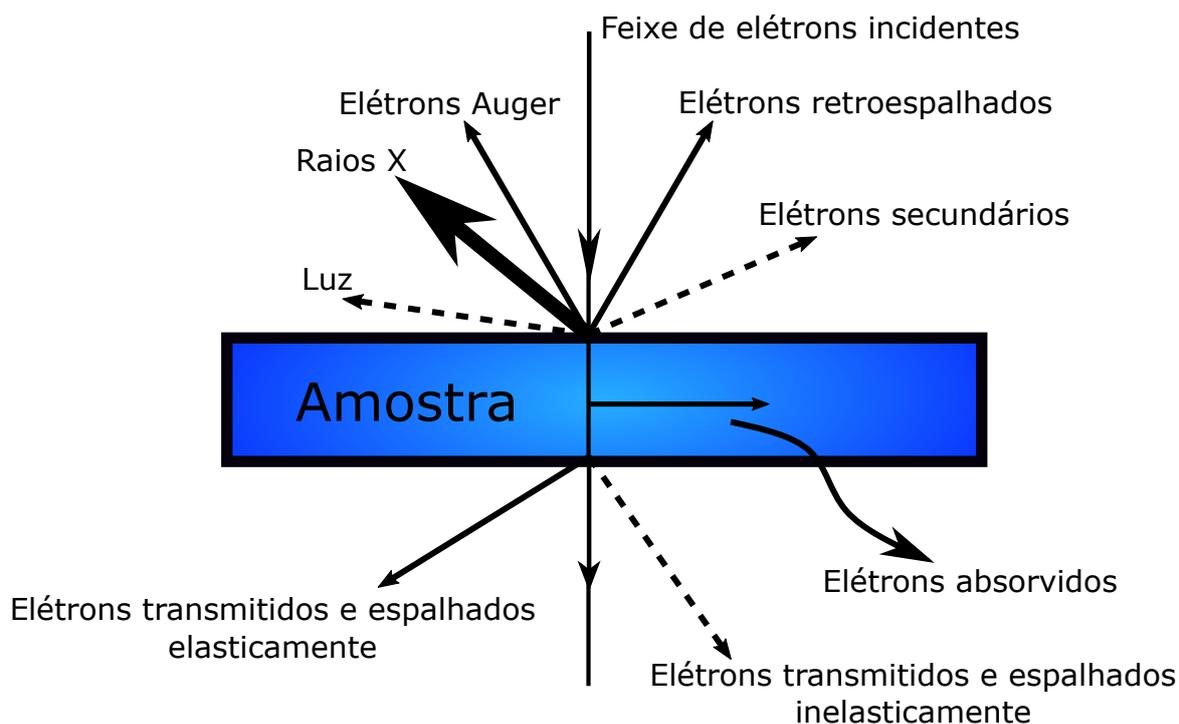


Figura 3.6: Sinais resultante da interação entre o feixe de elétrons com a amostra analisada. Adaptada [38]

Para a formação de imagens em um microscópio eletrônico de varredura, são utilizados, usualmente, dois sinais gerados pela interação do feixe de elétrons com a amostra: os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários possuem baixa energia, resultantes de interações inelásticas entre os átomos presentes na superfície da amostra e o feixe de elétrons. Além disso, os elétrons secundários apresentam imagem com boa profundidade de foco para ampliações entre 10 e 100.000 X. Quando há interação elástica entre o feixe de elétrons e a amostra, o resultado dessa interação são os elétrons retroespalhados, em que estes possuem alta energia, podendo apresentar energia igual ao feixe de elétrons incidente. Além disso, a emissão dos elétrons retroespalhados está intimamente relacionado com o número atômico da amostra analisada e a energia dos elétrons incidentes. Assim, esta relação permite a distinção de fases mediante diferenciação de contraste de tons de cinza em função do número atômico médio (Z) da região analisada [73].

Utilizando dois detectores, um para a detecção dos elétrons secundários e outro para os elétrons retroespalhados, é possível a realização da formação de imagem em um microscópio eletrônico de varredura. Visando atrair os elétrons secundários, o primeiro detector encontra-se sob um potencial positivo. Por outro lado, para detectar os elétrons retroespalhados, o segundo detector é posicionado de maneira a detectar o maior número desses elétrons, pois estes possuem alta energia e, conseqüentemente, difícil captura. Quando os elétrons atingem seus respectivos detectores, produzem uma corrente elétrica que é amplificada eletronicamente, por dispositivos presentes no microscópio, e utilizada para construir a imagem da amostra [73].

O microscópio eletrônico de varredura também nos possibilita uma terceira análise. Esta visa analisar composicionalmente a amostra, utilizando raios X característicos emitidos pela amostra durante sua interação com o feixe de elétrons. Para essa análise, um detector de energia dispersiva de raios X é necessário para obtenção dos resultados. Assim, esse detector possibilita uma análise qualitativa e semi-qualitativa da composição da amostra, permitindo a identificação dos elementos químicos presentes na amostra e, conseqüentemente, a determinação da proporção entre eles [73].

3.5 Microscopia de força atômica

Visando aferir forças menores que $1 \mu\text{N}$, o Dr. Gerd Binnig *et al* desenvolveram em 1985 o primeiro microscópio de força atômica [74]. Fundamentada pela microscopia de tunelamento, a técnica de microscopia de força atômica, em inglês *Atomic Force Microscopy* (AFM), utiliza uma ponteira fixa (também chamada de *tip*) em uma haste flexível que, em contato com a amostra a ser analisada, “varre” a superfície desse material enquanto uma base piezoelétrica é responsável pela movimentação desse material nas direções dos eixos x e y , possibilitando assim o mapeamento topográfico da amostra. O funcionamento de um microscópio de força atômica está representado na figura 3.7.

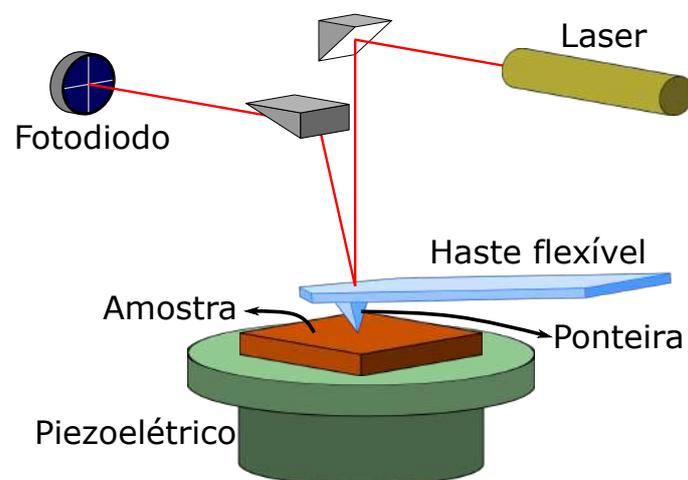


Figura 3.7: Esquema ilustrativo de um microscópio de força atômica.

Um laser é orientado em direção à parte superior da ponteira, que por sua vez é refletido em direção a um fotodiodo. Quando a haste flexível varre o material, processo realizado linha por linha, esta varia de acordo com a topografia deste, ocasionando a variação do sinal do laser captado pelo fotodiodo. Estas variações captadas pelo fotodiodo podem decorrer de dois processos: uma variação da haste na vertical, devida às interações ponta-superfície, ou ainda na horizontal, ocasionadas por pequenas torções na haste [75].

Há dois modos para obtermos o perfil topográfico do material. No primeiro, chamado de modo contato, a ponteira está em contato físico e contínuo com o material e, além

disso, é provocado um deslocamento mecânico na ponteira devido à própria superfície da amostra, ou ainda por uma força repulsiva que ocasiona o movimento de deflexão da haste. Este modo é recomendado para se obter uma maior definição superficial e detalhes da topografia. Porém, resquícios de sujeiras, provenientes de má preparação da amostra, como gotículas de água ou poeira, podem levar à interpretações errôneas dos resultados aferidos. Outro método para se obter o perfil topográfico do material é denominado dinâmico. Neste, são provocadas oscilações na haste flexível com frequência próxima a sua frequência de ressonância de forma que seu deslocamento fica por conta da variação da força que o sistema faz para sustentar, de maneira constante, a força entre a interação ponta-superfície [76]. Apesar de haver perda de definição da imagem no modo de varredura dinâmico, este é mais indicado para análises de nanopartículas, já que para estas pode ocorrer o deslocamento da amostra.

3.6 Microscopia de força Kelvin

Possibilitando o mapeamento do potencial elétrico da superfície da amostra, a microscopia de força Kelvin (KFM) é uma técnica baseada na microscopia de força atômica que vem sendo utilizada amplamente na investigação de propriedades elétricas e eletrônicas na superfície de semicondutores e metais. O mapeamento do potencial elétrico da superfície da amostra é obtido por meio das forças de interação eletrostática entre a superfície da amostra e uma sonda condutora. Além disso, essa varredura é realizada em modo não aferindo-se a diferença entre a função trabalho da ponteira condutora e da superfície do material, definido como potencial de superfície (V_s) dada por:

$$V_s = \frac{\phi_p - \phi_a}{-e} \quad (3.6)$$

sendo e uma unidade de carga elétrica e ϕ_p e ϕ_a as funções trabalho da ponteira e da amostra, respectivamente. Devido a diferença entre os níveis de energia de Fermi da amostra e da ponteira, com a aproximação entre elas, há o surgimento de uma força elétrica. É possível remover esta diferença entre os níveis de Fermi (E_f) com a aplicação de um potencial (V_{dc}). Assim, o potencial externo para igualar E_f é igual a diferença entre ϕ_p e ϕ_a . Portanto, conhecendo a função trabalho da ponteira, é possível calcular a função trabalho da amostra e, conseqüentemente, mapear o potencial elétrico de superfície da mesma [76]. Além disso, podemos aplicar um campo elétrico no porta amostra metálico para averiguar o fluxo de cargas na superfície do material.

3.7 Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia UV/VIS baseia-se no princípio da absorção de ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da luz visível ao ultra violeta (UV). O equipamento utilizado para realizar esta análise é denominado de espectrofotômetro e sua representação encontra-se na figura 3.9. A amostra é inserida no caminho óptico do espectrofotômetro, assim, uma onda eletromagnética, possuindo comprimento de onda que varia da luz visível ao ultra violeta, é gerada por uma fonte. Essa radiação passa através de um monocromador, que seleciona apenas um comprimento de onda por vez.

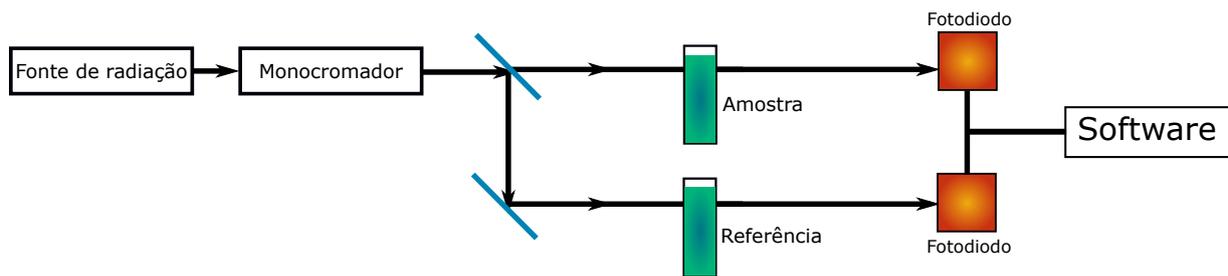


Figura 3.8: Representação esquemática do espectrofotômetro.

Posteriormente, o feixe incide sobre um beam splitter, onde ocorre dois processos: a transmissão do feixe para a amostra e a reflexão deste para um espelho. Este reflete o feixe e o faz atravessar uma referência. Após isso, os feixes que atravessaram a amostra e a referência são captados por fotodiodos e a informação é processada por um software [77], que mediante a lei de Lambert-Beer, processa os dados obtidos e gera um gráfico da diferença entre a absorbância da amostra e a referência, como mostrado abaixo:

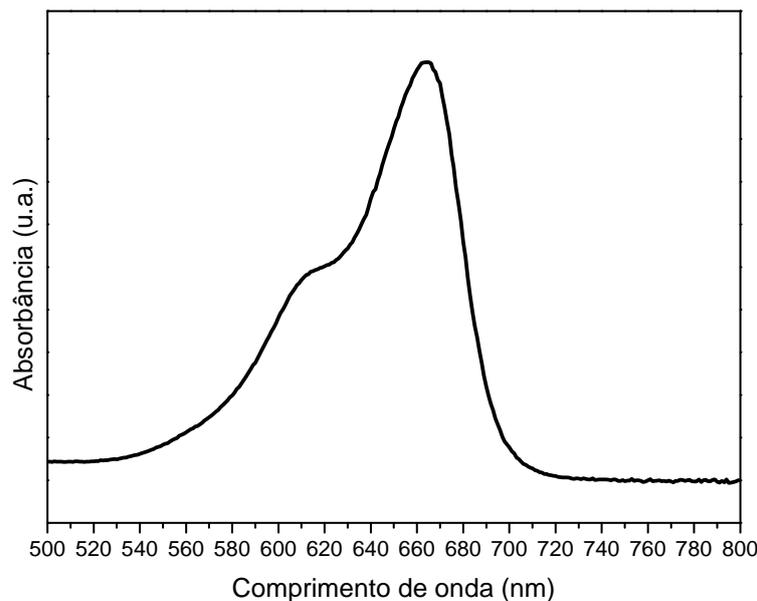


Figura 3.9: Exemplo do gráfico obtido pelo espectrofotômetro.

Modelo teórico da Lei de Lambert-Beer para o espectrofotometro

No espectrofotômetro, quando uma luz incide na amostra, parte dela é absorvida. Esta fração de luz absorvida depende de alguns fatores como a espessura (l), a concentração (c) que absorve a luz, e a natureza química (a) do composto, que é característica intrínseca do material. A relação entre a quantidade de luz absorvida e as grandezas acima citadas pode ser encontrada por duas maneiras diferentes: $-dI =$ decréscimo infinitesimal da luz transmitida devido ao aumento infinitesimal da espessura (dl) da amostra, a uma concentração (c) constante. $-dI =$ decréscimo infinitesimal da luz transmitida devido ao aumento infinitesimal da concentração (dc) da amostra, mantida a espessura (l) constante.

Pra o primeiro caso temos que

$$-\frac{dI}{I} \propto c \cdot dl, \quad (3.7)$$

e introduzindo a constante de proporcionalidade (k) temos que

$$\frac{dI}{I} = -kcdl. \quad (3.8)$$

Integrando a equação 5.5 temos que

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^l kcdl \quad (3.9)$$

o que resulta em

$$\ln \frac{I}{I_0} = -kcl \quad (3.10)$$

que podemos reescrever como

$$\ln \frac{I_0}{I} = kcl \quad (3.11)$$

por fim, podemos fazer a mudança do logaritmo neperiano (\ln) para o decimal (\log_{10})

$$\text{Absorbancia} = \log_{10} \frac{I_0}{I} = acl \quad (3.12)$$

com $a = \frac{k}{\log e}$

Já para o segundo caso

$$-\frac{dI}{I} \propto l \cdot dc, \quad (3.13)$$

e introduzindo a constante de proporcionalidade (k) temos que

$$\frac{dI}{I} = -kldc. \quad (3.14)$$

Integrando a equação 3.14 temos que

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^c kldc \quad (3.15)$$

o que resulta em

$$\ln \frac{I}{I_0} = -klc \quad (3.16)$$

que podemos reescrever como

$$\ln \frac{I_0}{I} = klc \quad (3.17)$$

por fim, podemos fazer a mudança do logaritmo neperiano (\ln) para o decimal (\log_{10})

$$Abs = \log_{10} \frac{I_0}{I} = acl \quad (3.18)$$

com $a = \frac{k}{\log e}$

Temos o mesmo comportamento para a absorbância. Esse comportamento é conhecido como Lei de Lambert-Beer. [78]

3.8 Espectroscopia Fotoacústica

Uma das técnicas para investigar a interação da radiação com a matéria é a espectroscopia fotoacústica. Essa interação produz diversos fenômenos físicos como absorção, reflexão, transmissão, luminescência, entre outros. O fenômeno investigado neste trabalho, utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica, trata-se do espectro de absorção da radiação eletromagnética, na região do visível, pela matéria.

Breve Histórico

Ao desenvolver o telefone em 1880, Graham Bell observou pela primeira vez o efeito fotoacústico. Com a incidência de luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula fechada, Graham Bell percebeu que essa interação gerava no ar a sua volta sons audíveis, que podiam ser amplificados e captados a partir de um tubo ligado à célula [79]. Posteriormente, ao estudar o efeito fotoacústico em fluídos, ele concluiu que os efeitos sonoros dependiam do tipo de substâncias que eram expostas à radiação e, além disso, os sons eram característicos de cada raio do espectro que eram absorvidos pelo material [79]. Em seus ensaios, o detector utilizado por Bell era seu próprio ouvido, o que limitava muito a obtenção de dados quantitativos, sendo essa provavelmente uma das causas que levaram

os experimentos fotoacústicos a serem retomados apenas 50 anos depois [80]. Com o avanço tecnológico e, conseqüentemente, o desenvolvimento de microfones mais sensíveis, os estudos referentes ao efeito fotoacústico foram retomados, com análises sendo realizadas em gases.

As análises do efeito fotoacústico foram restritas a aplicações em gases até 1973, quando estudos utilizando materiais sólidos tiveram início. Por volta de 1980, Parker, Rosencwaig e Gersho [81] desenvolveram toda teoria que descreve o efeito fotoacústico utilizando materiais sólidos e também propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica. Assim, a partir das análises realizadas, eles demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico era o fluído periódico de calor entre o gás contido na célula fotoacústica e a superfície do material, tratando-se assim de um efeito fototérmico. Posteriormente, estudos mostraram que esse efeito não era o único que contribuía para o sinal fotoacústico, mas também efeitos como a contração, flexão e expansão da amostra, assim como a liberação de gases em razão da excitação óptica.

O efeito fotoacústico

O efeito fotoacústico ocorre quando incidimos no material, posicionado no interior da célula fotoacústica contendo gás, um feixe de luz modulado. A luz absorvida pelo material é transformada em energia térmica, ocorrendo a excitação dos níveis de energia da amostra. Com o aquecimento periódico da amostra, há uma variação de pressão do gás presente na célula fotoacústica e um microfone acoplado a essa detecta o efeito fotoacústico e a intensidade desse sinal depende da frequência modulada da luz incidente na amostra.

No processo de difusão térmica, quando a luz modulada incide sobre a amostra, há um fluxo térmico desde a amostra até o gás circundante, provocando nele uma variação de temperatura que depende da frequência de modulação da luz, como apresentado na figura 3.10(A). Porém, apenas a camada do gás que está próxima a interface amostra-gás é que interage termicamente com as flutuações de temperatura da amostra. Assim, essa camada de gás passará a se expandir e contrair periodicamente atuando como um pistão, gerando uma onda de pressão no interior da câmara fechada. O sinal fotoacústico é gerado por meio da variação dessa pressão exercida pelo gás e esse sinal é detectado por um microfone acoplado ao sistema. Esse mecanismo é conhecido como modelo de pistão simples [81].

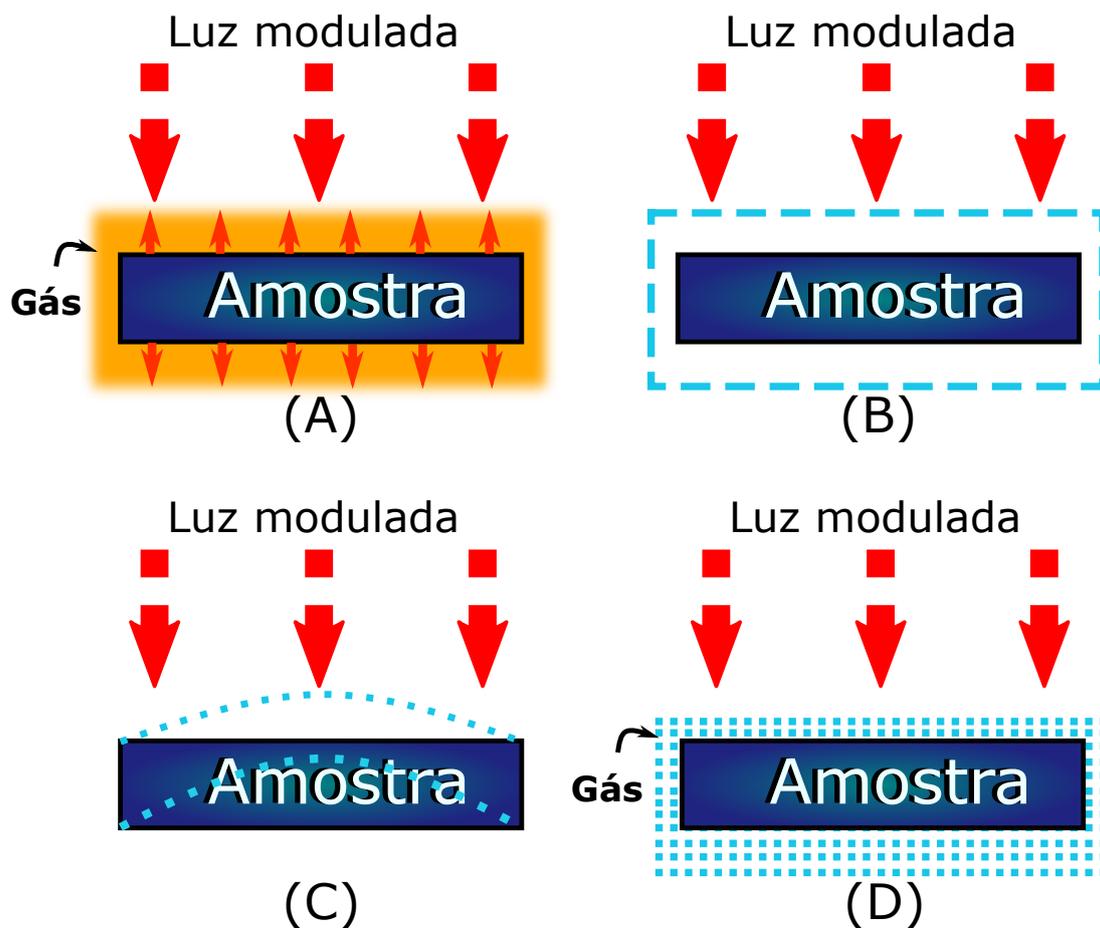


Figura 3.10: Ilustração esquemática do mecanismo de geração do sinal fotoacústico: (A) Difusão térmica; (B) Expansão térmica; (C) Flexão termoelástica; (D) Efeito fotobárico. Adaptado da referência [81].

No processo de expansão térmica é a própria amostra que expande e contrai pelo seu aquecimento periódico devido à sua interação com a luz modulada. Assim, o movimento provocado pelas contrações e expansões da amostra atuam como um pistão sobre a coluna de gás, provocando o sinal fotoacústico (figura 3.10(B)). Neste caso, a intensidade do sinal depende do coeficiente de expansão térmica do material analisado. Esse processo é conhecido como modelo de pistão composto [81].

O processo de flexão termoelástica, apresentado na figura 3.10(C), ocorre quando a amostra é presa em suas extremidades. A luz modulada incidente na amostra gera nesta um gradiente de temperatura em seu interior, que é perpendicular à sua face de maior dimensão [81]. Devido a este gradiente, a expansão térmica será dependente da profundidade, flexionando o material. Esta flexão periódica faz com que a superfície da amostra produza o sinal fotoacústico [81].

O efeito fotobárico ocorre em amostras fotoquimicamente ativas, por meio de troca gasosa entre a amostra e o gás da célula fotoacústica (figura 3.10(D)). É o que ocorre, por exemplo, quando é analisado folhas de plantas que liberam oxigênio quando realizam fotossíntese induzida pela luz incidente durante a medida [81].

Montagem experimental

A montagem experimental utilizada no presente trabalho, apresentado na figura 3.11, consiste de uma lâmpada de arco de Xenônio (Oriel, modelo 68820), com potência nominal de 1000 W, e emissão no intervalo entre 180 a 4000 nm. A luz emitida passa por um monocromador (Oriel, modelo 77250 (1/8 m)), com fendas de entrada e saída, ajustadas em 3,16 mm. A frequência de modulação da luz é controlada por meio de um modulador mecânico (Stanford Research System, modelo SR 540) que, mediante um fotodiodo, fornece um sinal de referência para o amplificador (*Lock-in*). A luz monocromática é focada por lentes e incide perpendicularmente na amostra, excitando a amostra na região focal do feixe de luz, para que esta recebe o máximo de intensidade possível.

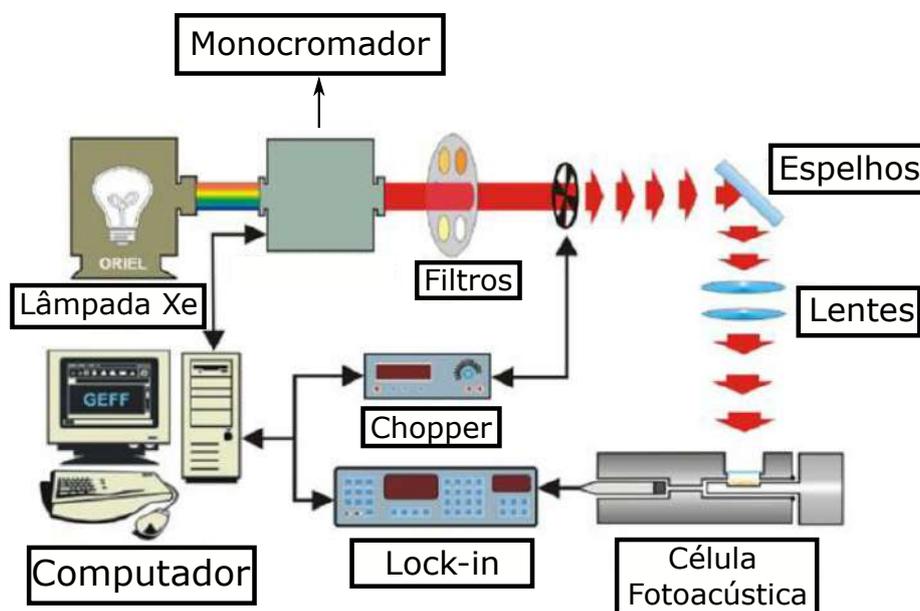


Figura 3.11: Esquema da montagem experimental da técnica de espectroscopia fotoacústica. Adaptado da referência [82].

A luz atinge o interior da célula fotoacústica (figura 3.12) após ser propagada através de uma janela de quartzo, pois este material é transparente na região espectral de emissão da lâmpada. O microfone acoplado à célula fotoacústica (Brüel & Kjaer, modelo BK 2669) fica conectado a um pré-amplificador e uma fonte de alimentação. O sinal captado pelo microfone é transferido para o amplificador sincronizado (EG & G Instruments, modelo 5110). O amplificador fornece a fase e a intensidade do sinal fotoacústico que são transferido para um computador.

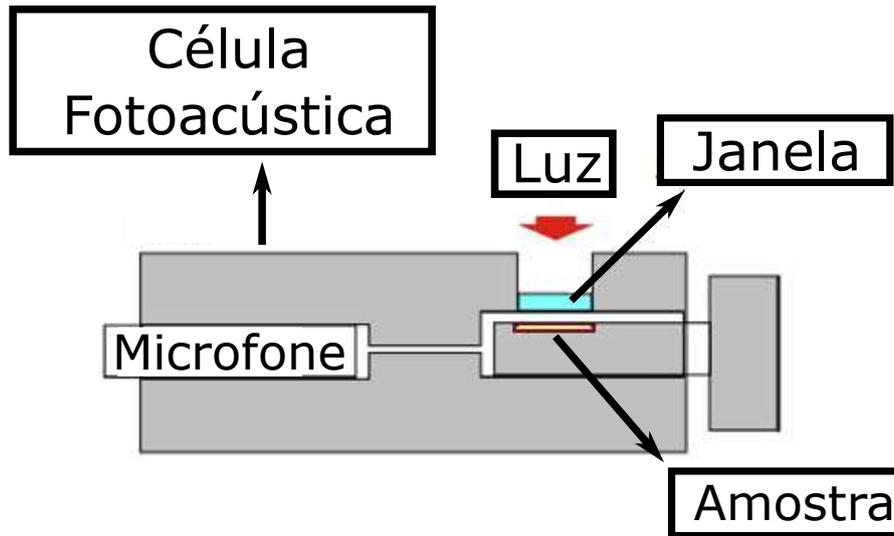


Figura 3.12: Esquema de um corte lateral da célula fotoacústica. Adaptado da referência [82].

A lâmpada não emite a mesma intensidade em todos os comprimentos de onda, e para correção, o sinal é normalizado pelo sinal de referência obtido por uma análise de uma amostra em pó de carvão ultrapuro.

3.9 Teoria de Kubelka-Munk e método gráfico de Tauc para determinação da energia de gap.

A teoria K-M fornece uma equação que relaciona a reflectância da radiação incidente sobre uma amostra opaca, que se encontra sob iluminação difusa, com a absorção promovida pela amostra de tal radiação [83].

Para uma camada de material de espessura d , a relação entre o fluxo de radiação monocromática (I) propagando-se na direção x , que incide sobre a amostra, e o fluxo que é espalhado (J) é dada pelo sistema de equações diferenciais abaixo:

$$-\frac{d}{dx}I = -(K + S)I + SJ \quad (3.19)$$

$$\frac{d}{dx}J = -(K + S)J + SI \quad (3.20)$$

sendo S e K , os coeficientes de espalhamento e o de absorção da luz por unidade de comprimento, respectivamente. Resolvendo o sistema de equações diferenciais acima, obtemos a função de Kubelka-Munk:

$$F(R) \equiv \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.21)$$

sendo R a reflectância promovida pela camada do material opaco. $F(R)$ é chamado de parâmetro de Kubelka-Munk e geralmente está associado ao espectro de absorção [83].

Para determinarmos a energia de gap de amostras com diferentes tamanhos de partícula, o método gráfico de Tauc [83,84] deve ser utilizado:

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3.22)$$

sendo h a constante de Planck, ν a frequência da radiação incidente no material, α a constante de absorção, E_g a energia de gap, A uma constante de proporcionalidade e o expoente n o fator que indica a natureza da transição da amostra. Para o caso do composto BiFeO_3 , estudos relatados na literatura indicam que o valor de n é $1/2$. No nosso caso, a constante α é equivalente ao parâmetro de Kubelka-Munk na equação 3.21, pois ambos estão relacionados com a absorção [83], sendo assim:

$$(h\nu F(R))^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.23)$$

sendo a interceptação com o eixo x da reta tangente ao ponto de inflexão da curva, gerada mediante a equação 3.23, a energia de gap E_g .

3.10 Método de adsorção BET

A teoria de adsorção multimolecular, ou Método de BET, foi desenvolvida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida [85]. Uma das mais importantes análises dessa técnica é a determinação da área superficial disponível para adsorção de moléculas de gás pelo material sólido. A área superficial é o meio pelo qual um sólido interage com seu entorno e essa pode ser determinada pela adsorção de um gás na superfície do material e, por meio de cálculos matemáticos, determinar a quantidade de gás adsorvido por uma camada monomolecular na superfície do material [86].

A adsorção na superfície do material pode ocorrer de duas formas: adsorção física e adsorção química [86]. Esses mecanismos são distintos pela natureza das atrações intermoleculares entre a superfície do material e a molécula de gás, com o primeiro sendo uma interação física, enquanto o último reage via ligação química [86]. Entretanto, os dois tipos de adsorção são fundamentalmente arbitrários, e para os casos existentes, não há diferenciação clara entre esses processos [85].

A fisissorção ocorre pelas forças de van der Waals relativamente fracas e, consequentemente, é necessário uma baixa energia (1 - 2 kcal/mol) para remover moléculas gasosas fisissorvidas na superfície de um material [86]. Esse tipo de adsorção apresenta uma cinética rápida e todas as superfícies em alto vácuo podem ser consideradas livres de moléculas fisissorvidas. Além disso, a adsorção física é um processo reversível e a dessorção pode ser induzida pelo aumento de temperatura do sistema. A fisissorção também é um

processo de adsorção não dissociativo, podendo ser capaz de adsorver as moléculas de gás em múltiplas camadas na superfície do material [86]. O processo de fisissorção fornece informações relevantes sobre o material analisado como área superficial, tamanho de poros e distribuição dos tamanhos de poros [86].

Por outro lado, a quimissorção ocorre devido às forças de valências químicas formadas entre o material e as moléculas de gás. Portanto, esse processo requer uma grande quantidade de energia (10 - 100 kcal/mol) se comparado ao processo de fisissorção, pois as moléculas do gás estão ligadas a partes reativas da superfície do material [86]. Esse processo, por apresentar um rearranjo da densidade de elétrons na superfície do material, é muitas vezes dissociativo e possivelmente reversível. Ao contrário da fisissorção, a quimissorção é limitada à apenas uma monocamada adsorvida na superfície do material, sendo útil para a caracterização de superfícies de catalisadores e também o processo principal das reações químicas na catálise heterogênea [86].

Como dito anteriormente, o processo de fisissorção geralmente é fraco e reversível. Desta forma, para determinar a área superficial do material, este deve ser resfriado e um método matemático é utilizado para estimar a monocamada adsorvida em sua superfície. Esse cálculo leva em consideração a quantidade de gás/vapor utilizado para formar a monocamada, bem como as dimensões e o número de moléculas [86]. Apesar de haver inúmeros métodos para determinação da área superficial de um material, a equação BET, conforme mostrada abaixo, é uma das mais utilizadas para determinar tal propriedade.

$$\frac{\chi}{V(1 - \chi)} = \frac{1}{V_m \cdot c_{BET}} + \frac{\chi \cdot (c_{BET} - 1)}{V_m \cdot c_{BET}} \quad (3.24)$$

Onde V é o volume das moléculas adsorvidas, V_m o volume da monocamada, c_{BET} é a constante de BET e χ é a pressão relativa (P/P_o). A constante c_{BET} é determinada pelo rearranjo algébrico da aproximação da série para a determinação dos volumes da adsorção da i -ésima camada subsequente [86]. Além disso, essa constante está relacionada à força de interação adsorbato-adsorvente e, conseqüentemente, quanto maior é o valor de c_{BET} maior será a interação. Portanto, a equação 3.28 é geralmente utilizada para determinar uma área de superfície relacionada à capacidade de adsorção do material [86]. Plotando graficamente $\chi/V(1 - \chi)$ no eixo das ordenadas e χ no das abcissas, o resultado será uma reta em um certo intervalo de χ . Assim, determinando a inclinação e a interceptação desse gráfico linear, é possível definir o volume da monocamada de gás adsorvido no material. A inclinação de tal gráfico é dado por

$$\text{Inclinação} = \frac{c_{BET} - 1}{V_m \cdot c_{BET}} \quad (3.25)$$

E a interceptação é dada por

$$\text{Interceptação} = \frac{1}{V_m \cdot c_{BET}} \quad (3.26)$$

Assim, mediante as equações 3.25 e 3.26, pode-se determinar V_m

$$V_m = \frac{1}{\text{Inclinação} + \text{Interceptação}} \quad (3.27)$$

Desta forma, a área superficial do material é dado por

$$A = \frac{V_m \cdot N_a \cdot a_m}{v_m \cdot m_s} \quad (3.28)$$

Onde N_a é o número de Avogrado ($6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$), a_m é a área de seção transversal efetiva de uma molécula adsorvida, v_m é o volume molar de uma molécula adsorvida (22.4 mL de volume ocupado por 1 mol de gás adsorvido na condição padrão) e m_s é a massa do material adsorvente [86].

Para analisar um material por método de adsorção BET, a amostra deve ser desgaseificada, pois em sua superfície pode haver gases fisissorvidos após a fabricação e durante o tratamento, manuseio e estocagem [87]. Além disso, as condições de desgaseificação devem ser capazes de gerar pontos reprodutíveis de BET e não detectar mudanças físicas ou químicas no material analisado. Outro fator importante é que a temperatura, pressão e tempo de tal processo devem ser de tal modo que a superfície da amostra analisada seja reproduzida o mais próximo possível da superfície original [87]. Entretanto, deve-se ter precaução com materiais submetidos a desgaseificação a temperaturas elevadas, para evitar que a natureza da superfície e integridade dos materiais não sejam alteradas. A retirada dos gases presentes na superfície do material a ser analisado é geralmente obtida submetendo tal amostra a vácuo, purgando esta em fluxo de vapor não reativo, gás seco ou aplicação do método cíclico de dessorção-adsorção.

O adsorvato para realizar o processo de adsorção comumente é o nitrogênio de qualidade analítica a temperatura criogênica. Entretanto, para materiais que apresentam área superficial específica extremamente pequenas ($< 0,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) o uso de criptônico a temperatura de nitrogênio líquido é preferido, uma vez que a proporção de gás adsorvido é baixa o uso desse diminui a possibilidade de erros analíticos [87]. Com o aumento da temperatura a quantidade de gás adsorvido na superfície do material também aumenta, motivo pelo qual as análises são realizadas a 77,4 K, ponto de ebulição do nitrogênio líquido.

Após a etapa de desgaseificação, a célula contendo o material é movida para o módulo de análise e submersa parcialmente em nitrogênio líquido. O nitrogênio líquido é utilizado para o resfriamento e manutenção da temperatura baixa na amostra, para garantir que no

momento da análise as interações entre a superfície do material analisado e as moléculas de gás sejam fortes o suficiente para serem obtidos valores detectáveis de adsorção. Após a calibração do equipamento, o adsorvato é introduzido no interior da célula da amostra por meio de um pistão de calibração para realização das medidas. O procedimento experimental descrito anteriormente está ilustrado na figura 3.13.

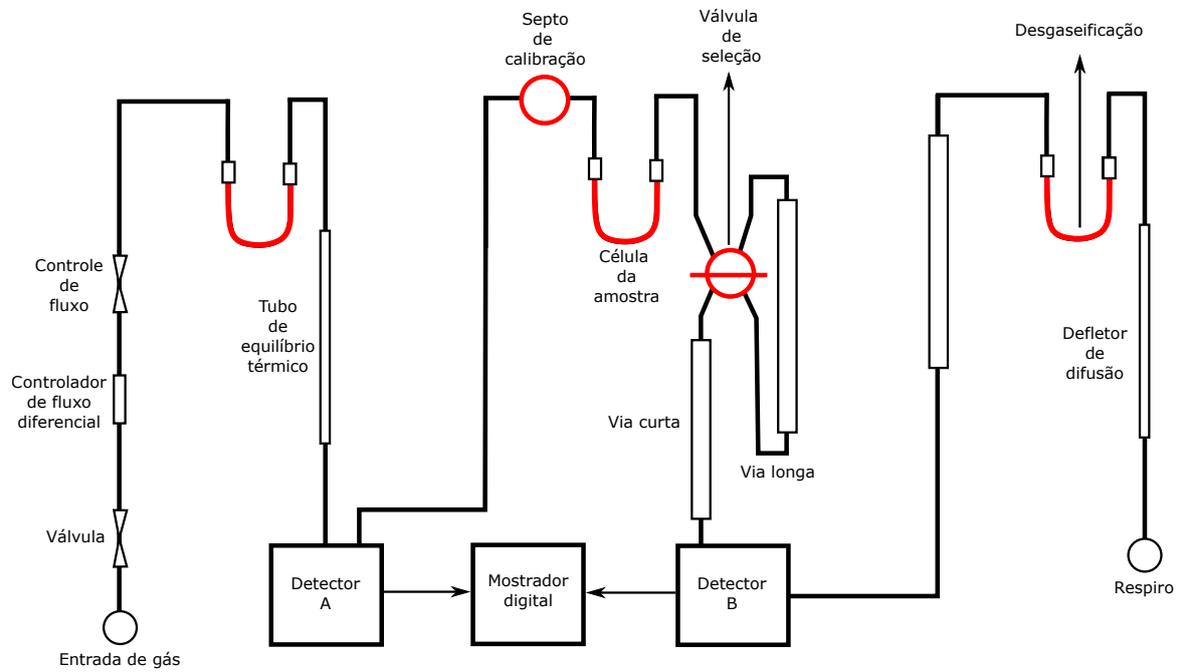


Figura 3.13: Apresentação esquemática do procedimento experimental da análise de adsorção por método de BET. Adaptado da referência [87]

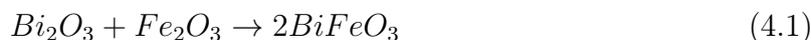
Capítulo 4

Métodos experimentais

No presente capítulo, serão apresentados os aspectos técnicos referentes ao processamento das amostras analisadas, bem como as técnicas experimentais utilizadas.

4.1 Obtenção do BFO monofásico

Para a sintetização do composto $BiFeO_3$, foram utilizados os pós precursores Bi_2O_3 e Fe_2O_3 de purezas 99,975% e 99,945%, respectivamente, da marca Alfa Aesar. Para determinar a massa de cada óxido precursor, utilizou-se a estequiometria abaixo:



Após aferição das massas em uma balança analítica, homogenizou-se os óxidos com pistilo em almofariz de ágata durante 15 minutos. Posteriormente, colocou-se os pós homogenizados em um vaso de moagem de aço VC - 131 juntamente com esferas de aço - cromo de 3 mm, com razão entre massa de amostra e massa de esfera 1:30. Posicionou-se este sistema em um moinho planetário da marca Retsch de modelo PM 100 a rotação de 400 RPM durante 12 horas, com pausas de 10 minutos a cada 1 hora de moagem. Em seguida, retirou-se o pó do vaso de moagem, o qual foi pastilhado utilizando uma prensa uniaxial. Para inibição de possíveis fases secundárias, submeteu-se as pastilhas a um tratamento térmico de sinterização rápida (*fast firing*) a 875 °C durante 1 minuto e subseqüentemente um súbito resfriamento à temperatura ambiente, como ilustrado na figura 4.1. Tais parâmetros de síntese foram utilizados segundo trabalhos anteriores [88].

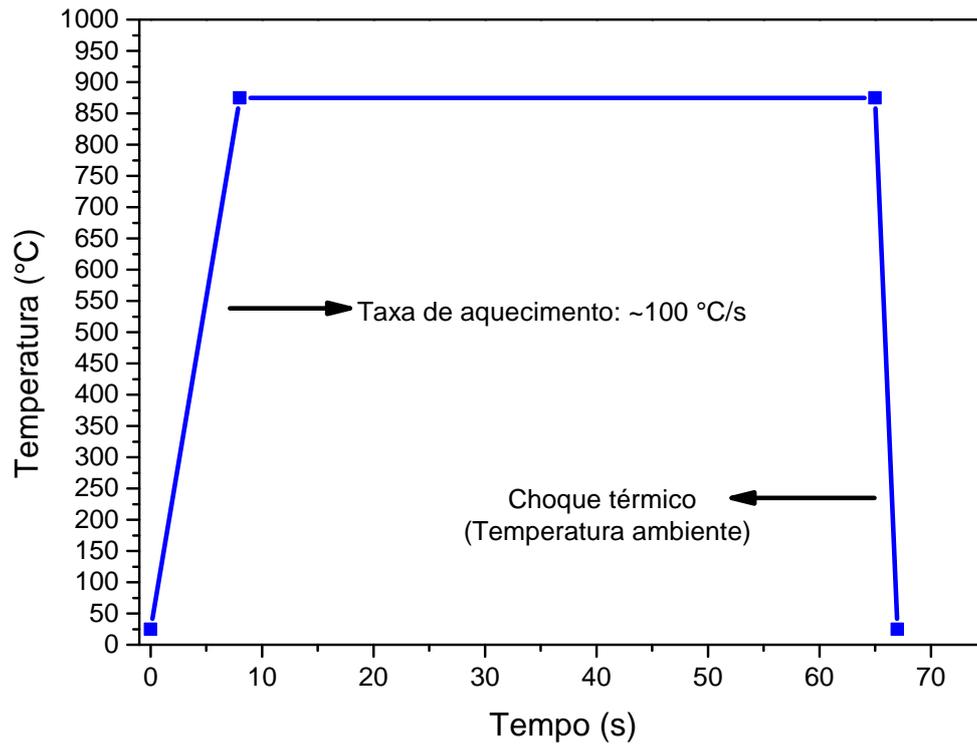


Figura 4.1: Gráfico de temperatura em função do tempo empregado no processo de sinterização do composto BFO por meio do método *fast firing*.

4.2 Criomoagem

Após obtenção do composto $BiFeO_3$, as pastilhas de BFO sinterizadas foram moídas. Posteriormente, utilizou-se uma célula adaptada para o moinho de altas energias (Retsch PM 100) elaborada pelo Grupo de Inovação de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Após posicionar o vaso de moagem na célula, adicionou-se nitrogênio líquido à célula, sem contato direto com a amostra, e esperou-se a temperatura do conjunto termalizar. Posteriormente, foram realizados processos sucessivos de criomoagem de 15 minutos, reabastecendo e termalizando a célula com nitrogênio líquido entre tais processos, empregando-se esferas de 5 mm de aço cromo e uma rotação de 250 RPM, a temperaturas entre 100 e 173 K. Esse processo resultou em um tempo efetivo de criomoagem de 150 minutos. Os parâmetros utilizados para a obtenção do pó criomoído segue os utilizados em trabalhos anteriores [36]. Após esta etapa, a amostra criomoída foi retirada do vaso de moagem.

4.3 Método de co-precipitação - Síntese do Fe_3O_4

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas via método de coprecipitação em meio básico [89]. Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de cloretos de ferro com

concentrações de 0,12 M de Fe^{+3} , utilizando como precursor $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de pureza 98% da marca *Sigma Aldrich*, e 0,06 M de Fe^{+2} , utilizando como precursor $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ de pureza 99% da marca *Sigma Aldrich*. Sob agitação magnética, adicionou-se 16 mL de NH_4OH 28% da marca Anidrol no béquer, mantido à 80 °C, que continha a solução e instantaneamente, um precipitado de coloração preta se formou. Após 1 hora, resfriou-se o sistema à temperatura ambiente e manteve-se o sistema em repouso para a separação do precipitado utilizando um ímã permanente. Após a completa precipitação da magnetita, removeu-se a solução utilizando uma micropipeta. Posteriormente, adicionou-se água destilada ao béquer para repetir o processo de precipitação afim de remover possíveis impurezas presentes no pó. Realizou-se esse processo de lavagem três vezes. Após esse processo, secou-se o precipitado de nanopartículas em estufa a 80 °C. Retirou-se do béquer após o processo de secagem e macerou-se o pó com auxílio de um almofariz e pistilo de ágata. Por fim, colocou-se o pó em um recipiente fechado e este foi colocado em um dessecador para que não houvesse oxidação do pó.

4.4 Acoplamento mecânico

Para promover o acoplamento mecânico entre os compostos $BiFeO_3$ e Fe_3O_4 , utilizou-se uma célula adaptada para o moinho de altas energias (Retsch PM 100) elaborada pelo Grupo de Inovação de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Após posicionar o vaso de moagem na célula, adicionou-se nitrogênio líquido ao recipiente e esperou-se a temperatura do conjunto termalizar. Posteriormente, foram realizados processos sucessivos de criomoagem de 15 minutos, reabastecendo a célula com nitrogênio líquido entre tais processos, empregando-se esferas de 10 mm de aço cromo a uma rotação de 250 RPM, a temperaturas entre 100 e 173 K. O tempo efetivo de moagem/acoplamento durou 60 minutos, tempo este escolhido com base em estudos preliminares [28], que demonstraram sua efetividade na formação de heterojunções entre os pós de BFO e magnetita. Após o processo de acoplamento, retirou-se o compósito do vaso de moagem.

4.5 Difratometria de raio X

Os pós e corpos cerâmicos obtidos nas diferentes etapas do processo de síntese que almejou a produção de compósitos $BiFeO_3/Fe_3O_4$ tiveram sua formação de fases cristalográficas acompanhadas via análises de difração de raios X. Após o acoplamento mecânico entre o BFO criomoído e a magnetita, os compósitos também foram submetidos à análise de difração de raios X. Essas análises foram obtidas por meio de um difratômetro Shimadzu (XRD-7000) utilizando radiação $Cu - K_\alpha$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$). As medidas para determinação de fase e análise de Willianson-Hall foram realizadas em modo contínuo com

velocidade de varredura de 0,1 grau/min no intervalo angular de 20° a 60° à temperatura ambiente.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura

Após submetidas à análise de difração de raios X, as amostras citadas foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura por meio de um microscópio de duplo feixe Scios (FEI) disponível no Complexo de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM). Para a preparação, dispersou-se os pós em acetona com auxílio de um sonificador de ponta durante 5 minutos. Posteriormente, depositou-se a dispersão em um substrato de mica, escolhido devido à sua superfície apresentar rugosidade à nível atômico. Posteriormente, colocou-se esse sistema (substrato + mica) em um metalizador afim de depositar uma fina camada de ouro na superfície da amostra e, conseqüentemente, promover a condutividade superficial na mesma.

4.7 Microscopia de força Kelvin (KFM)

Após submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura, análise de microscopia de força kelvin foram realizadas nas amostras citadas anteriormente. As imagens de microscopia de força Kelvin (KFM) foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica Shimadzu (SPM-9700) disponível no Complexo de Apoio a Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM). Este conta com ponteiros de sílica recobertas com uma camada de Pt-Ir, com constante de mola de 0,5-9,5 N/m e frequência de ressonância de 45-9.5 kHz. Para realizar a análise de KFM, dilui-se a amostra em acetona e posteriormente depositou-se a dispersão em um substrato de mica, que possui arranjo atômico plano. Para investigar a fotoatividade das amostras, primeiramente estas ficaram na ausência de luz durante 12 horas para que houvesse a recombinação dos possíveis pares elétron-buraco. Posteriormente, mensurou-se os potenciais de superfícies das amostras sintetizadas. Após tal processo, as amostras foram iluminadas, utilizando uma lâmpada de halogênio de 500W a 30 cm de distância, durante 15 minutos afim de promover a separação dos pares fotogerados e aferiu-se o potencial de superfície das amostras. Além disso, durante o processo de aferição das amostras iluminadas, a lâmpada não foi desligada para que ocorresse a separação contínua dos pares fotogerados, uma vez que o tempo de recombinação destes é muito baixo.

4.8 Análise de Fotoacústica

Posteriormente as análises de microscopia eletrônica de varredura, as amostras sintetizadas foram pastilhadas em uma matriz de diâmetro 6 mm para análise de espectroscopia

fotoacústica. As análises foram realizadas no equipamento presente no bloco H57 do Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá utilizando uma potência de 800 W com frequência modular de 13 Hz e com tempo de integração de 3 segundos. Além disso, o intervalo de comprimento de onda, para a obtenção do espectro de absorção das amostras, foi de 400 a 800 nm. Posteriormente, utilizamos a teoria de Kubelka-Munk e método gráfico de Tauc para determinação de *band gap* das amostras.

4.9 Análise de adsorção

Após as análises de fotoacústica, as amostras foram submetidas a análise de adsorção para determinação de suas respectivas áreas superficiais. As amostras foram desgaseificadas previamente a temperatura de 100 °C durante 12 horas utilizando fluxo de N_2 . O equipamento utilizado para realizar as análises foi o Tristar 3020 da *Micromeritics*, localizado no departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. Além disso, o software para análise e aplicação do método de BET foi o *MicroActive* Interactive, também fornecido pela *Micromeritics*.

4.10 Fotocatálise

A Ferrita de Bismuto, Magnetita e nanocompósitos também foram utilizadas em ensaios de fotocatálise para verificar o tempo de degradação do corante azul de metileno quando empregamos essas amostras. Para os ensaios, preparou-se uma solução com água destilada e azul de metileno com concentração de 10 mg/L, para comparação direta com trabalhos já reportados na literatura [15–17,28]. Posteriormente, corrigiu-se o pH da solução para 2,5, utilizando HCl (1 MM), para que o processo de adsorção entre as moléculas do corante e o composto fosse otimizada, sendo este processo conduzido em um béquer com 100 ml de solução. Logo após, adicionou-se 50 mg de fotocatalisador a tal solução. Posteriormente, colocou-se o béquer imerso em banho de ultrassom durante 2 minutos para que não houvesse aglomeração do pó no fundo do béquer. Adiante, posicionou-se sobre o béquer um agitador mecânico, tal processo durou 1 hora na ausência de luz para que a taxa de absorção e dessorção entrasse em equilíbrio. Em seguida, iluminou-se a solução com uma lampada de halogênio de 500W a 30 cm de distância do béquer e, a cada 20 minutos, retirou-se uma alíquota para análise via espectroscopia UV-Vis. Como há várias espécies presentes na degradação do azul de metileno, como os radicais livres (HO^\bullet), elétrons (e^-) e buracos (h^+), alguns ensaios de fotocatálise foram realizados controlando e aprisionando essas espécies. Os compostos utilizados para tais testes foram: 1 mmol de EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) da marca *Synth* para inibição dos buracos (h^+), 1 mmol de nitrato de prata ($AgNO_3$) para captura dos elétrons e 10 mmols de

isopropanol (C_3H_8O), da marca Dinâmica, para captura dos radicais livres [90]. Além disso, o processo de fotocatalise teve início após a adição dos capturadores na solução e a quantidade de cada um foi estipulada segundo estudos precedentes [28]. Além dos capturadores, foram realizados testes adicionando $1 \mu\text{L}$ de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), da marca Dinâmica, na solução, afim de aumentar a taxa de degradação do corante, uma vez que estudos mostram que presente na solução, o peróxido forma radicais livres (HO^\bullet) que são relevantes no processo de fotocatalise [28, 91].

4.11 Espectroscopia UV-Vis

As análises de espectroscopia foram conduzidas centrifugando-se as alíquotas de amostra durante 2 minutos em 4000 RPM, para que não houvesse contribuição das partículas do composto nas análises de UV-Vis. Após este procedimento, mensurou-se os espectros de absorvância do corante azul de metileno com o espectrofotômetro Varian Cary 50 disponível no laboratório de Fluidos Complexos no departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Para a determinação do corante remanescente relativo utilizou-se a concentração inicial da solução (C_0) que é determinada pelo ponto de interceptação da reta vertical e a curva de 0 minutos ($A(t = 0)$), considerada como 100%. A concentração remanescente da solução para uma determinada alíquota ($C_r(t)$), após o processo de fotocatalise, é determinada pela diferença percentual simples da absorvância daquela determinada alíquota ($A(t)$) em relação à absorvância apresentada pela amostras de 0 minutos ($A(t = 0)$). Portanto, o percentual de degradação é obtido pela equação $D = \|A(t) - A(t = 0)\| / A(t = 0) \times 100\%$. Enquanto a concentração relativa remanescente C_r , pode ser determinada de forma análoga por $C_r(t) = A(t) / A(t = 0) \times 100\%$.

Capítulo 5

Resultados e discussões

Tal como apresentado em capítulos e tópicos anteriores, este trabalho teve como linha central de atuação a síntese de nanocompósitos sujeitos ao processo de criomoagem, sendo que os nanocompósitos tem como base os compostos $BiFeO_3$, sintetizado a partir de processos de moagem em altas energias, e a magnetita, sintetizada a partir do método de co-precipitação. Todas as etapas do processo de síntese até a obtenção dos nanocompósitos foram monitoradas e investigadas utilizando técnicas experimentais para correlacionarmos possíveis ganhos na eficiência fotocatalítica dos materiais com os dados obtidos por tais técnicas. Portanto, neste capítulo abordaremos os resultados obtidos pelas análises experimentais e como esses estão relacionados ao possível aumento da eficiência fotocatalítica das amostras sintetizadas.

5.1 Caracterizações estruturais

Amostras de Ferrita de Bismuto, magnetita e nanocompósitos, foram sintetizadas utilizando diferentes proporções entre as massas de BFO e nanopartículas magnéticas de magnetita. Assim, para facilitar nossa argumentação, as amostras de Ferrita de Bismuto serão doravante chamadas de BFO-0, para a amostra de $BiFeO_3$ não submetida ao processo de criomoagem, e BFO-150, amostra de $BiFeO_3$ submetida à 150 minutos de criomoagem. As porcentagens de massa utilizadas nos compósitos (em função da massa de BFO) foram 90%, 80% e 70%. Logo, para facilitar nossa argumentação, os compósitos serão denominados de 90-10, 80-20 e 70-30, respectivamente.

A figura 5.1 apresenta o difratograma das amostras BFO-0, BFO-150 e magnetita. Os picos de difração do BFO, resultantes da difração de seus planos cristalográficos, foram comparados e indexados com uma simetria romboédrica (grupo espacial $R3c$) segundo a ficha ICSD de código 01-086-1518. O BFO-0 apresenta uma fase secundária, sendo possivelmente a fase $Bi_{25}FeO_{40}$ identificada pela ficha 01-078-1543. Calculada referente à intensidade do pico principal (104) do BFO, esta fase representa aproximadamente 5% do material e sua possível influência na eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados

serão abordados posteriormente. A presença dessa fase secundária ocorre em diversos métodos de sintetização do BFO e a inibição da mesma vem sendo amplamente estudada [88]. No processo de formação do BFO pelo método de *fast firing*, a temperatura de sinterização deve atingir o patamar de 875 °C rapidamente, para que o processo de tratamento térmico do BFO passe ligeiramente pelas temperaturas de formações de fases secundárias. O mesmo deve ocorrer para o resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, para que haja a inibição da formação de fases secundárias [88]. Assim, se a temperatura e tempo de patamar não estiverem otimizadas, pode ocorrer a formação de fases secundárias na amostra. Essa, possivelmente, é a causa da formação da fase secundária na amostra, pois devido à automatização do forno para a realização do processo de *fast firing*, a temperatura de síntese do BFO, neste novo protocolo automatizado do processo, não foi investigada e otimizada.

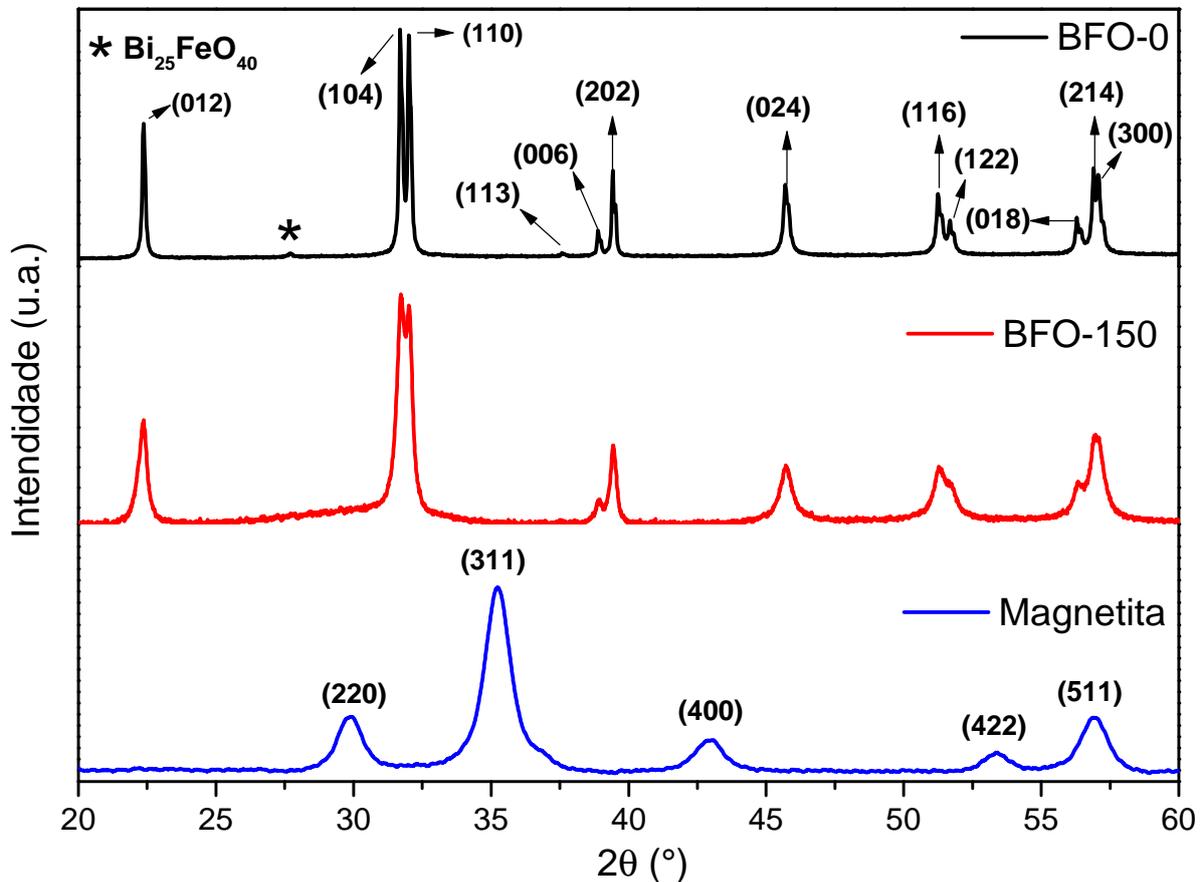


Figura 5.1: Análise de difração de raios X das amostras BFO-0, BFO-150 e magnetita. A Ferrita de Bismuto e a magnetita encontram-se com os planos cristalinos indexados e a presença de fases secundárias identificada com o asterisco.

A magnetita foi identificada com uma simetria cúbica (grupo espacial Fd-3m) pela ficha ICSD de código 01-076-1849 e não apresenta fases secundárias no limite de detecção do equipamento utilizado.

A figura 5.2 apresenta os resultados obtidos das análises de difratometria de raios X

para os compósitos.

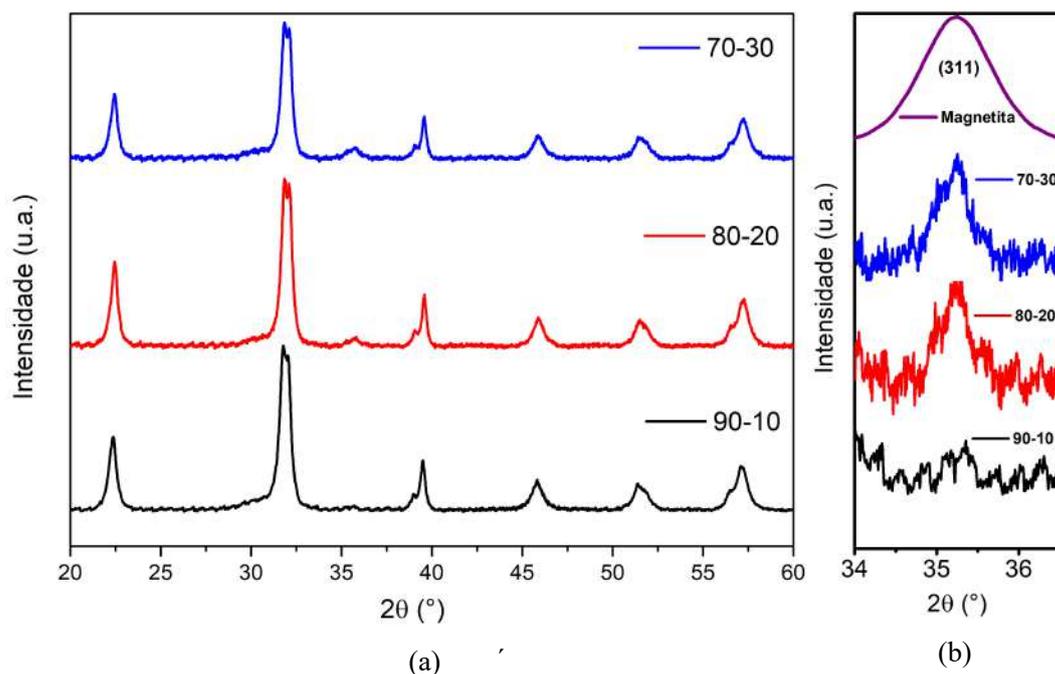


Figura 5.2: (a) Análise de difração de raios X das amostras 90-10, 80-20 e 70-30. (b) Análise do plano cristalográfico (311) da magnetita nos compósitos.

É possível observar pela figura 5.2(a) que tanto o processo de criomoagem quanto os acoplamentos não produziram fases secundárias no limite de detecção do equipamento utilizado. Outro fato a ser notado é que, com o aumento da concentração de magnetita nos compósitos, há a detecção do plano cristalográfico (311) da mesma como mostrado na figura 5.2(b). Esse resultado demonstra a presença da magnetita, em sua configuração estrutural de partida, nas amostras 90-10, 80-20 e 70-30.

É notório, observando as figuras 5.1 e 5.2(a), que há um aumento na largura a meia altura dos picos, se compararmos a amostra BFO-0 com as demais amostras contendo BFO. Tal fato usualmente é associado ao aumento de strain e/ou a diminuição do tamanho médio de cristalito [36]. Para analisar esse possível aumento, utilizou-se o método Williamson-Hall e os dados obtidos estão apresentados na tabela 5.1¹.

¹Os ajustes lineares para determinar tais valores encontram-se no apêndice A.

Tabela 5.1: Análise do tamanho médio de cristalito e strain, das amostras sintetizadas, utilizando o método de Williamson-Hall.

Amostra	Cristalito (nm)	Strain (%)
BFO-0	109 ± 4	$0,05 \pm 0,01$
BFO-150	46 ± 1	$1,3 \pm 0,4$
Magnetita	8 ± 1	$0,007 \pm 0,001$
90-10	31 ± 1	$1,5 \pm 0,5$
80-20	32 ± 1	$1,3 \pm 0,5$
70-30	34 ± 1	$1,4 \pm 0,6$

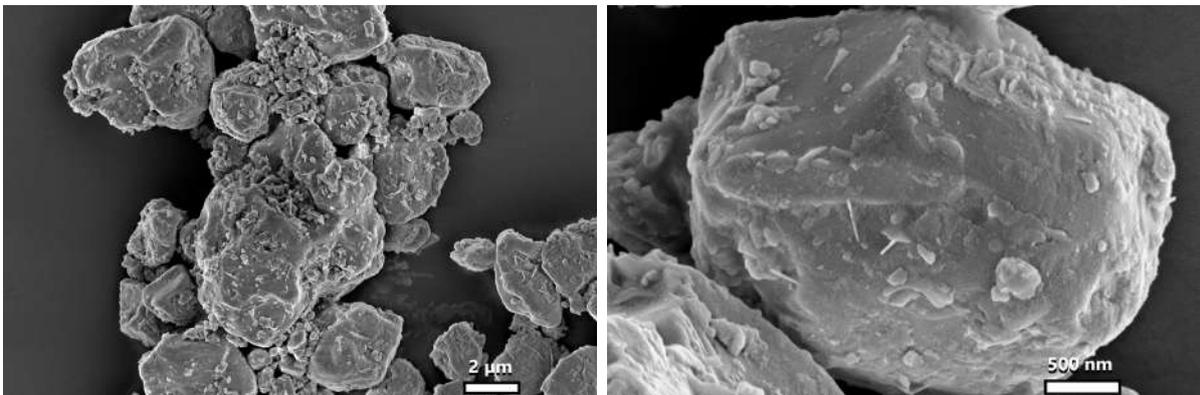
Comparando os dados presentes na tabela 5.1 com o aumento da largura a meia altura dos picos cristalográficos, percebe-se que esse aumento está intimamente relacionado a diminuição do tamanho médio de cristalito e aumento do valor de strain. Ademais, esta relação entre a redução no tamanho médio de cristalito e aumento de microdeformações na rede cristalina foi recentemente reportada por Guzik *et. al* [92] para tempos curtos de criomoagem em amostras magnéticas. Com a inibição da soldagem a frio entre os aglomerados do pó durante o processo de criomoagem, há um aumento das microdeformações da rede cristalina do material [36,92]. Além disso, é de suma importância salientar que o tamanho médio de cristalito obtido via criomoagem é comparável aos obtidos por rotas químicas, como método modificado de Pechini (20-30 nm) e por sol-gel (14-95 nm) [93,94]. O pequeno tamanho de cristalito da magnetita se deve aos parâmetros utilizados no método de síntese como a adição rápida da base que proporciona a nucleação contínua ao invés do crescimento dos núcleos, a quantidade e natureza da base adicionada, a razão molar $Fe^{+2} : Fe^{+3}$ assim como a temperatura de síntese [95]. Ademais, os compósitos apresentam tamanhos médios de cristalito e microdeformações próximos ao da amostra BFO-150, como demonstrado na tabela 5.1. Esse resultado demonstra que o processo de acoplamento mecânico não altera significativamente as microdeformações das amostras, uma vez que foi realizado à mesma temperatura que o processo de criomoagem.

O valor obtidos de *strain*, via método de Williamson-Hall, da amostra BFO-0, encontra-se de acordo com trabalhos precedentes da literatura que demonstraram que, utilizando o método de sinterização *fast – firing*, as microdeformações da rede do BFO apresentam valores próximos de 0,08% [96]. Além disso, Luke G. *et. all.* demonstrou em seu trabalho que, utilizando o método de criomoagem para sinterização de ligas metálicas, há um aumento considerável nas microdeformações dos materiais, crescendo cerca de 66% o valor de *strain* [97], o que corrobora com os dados presentes na tabela 5.1.

5.2 Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura

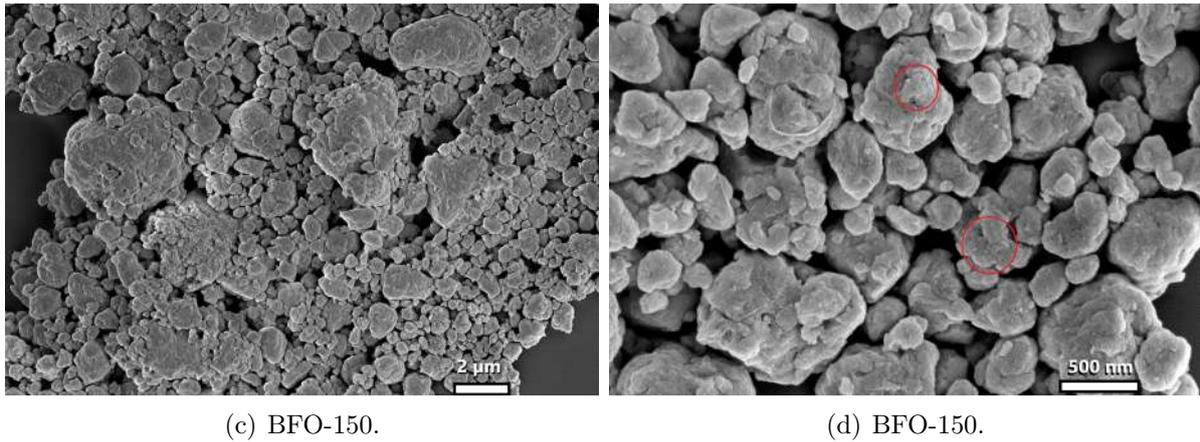
As análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras BFO-0 e BFO-150 encontram-se na figura 5.3. Analisando a figura 5.3(a), percebe-se que a amostra BFO-0

possui aglomerados entorno de $2\ \mu\text{m}$ e além disso, estes possuem uma superfície com pouca rugosidade como demonstrado na figura 5.3(b). Entretanto, a amostra BFO-150 apresenta aglomerados menores que $1\ \mu\text{m}$, como demonstrado na figura 5.3(c), e esses aglomerados apresentam uma maior rugosidade na superfície, como mostrado na figura 5.3(d). Essa maior rugosidade na superfície da amostra BFO-150 é devido à presença de partículas com tamanhos menores que $100\ \text{nm}$, evidenciadas pelos círculos vermelhos na figura 5.3(d). Esta alteração na morfologia pode ser resultado direto do processo de criomoagem que, inicialmente, é capaz de reduzir as partículas para a escala nanométrica [70]. Após um certo tempo, a energia presente no processo de criomoagem simultaneamente com a alta reatividade das partículas faz com que elas se soldem a frio formando aglomerados nanoestruturados. Além disso, essa diferença de morfologia entre a amostra BFO-150 e amostra BFO-0, evidenciada nas figuras 5.3(d) e 5.3(b), corrobora com os dados presentes na tabela 5.1, uma vez que nela verifica-se uma redução do tamanho de cristalito de $161\ \text{nm}$ para $46\ \text{nm}$ após 150 minutos de criomoagem. Volnistem *et al* [28] demonstraram em seu trabalho que, utilizando esferas de $5\ \text{mm}$ durante o processo de criomoagem, houve uma diminuição de $144\ \text{nm}$ para $40\ \text{nm}$ no tamanho médio de cristalino do BFO. Além disso, houve também a nanoestruturações dos aglomerados do pó criomoído, corroborando assim com os resultados obtidos em nosso trabalho.



(a) BFO-0.

(b) BFO-0.

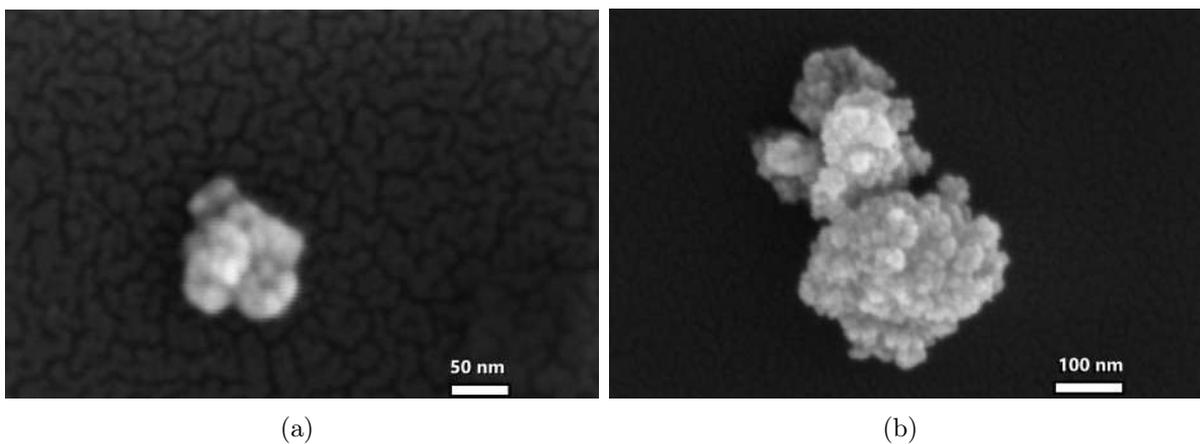


(c) BFO-150.

(d) BFO-150.

Figura 5.3: Análise de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes ampliações, das amostras BFO-0 e BFO-150.

A figura 5.4 apresenta as análises de microscopia eletrônica de varredura da magnetita. É notório, observando a figura 5.4(a), que a magnetita possui partículas nanométricas entorno de 10 nm e de morfologia aproximadamente esférica. Trabalhos da literatura demonstram que o método de síntese por co-precipitação é extremamente eficiente na formação de partículas nanométricas de Fe_3O_4 [64, 94, 98]. Além disso, o tamanho médio de cristalito da magnetita, obtido via análise Williamson-Hall presente na tabela 5.1, prenuncia que as partículas de magnetita são mono domínios magnéticos e, possivelmente, superparamagnéticas. Entretanto, a fim de minimizar sua energia de superfície durante o processo de sintetização, essas nanopartículas tendem a se aglomerar, como mostrado na figura 5.4(b) [95].



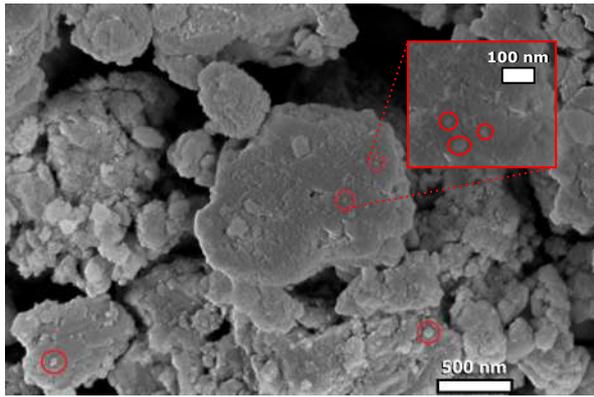
(a)

(b)

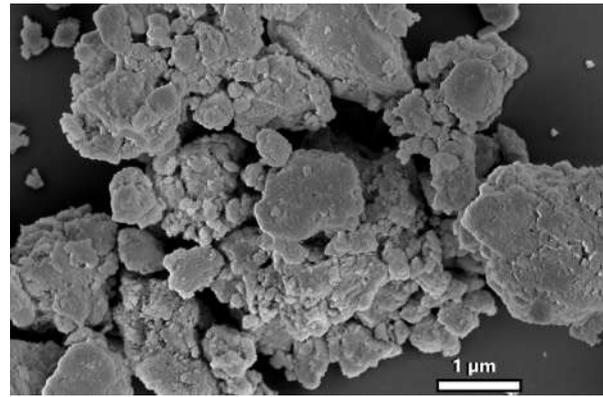
Figura 5.4: Análise de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes ampliações, da magnetita sintetizada via método de co-precipitação.

As análises de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos encontram-se na figura 5.5. É possível observar na figura 5.5 partículas nanométricas em suas respectivas superfícies, evidenciadas por círculos vermelhos. Tais partículas, analisando seus tamanhos (< 30 nm), são possivelmente nanopartículas de magnetita que foram incorporadas à

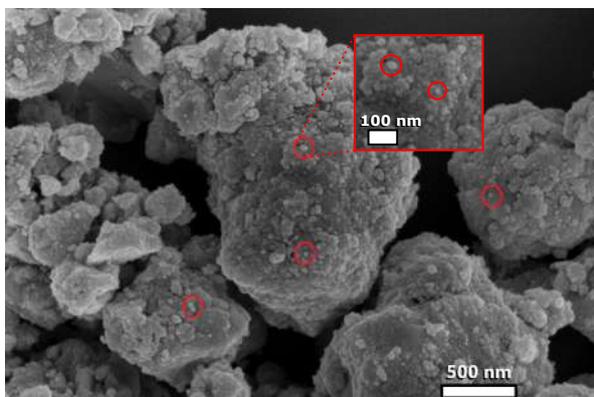
superfície do BFO devido ao processo de acoplamento mecânico à temperatura criogênica. Utilizando esferas de 10 mm (~ 4 g/esfera) no acoplamento mecânico, a energia transferida para os pós presentes no vaso de moagem faz com que a magnetita solde a frio na superfície do BFO, formando assim heterojunções [28]. A presença dessas nanopartículas magnéticas na superfície do BFO estão em acordo com os dados obtidos via análise de difração de raios X, apresentados na figura 5.1, pois há um aumento na detecção do plano (311) da magnetita com o aumento de sua concentração nos compósitos. Além disso, é perceptível, comparando as imagens 5.5(a) e 5.5(e), que há um aumento expressivo do número de partículas nanométricas na superfície do BFO, sendo possivelmente estas partículas de magnetita devido aos seus tamanhos e morfologia, demonstrando assim que o processo de acoplamento mecânico a temperatura criogênica possivelmente foi capaz de formar interfaces entre o BFO e a magnetita.



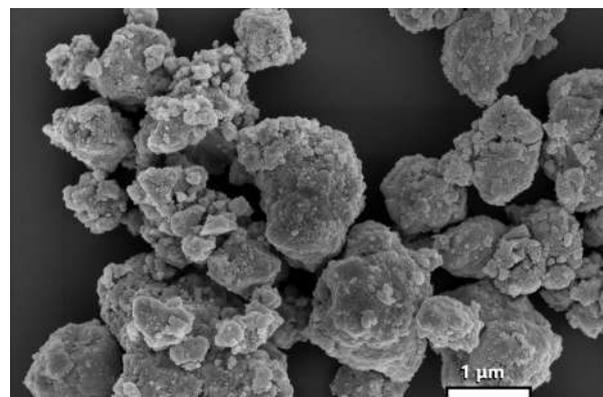
(a) Compósito 90-10.



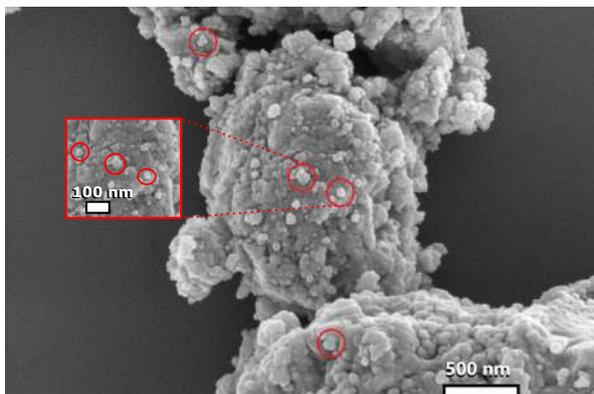
(b) Compósito 90-10.



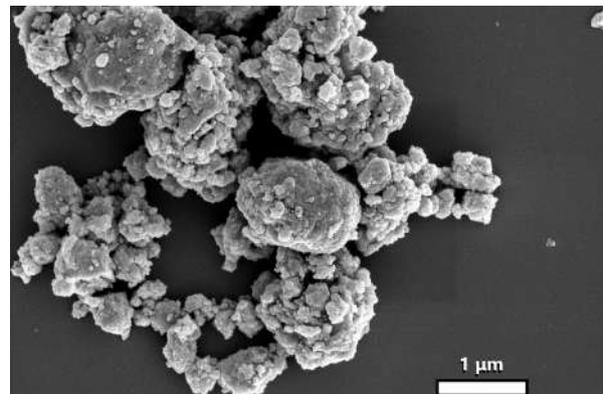
(c) Compósito 80-20.



(d) Compósito 80-20.



(e) Compósito 70-30.



(f) Compósito 70-30.

Figura 5.5: Análise de microscopia eletrônica de varredura, em diferentes ampliações, dos compósitos.

Com a incorporação de diferentes concentrações de magnetita no BFO, as concentrações de Ferro e Bismuto nos compósitos serão diferentes. Assim, mediante porcentagem atômica, o valor esperado das concentrações de Bismuto e Ferro nos compósitos foram calculados. Esses valores estão apresentados na tabela 5.2

Tabela 5.2: Valores teóricos das concentrações, em porcentagem atômica, dos elementos químicos Bismuto e Ferro presentes nos compósitos.

Amostra	Ferro (%)	Bi(%)
BFO-0	50	50
BFO-150	50	50
Magnetita	100	0
90-10	57,14	42,86
80-20	63,63	36,67
70-30	69,56	30,44

Dispondo das concentrações esperadas para os íons de Fe e Bi e com a finalidade de confirmar o acoplamento mecânico, os compósitos foram submetidos a análise de EDS. Essas análises para as amostras BFO-0 e BFO-150 encontram-se na figura 5.6. Observando os valores experimentais da concentração atômica de Ferro e Bismuto da amostra BFO-0 presentes na figura 5.6(a), houve uma flutuação de 0,6% na concentração dos elementos químicos se compararmos aos valores esperados da tabela 5.2. Por outro lado, a diferença na porcentagem atômica para os átomos de Ferro e Bismuto na amostra BFO-150 é cerca de 4,4%, respectivamente. Esse resultado não corrobora com os obtidos na análise de difração de raios X presente na figura 5.1, uma vez que a concentração da fase secundária $Bi_{25}FeO_{40}$ possui excesso de bismuto e, conseqüentemente, sua concentração na análise de EDS deveria ter maior contribuição dos elementos químicos analisados.

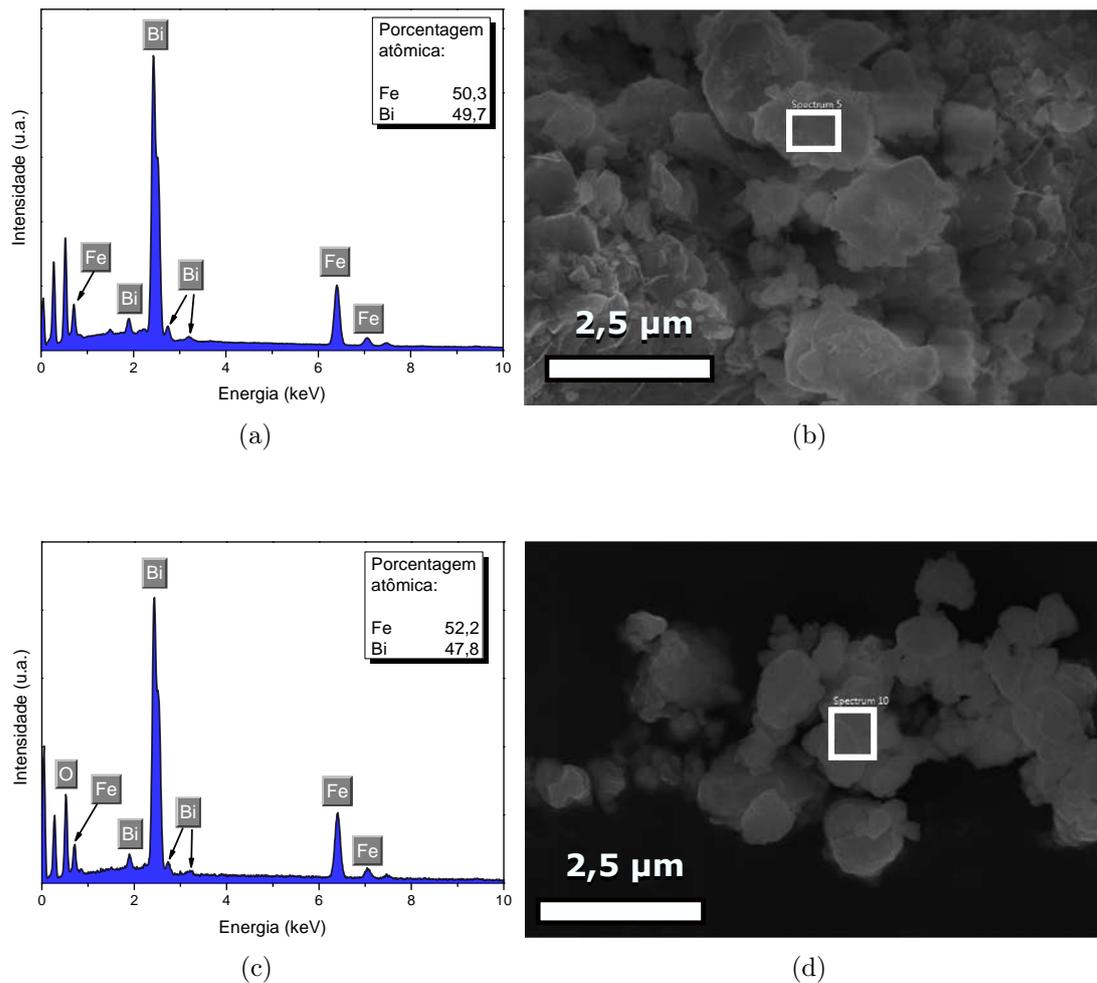


Figura 5.6: Análise de EDS das amostras. (a) Concentração, em porcentagem atômica de Bismuto e Ferro na amostra BFO-0 analisada na região delimitada em branco na figura (b). (c) Concentração, em porcentagem atômica de Bismuto e Ferro na amostra BFO-150 analisada na região delimitada em branco na figura (d).

A análise de EDS da magnetita encontra-se na figura 5.7. Nesta percebe-se que há apenas presença de Ferro na magnetita, além de oxigênio, como mostrado na tabela 5.1. Assim, o método de co-precipitação mostrou-se capaz de produzir nanopartículas magnéticas com extremo grau de pureza. Tal resultado já foi reportado em alguns trabalhos na literatura, o que corrobora com nosso resultado [95].

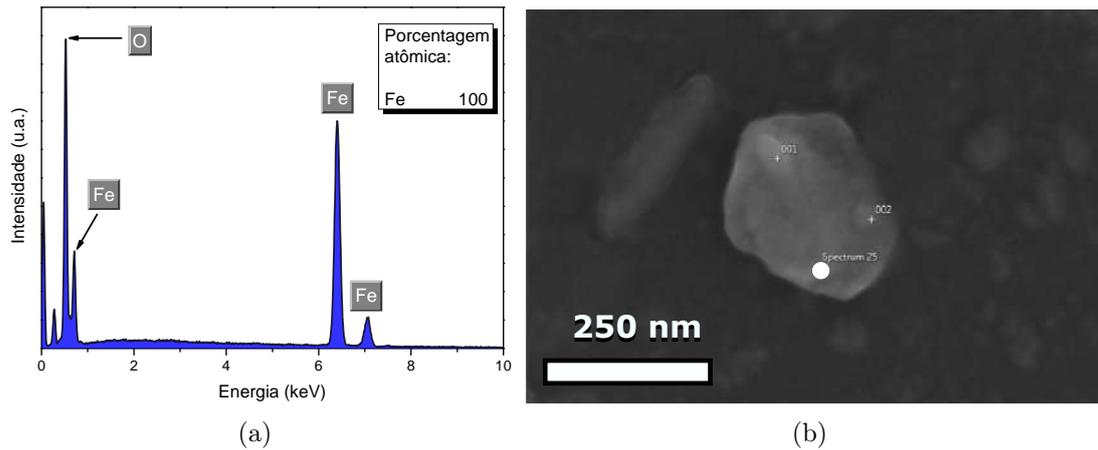


Figura 5.7: Análise de EDS da magnetita. (a) Concentração, em porcentagem atômica, de Ferro na Magnetita, analisada no ponto em branco na figura (b).

As análises de EDS dos compósitos encontram-se na figura 5.8. Analisando comparativamente os valores da tabela 5.2 e os obtidos experimentalmente, presente na figura 5.8, percebe-se que houve uma boa concordância entre os valores obtidos com aqueles esperados teoricamente, com uma variação de 1,85%, 2,31% e 2,5% para os átomos de Ferro e 2,33%, 4,82% e 5,7% para os átomos de Bismuto das amostras 90-10, 80-20 e 70-30, respectivamente, como demonstrado na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Valores experimentais das concentrações, em porcentagem atômica, dos elementos químicos Bismuto e Ferro presentes nos compósitos e as respectivas variações da porcentagem atômica comparado aos valores teóricos da tabela 5.2

Amostra	Ferro (%)	Bismuto (%)	Variação porcentual de Ferro (%)	Variação porcentual de Bismuto (%)
BFO-0	50,3	49,7	0,6	0,6
BFO-150	52,2	47,8	4,4	4,4
Magnetita	100	0	0	0
90-10	58,2	41,8	1,85	2,33
80-20	65,1	34,9	2,31	4,82
70-30	71,3	28,7	2,5	5,7

É notório que com o aumento da concentração de magnetita na superfície do BFO, há um aumento da variação na proporção atômica entre bismuto e ferro. O sinal de EDS advém dos raios X característicos de um certo volume da amostra. Assim, a diferença entre os valores atômicos esperados e experimentais para os compósitos pode ser consequência da magnetita encontrar-se acima da superfície do BFO, principal região atingida pelo feixe de elétrons, e, conseqüentemente, possuir maior contribuição na detecção dos raios X característico na análise de EDS [99].

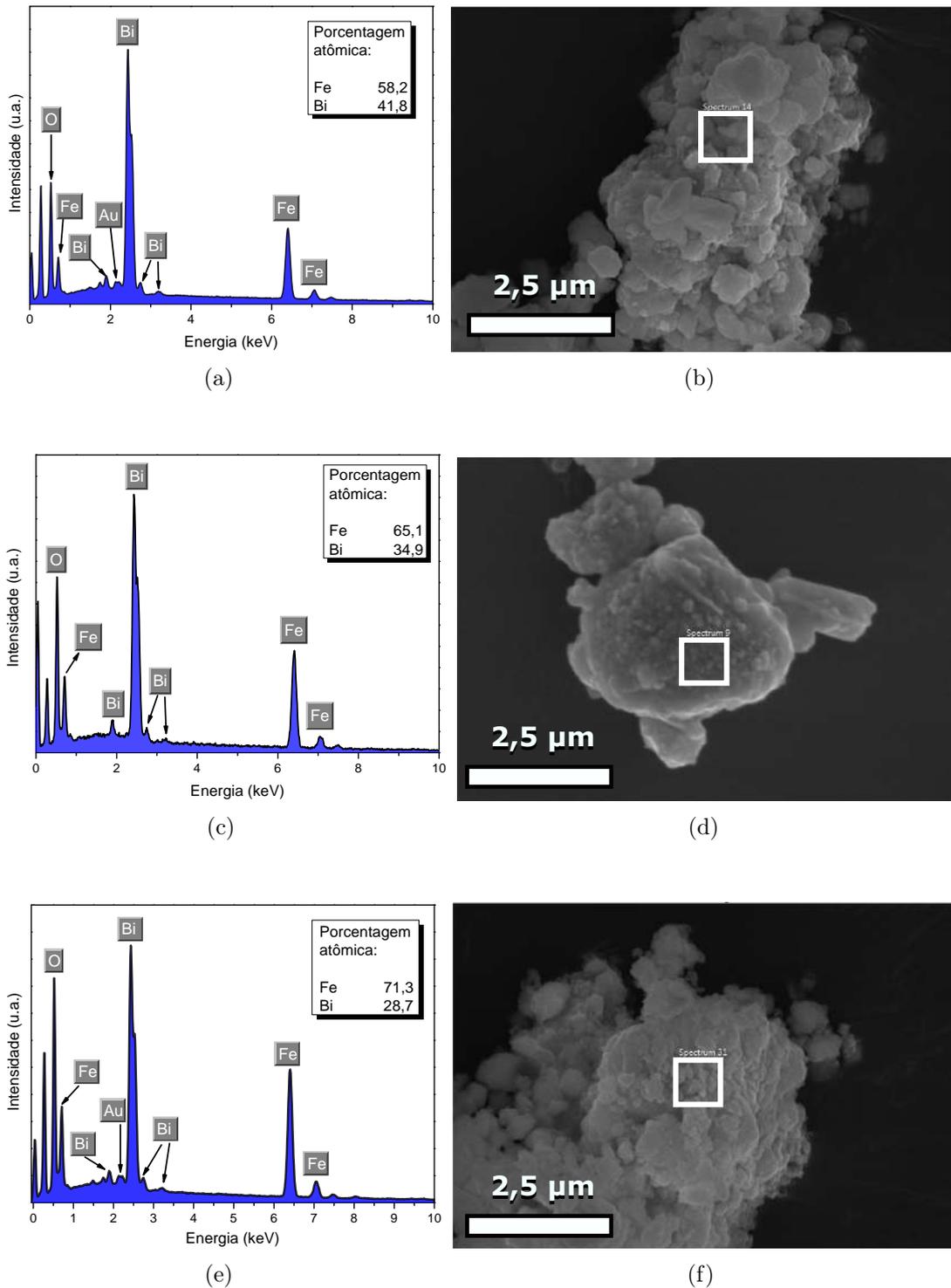


Figura 5.8: Análise de EDS dos compósitos sintetizados. (a) Concentração, em porcentagem atômica, de Bismuto e Ferro no compósito 90-10, analisada na região delimitada em branco na figura (b). (c) Concentração, em porcentagem atômica, de Bismuto e Ferro no compósito 80-20, analisada na região delimitada em branco na figura (d). (e) Concentração, em porcentagem atômica, de Bismuto e Ferro no compósito 70-30 analisada na região delimitada em branco na figura (f).

Portanto, os resultados presentes na figura 5.8 dão indícios que o acoplamento mecânico à temperatura criogênica foi capaz de promover uma heterojunção entre o BFO e

a magnetita. Além disso, o acoplamento não alterou significativamente a morfologia das partículas do BFO criomoído como mostrado na figura 5.5, corroborando assim com os dados presentes na tabela 5.1.

5.3 Análise da área superficial

Para determinar as áreas superficiais, as amostras foram submetidas a análise de adsorção por método de BET. Tais análises encontram-se na figura 5.9. As áreas superficiais das amostras BFO-0, BFO-150, magnetita, 90-10, 80-20 e 70-30 obtidas foram, respectivamente, $1,2869 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $1,9280 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $60,817 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $10,6769 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $19,2709 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $25,2923 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Pode-se observar, comparando as figuras 5.9(a) e 5.9(b), um aumento de 49,8% na área superficial do BFO-150 quando comparado ao BFO-0. Estudos encontrados na literatura demonstram que o processo de criomoagem é capaz de acrescer a área superficial do material por inibir a soldagem a frio das partículas e, conseqüentemente, formar aglomerados nanoestruturados crescendo assim a rugosidade da superfície do material, aumentando assim a área superficial do mesmo [96,100]. Desta forma, os resultados estão de acordo com tais trabalhos, uma vez que houve a formação de aglomerados nanoestruturados e também a mudança de morfologia de tais aglomerados, como mostrado na figura 5.3(d).

A magnetita apresentou uma alta área superficial, como apresentado na figura 5.9(c). Na precipitação homogênea, a nucleação ocorre quando a concentração dos compostos utilizados no processo atingem uma supersaturação crítica. Os núcleos assim formados podem aumentar uniformemente por meio da difusão dos solutos da solução para a superfície até que o tamanho final das partículas seja alcançado [64]. Desta forma, o método de co-precipitação é capaz de sintetizar nanopartículas de magnetita de morfologia esférica, como mostrado na figura 5.12(a), que possuem alta área superficial [98]. Tal resultado corrobora com trabalhos encontrados na literatura, demonstrando que, utilizando o método de síntese citado anteriormente, é possível sintetizar nanopartículas magnéticas com uma área superficial de até $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [64,98,101].

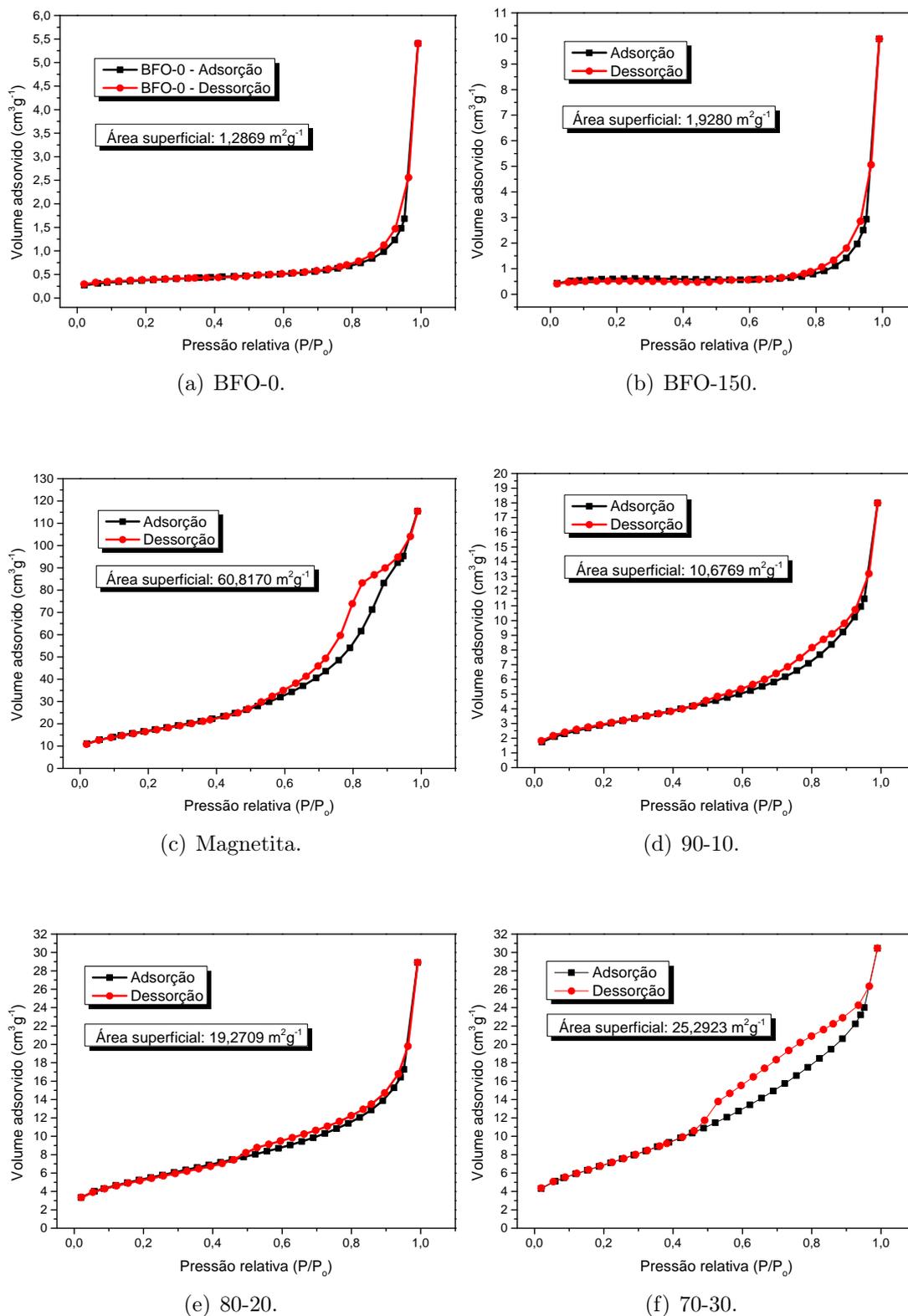


Figura 5.9: Análise de adsorção das amostras sintetizadas e suas respectivas áreas superficiais.

Com a possível incorporação da magnetita na superfície do BFO, como apresentado nas análises de EDS (figura 5.8), houve um aumento da área superficial de 553%, 999% e 1311 % para os compósitos 90-10, 80-20 e 70-30, respectivamente, se comparados a

amostra BFO-0. A cada 10% de adição na proporção de magnetita no compósito, ocorre um aumento proporcional na área superficial dos mesmos em cerca de 300%. Chang *et al.* demonstraram em seu trabalho que o aumento percentual de magnetita de 1% a 5% em uma heterojunção com $Bi_4O_5I_2$ é capaz de acrescer cerca de 29,5% da área superficial do compósito [102], corroborando assim com tais análises. Além disso, com o aumento da área superficial dos compósitos, possivelmente há um aumento do número de interfaces entre as superfícies do BFO e magnetita. Como resultado, espera-se que quando houver a formação dos pares foto gerados, a presença de um maior número de interfaces $BFO - Fe_3O_4$ irá resultar no aumento da migração dos elétrons para superfície da magnetita, resultando em um ganho na eficiência fotocatalítica do compósito.

5.4 Determinação do *band gap* das amostras

As amostras BFO-0, BFO-150, magnetita, 90-10, 80-20 e 70-30 foram submetidas à análise de espectroscopia fotoacústica para a obtenção dos respectivos espectros de absorção das amostras para a determinação do *band gap*, mediante o método gráfico de Tauc para a determinação da influência do processo de criomoagem na amostra BFO-150 e as interfaces entre o BFO e magnetita nos compósitos. O gráfico obtido por tal método encontra-se na figura 5.10.

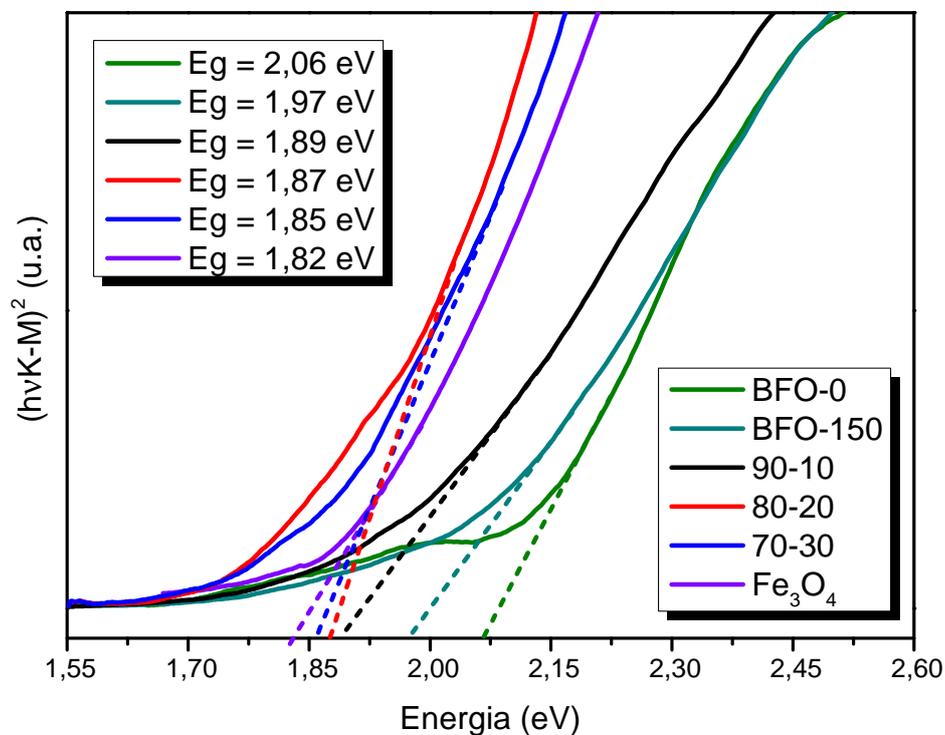


Figura 5.10: Espectro de absorção das amostras obtidos via análise de fotoacústica. Com o método de Tauc, a projeção das retas no eixo x, a partir dos espectros de absorção, fornece o *band gap* dos materiais analisados.

Pode-se observar na figura 5.10 que o *band gap* da amostra BFO-0 é menor que os valores encontrados na literatura para o BFO puro ($\sim 2,2$ eV) e maior que da fase secundária $Bi_{25}FeO_{40}$ ($\sim 1,8$ eV) [14, 103]. Isso ocorre, possivelmente, devido à presença da fase secundária, onde possivelmente há uma sobreposição das bandas de condução e valência das fases, acarretando assim em um valor intermediário de *band gap* [104]. Além disso, possivelmente há a formação de uma heterojunção de superfície entre as fases e, conseqüentemente, uma transferência de buracos para a banda de valência do BFO e transferência de elétrons para a banda de condução do $Bi_{25}FeO_{40}$, refreando assim a recombinação das cargas fotogeradas e, possivelmente, acrescentando a eficiência fotocatalítica do BFO [23]. Uma outra possível fonte de redução no *band gap* é a presença de vacâncias de oxigênio no material, largamente reportada em perovskitas [105, 106]. O aumento da concentração de vacâncias de oxigênio pode resultar em pontos na rede cristalina que são responsáveis por aprisionar os elétrons fotogerados, impedindo-os de recombinarem [105].

Uma significativa mudança no valor de *band gap* da amostra BFO-150 comparada com a amostra BFO-0 (-0,09 eV) pode ser observada. Essa redução possivelmente é consequência da alta concentração de discordâncias na rede cristalina do material promovida pela criomoagem, pois em temperatura criogênica há inibição de grande parte da soldagem a frio das partículas do pó, promovendo assim uma menor deformação plástica do material [70]. O processo de formação de partículas utilizando moagem em altas energias ocorre em três estágios. Primeiro, alta deformação plástica ocorre nos materiais devido aos choques constantes das esferas, presentes no vaso de moagem, com o material, promovendo assim bandas de cisalhamento com alta concentração de discordâncias e assim o *strain* da rede cristalina aumenta. Posteriormente, com o aumento sucessivo das discordâncias no sistema, os aglomerados maiores são quebrados formando sub-aglomerados de tamanhos menores. Esses aglomerados menores são formados pela inibição e recombinação das discordâncias no sistema. No último estágio, com o aumento do tempo de moagem, mais deformações plásticas ocorrem no material levando a formação de mais bandas de cisalhamento aglutinadas compostas pelos aglomerados menores. Porém, com a diminuição da temperatura no processo de moagem, ocorre a supressão da aniquilação de discordâncias e, conseqüentemente, uma maior densidade de discordâncias na rede é possível, que resultará em uma maior microdeformação no material [107]. Como mostrado na tabela 5.1, é notório que houve um aumento das microdeformações da rede cristalina da amostra BFO-150 quando comparada com a amostra BFO-0. Assim, possivelmente houve um aumento na concentração de discordâncias na rede cristalina da amostra BFO-150. Estudos revelam que promovendo discordâncias na rede de um material, há mudanças nas estruturas da banda de condução, pois há um aumento da densidade de estados dos elétrons nessa banda [108, 109]. Além disso, a concentração de discordâncias pode atuar como um arranjo de defeitos pontuais na rede que agem como sítios capturadores de carga, suprimindo a recombinação do par fotogerado [109].

A magnetita, por sua vez, apresenta um pequeno valor de *band gap* e possui alta absorção do espectro eletromagnético na região do visível. Apesar dessa característica, estudos mostram que sua alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco a torna inviável para aplicação na fotodegradação [110]. Além disso, é perceptível, analisando a figura 5.10, que o aumento da concentração de magnetita nos compósitos 90-10, 80-20 e 70-30 promove uma redução de 8,2%, 9,2% e 10,2%, respectivamente, no *band gap* e, conseqüentemente, uma maior absorção do espectro eletromagnético na região do visível. Esse decréscimo pode estar relacionado com a diferença das energias da banda de condução da magnetita (+2,05 V) e do BFO (+0,44 V), uma vez que na formação das interfaces entre esses compostos, há uma heterojunção do tipo II e, conseqüentemente, quando os pares elétron-buraco são formados, os elétrons presentes na banda de condução do BFO migram para a banda de condução da magnetita, separando os pares fotogerados espacialmente [26, 28].

5.5 Análise de Microscopia de Força Kelvin

As amostras BFO-0, BFO-150, magnetita, 90-10, 80-20 e 70-30 foram submetidas à análise de Microscopia de Força Kelvin para investigar suas respectivas fotoatividades devido à diferença de potencial na superfície dessas amostras quando elas encontram-se na ausência e na presença de luz. Além disso, essas análises são importantes indicativos de mudanças das bandas de energia e/ou do nível de Fermi induzidos pela criomoagem e das interfaces criadas pela incorporação da magnetita na superfície do BFO [28]. O protocolo de análise adotado consiste em duas etapas. Inicialmente, mensuramos o potencial de superfície das amostras na ausência de luz, para que não ocorresse a separação do par elétron-buraco. Para tanto, as amostras ficaram na ausência de luz durante 12 horas. Posteriormente, as amostras foram iluminadas, utilizando uma lâmpada de halogênio de 500W a 30 cm de distância da amostra, durante 15 minutos para promover a separação dos pares fotogerados e mensurado o potencial de superfície afim de investigar a influência da irradiação nas amostras. Além disso, durante a análise com a lâmpada ligada, esta não foi desligada para que ocorresse a separação contínua dos pares fotogerados, uma vez que o tempo de recombinação é extremamente baixo. As análises do potencial de superfície das amostras BFO-0 e BFO-150 encontram-se na figura 5.11.

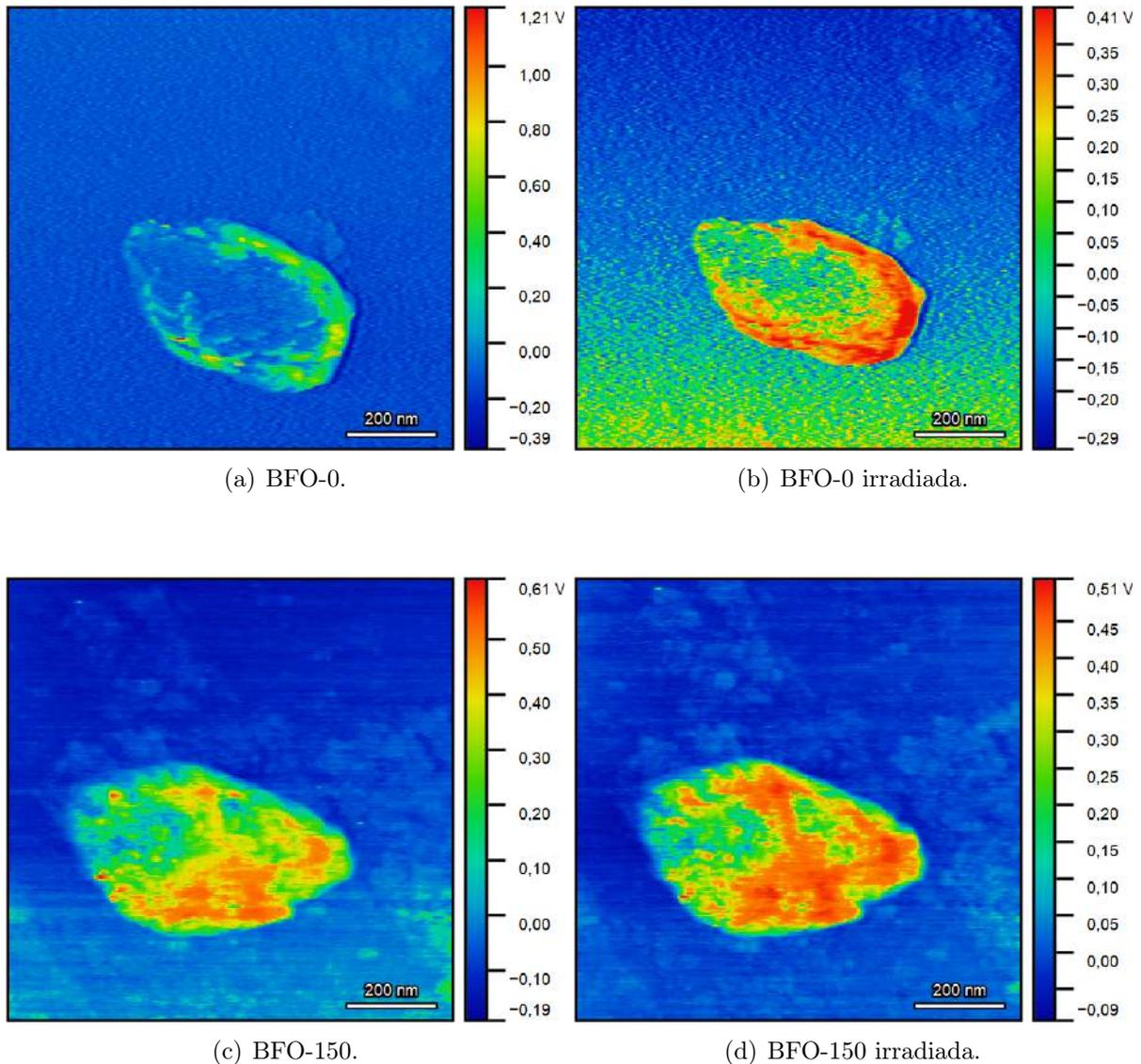


Figura 5.11: Análise de microscopia de força Kelvin das amostras BFO-0 e BFO-150. A primeira coluna apresenta as amostras mensuradas na ausência de luz e a segunda coluna apresenta as amostras mensuradas após 15 minutos de irradiação.

É perceptível, analisando a figura 5.11(a), que houve uma baixa distribuição espacial do potencial na superfície da amostra BFO-0, indicando que houveram poucos sítios ativos na superfície desta na ausência de luz. Essa baixa distribuição pode ser resultado dos poucos defeitos estruturais e, conseqüentemente, uma baixa concentração de vacâncias de oxigênio, que são capazes de manter os pares fotogerados separados mesmo na ausência de luz [105]. Porém, quando irradiada (figura 5.11(b)), percebeu-se uma maior distribuição do potencial na superfície e, conseqüentemente, a possível separação dos pares fotogerados [28], indicando um maior número de sítios ativos para a realização da catálise. Entretanto, nota-se ainda que, apesar dessa maior distribuição, houveram mais sítios inativos do que ativos na superfície, deixando transparecer que possivelmente a recombinação entre os elétrons e buracos é maior que a de separação destes. Tais resultados estão de acordo

com estudos reportados na literatura, pois devido à alta taxa de recombinação dos pares fotogerados, há poucos sítios ativos na superfície da amostra BFO-0, resultando em uma baixa eficiência fotocatalítica na degradação do azul de metileno [15–17, 23].

Após o processo de criomoagem, o BFO-150 na ausência de luz apresentou uma maior distribuição espacial do potencial na superfície, indicando um maior número de sítios ativos, se comparado à amostra BFO-0 na mesma situação (figura 5.11(c)). Para compararmos a amostra BFO-150 com a BFO-0 diretamente, e as demais posteriormente, determinou-se o potencial médio da superfície das amostras e estes foram normalizadas pela suas respectivas áreas de superfície, como apresentado na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Análise quantitativa dos potenciais de superfície das amostras normalizado pela suas respectivas área de superfície.

	Amostra	Valor médio do potencial (V)	Área superficial (μm^2)	Valor médio do potencial $\frac{\text{Valor médio do potencial}}{\text{Área superficial}}$ ($\text{V}/\mu\text{m}^2$)
Ausência de Luz	BFO-0	0,033	0,1613	0,292
	BFO-150	0,2293	0,1903	1,205
	Magnetita	0,05	0,3083	0,1946
	90-10	0,946	0,1043	9,07
	80-20	0,3424	0,2013	1,7
	70-30	0,3216	0,0695	4,618
Presença de Luz	BFO-0	0,1539	0,1613	0,9541
	BFO-150	0,2672	0,1903	1,368
	Magnetita	0,02	0,3083	0,065
	90-10	0,709	0,1043	6,73
	80-20	0,2439	0,2013	1,21
	70-30	0,2992	0,0695	4,305

Analisando a tabela 5.4, nota-se que a amostra BFO-150 apresentou um valor médio de potencial na superfície por unidade de área aproximadamente 75,7% maior que o da amostra BFO-0 quando ambas estavam na ausência de luz. Essa diferença pode ser resultado das vacâncias de oxigênio na superfície da amostra possivelmente promovidas pelo processo de criomoagem [111]. Possuindo uma maior concentração de vacâncias de oxigênio na superfície, pode ocorrer uma mudança no nível de Fermi do material, podendo melhorar a capacidade de manter os pares fotogerados separados mesmo na ausência de luz [105] e, como resultado direto, a amostra BFO-150 apresentou uma maior distribuição espacial do potencial na superfície e, possivelmente, uma quantidade maior de sítios ativos.

Após a irradiação, o BFO-150 apresentou uma maior distribuição espacial do potencial na superfície por unidade de área se comparado a amostra BFO-0 irradiada, sendo esta diferença de cerca de 30,2%. Assim, a amostra BFO-150 possivelmente apresentava um maior número de pares fotogerados na presença de luz. Essa diferença pode ser resultado

direto da diminuição do *band gap* da amostra BFO-150, como mostrado na análise de fotoacústica (figura 5.10). Com essa diminuição, quando irradiada a amostra, há uma maior facilidade de promover os elétrons da camada de valência para a camada de condução [28, 29]. Além disso, as microdeformações promovidas pela criomoagem podem criar sítios capturadores de cargas e reduzir ainda mais o processo de recombinação dos pares foto gerados [105].

Na figura 5.12 os resultados de microscopia de força Kelvin referente à magnetita são apresentados. Pode-se perceber nas figuras 5.12(a) e 5.12(b) que tanto na ausência de luz quanto irradiada, a magnetita apresenta um valor de potencial médio na superfície baixo, prenunciando que há poucos sítios ativos em sua superfície em ambos os casos, como apresentado na tabela 5.4.

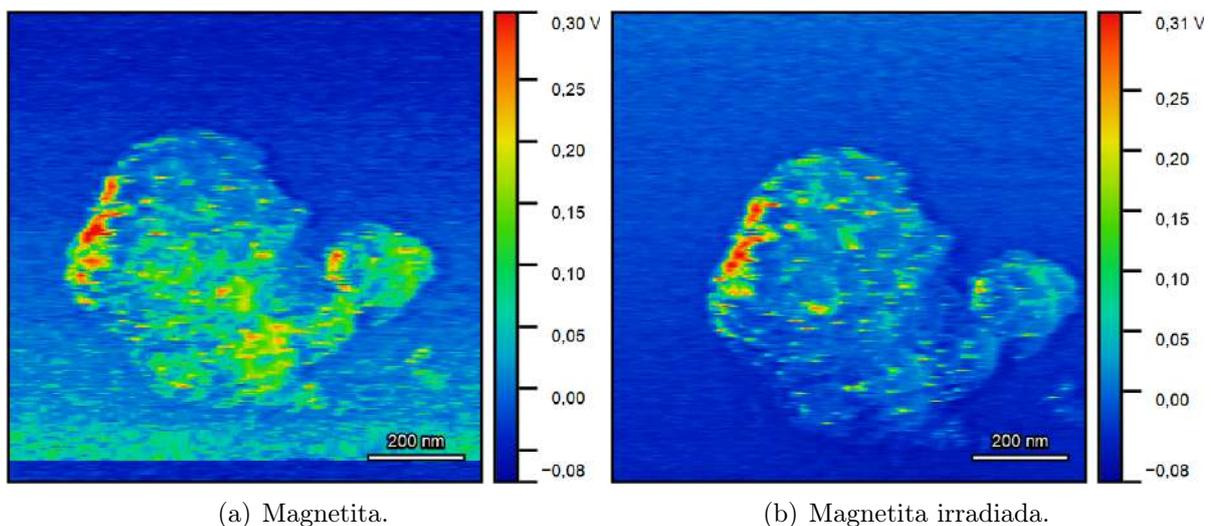


Figura 5.12: Análise de microscopia de força Kelvin da magnetita. A figura (a) apresenta a magnetita mensurada na ausência de luz e a figura (b) apresenta a magnetita mensurada após 15 minutos de irradiação.

Pode-se notar que a magnetita quando irradiada, apresentou um valor médio de potencial por unidade de área 55,4% menor, se comparada quando estava na ausência de luz. A baixa distribuição do potencial na superfície, quando a magnetita é irradiada, é devido ao baixo tempo de recombinação dos pares foto gerados, fazendo com que os mesmos não permaneçam separados [28]. Além disso, observando a figura 5.12, é notório que na superfície da magnetita, tanto na ausência de luz quanto sob a ação dessa, apresentou poucos sítios ativos, fazendo com que a mesma não seja útil para aplicação da fotodegradação quando empregada sozinha e esses resultados corroboram com os reportados na literatura [28, 110].

Os compósitos também foram submetidos à análise de microscopia de força Kelvin e os resultados estão apresentados na figura 5.13.

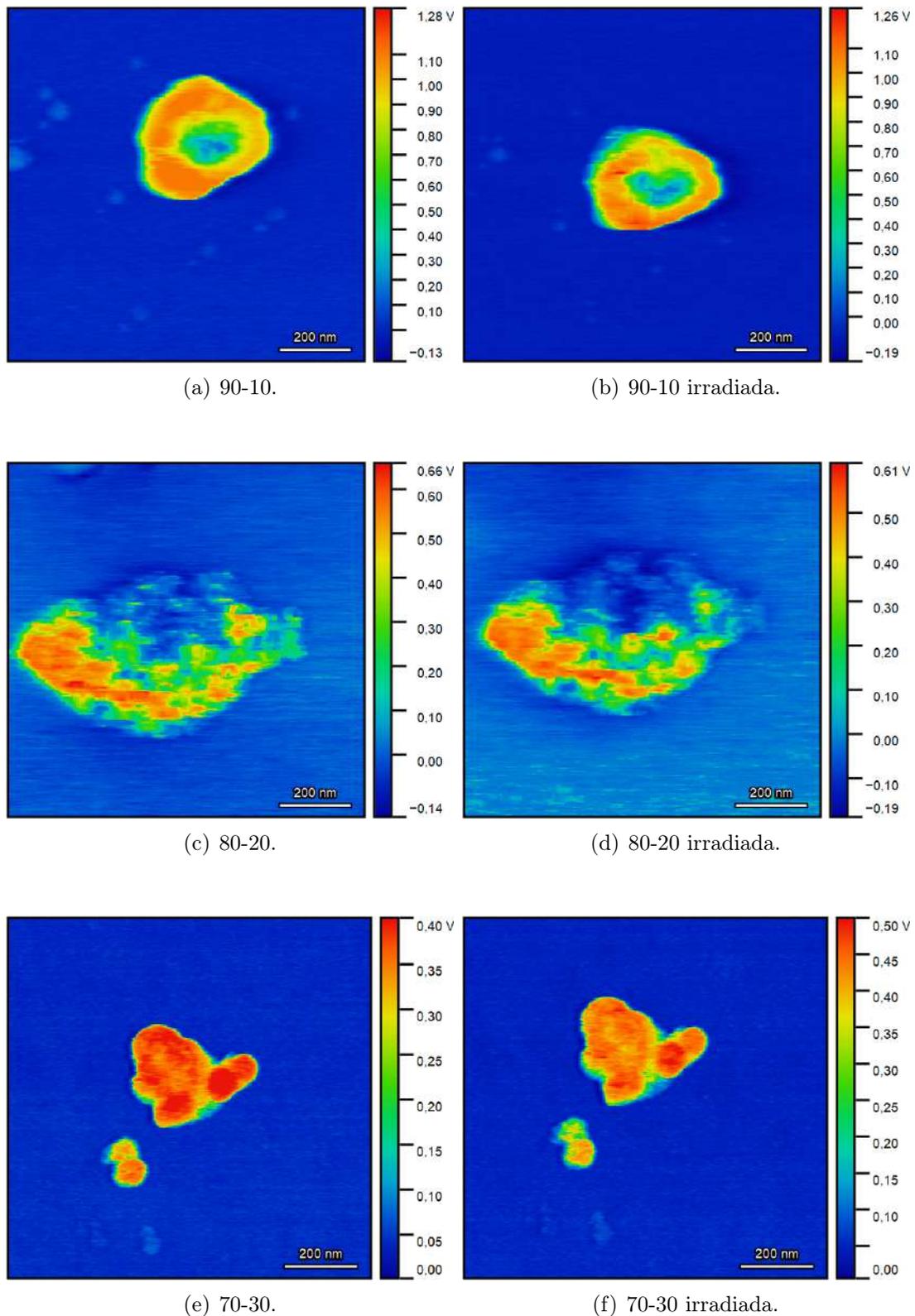


Figura 5.13: Análise de microscopia de força Kelvin dos compósitos. A primeira coluna apresenta as amostras mensuradas na ausência de luz e a segunda coluna apresenta as amostras mensuradas após 15 minutos de irradiação (ainda sob irradiação).

Observando a figura 5.13, é notório que houve uma alta distribuição do potencial em toda a superfície dos compósitos. Com o aumento da concentração de magnetita nos

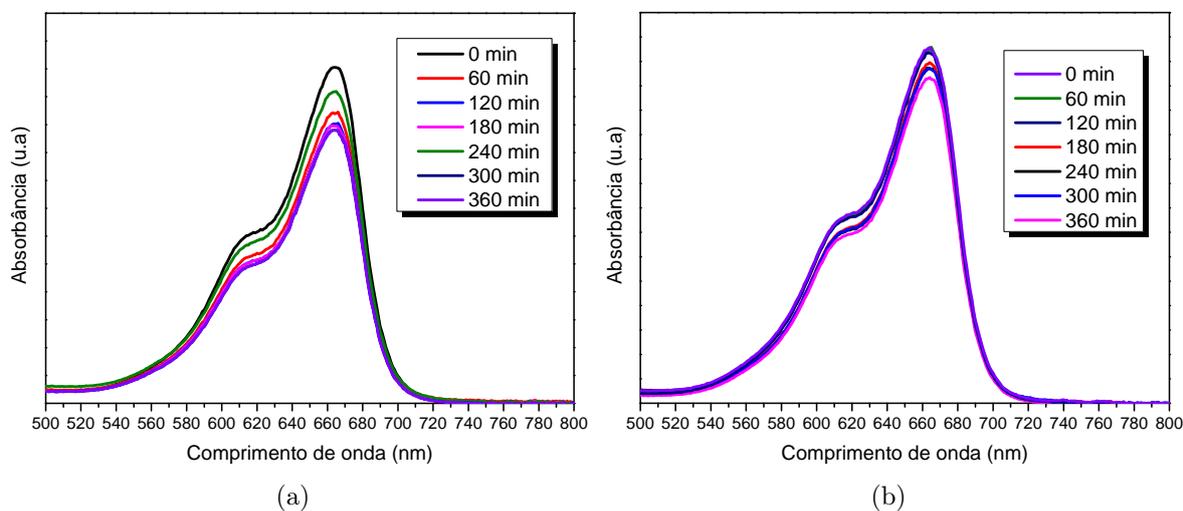
compósitos, ocorre a formação de interfaces entre o BFO e magnetita, podendo gerar uma heterojunção do tipo II, como demonstrado em estudos recentes [28], fazendo com que os elétrons migrem para a magnetita quando os pares elétron-buraco são gerados, mantendo-os separados espacialmente e refreando assim a recombinação destes pares, mesmo na ausência de luz [47, 48]. Assim, mantendo os pares fotogerados separados espacialmente, a distribuição do potencial de superfície no compósito torna-se possivelmente maior, como demonstrado na figura 5.13. Ademais, quando os compósitos foram expostos à luz, podemos perceber que a distribuição do potencial na superfície dos mesmos não apresentou mudança significativa a primeira vista. Entretanto, observando a tabela 5.4, podemos perceber que com o aumento da concentração de magnetita no compósito a diferença do potencial de superfície por unidade de área diminui quando este é irradiado. Pode-se notar que, dentre os compósitos sintetizados, a amostra 80-20 foi a que apresentou menor potencial de superfície por unidade de área. Entretanto, a amostra 80-20 quando irradiada, comparada com esta na ausência de luz, apresenta a maior mudança relativa de potencial de superfície por unidade de área dentre os compósitos, sendo essa mudança de 29,41%. Assim, a amostra 80-20 possivelmente apresenta uma melhor capacidade de gerar os pares elétron-buraco e mantê-los separados espacialmente [28]. Por outro lado, a amostra 70-30 foi a que apresentou menor diferença no potencial de superfície por unidade de área, sendo esta de 6,7%. Devido à considerável concentração de magnetita na superfície da amostra 70-30, os elétrons possivelmente conseguem migrar de forma mais eficiente para magnetita [26]. Entretanto, devido à alta taxa de recombinação dos pares fotogerados da magnetita, esses elétrons podem se recombinar com os buracos rapidamente, uma vez que a concentração de magnetita na superfície da amostra 70-30 é alta [28]. Esse resultado reafirma a possível ocorrência do acoplamento, pois com o aumento da concentração da magnetita, como mostrado nas análises de EDS (Figura 5.8), há uma maior formação de interfaces entre o BFO e a magnetita e um maior número de elétrons podem migrar para as nanopartículas magnéticas, fazendo assim com que o potencial na superfície diminua [58]. Assim, com uma maior eficiência na separação dos pares fotogerados, é possível criar mais radicais livres na solução e, conseqüentemente, uma maior eficiência fotocatalítica [17, 28, 47–50].

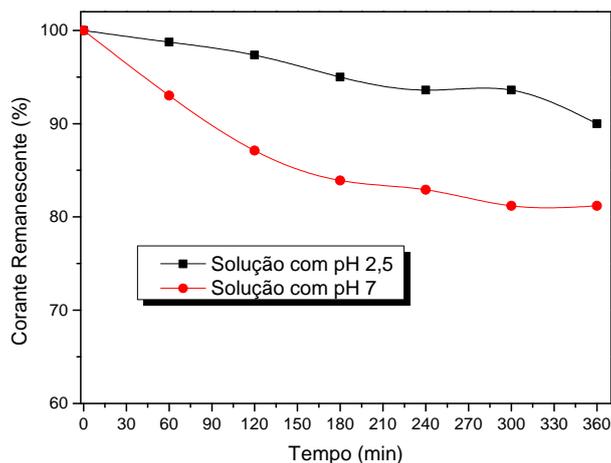
5.6 Ensaios de Fotocatálise

Com o intuito de verificar o desempenho fotocatalítico dos compósitos sintetizados na degradação do azul de metileno, ensaios de fotocatalise foram conduzidos. Os ensaios de fotocatalise foram realizados em um béquer de 250 ml com 100 ml da solução de azul de metileno de concentração 10 mg/L, corrigindo o pH da solução para 2,5 afim de maximizar a taxa de adsorção e dessorção do corante na amostra [28]. Após adicionar 50 mg de amostra na solução, o conjunto foi agitado por um agitador mecânico e, posteriormente,

a luz de halogênio foi ligada. Assim, foram retiradas alíquotas da solução em intervalos de tempo regulares e essas alíquotas foram centrifugadas durante 2 minutos a 4000 RPM para que não houvesse partículas da amostra na solução. Após isso, as alíquotas foram submetidas à análises de absorvância obtidas por meio de espectroscopia UV-Vis. Inicialmente, realizamos ensaios de fotocatalise para investigarmos a degradação da solução de azul de metileno com $\text{pH} = 7$ sem a presença das amostras e, posteriormente, na solução com o pH corrigido, estas foram irradiadas e alíquotas foram retiradas a cada 60 minutos. Estas foram analisadas mediante espectroscopia de UV-Vis e com os gráficos de absorvância obtidos, foram calculados os valores de concentração de corante remanescente na solução em porcentagem para cada amostra.

O azul de metileno em solução aquosa pode apresentar duas espécies: uma catiônica (AM^+) e moléculas indissociáveis (AM°) e a proporção entre elas depende do pH da solução. Em soluções com pH maior que 6, há apenas a presença da espécie catiônica do azul de metileno. Entretanto, para soluções com pH menor que 3 há uma predominância da espécie indissociável ($\sim 86\%$) [112]. Assim, para investigarmos a influência do pH da solução na degradação do azul de metileno, análises de UV-Vis das soluções e da comparação do corante remanescente nas soluções com $\text{pH} = 7$ e $\text{pH} = 2,5$ ao longo de 360 minutos de exposição à luz encontram-se na figura 5.14. Essas análises foram realizadas pois, ao utilizar as amostras como fotocatalisador, o pH foi corrigido para 2,5 para que a taxa de adsorção e dessorção fosse maximizada [28].





(c)

Figura 5.14: Espectros de absorvância dos ensaios de fotocatalise das soluções com pH igual à: (a) 7 e (b) 2,5. A figura (c) mostra uma análise da concentração relativa remanescente em cada uma das soluções.

Analisando a figura 5.14(a), é perceptível que a estrutura das moléculas catiônicas apresentaram menor estabilidade quando a solução foi irradiada em comparação a solução com pH 2,5 que possivelmente apresenta uma maioria de moléculas indissociáveis [112].

A concentração relativa nessas soluções após 360 minutos de irradiação foram calculadas para analisar como essa mudança na porcentagem das espécies possivelmente influenciou a degradação da solução de azul de metileno. É notório pela figura 5.14(c) que apesar de 360 minutos expostas à luz, ambas as soluções apresentaram uma concentração relativa de corante acima de 80%. Além disso, pode-se notar que houve uma menor degradação do corante na solução de pH 2,5 indicando que as moléculas indissociáveis possuem maior estabilidade química durante o processo de fotocatalise. Trabalhos encontrados na literatura mostram que a degradação do azul de metileno ocorre mesmo na ausência de outros agentes degradantes na solução. Entretanto, devido à sua alta estabilidade química, o mesmo tem um alto tempo de degradação [15–17].

Alíquotas foram retiradas a cada 60 minutos durante o processo de fotocatalise utilizando como catalisador a amostra BFO-0 e a cada 20 minutos utilizando a amostra BFO-150. Assim, os gráficos de absorvância resultantes desses ensaios encontram-se na figura 5.15.

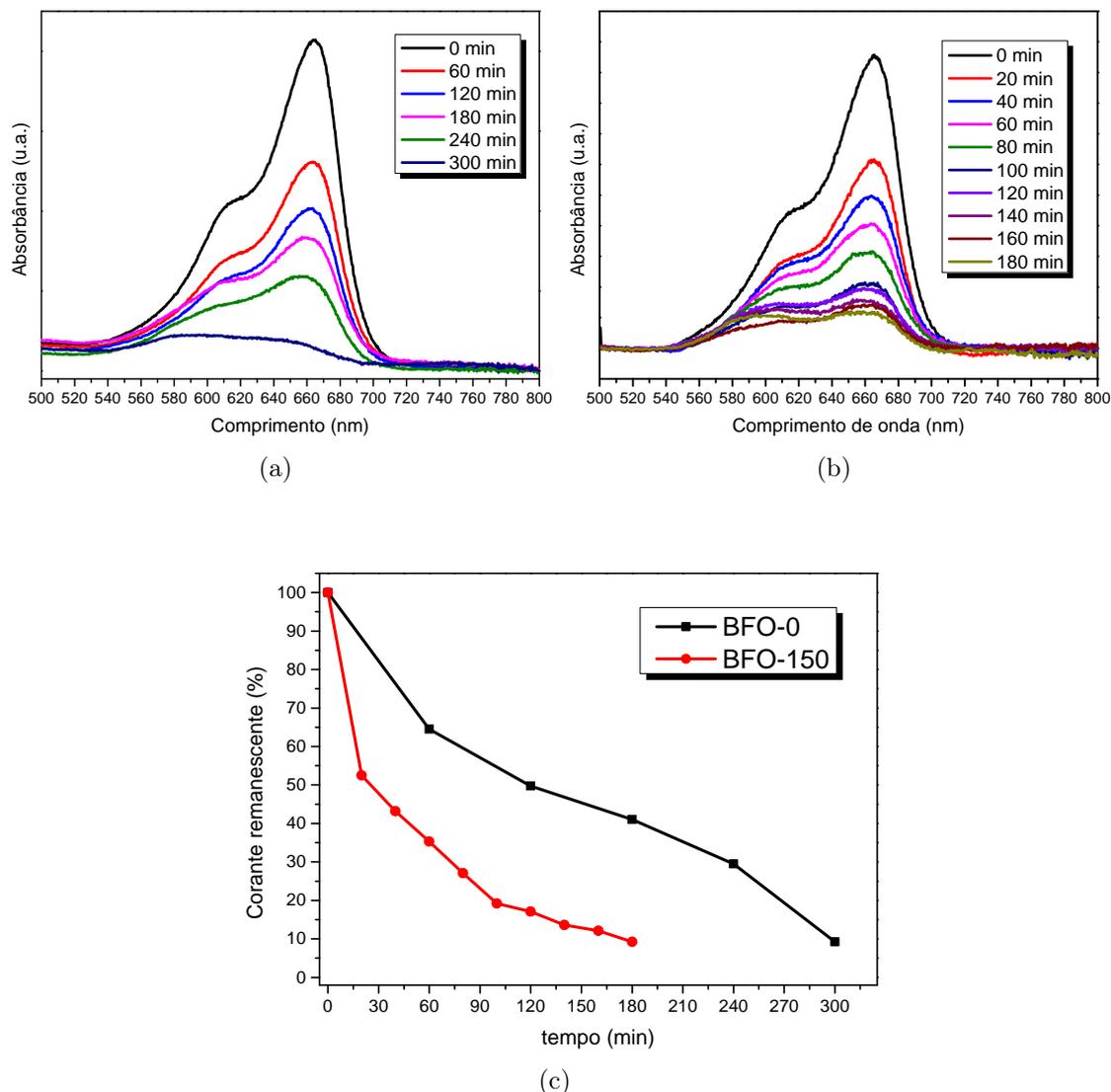


Figura 5.15: Análise de espectroscopia UV-Vis das soluções, com pH 2,5, utilizando as amostras BFO-0 (a) e BFO-150 (b). A figura (c) apresenta uma análise comparativa do corante remanescente em cada um dos ensaios de fotocatalise utilizando as amostras BFO-0 e BFO-150.

Analisando a figura 5.15(a), é possível perceber que o BFO-0 levou 300 minutos para degradar uma quantidade considerável do azul de metileno. Mensurando o corante remanescente na solução utilizando essa amostra (figura 5.15(c)), verificou-se uma concentração remanescente de cerca de 9,5% da concentração inicial de corante. Como dito anteriormente, um dos principais problemas para aplicação do BFO na fotocatalise para compostos orgânicos é seu longo tempo para degradá-los [15–17]. A degradação do corante pela amostra BFO-0, exposto na figura 5.15(c), é aproximadamente 5% maior para o mesmo intervalo de tempo, se comparado com alguns trabalhos reportados na literatura [15–17, 28]. Essa melhora para a amostra BFO-0 pode ser resultado da formação de interfaces entre a fase $BiFeO_3$ e $Bi_{25}FeO_{40}$, o que acarreta na formação de uma heterojunção de superfície [104], refreando os pares fotogerados e possibilitando uma maior

formação de radicais livres na solução e, conseqüentemente, uma maior taxa de degradação [23]. Além disso, como mostrado na figura 5.10, o *band gap* da amostra BFO-0 é aproximadamente 6,4% menor que o reportado na literatura [14], acarretando assim em um maior número de pares fotogerados e, conseqüentemente, uma maior formação de radicais livres na solução [23].

Degradando a mesma porcentagem de corante em um tempo de 180 minutos, a amostra BFO-150 demonstrou grande potencial para aplicação fotocatalítica, pois apresentou um tempo 40% menor, se comparado à amostra BFO-0, para degradar a mesma porcentagem de corante que esta. Como dito anteriormente, trabalhos mostram que o processo de criomoagem pode promover uma alta concentração de discordâncias na amostra e vacâncias de oxigênio [105, 108]. Essa alteração na rede cristalina do material pode performar como capturadores de elétrons fotogerados, impossibilitando-os de recombinarem com os buracos [105], como mostrado na análise de microscopia de força Kelvin (figura 5.11(c)). Separados por mais tempo, esses pares fotogerados podem realizar a oxidação e redução no processo de fotocatalise de maneira mais eficiente [23]. Além disso, com aglomerados menores, como demonstrado nas análises de microscopia eletrônica de varredura (figura 5.3(d)), a área superficial da amostra BFO-150 é 49% maior, comparada à amostra BFO-0 (figura 5.9), acrescentando possivelmente as regiões responsáveis pelos processos de redução e oxidação das espécies encarregadas pelo processo de fotodegradação. Com o possível acréscimo dessas regiões, pode ocorrer um aumento na formação de radicais livres na solução e, conseqüentemente, uma maior eficiência fotocatalítica [23].

Após o processo de acoplamento mecânico dos compósitos a temperatura criogênica, os mesmos foram utilizados para ensaios de fotocatalise do corante azul de metileno. Alíquotas foram retiradas da solução a cada 20 minutos, submetidas à centrifugação para, na seqüência, serem analisadas por meio de espectroscopia UV-Vis. Os gráficos de absorbância desses ensaios encontram-se na figura 5.16. Analisando a figura 5.16(a), é perceptível que o compósito 90-10 conseguiu degradar em 100% o corante após 120 minutos do processo de fotocatalise. Assim, esse compósito degradou o corante completamente em um tempo 33,3% menor se comparado ao BFO-150 e 60% menor se comparado a amostra BFO-0. Utilizando o compósito 80-20 como catalisador, pode-se perceber, por meio da figura 5.16(b), que houve a degradação completa do corante após 80 minutos de irradiação da solução. Esse compósito demonstrou a melhor eficiência fotocatalítica dentre os compósitos utilizados, pois conseguiu degradar o azul de metileno em um tempo 55,5 % menor se comparado à amostra BFO-150 e 73,3% menor se comparado à amostra BFO-0.

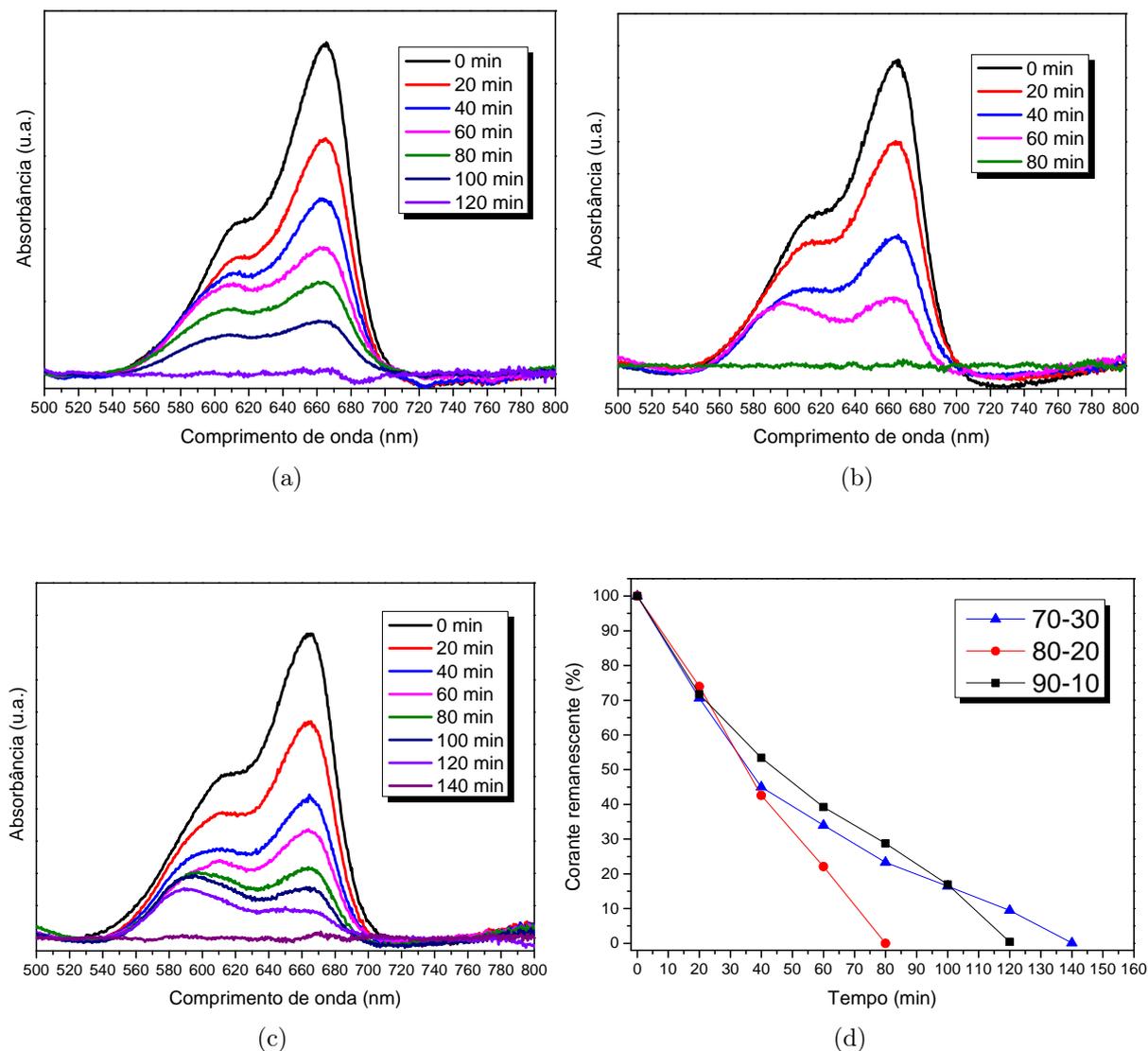


Figura 5.16: Análise de espectroscopia UV-Vis das soluções utilizando as amostras 90-10 (a), 80-20 (b) e 70-30 (c) como catalisadores. A figura (d) mostra uma análise comparativa do corante remanescente em cada um dos ensaios de fotocatalise utilizando os diferentes compósitos.

Apesar do compósito 70-30 apresentar a menor eficiência fotocatalítica dentre os compósitos utilizados (figura 5.16(c)), esse conseguiu decompor o corante totalmente em um tempo 53,3% menor se comparado à amostra BFO-0 e 22,2% se comparado à amostra BFO-150. Esse aumento na eficiência fotocatalítica dos compósitos possivelmente advém das interfaces formadas entre os compostos $BiFeO_3$ e Fe_3O_4 que geram uma heterojunção do tipo II, possibilitando a separação espacial dos pares foto gerados, acarretando no aumento da concentração de hidroxilas na solução que são responsáveis pela quebra das cadeias carbônicas do corante [23, 91]. Além disso, o efeito foto-Fenton promovido pelos íons de ferro da magnetita também auxiliam na formação dessas hidroxilas, aumentando ainda mais a decomposição do azul de metileno [113]. Porém, é evidente que as diferentes concentrações de massa entre a Ferrita de Bismuto e a Magnetita proporcionaram uma

mudança no tempo de degradação do corante, como observado na figura 5.16(d). Com uma grande quantidade de nanopartículas magnéticas em sua superfície, o compósito 70-30 perde eficiência fotocatalítica, se comparado aos demais compósitos, possivelmente pela diminuição da área de BFO exposta à luz e, conseqüentemente, um provável decréscimo dos pares fotogerados [28]. Esses resultados são corroborados por trabalhos já publicados na literatura que mostram uma maior eficiência quando a proporção de massa é de 80% de Ferrita de Bismuto e 20% de Magnetita [28]. A tabela 5.5 apresenta uma síntese dos resultados de catálise descritos até este ponto.

Tabela 5.5: Tempo de degradação e a eficiência da degradação para cada ensaio: BFO-0, BFO-150, 90-10, 80-20, 70-30. Além disso, a variação porcentual em relação à amostra BFO-0 e a diferença em relação a amostra BFO-150.

Amostra	Tempo de degradação (min)	Varição porcentual em relação à amostra BFO-0 (%)	Varição porcentual em relação à amostra BFO-150 (%)	Eficiência (%)
BFO-0	300	0	166,7	90
BFO-150	180	40	0	90
90-10	120	60	33,33	100
80-20	80	73,3	55,56	100
70-30	140	53,3	22,2	100

O processo de fotocatalise possui várias espécies que estão presentes na degradação do azul de metileno, como os radicais livres (HO^\bullet), elétrons (e^-) e buracos (h^+). Assim, para elucidar e determinar a função das diferentes espécies ativas envolvidas na degradação fotocatalítica do azul de metileno utilizando os compósitos, alguns ensaios de fotocatalise foram realizados controlando e aprisionando essas espécies. Os compostos utilizados para esses testes foram: EDTA (capturador de buracos), $AgNO_3$ (capturador de elétrons) e isopropanol (capturador de radicais livres) [90]. Além disso, o processo de fotocatalise teve início após a adição dos capturadores na solução e a quantidade de cada um foi estipulada segundo estudos precedentes [28]. Além dos capturadores, foram realizados testes adicionando 1 μ L de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na solução, afim de aumentar a taxa de degradação do corante, pois estudos mostram que presente na solução, o peróxido forma radicais livres (HO^\bullet) que, como visto anteriormente, são relevantes no processo de fotocatalise [28, 90, 91]. Além disso, o peróxido é responsável por reagir com os íons ferrosos da magnetita, formando ainda mais radicais livres na solução por meio do efeito Fenton [46, 96]. A figura 5.17 apresenta os resultados dos testes de controle, utilizando os compósitos sintetizados.

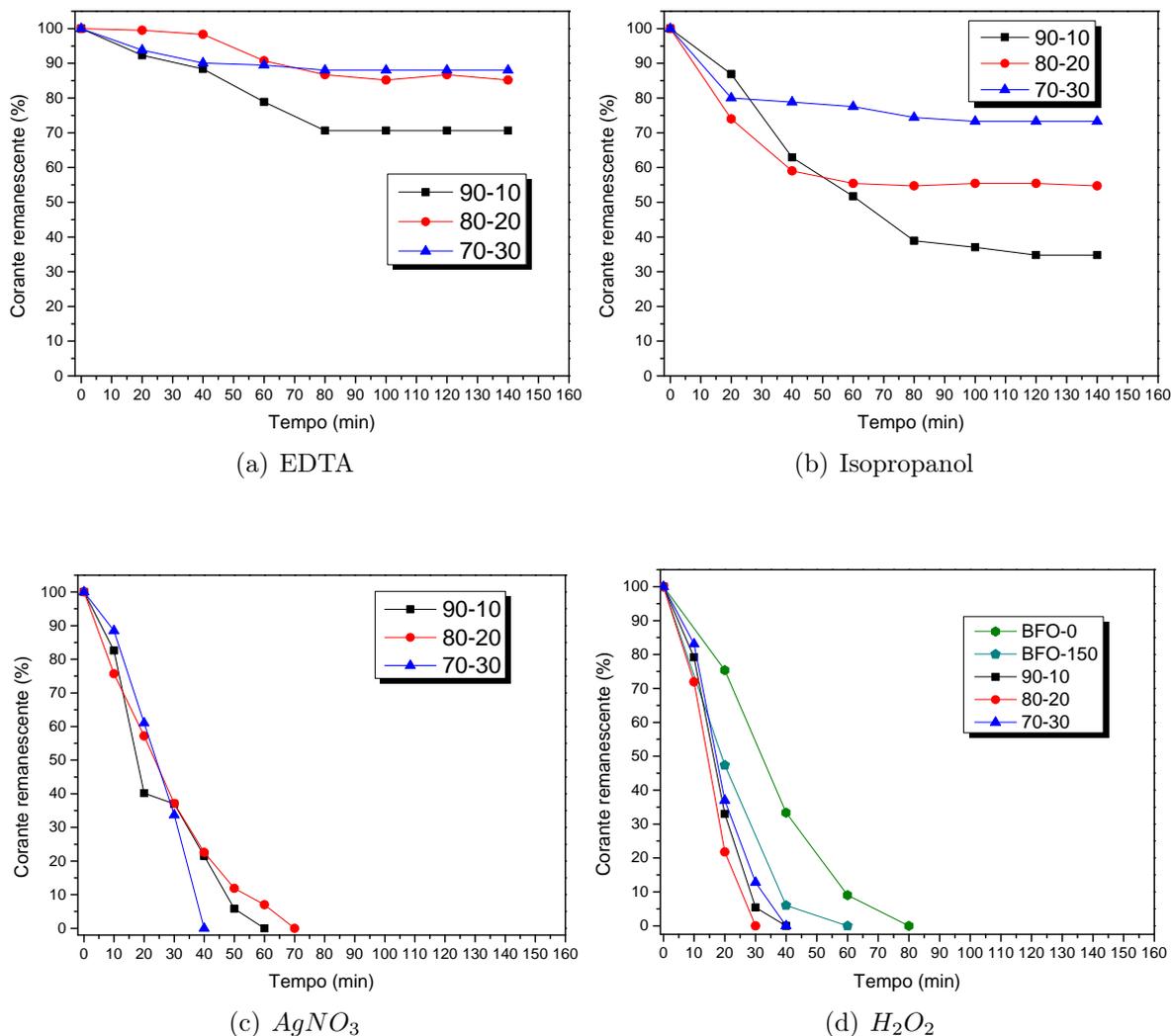
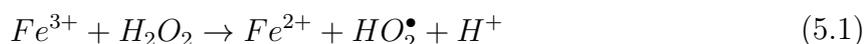


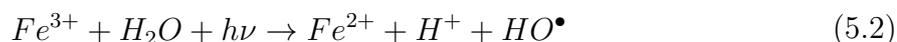
Figura 5.17: Análise do comportamento da degradação do corante, utilizando os diferentes compósitos, por meio da inibição da ação de algumas das espécies envolvidas no processo de fotocatalise. Utilizou-se (a) EDTA, (b) Isopropanol, (c) $AgNO_3$ e (d) H_2O_2 .

Após a adição de 1 mmol de EDTA, uma inibição drástica do processo de degradação foi verificada (figura 5.17(a)), com a solução apresentando uma concentração remanescente relativa do corante de 70%, 85% e 90% para as amostras 90-10, 80-20 e 70-30, respectivamente, após 140 minutos de irradiação. Por outro lado, ocorreu uma menor inibição do processo de fotocatalise, comparado aos testes utilizando EDTA, quando adicionamos 10 mmol de isopropanol (figura 5.17(b)), com a solução apresentando uma concentração remanescente relativa do corante de 35%, 55% e 75% para as amostras 90-10, 80-20 e 70-30, respectivamente, após 140 minutos de irradiação. Essa diferença pode ser atribuída ao fato que o EDTA foi responsável por capturar os buracos (h^+) inibindo a degradação direta do corante, uma vez que o buraco é responsável por tal processo. O isopropanol foi responsável apenas por capturar os radicais livres, de modo que os buracos ainda eram capazes de formar tais radicais e, conseqüentemente, dar continuidade à reação [28]. Por meio desses testes, percebe-se que as principais espécies responsáveis pela degradação das

moléculas de azul de metileno são os buracos (h^+), uma vez que estes são responsáveis pela produção de radicais HO^\bullet e pela degradação direta dos corantes orgânicos [91]. Ao adicionar 1 mmol de $AgNO_3$ nos ensaios de fotocatalise utilizando os compósitos, pode-se perceber que os elétrons (e^-) parecem dificultar o processo, uma vez que ao estarem presentes na reação podem se recombinar com os buracos (h^+) aumentando assim o tempo de fotodegradação. Entretanto, ao serem capturados, a recombinação dos pares fotogerados diminui e possivelmente há uma redução no tempo de degradação do corante, como demonstrado na figura 5.17(c), em que foi obtido uma redução no tempo de degradação de 50%, 12,5% e 71,4% para os compósitos 90-10, 80-20 e 70-30, respectivamente (figura 5.17(c)). Além disso, capturando os elétrons, a formação de $O_2^{\bullet-}$ cessa e, consequentemente, sua reação com o íon H^+ também, impedindo assim a formação do radical HOO^\bullet que é responsável pela formação do radical HO^\bullet que age diretamente na decomposição do corante. Assim, com a inibição dos elétrons, a decomposição do azul de metileno ocorre apenas pelos radicais HO^\bullet formados pelos buracos presentes na camada de valência. Entretanto, com a inibição das espécies ditas anteriormente, ocorre a inibição do processo Fenton direto, uma vez que o radical HOO^\bullet é responsável por gerar peróxido de hidrogênio, principal espécie que interage com o íon ferroso Fe^{3+} , como apresentado na equação 5.1.



Ao mesmo tempo, ao capturar os elétrons, possivelmente a recombinação dos elétrons drenados para a banda de condução da magnetita é inibida, possibilitando uma maior efetividade do efeito foto-Fenton, uma vez que este processo ocorre com a redução do íon Fe^{3+} para íon Fe^{2+} gerando o radical HO^\bullet (Equação 5.2), responsável pela degradação direta do corante.



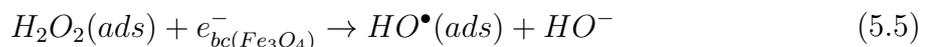
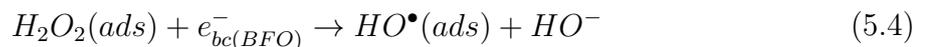
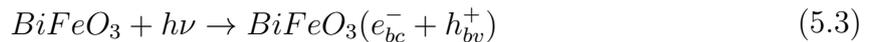
Assim, durante o processo de captura dos elétrons, ocorre uma possível concorrência entre o efeito Fenton direto e foto-Fenton. Tal disputa entre esses processos fica evidente quando analisamos a figura 5.17(c). Com uma maior presença de magnetita na superfície do BFO na amostra 70-30, como apresentado nas análises de EDS (figura 5.8), possivelmente há uma drenagem de elétrons mais efetiva para a banda de condução da magnetita, acarretando eventualmente em uma maior efetividade do efeito foto-Fenton, diminuindo o tempo de degradação, como mostrado na figura 5.17(c). Entretanto, é notório, observando a figura 5.17(c), que para a amostra 80-20, que possui maior concentração de magnetita quando compara à amostra 90-10, o tempo de degradação é maior, demonstrando que possivelmente há uma concentração limite em que o processo de foto-Fenton passa a ser

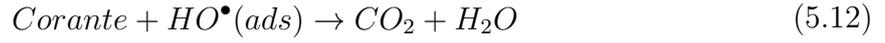
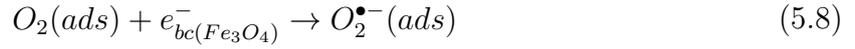
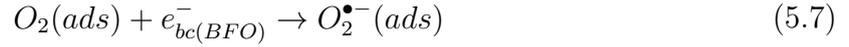
mais efetivo que o efeito Fenton e vice-versa. Sendo assim, estudos mais minuciosos são necessários para determinar qual a concentração de magnetita, utilizada para o processo de acoplamento mecânico, é crucial para que o processo Fenton seja mais efetivo que o processo foto-Fenton e vice-versa.

Analisando a figura 5.17(d), é perceptível que ao adicionando peróxido na solução a degradação ocorreu cerca de 50%, 62,5% e 50% mais rápido, quando comparamos com a amostra BFO-0, para os compósitos 90-10, 80-20 e 70-30, respectivamente. Esse aumento significativo na degradação do corante com a adição do peróxido deve-se ao aumento da concentração de radicais HO^\bullet que atuam diretamente na quebra das cadeias carbônicas do corante e, conseqüentemente, sua decomposição. Além disso, o peróxido também é capaz de reagir com os íons de ferro na superfície da magnetita promovendo o efeito Fenton direto, formando os radicais HO^\bullet e HO_2^\bullet . Assim, aumentando a concentração desses radicais na solução, o processo de decomposição do corante ocorre mais rapidamente [28].

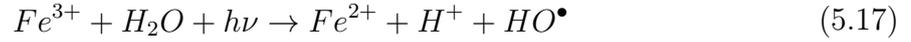
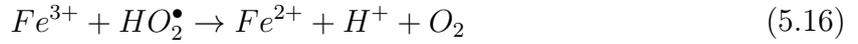
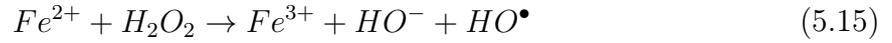
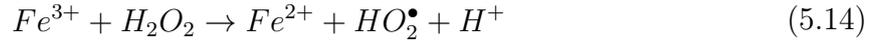
Apesar do nosso trabalho apresentar grande potencialidade, alguns trabalhos publicados demonstram maior eficiência fotocatalítica, como por exemplo o de Volnistem *et al* [28], que utilizando uma concentração 2 vezes maior de azul de metileno na solução, a degradação ocorreu em um tempo 50% menor se comparado ao tempo de degradação do azul de metileno utilizando a amostra 80-20 como fotocatalisador. Entretanto, o processo para a obtenção do BFO empregado no trabalho citado foi a moagem de baixa energia durante 96 horas, o que é muito superior ao tempo de 150 minutos de criomoagem empregado no presente trabalho.

Afim de elucidar os processos que ocorrem com a adição do peróxido na solução, as possíveis reações químicas desse processo foram estruturadas. Os elétrons presentes tanto na banda de condução do BFO ($e_{bc(BFO)}^-$) quanto na banda de condução da magnetita ($e_{bc(Fe_3O_4)}^-$) são responsáveis pela formação do radical HO^\bullet (Equações 5.3, 5.4 e 5.5), assim como os buracos presentes na banda de valência do BFO podem reagir com a água adsorvida na superfície, produzindo HO^\bullet (Eq. 5.6). A produção do íon $O_2^{\bullet-}$ forma o radical hidroperoxila (HOO^\bullet) (Equações 5.7, 5.8 e 5.9) que produz peróxido de oxigênio (H_2O_2) (Equação 5.10) que se dissocia, formando o radical HO^\bullet (Eq. 5.11). Assim, esses radicais hidroxilas altamente reativos levam a degradação do corante em alguns produtos estáveis (Eq. 5.12 e 5.13).





Simultaneamente, o peróxido de hidrogênio pode reagir com os íons de ferro presentes na superfície das nanopartículas da magnetita, realizando o efeito fenton direto (equações 5.14-5.16) e foto-Fenton (equação 5.17) que produz os radicais HO^{\bullet} e HO_2^{\bullet} . A existência desse processo é consequência da presença dos íons ferrosos Fe^{+2} e Fe^{+3} , ambos presentes na estrutura do composto Fe_3O_4 [28, 113].



Para analisar de forma comparativa os diferentes tempos de degradação que foram obtidos nos distintos ensaios de fotocatalise, um gráfico da evolução temporal obtida nos ensaios de fotocatalise para amostras de BFO e compósitos foi construído e está presente na figura 5.18.

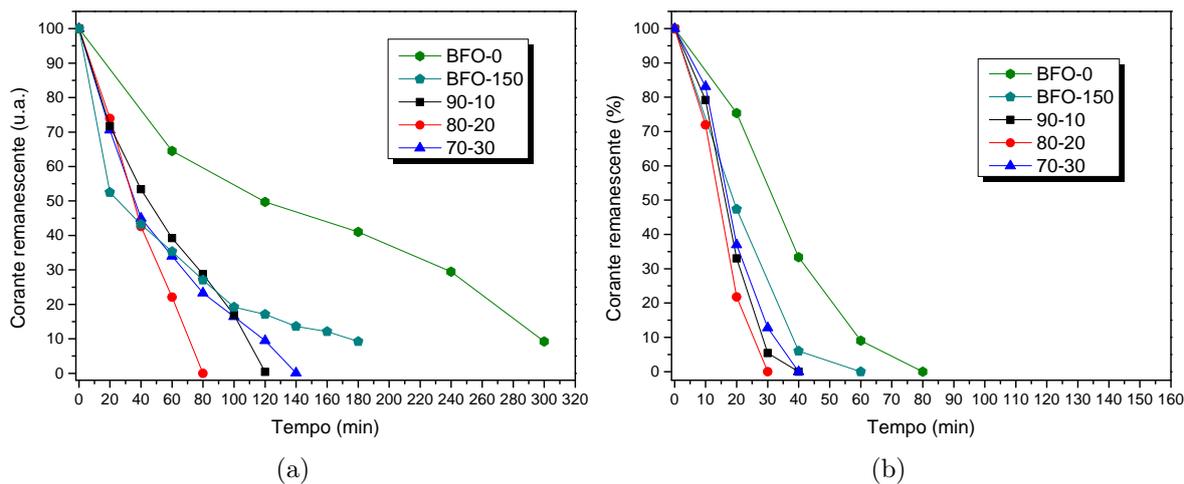


Figura 5.18: Corante remanescente na solução utilizando as amostras sintetizadas (a) e utilizando peróxido na solução (b).

Pode-se perceber, analisando a figura 5.18, que os compósitos 90-10, 80-20 e 70-30 com adição de peróxido na solução apresentaram uma melhor eficiência fotocatalítica e, conseqüentemente, um baixo tempo de degradação para o corante azul de metileno, sendo 60%, 73,3% e 53,3%, respectivamente, menor que o da amostra BFO-0, em que esta apresentou apenas 80% de eficiência.

Com a adição do peróxido na solução, as amostras 90-10, 80-20 e 70-30 apresentaram um tempo de degradação para o azul de metileno 50%, 62,5% e 50% menor, respectivamente, se comparados à amostra BFO-0. Assim, os nanocompósitos são uma possível alternativa para aplicação de tratamento de efluentes têxteis, pois apresentam um baixo tempo no processo de fotocatalise do corante azul de metileno, além de proporcionarem uma possível filtragem magnética para serem reutilizados, sendo mais viáveis industrialmente do que os processos aplicados hoje em dia, como os de lodos ativos [19]. Assim, o processo de síntese empregado na síntese dos compósitos, isto é, processos de moagem em baixa temperatura (síntese do BFO e acoplamento mecânico) aliados a nanopartículas de magnetita obtidas pelo método de co-precipitação, apresentaram resultados promissores.

Capítulo 6

Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo verificar a influência do processo de acoplamento mecânico a temperatura criogênica entre o BFO e a Magnetita na eficiência fotocatalítica do composto $BiFeO_3$. Sendo assim, os compósitos foram sintetizados com sucesso utilizando o método de acoplamento mecânico a temperatura criogênica, como demonstrado nas análises de EDS. Além disso, as interfaces criadas entre o BFO e a magnetita possibilitaram a redução do *band gap* dos compósitos, como demonstrado nas análises de fotoacústica, proporcionando um possível aumento no número de pares fotogerados e mantê-los separados espacialmente, como apresentado nas análises de microscopia de força Kelvin. Assim, devido à esses fatores, todos os compósitos apresentaram uma maior eficiência fotocatalítica se comparados ao BFO puro e é perceptível que houve uma redução significava no tempo de degradação do corante azul de metileno de 300 minutos para 80 minutos quando não adicionamos peróxido à solução e de 140 minutos para 30 minutos quando adicionamos peróxido à solução, como demonstrado nos gráficos de cinética química extraídos dos gráficos de absorvância fornecidos pelo espectrofotômetro, resultando assim em um tempo de degradação até 10 vezes menor quando comparado com estudos já publicados na literatura. É perceptível que a criomoagem acompanhada do processo do acoplamento mecânico é de fato um processo de grande potencial para síntese de materiais fotocatalíticos. Além disso, o processamento de pós por meio de tais métodos apresenta uma alternativa para futuras aplicações, uma vez que obtivemos uma redução considerável do tempo de degradação do corante azul de metileno, se comparado ao tempo de degradação desse corante utilizando o BFO puro como fotocatalisador. Tal processo também contribuiria para que não ocorresse o despejo de águas residuais nos mares, preservando assim o ecossistema marinho.

Portanto, os resultados do nosso trabalho atenderam os objetivos propostos anteriormente, uma vez que os métodos de sínteses utilizados demonstraram boa efetividade na produção de nanocompósitos para aplicação na degradação do corante azul de metileno com boa eficiência se comparada à alguns trabalhos reportados na literatura.

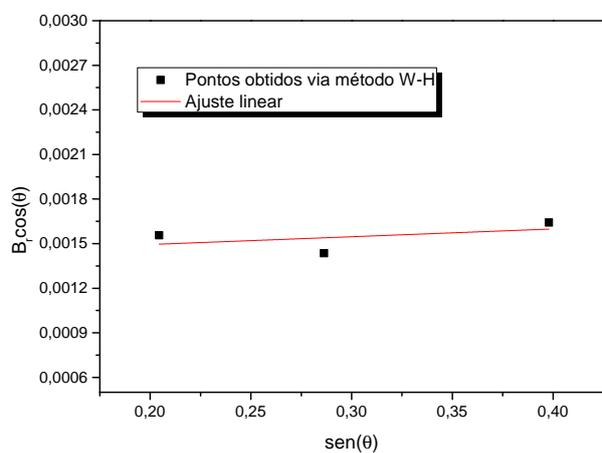
6.1 Perspectivas

Apesar de nossos resultados demonstrarem grande potencialidade para aplicação tecnológica, alguns trabalhos reportados na literatura apresentam resultados mais promissores, como por exemplo o de Volnistem *et al* [28] que conseguiu um tempo de degradação de 20 minutos para o azul de metileno utilizando uma heterojunção entre BFO e magnetita. Entretanto, o BFO sintetizado nesse trabalho foi submetido ao processo de moagem de baixa energia durante 96 horas, o que é muito superior ao tempo de 150 minutos para o processo utilizado em nosso trabalho. Para uma maior efetividade nas análises do processo de heterojunção do BFO e a magnetita, análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) são necessárias para compreender a disposição das bandas de valência e condução dos compósitos e correlacionarmos tais dados com a diminuição do *band gap* de tais amostras. Além disso, para determinar a concentração de magnetita que maximiza tanto o efeito Fenton direto e o foto-Fenton quando adicionamos capturadores de elétrons na solução, sínteses com uma faixa menor de concentração de magnetita, como por exemplo de 15% a 25%, são necessárias para elucidar tal processo. Ademais, a utilização de outros corantes no processo de fotocatalise, como por exemplo o alaranjado de metila, são necessários para elucidar o comportamento das amostras sintetizadas no presente trabalho se comportarão e, além disso, como o processo de fotocatalise ocorrerá quando as espécies responsáveis por tal processo forem capturadas.

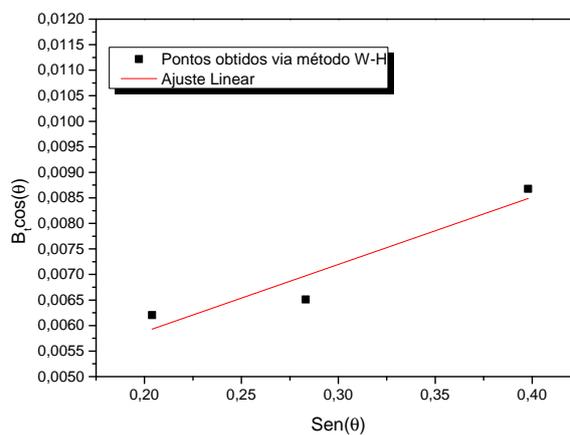
Apêndice A

Gráficos obtidos via análise Willianson-Hall

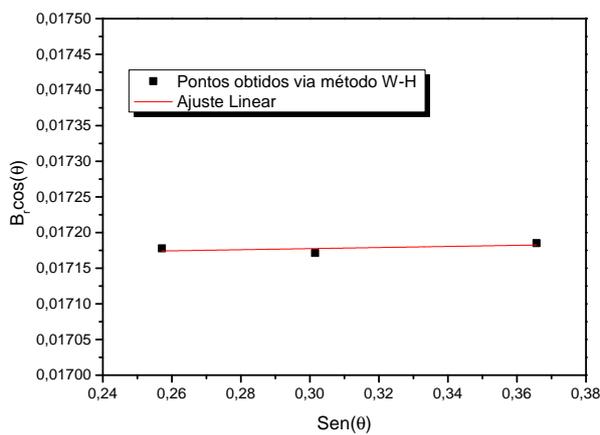
Os dados apresentados na tabela 5.1 foram determinados mediante a utilização do método Willianson-Hall. Assim, para as amostras BFO-0, BFO-150 e os compósitos foram selecionados os picos (012), (110) e (024) e para a magnetita foram selecionados os picos (220), (311) e (511) dos padrões de difração, presentes no gráfico 5.1, para serem ajustados por meio de uma função Lorentziana para a determinação da largura a meia altura dos picos selecionados e, após um ajuste linear dos pontos, determinou-se o tamanho médio de cristalito e strain. A figura abaixo apresenta os gráficos utilizados para determinar os valores presentes na tabela 5.1.



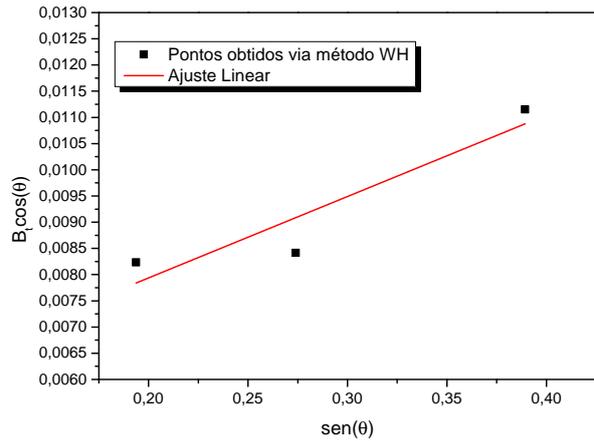
(a) BFO-0.



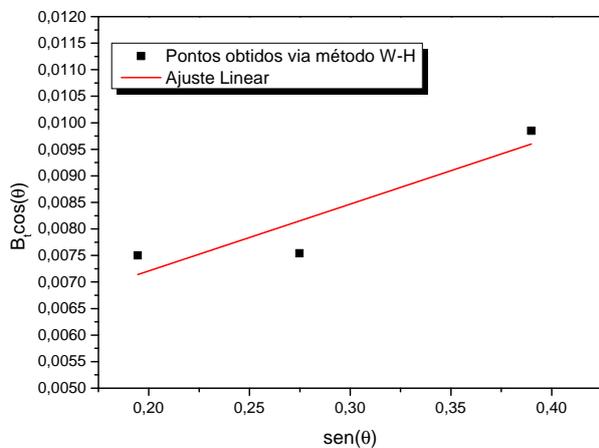
(b) BFO-150.



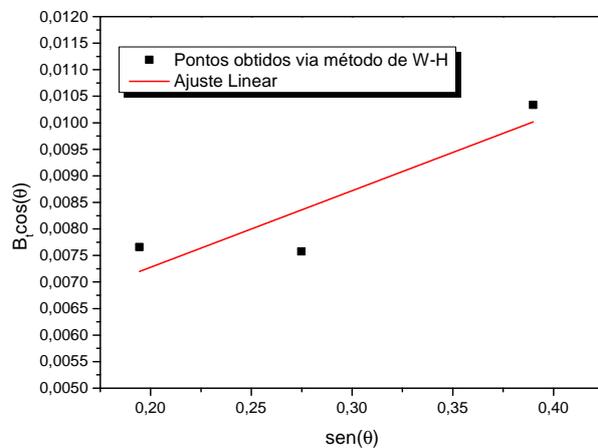
(c) Magnetita.



(d) 90-10.



(e) 80-20.



(f) 70-30.

Figura A.1: Gráficos obtidos mediante os dados da análise de Williamson-Hall das amostras sintetizadas.

Os valores de inclinação e interceptação no eixo Y das retas apresentadas na figura A.1 encontram-se na tabela abaixo:

Amostra	Interceptação no eixo Y	Inclinação
BFO-0	$1,3 \times 10^{-4} \pm 0,2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$
BFO-150	$3 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2} \pm 0,4 \times 10^{-2}$
Magnetita	$17,1 \times 10^{-3} \pm 0,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2} \pm 0,1 \times 10^{-2}$
90-10	$2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$
80-20	$4 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2} \pm 0,5 \times 10^{-2}$
70-30	$4 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2} \pm 0,6 \times 10^{-2}$

Tabela A.1: Valores de inclinação e interceptação no eixo Y das retas obtidas mediante os dados de Williamson-Hall das amostras sintetizadas.

Referências Bibliográficas

- [1] S. L. Sass, *The substance of civilization: Materials and human history from the stone age to the age of silicon*. Arcade Publishing, 1998.
- [2] R. F. Navarro, “A evolução dos materiais. parte1: da pré-história ao início da era moderna,” *Revista eletrônica de materiais e processos*, vol. 1, no. 1, pp. 1–11, 2006.
- [3] J. M. Diamond and D. Ordunio, *Guns, germs, and steel*. Books on Tape, 1999.
- [4] G. Boido, *Noticias del planeta Tierra: Galileo Galilei y la revolución científica*. AZ Editora,, 1996.
- [5] I. Newton, *The Principia: mathematical principles of natural philosophy*. Univ of California Press, 1999.
- [6] A.-M. Ampère, *Théorie des phénomènes électro-dynamiques, uniquement déduite de l'expérience*. Méquignon-Marvis, 1826.
- [7] A.-M. Ampère, *Recueil d'observations electro-dynamiques*. Crochard Paris, 1822.
- [8] A.-M. Ampère, *Précis de la théorie des phénomènes électro-dynamiques, par M. Ampère; pour servir de supplément à son Recueil d'observations électro-dynamiques et au Manuel d'électricité dynamique de M. Demonferrand*. 1824.
- [9] M. Faraday, “Historical statement respecting electro-magnetic rotation,” *Quarterly Journal of Science*, vol. 15, pp. 288–92, 1823.
- [10] M. Faraday, “Note on new electro-magnetical motions,” *Quarterly journal of science*, vol. 12, pp. 416–421, 1822.
- [11] M. Faraday, *Description of an electro-magnetical apparatus for the exhibition of rotatory motion*. J. Murray, 1822.
- [12] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, vol. 1. Clarendon press, 1881.

- [13] Y. M. Camejo, “Estudo das propriedades físicas de sistemas multiferróicos baseados em ferrita de bismuto,” 2017, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia.
- [14] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [15] S. Mohan, B. Subramanian, I. Bhaumik, P. K. Gupta, and S. N. Jaisankar, “Nanostructured $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Gd}_{(x)}\text{FeO}_3$ —a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 32, pp. 16871–16878, 2014.
- [16] R. Dhanalakshmi, M. Muneeswaran, and N. Giridharan, “Effect of synthesis conditions on the photocatalytic property of multiferroic BiFeO_3 towards the degradation of phenol red,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1731, p. 130016, AIP Publishing LLC, 2016.
- [17] L. Luo, K. Shen, Q. Xu, Q. Zhou, W. Wei, and M. Gondal, “Preparation of multiferroic co substituted BiFeO_3 with enhanced coercive force and its application in sorption removal of dye molecules from aqueous solution,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 558, pp. 73–76, 2013.
- [18] E. A. R. Bird, “The social construction of nature: theoretical approaches to the history of environmental problems,” *Environmental Review: ER*, pp. 255–264, 1987.
- [19] R. T. Bueno, O. F. Lopes, K. T. Carvalho, C. Ribeiro, and H. A. Mourão, “Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos,” *Química Nova*, vol. 42, no. 6, pp. 661–675, 2019.
- [20] R. F. Nogueira, W. F. Jardim, *et al.*, “Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications,” *Química Nova*, 1998.
- [21] S.-S. Sun and H. O’Neill, “Sunlight energy conversion via organics,” *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, pp. 675–715, 2011.
- [22] N. N. Dao, M. Dai Luu, N. C. Pham, T. D. Doan, T. H. C. Nguyen, Q. B. Nguyen, and T. L. Duong, “Low-temperature synthesis and investigations on photocatalytic activity of nanoparticles BiFeO_3 for methylene blue and methylene orange degradation and some toxic organic compounds,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, no. 4, p. 045003, 2016.
- [23] T. Soltani and M. H. Entezari, “Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 377, pp. 197–203, 2013.

- [24] J. Wei, H. Li, S. Mao, C. Zhang, Z. Xu, and B. Dkhil, “Effect of particle morphology on the photocatalytic activity of BiFeO₃ microcrystallites,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, no. 10, pp. 1869–1874, 2012.
- [25] J. Yin, G. Liao, J. Zhou, C. Huang, Y. Ling, P. Lu, and L. Li, “High performance of magnetic BiFeO₃ nanoparticle-mediated photocatalytic ozonation for wastewater decontamination,” *Separation and Purification Technology*, vol. 168, pp. 134–140, 2016.
- [26] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, “Heterojunction photocatalysts,” *Advanced materials*, vol. 29, no. 20, p. 1601694, 2017.
- [27] A. J. Bard, “Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors,” *Journal of Photochemistry*, vol. 10, no. 1, pp. 59–75, 1979.
- [28] E. A. Volnistem, R. D. Bini, D. M. Silva, J. M. Rosso, G. S. Dias, L. F. Cótica, and I. A. Santos, “Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of BiFeO₃/Fe₃O₄ nanointerfaces,” *Ceramics International*, vol. 46, pp. 18768–18777, 2020.
- [29] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [30] M. W. G. Szpunar, “Caracterização do composto BiFeO₃-PbTiO₃ por medidas de resistividade elétrica verificando possíveis transições de fase,” 2016, Trabalho de conclusão de curso, UNICENTRO.
- [31] R. Buttner and E. Maslen, “Electron difference density and structural parameters in CaTiO₃,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 48, no. 5, pp. 644–649, 1992.
- [32] D. M. Smyth, “Perovskite: the electrically active structure,” *Ferroelectrics*, vol. 380, no. 1, pp. 1–13, 2009.
- [33] R. Gotardo, “Mecanismos de ferroeletricidade em materiais multiferróicos magnetoeletricos,” 2011, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá.
- [34] V. M. Goldschmidt, “Die gesetze der krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, no. 21, pp. 477–485, 1926.
- [35] W. Eerenstein, N. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, no. 7104, pp. 759–765, 2006.

- [36] E. A. Volnistem, “Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas de nanopartículas do composto BiFeO_3 ,” 2017, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá.
- [37] D. J. Griffiths, “Introduction to electrodynamics,” 2005, Cambridge University Press.
- [38] G. Sanguino, “Mecanossíntese e caracterização de cerâmicas de $\text{Bi}_{(1-x)}\text{La}_x\text{FeO}_3$ obtidas por diferentes rotas de sinterização,” *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá*, 2010.
- [39] S. Tomić and M. Dressel, “Ferroelectricity in molecular solids: a review of electrodynamic properties,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 78, no. 9, p. 096501, 2015.
- [40] K. H. J. Buschow, F. R. Boer, *et al.*, *Physics of magnetism and magnetic materials*, vol. 7. Springer, 2003.
- [41] M. Grossklags *et al.*, “Diagrama de fases de sistemas magnéticos com interação de dzyaloshinskii-moriya,” 2020.
- [42] W. d. S. Galvão, “Obtenção de nanopartículas superparamagnéticas de NiFe_2O_4 por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas,” 2014, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará.
- [43] B. Zucolotto *et al.*, “Avaliação de propriedades magnéticas em sistemas de nanopartículas superparamagnéticas: aplicado na mgfe_2o_4 crescida em matriz monocristalina de [Mg; Fe] o,” 2015.
- [44] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [45] A. L. Pruden and D. F. Ollis, “Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water,” *Journal of catalysis*, vol. 82, no. 2, pp. 404–417, 1983.
- [46] Y. M. Posser, “Degradação da cafeína através dos processos oxidativos avançados fenton e foto-fenton,” 2016.
- [47] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides,” *science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001.
- [48] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surface science reports*, vol. 48, no. 5-8, pp. 53–229, 2003.

- [49] M. S. Akple, J. Low, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, J. Yu, and J. Zhang, “Enhanced visible light photocatalytic h_2 -production of g-C₃N₄/WS₂ composite heterostructures,” *Applied Surface Science*, vol. 358, pp. 196–203, 2015.
- [50] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. Weber, “Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 163, no. 3, pp. 569–580, 2004.
- [51] N. Wetchakun, S. Chaiwichain, B. Inceesungvorn, K. Pingmuang, S. Phanichphant, A. I. Minett, and J. Chen, “BiVO₄/CeO₂ nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, no. 7, pp. 3718–3723, 2012.
- [52] C. Chen, W. Cai, M. Long, B. Zhou, Y. Wu, D. Wu, and Y. Feng, “Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction,” *ACS nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6425–6432, 2010.
- [53] N. Liu, Y. Chang, Y. Feng, Y. Cheng, X. Sun, H. Jian, Y. Feng, X. Li, and H. Zhang, “{101}–{001} surface heterojunction-enhanced antibacterial activity of titanium dioxide nanocrystals under sunlight irradiation,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 7, pp. 5907–5915, 2017.
- [54] J. Lu, J. Wu, W. Xu, H. Cheng, X. Qi, Q. Li, Y. Zhang, Y. Guan, Y. Ling, and Z. Zhang, “Room temperature synthesis of tetragonal bioi photocatalyst with surface heterojunction between (0 0 1) facets and (1 1 0) facets,” *Materials Letters*, vol. 219, pp. 260–264, 2018.
- [55] P. Royen and K. Swars, “Das system wismutoxyd-eisenoxyd im bereich von 0 bis 55 mol% eisenoxyd,” *Angewandte Chemie*, vol. 69, no. 24, pp. 779–779, 1957.
- [56] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu, and J. Wang, “Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: ceramic bulks, thin films and nanostructures,” *Progress in Materials Science*, vol. 84, pp. 335–402, 2016.
- [57] F. Kubel and H. Schmid, “Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 46, no. 6, pp. 698–702, 1990.
- [58] M.-C. Wu, H.-C. Liao, Y.-C. Cho, G. Tóth, Y.-F. Chen, W.-F. Su, and K. Kordás, “Photo-kelvin probe force microscopy for photocatalytic performance characterization of single filament of TiO₂ nanofiber photocatalysts,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 18, pp. 5715–5720, 2013.

- [59] C. Ponraj, G. Vinitha, and J. Daniel, “A review on the visible light active BiFeO₃ nanostructures as suitable photocatalyst in the degradation of different textile dyes,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 7, pp. 110–120, 2017.
- [60] S.-M. Lam, J.-C. Sin, and A. R. Mohamed, “A newly emerging visible light-responsive BiFeO₃ perovskite for photocatalytic applications: A mini review,” *Materials Research Bulletin*, vol. 90, pp. 15–30, 2017.
- [61] Y. Huo, Y. Jin, and Y. Zhang, “Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO₃ microspheres with high visible-light photocatalytic activity,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 331, no. 1-2, pp. 15–20, 2010.
- [62] S. Li, Y.-H. Lin, B.-P. Zhang, J.-F. Li, and C.-W. Nan, “BiFeO₃/TiO₂ core-shell structured nanocomposites as visible-active photocatalysts and their optical response mechanism,” *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 5, p. 054310, 2009.
- [63] N. N. Dao, M. Dai Luu, N. C. Pham, T. D. Doan, T. H. C. Nguyen, Q. B. Nguyen, and T. L. Duong, “Low-temperature synthesis and investigations on photocatalytic activity of nanoparticles BiFeO₃ for methylene blue and methylene orange degradation and some toxic organic compounds,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, no. 4, p. 045003, 2016.
- [64] T. Ahn, J. H. Kim, H.-M. Yang, J. W. Lee, and J.-D. Kim, “Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method,” *The journal of physical chemistry C*, vol. 116, no. 10, pp. 6069–6076, 2012.
- [65] S. El Harfi, A. El Harfi, *et al.*, “Classifications, properties and applications of textile dyes: A review,” *Applied Journal of Environmental Engineering Science*, vol. 3, no. 3, pp. 00000–3, 2017.
- [66] R. H. Schirmer, H. Adler, M. Pickhardt, and E. Mandelkow, “Lest we forget you—methylene blue. . .,” *Neurobiology of aging*, vol. 32, no. 12, pp. 2325–e7, 2011.
- [67] T. P. Oliveira, “Efeito da moagem de alta energia na densificação e microestrutura do compósito ai2o3-cu,” Master’s thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.
- [68] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Progress in materials science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1–184, 2001.
- [69] M. Sopicka-Lizer, *High-energy ball milling: mechanochemical processing of nanopowders*. Elsevier, 2010.

- [70] N. K. Katiyar, K. Biswas, and C. Tiwary, “Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials,” *International Materials Reviews*, pp. 1–40, 2020.
- [71] D. Witkin and E. J. Lavernia, “Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling,” *Progress in Materials Science*, vol. 51, no. 1, pp. 1–60, 2006.
- [72] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [73] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, “A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-stem” imaging,” *Micron*, vol. 38, no. 4, pp. 390–401, 2007.
- [74] B. Bhushan, *Springer handbook of nanotechnology*. Springer, 2017.
- [75] P. Eaton and P. West, *Atomic force microscopy*. Oxford university press, 2010.
- [76] G. Haugstad, *Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [77] E. de Andrade Passos, “Espectrofotometria de absorção molecular na região do uv–vis,” 2016.
- [78] H. H. Willard, L. L. Merritt Jr, J. A. Dean, and F. A. Settle Jr, *Instrumental methods of analysis*. United States: Wadsworth Publishing Company., 1988.
- [79] A. Astrath, *Espectroscopia Fotoacústica: Determinação das Taxas de Difusão de Complexos Nanoencapsulados na Pele e de Fotossensibilizadores na Dentina*. PhD thesis, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [80] L. E. R. Nuglisch, “Espectroscopia fotoacústica para determinar a taxa de propagação e a distribuição de medicamentos na unha humana,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [81] A. Rosenzweig, “Photoacoustic spectroscopy,” *Annual review of biophysics and bioengineering*, vol. 9, no. 1, pp. 31–54, 1980.
- [82] L. V. d. Castro, “Estudo de lesão de cárie experimental via espectroscopia fotoacústica e raman,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- [83] F. Wooten, *Optical properties of solids*. Academic press, 2013.
- [84] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975.

- [85] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of gases in multimolecular layers,” *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [86] M. Naderi, “Surface area: Brunauer–emmett–teller (bet),” in *Progress in filtration and separation*, pp. 585–608, Elsevier, 2015.
- [87] D. C. N. S. P. Reis *et al.*, “Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico,” 2013.
- [88] G. Dias, I. Catellani, L. Cótica, I. Santos, V. Freitas, and F. Yokaichiya, “Highly resistive fast-sintered BiFeO₃ ceramics,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 174, no. 1, pp. 43–49, 2016.
- [89] K. Yang, H. Peng, Y. Wen, and N. Li, “Re-examination of characteristic ftir spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles,” *Applied surface science*, vol. 256, no. 10, pp. 3093–3097, 2010.
- [90] N. Zhang, D. Chen, F. Niu, S. Wang, L. Qin, and Y. Huang, “Enhanced visible light photocatalytic activity of gd-doped BiFeO₃ nanoparticles and mechanism insight,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016.
- [91] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J.-M. Herrmann, “Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 31, no. 2, pp. 145–157, 2001.
- [92] M. N. Guzik, K. M. Golasinski, F. J. Pedrosa, P. Jenuš, A. Bollero, B. C. Hauback, and S. Deledda, “Influence of ultra-short cryomilling on the microstructural and magnetic properties of cobalt ferrite,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 721, pp. 440–448, 2017.
- [93] T.-J. Park and G. Papae, “hymiou, aj viescas, ar moodenbaugh and ss wong,” *Nano lett*, vol. 7, no. 3, pp. 766–772, 2007.
- [94] S. M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell, and T. Grande, “Synthesis of BiFeO₃ by wet chemical methods,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 11, pp. 3430–3434, 2007.
- [95] D. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. Rao, and M. Muhammed, “Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles,” *Journal of magnetism and Magnetic Materials*, vol. 225, no. 1-2, pp. 30–36, 2001.
- [96] E. A. Volnistem, J. M. Leonardo, V. S. Silva, D. M. Silva, G. S. Dias, L. F. Cótica, and I. A. Santos, “Tuning the magnetic response of cryo-milled BiFeO₃ nanoparticles

- by controlling crystallite sizes and internal strain,” *Powder Technology*, vol. 347, pp. 215–219, 2019.
- [97] L. G. Marshall, I. J. McDonald, and L. Lewis, “Quantification of the strain-induced promotion of τ -m α l via cryogenic milling,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 404, pp. 215–220, 2016.
- [98] K. Petcharoen and A. Sirivat, “Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 177, no. 5, pp. 421–427, 2012.
- [99] G. E. Lloyd, “Atomic number and crystallographic contrast images with the sem: a review of backscattered electron techniques,” *Mineralogical Magazine*, vol. 51, no. 359, pp. 3–19, 1987.
- [100] J. H. Lee, K. Y. Rhee, and S. J. Park, “Effects of cryomilling on the structures and hydrogen storage characteristics of multi-walled carbon nanotubes,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 35, no. 15, pp. 7850–7857, 2010.
- [101] J. Apesteguy, G. Kurlyandskaya, J. De Celis, A. Safronov, and N. Schegoleva, “Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 161, pp. 243–249, 2015.
- [102] F. Chang, H. Chen, X. Zhang, B. Lei, and X. Hu, “Np heterojunction $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites with efficiently magnetic recyclability and enhanced visible-light-driven photocatalytic performance,” *Separation and Purification Technology*, vol. 238, p. 116442, 2020.
- [103] X. Wang, W. Mao, Q. Wang, Y. Zhu, Y. Min, J. Zhang, T. Yang, J. Yang, X. Li, and W. Huang, “Low-temperature fabrication of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}/\text{rGO}$ nanocomposites with efficient photocatalytic performance under visible light irradiation,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 17, pp. 10064–10069, 2017.
- [104] S. Kalikeri and V. S. Kodialbail, “Solar light-driven photocatalysis using mixed-phase bismuth ferrite ($\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) nanoparticles for remediation of dye-contaminated water: kinetics and comparison with artificial uv and visible light-mediated photocatalysis,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 14, pp. 13881–13893, 2018.
- [105] H. Tan, Z. Zhao, W.-b. Zhu, E. N. Coker, B. Li, M. Zheng, W. Yu, H. Fan, and Z. Sun, “Oxygen vacancy enhanced photocatalytic activity of perovskite SrTiO_3 ,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 19184–19190, 2014.

- [106] C. Linderalv, A. Lindman, and P. Erhart, “A unifying perspective on oxygen vacancies in wide band gap oxides,” *The journal of physical chemistry letters*, vol. 9, no. 1, pp. 222–228, 2018.
- [107] B. Han, J. Ye, F. Tang, J. Schoenung, and E. Lavernia, “Processing and behavior of nanostructured metallic alloys and composites by cryomilling,” *Journal of materials science*, vol. 42, no. 5, pp. 1660–1672, 2007.
- [108] P. Ren, M. Song, J. Lee, J. Zheng, Z. Lu, M. Engelhard, X. Yang, X. Li, D. Kisailus, and D. Li, “Edge dislocations induce improved photocatalytic efficiency of colored TiO₂,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 6, no. 17, p. 1901121, 2019.
- [109] S. I. Cha, K. H. Hwang, Y. H. Kim, M. J. Yun, S. H. Seo, Y. J. Shin, J. H. Moon, and D. Y. Lee, “Crystal splitting and enhanced photocatalytic behavior of TiO₂ rutile nano-belts induced by dislocations,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 2, pp. 753–758, 2013.
- [110] P. Nadoll, T. Angerer, J. L. Mauk, D. French, and J. Walshe, “The chemistry of hydrothermal magnetite: A review,” *Ore Geology Reviews*, vol. 61, pp. 1–32, 2014.
- [111] J.-H. Gwon, J.-H. Kim, and K.-A. Lee, “Effects of cryomilling on the microstructures and high temperature mechanical properties of oxide dispersion strengthened steel,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 459, pp. 205–216, 2015.
- [112] J. J. Salazar-Rabago, R. Leyva-Ramos, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Perez, and F. J. Cerino-Cordova, “Biosorption mechanism of methylene blue from aqueous solution onto white pine (*pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions,” *Sustainable Environment Research*, vol. 27, no. 1, pp. 32–40, 2017.
- [113] V. E. Noval, C. Ochoa Puentes, and J. G. Carriazo, “Magnetite (Fe₃O₄): An inorganic structure with many applications for heterogeneous catalysis,” *Revista Colombiana de Química*, vol. 46, no. 1, pp. 42–59, 2017.