

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Mirella Nagib de  
Oliveira Boery E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 29/07/2011  
.....  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA – FEM  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Mirella Nagib de Oliveira Boery

OBTENÇÃO CONTROLADA DAS NANOPARTÍCULAS E DAS  
FASES CRISTALINAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

Campinas – 2011.

Mirella Nagib de Oliveira Boery

OBTENÇÃO CONTROLADA DAS NANOPARTÍCULAS E DAS FASES  
CRISTALINAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki.

Campinas

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

B633o Boery, Mirella Nagib de Oliveira  
Obtenção controlada das nanopartículas e das fases  
cristalinas do dióxido de titânio / Mirella Nagib de  
Oliveira Boery. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Dióxido de titânio. 2. Nanopartículas. 3.  
Fotocatálise heterogênea. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Getting control of nanoparticles and crystalline phases of  
titanium dioxide

Palavras-chave em Inglês: Titanium dioxide, Nanoparticles, Heterogeneous  
photocatalysis

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Paulo Roberto Mei, Armando Hideki Shinohara

Data da defesa: 29-07-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

## **Obtenção Controlada das Nanopartículas e das Fases Cristalinas do Dióxido de Titânio**

Autor: Mirella Nagib de Oliveira Boery  
Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

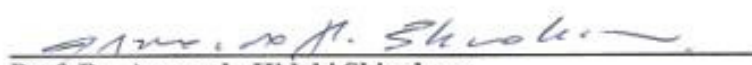


---

**Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente**  
**Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Paulo Roberto Mei**  
**Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Armando Hideki Shinohara**  
**Depto. Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Pernambuco**

Campinas, 29 de julho de 2011.

## ***Dedicatória***

Ao Alfa e Ômega do mundo, Deus (Ap. 1, 8),  
aos meus amados pais,  
ao meu marido,  
e ao meu irmão, cunhada e sobrinho,  
por me amarem e apoiarem, incondicionalmente.

## *Agradecimentos*

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos K. Suzuki pela amizade, confiança, apoio e respeito, tanto a nível pessoal como profissional.

Aos meus pais, pela profunda fé que sempre depositaram nas minhas potencialidades, pela vontade de fazer sempre mais e melhor, pela compreensão, investimento, lição de vida, liberdade, pelos princípios e pelo amor incondicional.

A Fábio, meu marido, por aguentar a distância e respeitar os meus ideais.

Ao meu irmão Murillo, juntamente com minha cunhada Renata, por todo apoio, pelas acolhidas e por nos presentear com a alegria linda da família, meu sobrinho Davi.

Às amizades antigas e recentes, mas igualmente sólidas, pelo amor, pelas acolhidas, pela confiança, enfim por existirem em minha vida.

A todos que fazem parte da minha vida, em especial minha família, avós, tios, tias, primas, primos e afilhadas que sempre me apoiaram e torceram pelo meu sucesso.

Aos queridos colegas de trabalho Eduardo Ono, Juliana Santiago, Tarcio Manfrim, Eric Fujiwara, Murilo Santos, Akira, Cristiano e Pedro pelas valiosas discussões e amizade.

Ao amigo Claudio Silveira por seu excepcional apoio na parte experimental deste trabalho.

A Claudinete e Rita Jacon pelo auxílio nas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Denise, André, Marco, Alessandra e Carol da CPG/FEM pela eficiência no trabalho e pela dedicação.

A UNICAMP, na qual tive o privilégio e o prazer de estudar.

A CNPq, pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

A todos que direta e indiretamente contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.” (Cora Coralina)

## *Resumo*

BOERY, Mirella Nagib de Oliveira, Obtenção controlada das nanopartículas e das fases cristalinas do dióxido de titânio. Dissertação (Mestrado). 2011, 73 p. Campinas/SP: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

Este estudo acerca da obtenção controlada das nanopartículas e das fases cristalinas do dióxido de titânio investiga os parâmetros de deposição: fluxo de hidrogênio e oxigênio e, conseqüentemente, a razão dos gases  $H_2/O_2$  na deposição pelo método aerossol em chamas. O objetivo é verificar a influência desses parâmetros no tamanho do cristalito, das nanopartículas e nas proporções das fases cristalinas (anatásio e rutilo) do dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). Nas amostras caracterizadas são utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Atualmente o semicondutor  $TiO_2$  é um material muito utilizado na fotocatalise heterogênea, por isso muitos pesquisadores tentam otimizar as suas características a fim de obter um máximo de atividade fotocatalítica desse nanomaterial. Através do método aerossol em chamas, nanopartículas de  $TiO_2$  foram produzidas pela hidrólise e oxidação do tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ), com a razão  $H_2/O_2$  variando entre 0,17 e 3,00, possibilitando estabelecer as condições ideais para se produzir anatásio ou rutilo como única fase, ou a associação de anatásio mais rutilo. Observou-se que a razão  $H_2/O_2$  possui uma relação direta com as fases cristalinas do dióxido de titânio e com o crescimento dos cristalitos das nanopartículas de  $TiO_2$ , sendo possível neste trabalho produzir nanopartículas de  $TiO_2$  com fase cristalina e tamanho das nanopartículas controladas sem tratamento térmico. Após o tratamento térmico os cristalitos de  $TiO_2$  não tiveram grande aumento, mas como esperado, a fase cristalina predominou o rutilo.

Palavras-chave:

Dióxido de titânio; nanopartículas; fotocatalise heterogênea.



### ***Abstract***

BOERY, Mirella Nagib de Oliveira, Getting control of nanoparticles and crystalline phases of titanium dioxide. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2011, 73 p. Dissertação (Mestrado).

This study aimed to investigate the deposition parameters: flow of hydrogen and oxygen, and consequently the ratio of gases  $H_2/O_2$  on deposition by flame aerosol method in order to check the influence of these parameters on the crystallite size, and proportions of nanoparticles crystalline phases (anatase and rutile) of titanium dioxide ( $TiO_2$ ), and the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Nowadays semiconductor  $TiO_2$  is a material widely used in photocatalysis, because of this, many researchers try to optimize their characteristics in order to achieve maximum photocatalytic activity of this nanomaterial. Through the flame aerosol method, nanoparticles of  $TiO_2$  were produced by hydrolysis and oxidation of titanium tetrachloride ( $TiCl_4$ ), with reason  $H_2/O_2$  ranging between 0.17 and 3.00, making it possible to establish the ideal conditions to produce pure anatase, pure rutile or association of anatase more rutile. It was observed that the reason  $H_2/O_2$  has a direct relationship with the crystalline phases of titanium dioxide and the growth of crystallites of  $TiO_2$  nanoparticles, it was possible to produce nanoparticles of  $TiO_2$  with controlled crystalline phase and size of nanoparticles without heat treatment. After heat treatment, the crystallites of  $TiO_2$  have no significant increase, but as expected, the rutile crystalline phase predominated.

Keywords:

Titanium dioxide; nanoparticles; heterogeneous photocatalysis.

## Lista de ilustrações

Figura 2.1-1. Cálice de Lycurgus: Artefato da antiguidade que continha nanopartículas em suas estruturas e apresentava diferentes colorações em função da luz refletida ou transmitida devido à presença de nanopartículas metálicas (FREESTONE et al, 2007).....	7
Figura 2.3-1. Esquema da partícula de um semiconductor. (FONTE: LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).....	12
Figura 3.1-1. Maçarico de 5 vias utilizado no VAD. ....	16
Figura 3.3-1. Esquema de crescimento das partículas no processo aerossol em chama. FONTE: SCHAEFER et al, 2000. ....	19
Figura 4-1. Fluxograma geral do processo de fabricação e caracterização das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> utilizado neste estudo. ....	24
Figura 4.1-1. Câmara de deposição da técnica aerossol em chamas, adaptada. FONTE: MANFRIM, 2011. ....	25
Figura 4.1-2. Configuração do maçarico de 5 vias utilizado neste estudo. ....	26
Figura 4.1-3. Esquema do processo de deposição das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> pela técnica aerossol em chamas. ....	27
Figura 4.1-4. Desenho esquemático da síntese de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . ....	28
Figura 4.2-1. Divisão da amostra em duas regiões de coleta. ....	29
Figura 4.2-2. Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sendo triturada para posterior caracterização. ....	30
Figura 4.2-3. Deposição das nanopartículas no processo aerossol em chama. ....	31
Figura 5.1-1. Tamanho médio dos cristalitos das amostras retiradas da região 1 que apresentaram a única fase anatásio. ....	35
Figura 5.1-2. Tamanho médio dos cristalitos das amostras retiradas da região 2. ....	36
Figura 5.1-3. Resultados das medidas das nanopartículas na amostra T105P. ....	36
Figura 5.1-4. Tamanho das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> retiradas da região 1.....	37
Figura 5.1-5. Tamanho das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> retiradas da região 2.....	38
Figura 5.1-6. Pico mais intenso da fase: (a) monofásica anatásio na amostra T009B (100) e (b) amostra T009P com 28% de rutilo (110). ....	38

Figura 5.1-7. Micrografia de TiO <sub>2</sub> da amostra T009 obtida da região 1 do alvo. ....	39
Figura 5.1-8. Micrografia de TiO <sub>2</sub> da amostra T009 obtida da região 2 do alvo .....	39
Figura 5.1-9. Amostra T018 com (a) 2 % de rutilo na região 1, plano de difração (100) e (b) 83 % de rutilo na região 2, plano de difração (110). ....	40
Figura 5.1-10. Pico mais intenso da fase única rutilo na amostra T013P (110).....	42
Figura 5.1-11. MEV das partículas facetadas da fase rutilo única na amostra T013P. ....	42
Figura 5.2-1. Difractogramas da amostras T009B, retirada da região 1: (a) anatásio como única fase na amostra T009B (100) sem tratamento térmico e (b) associação de anatásio mais rutilo após tratamento térmico de 750°.....	44
Figura 5.2-2. Difractogramas da amostras T009P, retirada da região 2: (a) 35% de rutilo sem tratamento térmico e (b) 89% rutilo após tratamento térmico de 750°.....	44

## Lista de tabelas

Tabela 2.1-Tipos de radiação UV.....	13
Tabela 4.1-Parâmetros utilizados na técnica aerossol em chamas. ....	28
Tabela 5.1-Principais resultados obtidos nas amostras. ....	34
Tabela 5.2-Resultados da amostra T009 com e sem tratamento térmico. ....	43

## Nomenclaturas

<b>Siglas</b>	<b>Significados</b>
<b>DRX</b>	Difração de raios-X;
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura;
<b>PID</b>	Proporcional integral derivativo;
<b>SCCM</b>	Standard Cubic Centimeter per Minute (Medida de fluxo de massa em 20 °C e 1 atm);
<b>UV</b>	Ultravioleta;
<b>VAD</b>	Vapor-phase Axial Deposition (Deposição axial em fase vapor).
<b>LabVIEW</b>	Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench
<b>OH</b>	Hidroxila
<b>TiCl<sub>4</sub></b>	Tetracloroeto de Titânio
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Titânia
<b>eV</b>	elétron-volts
<b>Au</b>	Ouro
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>BC</b>	Banda de condução
<b><math>\chi_R</math></b>	Fração em Massa do Rutilo
<b><i>nm</i></b>	nanômetro

<b>Letras Latinas</b>	<b>Significados</b>
<b>D</b>	Tamanho Médio dos Cristalitos por DRX

<b>Letras Gregas</b>	<b>Significados</b>
<b><math>\theta</math></b>	Ângulo de incidência
<b><math>\lambda</math></b>	Comprimento de onda
<b><math>\rho</math></b>	Densidade
<b><math>\sigma</math></b>	Desvio padrão
<b><math>\varnothing_{med}</math></b>	Tamanho médio (diâmetro) das nanopartículas de titânia

## Sumário

Lista de ilustrações .....	ix
Lista de tabelas .....	xi
Nomenclaturas .....	xii
Sumário.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo .....	4
1.2. Sumário dos Capítulos Seguintes .....	5
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	7
2.1. Nanopartículas .....	7
2.2. Bandas de Energia nos Semicondutores.....	9
2.3. Princípio da Fotocatálise Heterogênea .....	10
2.4. Dióxido de Titânio.....	12
3. FUNDAMENTOS .....	15
3.1. Processo VAD .....	15
3.2. Mecanismos de Formação das Nanopartículas.....	17
3.3. Formação das Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> pelo método aerossol em chamas .....	18
3.4. Técnicas de Caracterização .....	20
3.4.1. Microscópio Eletrônico de Varredura .....	20
3.4.2. Difração de Raios-X.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1. Síntese de TiO <sub>2</sub> .....	25
4.2. Preparação das Amostras.....	29
4.3. Técnicas de Caracterização .....	31
4.3.1. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	31
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX).....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.1. Resultados para as amostras sem tratamento térmico .....	33

5.2. Resultados para as amostras com tratamento térmico .....	42
6. CONCLUSÕES .....	45
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	46
REFERÊNCIAS .....	47
TRABALHOS PUBLICADOS (2009– 2010) .....	58

# 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm havido uma grande quantidade de pesquisas sobre a otimização das propriedades catalíticas do dióxido de titânio usado na fotocatalise heterogênea (SAIEN, DELAVARI, SOLYMANI, 2010; OLLIS; AL-EKABI, 1993; RANJIT; JOSELEVICH; WILLNER, 1996; HOFFMAN et al, 1995; BOUQUET-SAMRANI et al, 1996; KATO et al, 1996; SITKIEWITZ; HELLER, 1996). Em muitos estudos, verificou-se que a atividade do semicondutor  $TiO_2$  como fotocatalisador depende de algumas características das nanopartículas do material. Em um estudo, os autores produziram titânia com tamanho variando entre nanômetros e micrômetros e correlacionaram os aspectos morfológicos à atividade fotocatalítica deste material (PELIZZETTI et al, 1993). Já em outro estudo, os autores relataram a correlação da fase cristalina da titânia à sua atividade fotocatalítica durante a degradação de uma série de compostos orgânicos (TANAKA; HISANAGA, 1993). Basca e Kiwi (1998) fizeram um estudo e relataram pela primeira vez uma comparação da atividade fotocatalítica de pós nanocristalitos de titânia preparado a partir do mesmo precursor variando a proporção da fase anatásio/rutilo. As atividades dos catalisadores foram avaliadas pela comparação com  $TiO_2$  Degussa P-25®, um catalisador de titânia que tem sido amplamente utilizado em estudos de degradação (SAIEN, DELAVARI, SOLYMANI, 2010; OLLIS; AL-EKABI, 1993; RANJIT; JOSELEVICH; WILLNER, 1996; HOFFMAN et al, 1995; BOUQUET-SAMRANI et al, 1996; KATO et al, 1996; SITKIEWITZ; HELLER, 1996; PELIZZETTI et al, 1993; TANAKA; HISANAGA, 1993), conhecido por constituir 20% de rutilo e 80% de anatásio. O Degussa P-25® é amplamente utilizado devido à sua disponibilidade e tem sido usado como uma referência padrão de dióxido de titânio (NARGIELLO; HERZ, 1993; GONZALEZ-CARRENO et al, 1991), porém o estudo feito por Basca e Kiwi (1998) comprovou que a fotocatalise contendo 30% de rutilo mostrou uma máxima atividade fotocatalítica, maior até mesmo que o  $TiO_2$  Degussa P-25®, pois a presença da fase rutilo apresenta uma distribuição mais ampla no tamanho dos poros (BASCA; KIWI, 1998), além de abranger a absorção óptica à luz visível, devido ao “band gap” do rutilo (3,0 eV) ser menor que o do anatásio (3,2 eV) (TANG et al, 1993).



Como foi dito anteriormente, a aplicação do  $\text{TiO}_2$  depende da estrutura do material e em se tratando de estruturas e materiais com dimensões nanométricas, sabemos que sempre estiveram presentes na natureza, porém é recente a capacidade do homem de compreender, manipular e construir estruturas destas dimensões. Este é um campo multidisciplinar por excelência, no qual se associam conhecimentos e especialistas das mais diversas áreas.

A frase dita por Richard P. Feynman “*There is Plenty Room at the Bottom*”, há pouco mais de 50 anos durante uma palestra de contornos históricos, no encontro “American Physical Society”, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, descreveu todo o conceito e todas as necessidades de novas ferramentas para nanotecnologia (sem sequer utilizar o termo nano), salientando o tema como em grande ascensão para futuro (FEYNMAN, 1959). Apesar de já fazer parte de muitas matérias e pesquisas, este termo só foi definido em 1974 por Norio Taniguchi da Universidade de Ciências de Tóquio. Taniguchi descreveu a nanotecnologia como um processo de separação, consolidação e deformação de materiais, átomo por átomo ou por molécula (A Short History of Nanotechnology, 2010; FANFAIR; DESAI; KELTY, 2005).

Atualmente, apesar da nanotecnologia fazer parte do cotidiano de muitas pessoas, ainda há quem não conheça a definição do termo que consiste na arte e ciência de manipular a matéria à escala molecular e atômica (MASCIANGIOLI; ZHANG, 2003). Mais especificamente é descrita como o desenvolvimento e aplicação de materiais e estruturas com dimensões nanométricas (MASCIANGIOLI; ZHANG, 2003).

A evolução da nanotecnologia não se tem cingido apenas à criação e melhoramento dos equipamentos ou à descoberta de novos materiais, já que novos conceitos estão surgindo e por isso ainda há muito o que investigar não só a nível dos materiais como dos métodos em si até se poder dominar por completo esta nova tecnologia (DREXLER, 2006).

As nanopartículas que possuem poros com tamanho bem definido e conectividade são de interesse para fotocatalise, cromatografia e controle de liberação de fármacos (ARABI-KATBI; WEGNER; PRATSINIS; 2002). A mudança das propriedades dos materiais quando as partículas atingem dimensões nanométricas ocorre porque esses materiais possuem, aproximadamente a

mesma proporção de átomos constituindo a região cristalina (grão ou partícula) e a região inter-cristalina (contorno de grão), fazendo com que as propriedades do grão sejam controladas pelas propriedades superficiais (SCHOONMAN, 2000; CHATTOPADHYAY; PABI; MANNA, 2001).

Como já fora citado, uma das aplicações dos materiais nanométricos é a fotocatalise, que tem seu princípio básico intimamente ligado às características do catalisador e à estrutura cristalina do material. Com isso, a sua nanoestrutura cristalina tem influência direta na eficácia do contato entre este e as moléculas a serem degradadas, tendo assim uma forte dependência do conhecimento da nanotecnologia.

Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos desde 1972, quando um trabalho publicado por Fujishima e Honda (1972) demonstrou as propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio sob luz ultravioleta (UV). O  $\text{TiO}_2$  é anfótero, embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas distintas: anatásio tetragonal, bruquita ortorrômbica e rutilo tetragonal (KIYAMA et al, 1972; GRIBB; BANFIELD, 1997).

O cristal rutilo (tetragonal, índice de refração de 2,76) tem uma estrutura mais compacta que a forma anatásio (tetragonal, índice de refração de 2,52) (VIEIRA, 2007). Isto representa diferenças importantes entre estas duas formas de cristal, como por exemplo, o índice de refração mais alto, a maior estabilidade, a densidade mais alta da forma rutilo e além do mais a capacidade para desenvolver intensa coloração quando dopados com elementos cromóforos (VIEIRA, 2007).

Recentemente, foi verificado que um fator determinante na eficiência para a fotocatalise é a forma cristalina na qual o  $\text{TiO}_2$  se encontra, anatásio ou rutilo. Em alguns casos, uma mistura de anatásio e rutilo demonstram uma capacidade fotocatalítica melhor que sistemas monofásicos (VIEIRA, 2007; ZENATTI, 2001). Bacsa e Kiwi (1998) relataram que a forma do catalisador mais ativa é uma mistura híbrida com aproximadamente 70% na forma estável (rutilo) e 30% na forma metaestável (anatásio). Todavia, em alguns casos a forma anatásio tem sido reportada como mais eficiente (GOGATE; PANDIT, 2004). Isto não pode ser explicado simplesmente considerando a atividade catalítica individual de cada fase, mas deve estar relacionado à

abrangência da absorção óptica à luz visível, devido ao rutilo apresentar espectro de absorção com “band gap” em 3,0 eV (corresponde a absorção óptica menor que 415 nm), contra 3,2 eV na fase anatásio (corresponde a absorção óptica menor que 387 nm) (TANG et al, 1993).

Existem vários processos para a produção de pó de titânia. Por exemplo, o processo de evaporação por plasma (HUANG; YAO, 2005), pirólise spray ultrasônico (BLESIC et al, 2002), técnicas hidrotérmicas (HUANG; YAO, 2005), deposição química a vapor (GAUTHIER, 1999), processo aerossol (TERWILLIGER; CHIANG, , 1993), o método sol-gel (AKHTAR; VEMURY; PRATSINIS, 1994; BU et AL, 2005) e a condensação de gás inerte (IGC) (SIEGEL; EASTMAN, 1989; HAHN; AVERBACK, 1992) são alguns dos exemplos importantes. Devido aos diversos processos de fabricação, os tamanhos das partículas e a fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  são notavelmente variados. Em nosso trabalho anterior, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram obtidos através do método aerossol em chamas, tendo como precursor o  $\text{TiCl}_4$  (BOERY; ONO; SUZUKI, 2010). Partículas de titânia com tamanho nanométrico e fase cristalina do material variaram de acordo com parâmetros de produção. Neste trabalho, a fase cristalina é caracterizada e o tamanho das partículas, antes e após o tratamento térmico é caracterizado através do MEV e DRX. Os resultados mostraram que a transformação anatásio-rutilo (a-r) varia com o fluxo  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , ou seja varia com a temperatura da chama do maçarico.

## 1.1. Objetivo

Dentre as diversas tendências a que se propõe a ciência contemporânea, a busca por meios mais eficientes para prevenir e remediar problemas ambientais apresenta forte apelo acadêmico e tecnológico. A utilização de processos oxidativos avançados, mais especificamente, a fotocatalise heterogênea, representa uma ferramenta de grande valia para amenizar a problemática ambiental dentre outras. Como o dióxido de titânio é um material semiconductor muito utilizado na fotocatalise, deseja-se otimizar esse material a fim de obter o seu ponto ótimo nesta aplicação.

Com isso, pretende-se neste trabalho, analisar o tamanho e a fase cristalina das nanopartículas do dióxido de titânio através de uma abordagem envolvendo dois aspectos básicos: (i) síntese das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  através do processo aerossol em chamas e (ii) caracterização e análises rigorosas dos resultados obtidos, com a finalidade de obter um material com tamanho e fase controlada para futura aplicação em fotocatalise, abrangendo a absorção óptica à luz visível, através da produção das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com associação das fases cristalinas (anatásio + rutilo), a fim de abranger o range da absorção óptica (anatásio  $< 387$  nm e rutilo  $< 415$  nm) (TANG et al, 1993) para atingir uma parte da luz visível, com tamanho dos cristalitos e das nanopartículas controlados.

## **1.2. Sumário dos Capítulos Seguintes**

Este trabalho de pesquisa descreve, nos seus capítulos seguintes, a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) através do processo aerossol em chamas e as análises qualitativa e quantitativa das morfologias e das propriedades estruturais destas nanopartículas, através das técnicas de análises adotadas. Assim, no Capítulo 2, é feito um breve relato do surgimento das nanopartículas, bem como uma revisão dos aspectos fundamentais das mesmas, incluindo sua aplicação na fotocatalise heterogênea através do material semicondutor dióxido de titânio. No Capítulo 3, o processo VAD (Vapor phase Axial Deposition) é abordado, bem como a influência dos parâmetros da síntese na morfologia e propriedades estruturais das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , baseando-se na literatura. Também é descrito a fundamentação teórica das técnicas de caracterização, DRX e MEV, e os mecanismos de formação das nanopartículas. No Capítulo 4, os detalhes experimentais e os vários passos seguidos durante a síntese das nanopartículas são descritos em minúcias. Descrever-se-á, também nesse capítulo, as duas técnicas de caracterização usadas: (i) Difração de raios X (DRX); (ii) Microscopia eletrônica de varredura (MEV). No Capítulo 5, os resultados experimentais obtidos na pesquisa, inicialmente a síntese, depois a caracterização, estão apresentados e discutidos detalhadamente, num dialogo com a literatura especializada. Também é abordada a influência do tratamento térmico no tamanho dos cristalitos

e na alteração das fases cristalinas. Por fim, são apresentadas, no Capítulo 6, as conclusões gerais, assim como, as perspectivas de trabalhos futuros.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Nanopartículas

O início da relação entre as propriedades e o tamanho das partículas deu-se no século XIX quando Faraday demonstrou que a cor das partículas coloidais de Au podem ser alteradas através do tamanho das partículas de Au, através do “Cálice de Lycurgus” feito pelos Romanos (Figura 2.1-1) (FARADAY; PHILOS, 1857).



**Figura 2.1-1. Cálice de Lycurgus: Artefato da antiguidade que continha nanopartículas em suas estruturas e apresentava diferentes colorações em função da luz refletida ou transmitida devido à presença de nanopartículas metálicas (FREESTONE et al, 2007).**

A atualidade trouxe muitos termos relacionados às medidas de grandeza, o termo “nano” vem se destacando e é comumente abordado por muitos pesquisadores, sendo tema de muitas pesquisas nas diversas áreas da ciência e tecnologia. Em uma simples revisão da literatura científica é possível encontrar diversos termos relacionados à nanociência, dentre os quais

podemos citar: nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos (LEITE\* et al, 2002; LEITE\*\* et al, 2002; MACIEL et al, 2003; ROMERO et al, 2002). Definido como partículas menores que a milésima parte de um micron (nanopartículas) são vistas como base para a síntese de novos materiais devido ao seu baixo ponto de fusão, às propriedades ópticas especiais, a alta atividade catalítica, e a incomuns propriedades mecânicas comparando-se aos seus homólogos de material em bulk (SIEGEL, 1991).

Com isso, há um grande interesse no desenvolvimento de novos e eficientes métodos para aumentar a aplicabilidade da nanociência e nanotecnologia no controle estrutural ao nível molecular e nas propriedades fundamentais da matéria. Seu campo de atuação é bastante extenso e suas aplicações podem ser encontradas nas áreas de fotocatalise heterogênea, sensores, células solares, baterias de lítio, recobrimentos anti-reflexo, condutores transparentes, vidros autolimpantes, entre outros (ARABATZIS et al, 2005; LIU et al, 2005; SHARMA et al, 2009).

No Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos (LIQC), a tecnologia VAD foi implantada em 1996 e desde então tem sido utilizada com êxito na fabricação de preformas e nanomateriais. Este trabalho apresenta uma abordagem inicial sobre materiais nanoestruturados, em especial o dióxido de titânio, que por envolver alguns aspectos básicos, versa-se sobre a técnica de obtenção deste composto pelo método aerossol em chamas e o controle do crescimento das partículas e da composição de fase cristalina através da variação do fluxo de hidrogênio ( $H_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ), mais especificamente, da razão  $H_2/O_2$ . Este controle do material foi feito com o intuito de melhorar a atividade fotocatalítica do material, baseando-se na literatura. A caracterização de todo o material foi feita por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. (MEV).

A efetividade do processo fotocatalítico, visto corresponder a um processo de catálise heterogênea, dependerá basicamente da área superficial do semiconductor, a qual é variável diretamente ligada ao tamanho da partícula utilizada (HOFFMAN et al, 1995). Desta forma, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes, pois tais materiais possuem alta área superficial específica.

## 2.2. Bandas de Energia nos Semicondutores

É sabido que na composição de uma estrutura cristalina, os átomos apresentam-se muito próximos entre si. Os elétrons de cada um dos átomos não mais descrevem seu movimento em torno do núcleo, do que resulta de uma influência mútua, e dessa interação advem uma subdivisão dos níveis de energia (PORST, 1976). Para cada camada eletrônica aparecem uma ou mais bandas de energia, na qual ocorrem os valores de energia permitidos. Devido à existência de um número muito grande de átomos em um cristal, existem muitos elétrons para cada camada. Muitos valores de energia aparecem e apresentam valores muito próximos uns dos outros, assim é possível considerar a faixa como quase contínua, na forma de banda de energia, isto é, os elétrons de determinada camada podem assumir qualquer valor de energia dentro da banda. Chama-se, neste caso, de banda de energia permitida (PORST, 1976).

Na estrutura cristalina também existem valores de energia que não são assumidos por um elétron. Estes valores só podem estar entre duas bandas permitidas, e recebem o nome de bandas de energia proibidas ou “band gap” (PORST, 1976).

A banda de energia mais alta de um cristal, na qual todos os níveis de energia estão ocupados por elétrons de Valência é chamada de Banda de Valência (BV). Os valores de energia dessa banda são característicos dos elétrons de Valência, pertencentes às ligações covalentes (PORST, 1976).

Quando em um semicondutor um elétron se afasta de uma ligação covalente, tornando-se, portanto, livre, o seu nível de energia se situa na banda permitida imediatamente acima da BV. Essa banda é chamada de Banda de Condução (BC), pois os elétrons que a ocupam são considerados como livres. A distância, (em termos de energia) entre a BV e BC chamada de “band gap” é determinada pela mínima energia que um elétron de Valência deve receber para se libertar de uma ligação covalente da estrutura (PORST, 1976).



### 2.3. Princípio da Fotocatálise Heterogênea

A propriedade fotocatalítica foi descoberta por Akira Fujishima em 1967, mas só foi publicada em 1972 com o trabalho pioneiro de Fujishima e Honda (1972), que expôs à luz um eletrodo de dióxido de titânio e um contra eletrodo de platina submersos numa solução aquosa. Ao fazê-lo observou-se que a água era decomposta a hidrogênio e oxigênio na presença de um eletrodo de dióxido de titânio e luz UV (FUJISHIMA, 2005; FUJISHIMA, 2000). Desde esta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento dos processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um material semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) por luz solar ou artificial. Um material semiconductor pode ser definido como sólidos cristalinos de condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes (SCHIMIDT, 2004), sendo caracterizado por bandas de valência (BV) preenchidas e bandas de condução (BC) vazias, sendo a região entre elas chamada de "band gap".

A absorção de fótons com energia superior à energia de "band gap" resulta na promoção de um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. Com isso, radicais  $\text{HO}^\bullet$  são gerados a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (eq. 2.1-2.3) os quais possuem a capacidade de oxidar o contaminante orgânico. Estes radicais são altamente reativos (MATTHEWS, 1986; PRUDEN; OLLIS, 1983; SMART; MOORE, 1992), e possuem um elevado potencial de oxidação. Através desta descoberta, novas fronteiras se abriram para o uso do dióxido de titânio como fotocatalisador em outros tipos de aplicações. Poucos anos mais tarde, o grupo de J. H. Carey (CAREY; LAWRENCE; TOSINE, 1976) publicou pela primeira vez um estudo sobre a degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas (bifenilo e derivados de clorobifenilo) na presença de  $\text{TiO}_2$ . Desde então inúmeros trabalhos têm sido publicados sobre o desenvolvimento e utilização de catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$  em processos fotocatalíticos apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de irradiação. A eficiência da fotocatalise está

ligada à competição entre a retirada do elétron da superfície do semicondutor e ao processo de recombinação do par elétron/lacuna que resulta na liberação de calor (eq.2.4):



Onde:

$h^+$  = lacuna fotogerada;

$e^-$  = elétron fotogerado;

$HO^\bullet$  = radical hidroxila

BV = banda de valência do semicondutor; e

BC = banda de condução do semicondutor;

Quando o sistema é irradiado inicia-se o primeiro passo da fotocatalise heterogênea que é a absorção de um fóton de energia maior ou igual a energia do “band gap” do  $TiO_2$  para produzir elétrons ( $e^-$ ) na banda de condução e lacunas ( $h^+$ ) na banda de valência do semicondutor. Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície, desativando o fotocatalisador através da liberação de energia térmica. Ou ainda, as lacunas fotogeradas ( $h^+$ ) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos sobre a superfície do óxido para produzirem radicais hidroxila. A Figura 2.3-1 esquematiza uma partícula de um semicondutor e os processos de excitação, manutenção das cargas e recombinação.

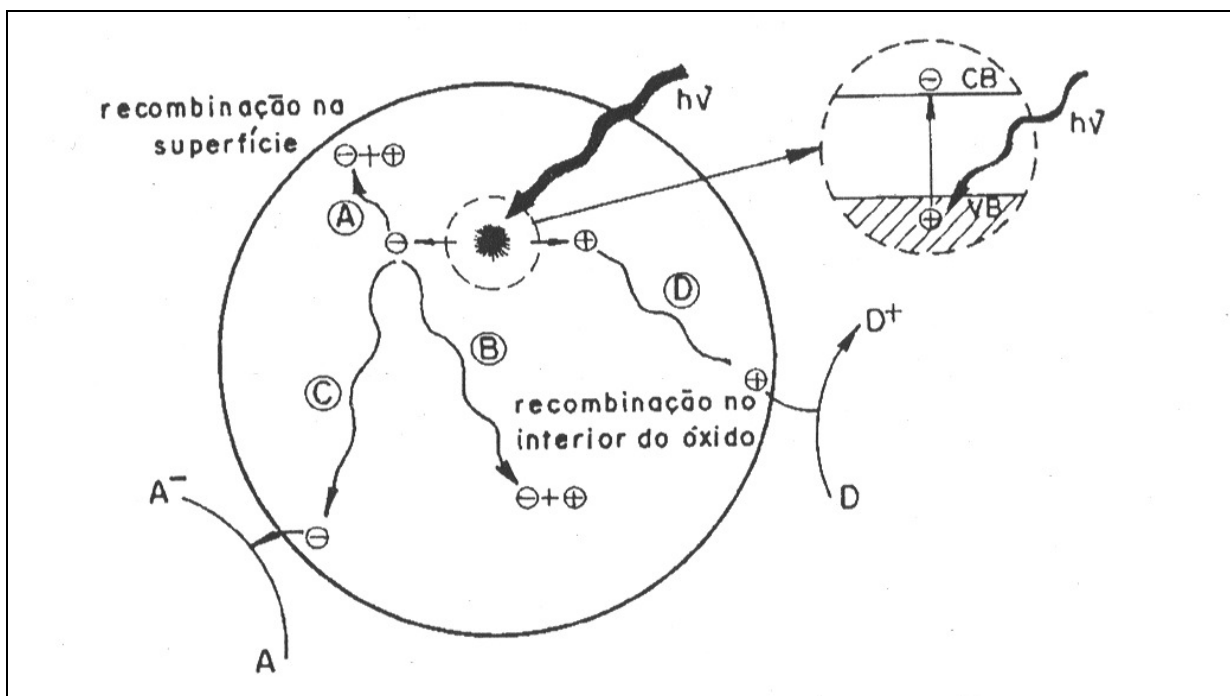


Figura 2.3-1. Esquema da partícula de um semicondutor. (FONTE: LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

## 2.4. Dióxido de Titânio

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nestas últimas três décadas (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PARMON; EMELINE, 2002; CORDEIRO; LEITE; DEZOTTE, 2004; JARDIM; MORAES; TAKUJAMA, 1997). Geralmente, os fotocatalisadores utilizados são semicondutores que constituem uma ampla classe de materiais que podem ser ativados por luz solar ou artificial, onde o  $\text{TiO}_2$  se destaca devido a algumas propriedades, como: (a) alta fotosensibilidade, (b) natureza não-tóxica, (c) valor de “band-gap” adequado para utilização com radiação UV, (d) elevada estabilidade química, (e) por ser normalmente empregado à temperatura e pressão ambiente, (f) apresentar custo relativamente baixo e (g) dispensar o uso de reagentes coadjuvantes (ALBERICI; JARDIM, 1997; SAKTHIVEL ET AL, 2004).

Aproximadamente 95% da extração mundial do elemento Ti é distribuída na forma de óxidos (DUBROVINSKY et al, 2001), neste caso o dióxido de titânio ou  $TiO_2$  se apresenta como ácido e como base (anfótero), embora mais ácido que básico, sendo também polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas: anatásio (tetragonal), brookite (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal) (SCHOONMAN, 2000; CHATTOPADHYAY; PABI; MANNA, 2001). A forma Brookite é encontrada naturalmente e é extremamente difícil de se produzir em laboratório, anatásio e rutilo também são encontrados naturalmente, mas podem ser produzidos (OH, CHEN, 2008; FUJISHIMA; HONDA, 1972; KIYAMA et al, 1972). Porém, a obtenção da fase  $TiO_2$  anatásio não é trivial, e se constitui em um caso interessante do papel da escala nanométrica para a adequada obtenção do material. As fases metaestáveis anatásio e brookita, convertem-se para o rutilo, após aquecimento, que tem início a uma temperatura por volta de 750 °C (FIERRO, 1990; BIN XIA; HUANG; XIE, 1999).

As fases de maior utilidade têm sido reconhecidamente anatásio e rutilo, devido às propriedades únicas tais como, o índice de refração destes materiais, cujos valores propõem sua aplicação na fabricação de produtos com elevada opalescência, como tintas com alto poder de cobertura, além disso essas duas fases cristalinas têm sido investigadas extensamente, devido principalmente as características que possuem como inerte, estabilidade química e fotoestabilidade, com aplicações práticas na remoção de poluentes orgânicos e na eliminação de organismos patogênicos (OH, CHEN, 2008; DABLER et al, 1998).

Na fase anatásio, a energia necessária para ativar o  $TiO_2$  é cerca de 3,2 elétron volts (eV), que corresponde à irradiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm, permite sua excitação nas regiões UVC, UVB, UVA e quando excitado eletronicamente exibe alto poder de oxidação devido a lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (BV) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; MILLS; DAVIES, 1995). A radiação ultravioleta corresponde à faixa do espectro eletromagnético que compreende desde 200 até 400 nm, sendo geralmente subdivididas em 3 regiões conforme apresentadas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1-Tipos de radiação UV.**

<b>Tipo</b>	<b>Faixa (nm)</b>
UVA	400-315
UVB	315-280
UVC	280-200

Fonte: MASSCHELEIN; RICE, 2002.

Isto possibilita a utilização da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície da terra. A utilização da luz solar como fonte de irradiação ultravioleta é uma alternativa promissora e econômica (FERREIRA; DANIEL, 2004). A fotocatalise heterogênea se torna uma técnica mais atrativa economicamente em relação aos outros processos oxidativos avançados quando se utiliza a luz solar (ALATON; BALCIOGLU; BAHNEMANN, 2002). No entanto, possui pontos negativos, tais como a dependência no tempo/clima e maiores requisitos de área para exposição do efluente.

Pesquisas empíricas e não empíricas demonstraram que a utilização da fase anatásio somente é preferencial em relação à fase  $\text{TiO}_2$  rutilo, de menor atividade fotocatalítica (SUN; VORONTSOV; SMIRNIOTIS, 2003), para tamanhos inferiores a 12-13 nm considerando-se partículas esféricas, acima dos quais há a tendência de transformação para a fase rutilo (BARNARD; ZAPOL; CURTISS, 2005). Assim, metodologias de síntese do material capazes de controlar o tamanho de partícula final obtido são necessárias para desenvolvimento da fase.

Com isso, muitas pesquisas vêm sendo feitas a fim de desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas com tamanho e proporção anatásio/rutilo da fase cristalina controladas. Fatores que são de fundamental importância para que um material possua eficiência em uma determinada aplicação, como no caso da fotocatalise.

### 3. FUNDAMENTOS

#### 3.1. Processo VAD

A técnica VAD (Vapor phase Axial Deposition) é um processo desenvolvido e muito utilizado no Japão que tem a vantagem de alta velocidade de deposição e custo reduzido (IMOTO; SUMI; SUGANUMA, 1988).

Neste processo, vários parâmetros fundamentais precisam ser definidos e controlados para obter uma preforma nanoestruturada, como a temperatura da superfície de deposição, geometria do maçarico, vazão  $H_2/O_2$ , velocidade dos gases de exaustão, velocidade de rotação do alvo, taxa de fornecimento de precursores clorídricos, distância entre maçarico e o alvo (OGATA, 2001).

No Laboratório Ciclo Integrado do Quartzo (LIQC), FEM, Unicamp, muitos estudos sobre o método aerossol em chamas estão sendo realizados com a finalidade de aprimorar a qualidade do material a baixo custo. A etapa de deposição das nanopartículas de óxido metálico utiliza as reações de hidrólise e oxidação de precursores clorídricos em chama de  $H_2$  e  $O_2$ , formando finas partículas as quais são depositadas axialmente em um alvo de sílica vítrea, que sofre movimentos de rotação de acordo com o crescimento das nanopartículas. Neste processo, os gases reagentes, o gás de proteção e o(s) precursor(es) são injetados através de um maçarico constituído de tubos concêntricos de sílica vítrea, com vários bocais coaxiais (Figura 3.1-1), formando vias pelas quais cada insumo é injetado separadamente (SHIMIZU; TORIKAI; SUZUKI, 1998).

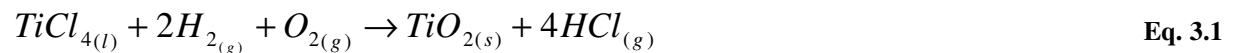
Contudo, vários fatores podem contrafazer na deposição da nanopartícula, o que, evidentemente afeta a eficiência do processo e a qualidade final do material. São eles: vazão dos gases de deposição, relação entre os gases, temperatura da superfície de deposição, distância e

ângulo entre o maçarico e o alvo, tipo de maçarico utilizado, velocidade de exaustão dos gases entre outros (OGATA et al, 1998).



**Figura 3.1-1. Maçarico de 5 vias utilizado no VAD.**

Para tal aplicação, o método VAD é constituído pelas etapas de deposição e consolidação, porém nesse trabalho somente a etapa de deposição será abordada. Na deposição, finas partículas de titânia ( $TiO_2$ ) são sintetizadas a altas temperaturas por reações de hidrólise e oxidação de haletos metálicos como o  $TiCl_4$  de acordo com as seguintes reações (SANADA; SHIOTA; INADA, 1995):



Partindo-se de um alvo de sílica vítrea em rotação, os óxidos sintetizados são depositados axialmente formando as nanopartículas. O cloro e o ácido clorídrico na forma gasosa, por serem altamente corrosivos e tóxicos, são retirados da câmara por um exaustor e neutralizados em um lavador de gases, a fim de evitar impactos ao meio ambiente.

### **3.2. Mecanismos de Formação das Nanopartículas**

O estudo do crescimento e formação das nanopartículas pode ser explicado por diversas teorias e mecanismos, porém, o conhecimento de fatores, que contribuem efetivamente para a formação e o crescimento das nanopartículas ainda não estão completamente entendidos (FERREIRA, 2010). Devido a essa complexidade e também à dificuldade de isolar cada um dos processos envolvidos em uma síntese para estudá-los separadamente, é indispensável o entendimento das etapas de nucleação e crescimento envolvidas na formação das nanopartículas, especialmente aquelas produzidas por meio de reações químicas (SAKKA, 2004). A nucleação envolve a formação de uma fase sólida e a criação de uma superfície, sendo que a taxa de nucleação aumenta significativamente com a diminuição da energia de superfície e o aumento da supersaturação (OSKAM; POOT, 2006). Após nucleação, o crescimento de óxidos é intensamente influenciado por fatores termodinâmicos inerentes ao processo de síntese, tais como a temperatura de calcinação e concentração dos materiais precursores (SAKKA, 2004).

O desenvolvimento no tamanho da partícula pode ser influenciado por um mecanismo de “envelhecimento” dependente da quantidade constante e total de um material sólido, sendo que os dois principais processos são o crescimento gradual de partículas por aglomeração, mais conhecido na literatura como “Ostwald ripening”, e a agregação. O crescimento gradual demonstra que a solubilidade de partículas pequenas é maior que a de partículas maiores devido a efeitos de capilaridade (JOLIVET, 2001). Portanto, as partículas maiores crescem às custas das menores durante a aglomeração até um patamar de difusão limitada do crescimento, geralmente nomeado por “aproximação de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)”. Neste patamar, a lei do



mecanismo de crescimento segue uma equação empírica (Eq. 3.3) que relaciona a cinética de formação de um cristalito, como uma relação linear entre a taxa de crescimento e o inverso do tamanho de grão (LIU et al, 2006):

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D} \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde “D” é o tamanho médio do cristalito após um tempo de calcinação “t”, e “k” são constantes características do material e dependente da taxa de temperatura. A Eq. 3.4 demonstra que por integração obtém-se a constante de integração como o tamanho inicial do cristalito, para condições ideais em que a temperatura é constante (OSKAM et al, 2002).

$$D^n - D_0^n = kt \quad \text{Eq. 3.4}$$

Onde “n” é o expoente cinético de crescimento da partícula.

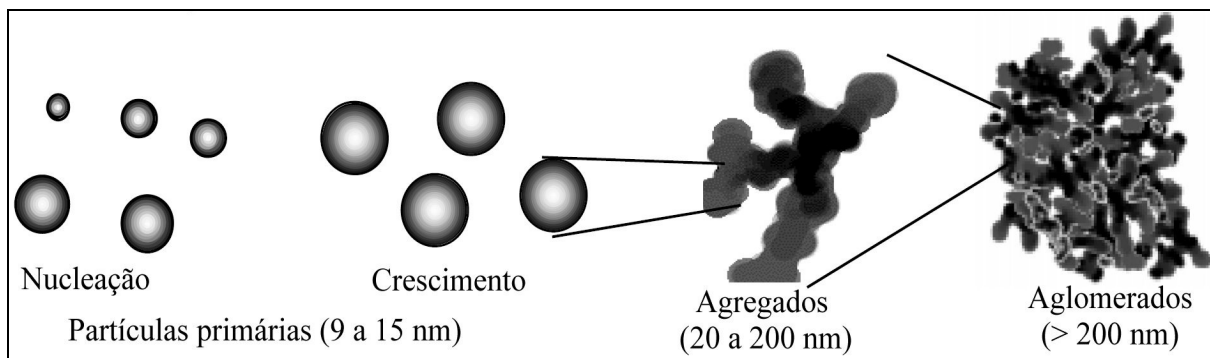
Para um processo termicamente ativado, o crescimento do cristalito é acompanhado por uma redução na difusão, isto é, um aumento da energia de ativação aparente para o processo de crescimento (HÜFLER et al, 1995).

### **3.3. Formação das Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pelo método aerossol em chamas**

A formação das nanopartículas consiste de uma sequência de eventos que se iniciam com as reações de oxi-hidrogênio na saída do maçarico, feito de sílica vítrea, seguindo com a geração das partículas de titânia na chama e sua posterior deposição no alvo.

Durante a reação do vapor de  $\text{TiCl}_4$  em chama, um processo físico-químico converte vapor em moléculas sólidas, que se auto-nucleiam formando pequenas partículas esféricas de titânia ( $\text{TiO}_2$ ).

Os núcleos crescem através de colisão de movimento Browniano gerando as partículas primárias que, dependendo das condições, podem coalescerem formando partículas maiores ou apenas aderirem formando os agregados (clusters rígidos) e/ou formando os aglomerados se a adesão for por ligações físicas, tais como van der Waals, elétricas, etc. (Figura 3.3-1) (ULRICH, 1984; TSANTILIS; BRIESEN; PRATSINIS, 2001; FRIEDLANDER, 2000; KAMMLER et al, 2005).



**Figura 3.3-1. Esquema de crescimento das partículas no processo aerossol em chama. FONTE: SCHAEFER et al, 2000.**

Características como morfologia e tamanho médio das nanopartículas de titânia, são significativamente afetadas pelos parâmetros de deposição, tais como, fluxo dos gases combustíveis  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , concentração do precursor, distância entre o maçarico e a região de deposição (CUERVAS et al, 2006) desde que alteram a temperatura da chama e tempo de residência (PRATSINIS; VEMURY, 1996).

A posição do maçarico e do alvo, juntamente com a posição que a amostra foi coletada para posterior caracterização são fatores de influência no processo já que está intimamente ligada com a temperatura do processo. Como nesse estudo o alvo possui somente um movimento de rotação, e o maçarico mantém-se estático durante a deposição, a chamada Região 2 do alvo está mais

exposta à chama e conseqüentemente apresenta uma maior temperatura comparando-se as partes superiores do alvo (Região 1), como será melhor discutido no Capítulo 4.

### **3.4. Técnicas de Caracterização**

#### **3.4.1. Microscópio Eletrônico de Varredura**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é utilizada para investigação em nível caracterização morfológica de pós e de materiais. O princípio físico de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em um bombardeamento por um feixe de elétrons na superfície da amostra, em que os elétrons interagem com a matéria e posteriormente são coletados por um detector que transforma as radiações provenientes da amostra em sinais elétricos que por sua vez são processados e transformados em uma imagem que descreve a forma da superfície da amostra.

Para a caracterização de uma amostra via MEV alguns cuidados devem ser tomados, como manter a amostra limpa, desidratada ou seca, para ser fixada no porta amostra asseado e posteriormente metalizada, com a deposição de um filme fino de ouro, para o caso dos materiais não condutores. A seguir o porta amostra deve ser fixado na plataforma dentro da câmara de observação do microscópio, para realização dos estudos de caracterização. A sequência para preparação das amostras em forma de pós para caracterização via MEV são as seguintes:

1. seleção da amostra,
2. deposição de uma porção da amostra no porta amostra,
3. metalização por *sputtering*, para evitar efeitos de carga e tornar possível a caracterização morfológica da amostra,
4. efetiva fixação da amostra metalizada no MEV,

5. fechamento da câmara e realização de vácuo,
6. ajuste da tensão de aceleração dos elétrons e da corrente eletrônica e
7. focalização e correção do astigmatismo e a obtenção da micrografia.

A deposição de ouro sobre as amostras deve ter um cuidado especial, já que a espessura da camada de ouro sobre as nanopartículas não pode mascarar a visualização das mesmas. A espessura da camada de ouro depende do tempo de metalização por *sputtering*, e uma camada muito fina de ouro atrapalha a visualização. O MEV produz imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes sem perda de nitidez (AMELINCKX et al, 1997). Estas imagens possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

### **3.4.2. Difração de Raios-X**

O princípio da difração de raios-X é caracterizado pela incidência de um feixe sobre a superfície de um material, o qual será espalhado (difratado) e posteriormente detectado por algum dispositivo.

Os raios-X são gerados quando elétrons de alta energia cinética são rapidamente desacelerados. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colidir com um alvo metálico (ânodo).

O espalhamento dos raios-X pela estrutura ordenada de um cristal resulta na interferência entre os raios espalhados (construtiva ou destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento da onda da radiação. Em consequência, ocorre difração. A intensidade dos raios-X difratados na rede cristalina é medida em função de  $2\theta$ . Onde  $\theta$  é o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe incidente. A

distribuição atômica regular dos materiais cristalinos é responsável pelo espalhamento das ondas de raios-X que incidem no material, desde que o espalhamento ocorra segundo a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d^{hkl} \cdot \text{sen } \theta^{hkl} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiante incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Amostras policristalinas apresentam inúmeros cristalitos com diversas orientações com distribuição randômica. De modo geral, os cristalitos apresentam tamanhos próximos e independentes da orientação que possam ter. O tamanho médio destes cristalitos em uma determinada orientação pode ser determinado pela fórmula de Scherrer (SCHERRER, 1918):

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \Theta} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente,  $B$  (rad) é a largura a meia altura (FWHM) do principal pico de difração após a dedução do alargamento instrumental, e  $\Theta$  é o ângulo de Bragg. Assumindo que os picos são gaussianos simétricos, a largura real do pico é dada pela Eq. 3.7. Para eliminar possíveis erros advindos do equipamento utilizou-se uma equação de correção que fez uso da medida de um monocristal de tamanho conhecido para efetuar a correção.

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad \text{Eq. 3.7}$$

A Localização do pico de difração é o primeiro passo para a determinação dos resultados, contudo a avaliação do difratograma apenas visualmente pode acarretar em erros na correta localização do pico. Assim, é necessário ajustar o perfil do pico de difração utilizando funções

analíticas, as quais descrevem sua forma e localização do pico. O ajuste de curva para a determinação do FWHM foi realizado no software *Origin*.

A fração em massa do rutilo  $\chi_R$  foi estimada conforme o método de Spurr e Myers (1957):

$$\chi_R = \left( 1 + 0,8 \frac{A_A}{A_R} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 3.8}$$

onde  $A_A$  e  $A_R$  são as áreas relacionadas com os picos mais intensos de anatásio e rutilo, respectivamente.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para que haja uma melhor compreensão e organização desta dissertação, o fluxograma da Figura 4.1-1 apresenta o processo de fabricação e caracterização das amostras de  $\text{TiO}_2$ .

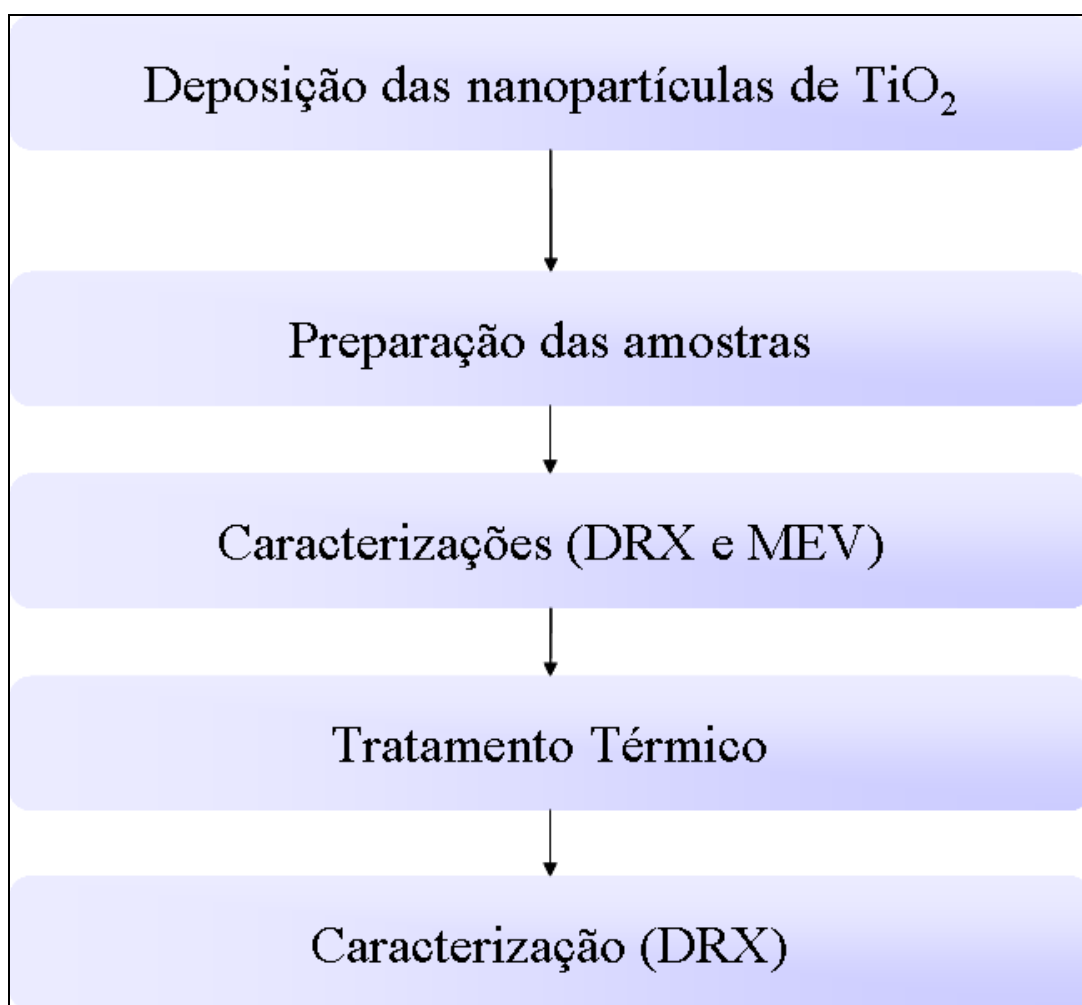
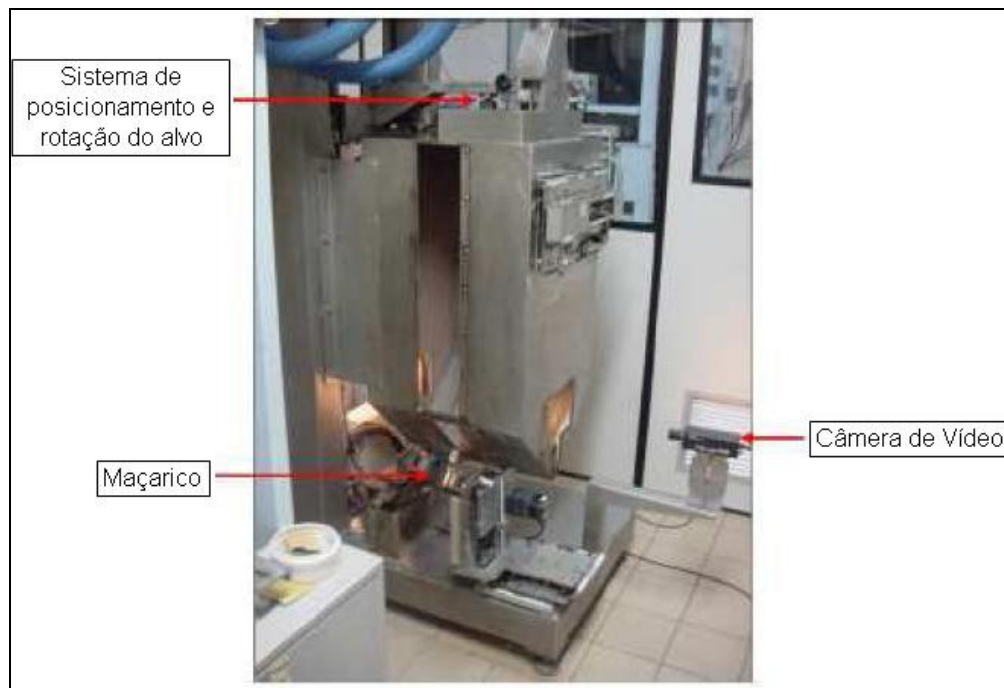


Figura 4-1. Fluxograma geral do processo de fabricação e caracterização das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizado neste estudo.

## 4.1. Síntese de TiO<sub>2</sub>

A técnica VAD é utilizada para síntese de preformas no Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos, FEM, Unicamp (SANTOS; ONO; SUZUKI, 2006; SUZUKI et al, 2002). Durante a deposição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, utilizou-se parte da tecnologia do VAD, não sendo necessário a utilização do controle PID (responsável pelo movimento de translação), já que a deposição foi feita com o alvo fixo, somente sendo efetuado o movimento de rotação do mesmo, para que haja uma melhor organização e compreensão desta dissertação adotaremos o termo aerossol em chamas como nome para a técnica utilizada na síntese.

Utilizou-se a câmara de deposição confeccionada em aço inox em escala piloto industrial que foi projetada no LIQC e fabricada pela empresa IKOMA Co., Japão, seu hardware está acoplado a um sistema de automação para o controle do processo de deposição em tempo real (Figura 4.1-1).

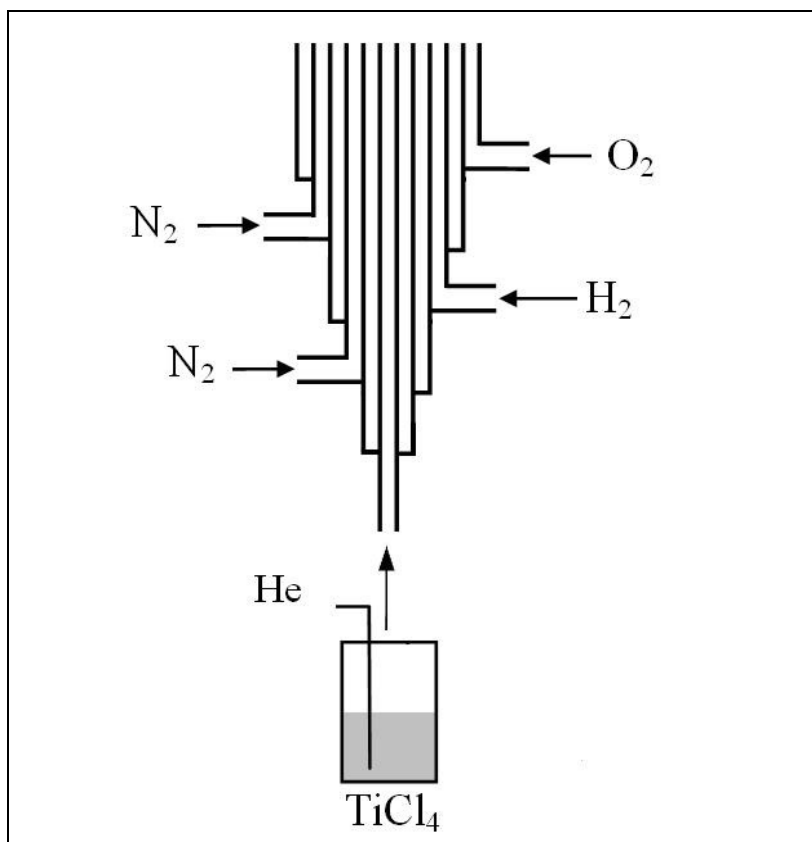


**Figura 4.1-1. Câmara de deposição da técnica aerossol em chamas, adaptada. FONTE: MANFRIM, 2011.**



A síntese das nanopartículas de dióxido de titânio pelo método aerossol em chama foi efetuada através da hidrólise e oxidação do precursor  $\text{TiCl}_{4(l)}$  (tetracloroeto de titânio) (Merck  $\geq 99\%$ ) em um alvo de sílica vítrea. O precursor líquido  $\text{TiCl}_4$  foi vaporizado através de um sistema de borbulhamento em uma chama composta de  $\text{H}_2$  como combustível e  $\text{O}_2$  como oxidante.

A chama de oxi-hidrogênio foi produzida por um maçarico de sílica vítrea, com cinco tubos concêntricos no bocal, posicionado com um ângulo de deposição de  $43^\circ \pm 2$  em relação ao eixo de rotação da preforma, no qual a configuração do tubo central é injetado vapor de haleto de  $\text{TiCl}_4$  com o gás de arraste hélio (He), nos dois tubos seguintes (lado esquerdo) são injetados um gás inerte ( $\text{N}_{2(g)}$ ), para refrigeração do bocal do maçarico. Nos tubos ao lado direito injetam-se os gases hidrogênio e oxigênio, respectivamente, a fim de alimentar a chama do maçarico, resumindo, a configuração do tubo central até o tubo mais externo foi  $\text{TiCl}_4/\text{N}_{2(g)}/\text{H}_{2(g)}/\text{N}_{2(g)}/\text{O}_{2(g)}$ , conforme Figura 4.1-2.



**Figura 4.1-2. Configuração do maçarico de 5 vias utilizado neste estudo.**

O gás He (g) de alta pureza foi usado como gás de arraste e como controlador da concentração de  $TiCl_4$  e o  $N_2$  para proteção do maçarico. Nesta etapa de deposição, a verificação do diâmetro foi feita por um sistema desenvolvido em LabVIEW para a plataforma PC (SUZUKI et al, 2002).

A Figura 4.1-3 mostra uma representação esquemática do processo de deposição que é composto de:

- (1) unidade controladora de gases,
- (2) maçarico de tubos concêntricos de sílica vítrea,
- (3) câmara de deposição,
- (4) unidade de controle de rotação do alvo, e
- (5) unidade de exaustão e tratamento de efluentes.

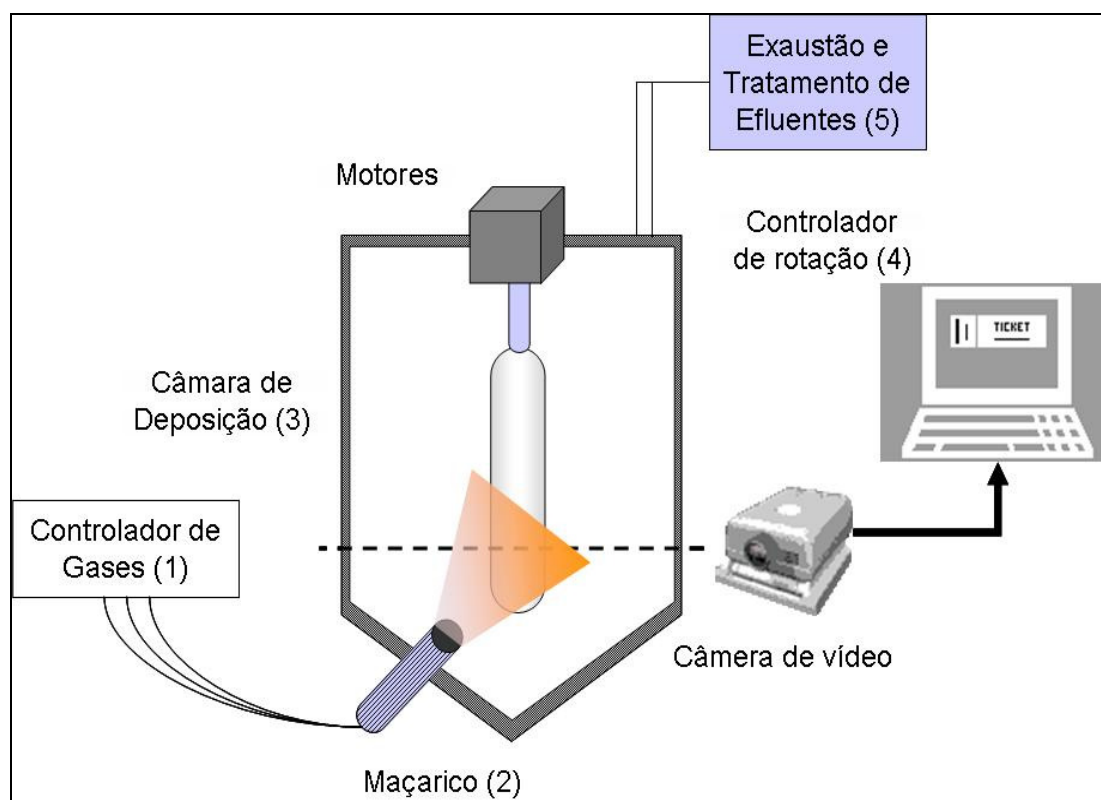


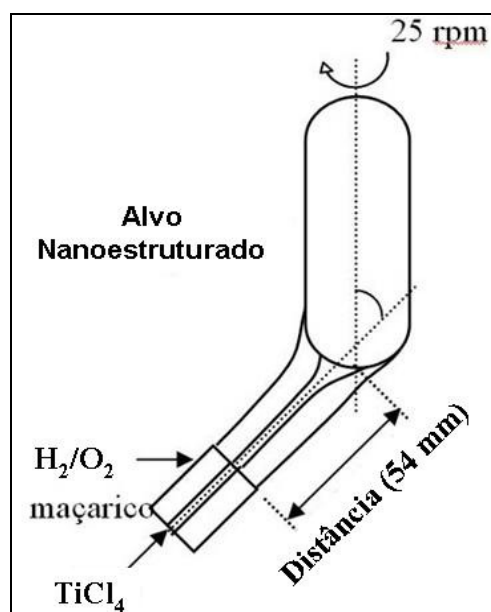
Figura 4.1-3. Esquema do processo de deposição das nanopartículas de  $TiO_2$  pela técnica aerossol em chamas.

Um banho térmico foi utilizado para manter a temperatura do precursor a 30° C e as linhas de gases foram aquecidas a 70° C a fim de evitar a condensação. O fluxo da razão H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> foi alterado, variando entre 0,17 até 3,00 para diferentes sínteses de amostras. Os fluxos de TiCl<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> foram mantidos constantes, em 500 sccm e 1000 sccm, respectivamente, conforme Tabela 4.1.

**Tabela 4.1-Parâmetros utilizados na técnica aerossol em chamas.**

Amostras	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	N <sub>2</sub> (sccm)	TiCl <sub>4</sub> (sccm)																
T017	0,17	2000	12000																		
T016	0,25	3000	12000																		
T005	0,33	4000	12000																		
T009	0,33	4000	12000																		
T007	0,75	3000	4000	1000	500																
T006	1,00	4000	4000																		
T008	1,00	4000	4000 </tr <tr> <td>T018</td> <td>1,25</td> <td>5000</td> <td>4000</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>T013</td> <td>2,25</td> <td>9000</td> <td>4000</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>T015</td> <td>3,00</td> <td>12000</td> <td>4000</td> <td></td> <td></td> </tr>	T018	1,25	5000	4000			T013	2,25	9000	4000			T015	3,00	12000	4000		
T018	1,25	5000	4000																		
T013	2,25	9000	4000																		
T015	3,00	12000	4000																		

A distância do maçarico até o final do alvo foi mantida em 54 mm e até o meio do alvo foi mantida em 107 mm, como pode ser visto na Figura 4.1-4.



**Figura 4.1-4. Desenho esquemático da síntese de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.**

Ao longo da chama, as partículas finas formam agregados devido ao efeito de colisão Browniana (ULRICH; RIEHL, 1982). Com a colisão, as nanopartículas podem se unir sem coalescência, formando nanopartículas maiores, e estas podem colidir-se resultando na formação de agregados. A deposição de agregados de partículas ocorre pelo efeito termoforese, onde os agregados depositam-se no alvo, originando as nanopartículas (TANDON et al, 2003).

A deposição das nanopartículas de titânia foi feita sobre um alvo de sílica vítrea, com movimento de rotação constante (25 RPM), durante aproximadamente 3 horas, e posteriormente foram pesadas, coletadas e preparadas para a próxima etapa que é a caracterização.

#### 4.2. Preparação das Amostras

Após a etapa de deposição, foram coletadas amostras em forma de pó retiradas das duas regiões do alvo para posterior medida de MEV e DRX. Cada amostra foi dividida em duas partes de aproximadamente 5,5 cm, denominadas de Região 1 e Região 2, como ilustrado na Figura 4.2-1.

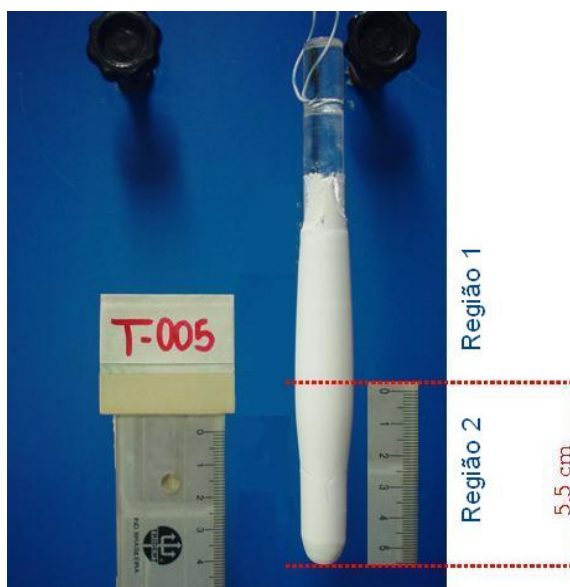


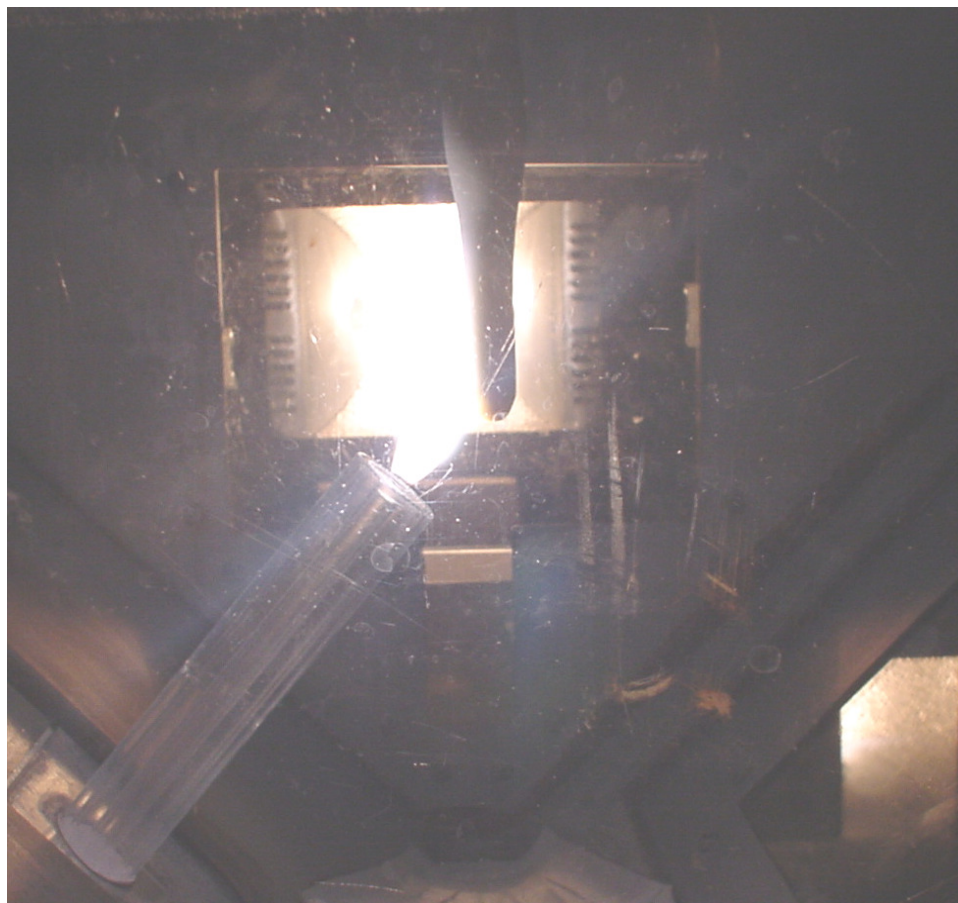
Figura 4.2-1. Divisão da amostra em duas regiões de coleta.

A Figura 4.2-2 ilustra as amostras sendo trituradas para posterior caracterização, sendo que para o MEV estas amostras em pó foram dispersas em acetona pelo processo ultrasônico, colocadas no porta amostra e somente após ter eliminado completamente a umidade foram feitas as medidas.



**Figura 4.2-2. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sendo triturada para posterior caracterização.**

É possível observar na Figura 4.2-3. que de acordo as condições de deposição no método aerossol em chamas feito nesse estudo, a Região 2 do alvo está mais exposta à chama, e conseqüentemente apresenta uma maior temperatura comparando-se a Região 1 do alvo.



**Figura 4.2-3. Deposição das nanopartículas no processo aerosol em chama.**

### **4.3. Técnicas de Caracterização**

#### **4.3.1. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JEOL JXA-840A, Electron Probe Microanalyzer, instalado na Faculdade de Engenharia Mecânica – Unicamp, foi utilizada para caracterizar a morfologia e estimar o tamanho das nanopartículas. As amostras (nanopartículas) foram colocadas na forma de pó triturado e dispersas em acetona pelo processo ultrasônico. Uma gota da suspensão foi depositada sobre o porta amostra de cobre, tendo o excesso de líquido secado ao ar. Após isso, as amostras foram metalizadas com ouro, utilizando o equipamento Sputter Coater BALTEC SCD, com a tensão de aceleração fixada em 25 kV. A

espessura dessa camada foi programada para ser suficientemente fina e não influir na resolução da imagem.

As imagens obtidas no MEV foram registradas em formato digital (BMP) para facilidade de posterior processamento com o software *Scion Image*, onde se mediu o diâmetro de 300 nanopartículas de micrografias de cada amostra. Através dos dados obtidos determinou-se a distribuição do tamanho (diâmetro) das nanopartículas de titânia, o tamanho médio e o desvio padrão ( $\sigma$ ).

#### **4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas do  $\text{TiO}_2$ , bem como para estimar o tamanho médio dos cristalitos “*D*” através da fórmula de Scherrer e a fração em massa do rutilo  $\chi_R$  foi estimada conforme o método de Spurr e Myers (1957).

As medidas de difração foram realizadas utilizando o difratômetro DMax2200 da Rigaku Corporation, instalado na Faculdade de Engenharia Mecânica – Unicamp, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV e 20 mA) e filtro de Ni. As medidas foram realizadas na faixa angular de  $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$  com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de 4 segundos para uma visão geral e  $2\theta = 21^\circ\text{-}32^\circ$  com passo de  $0,01^\circ$  e tempo de 4 segundos para detalhar os picos de anatásio (100) e rutilo (110).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, todos os difratogramas na fase anatásio foram analisados no pico centrado no ângulo igual a  $25,3^\circ$  referente aos planos cristalográficos (100) e, no caso do rutilo, o pico centrado em  $27,5^\circ$  relacionado com os planos cristalográficos (110).

### 5.1. Resultados para as amostras sem tratamento térmico

O diâmetro médio das nanopartículas e dos cristalitos nas fases anatásio e rutilo das amostras retiradas da região 1 (T###B) e 2 (T###P) do alvo são apresentadas na Tabela 5.1, com a respectiva razão  $H_2/O_2$ , fluxo de  $H_2$  e  $O_2$  em sccm, e o percentual de rutilo.

Uma análise geral da Tabela 5.1 nos mostra que todas as amostras obtidas apresentaram um tamanho médio dos cristalitos (D) de  $TiO_2$  na fase anatásio variando de 27 a 46 nm e na fase rutilo variando de 28 a 49 nm. Ressalta-se também um aumento proporcional do percentual de rutilo de acordo com o acréscimo da razão  $H_2/O_2$ , o que está relacionado à condição da chama de deposição, mais especificamente à temperatura da chama. A transformação da fase anatásio em rutilo e a ocorrência de maiores cristalitos de rutilo na amostras obtidas na região 2, onde está localizada a região mais quente, devido à maior proximidade da chama do maçarico, são causados pelo efeito da sinterização de partículas de rutilo transformado.

Segundo Shao e Tang (2004) todos os resultados das amostras de  $TiO_2$  obtidas pelo método sol-gel, mostram que quanto menor o tamanho dos cristalitos, melhor as propriedades e o desempenho dos cristalitos de titânia. Além do mais, os autores concluíram que o aumento da temperatura gera um crescimento dos nanocristalitos de anatásio até gerar a transformação desses



cristalitos para a fase rutilo, que continuará a crescer embora muito mais rápido. Apesar da quantidade considerável de trabalho sobre a transformação do anatásio para rutilo (WON et al, 2001; ZHANG; BANFIELD, 1999; OOMMAN, 2003), o comportamento da transformação em escala nanométrica da fase anatásio para a fase rutilo ainda não foram discutidos em detalhe (SHAO et al, 2004).

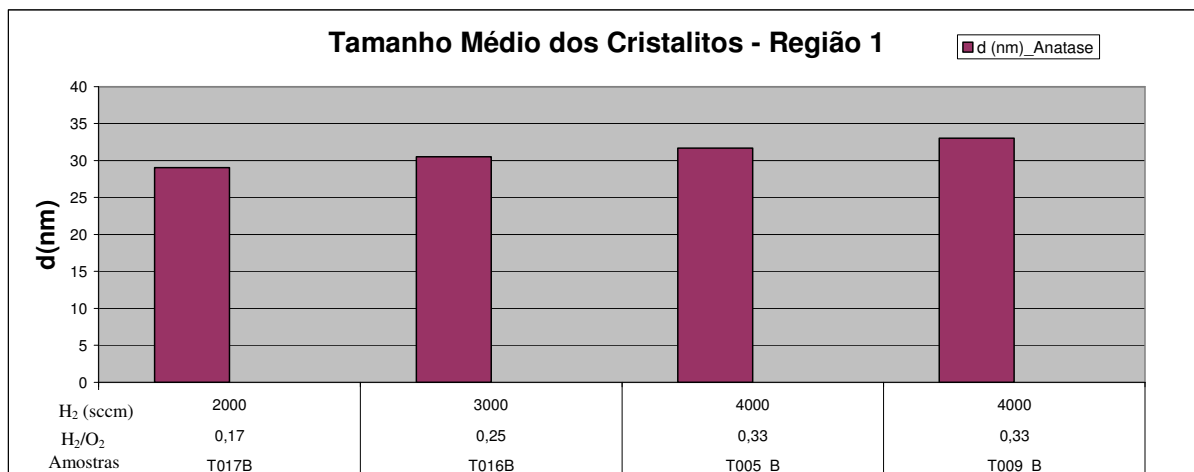
**Tabela 5.1-Principais resultados obtidos nas amostras.**

<b>Amostras</b>	<b>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub> (sccm)</b>	<b>O<sub>2</sub> (sccm)</b>	<b>D<sub>Anatásio</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>Rutilo</sub> (nm)</b>	<b>Rutilo/Anatásio Xr (%)</b>	<b>Ømed Part. (nm)</b>
T017P	0,17	2000	12000	27	28	64%	82
T017B	0,17	2000	12000	29	-	0%	72
T016B	0,25	3000	12000	31	-	0%	75
T016P	0,25	3000	12000	30	33	59%	84
T005B	0,33	4000	12000	32	-	0%	87
T005P	0,33	4000	12000	33	35	35%	93
T009B	0,33	4000	12000	33	-	0%	87
T009P	0,33	4000	12000	34	36	28%	92
T007B	0,75	3000	4000	35	38	6%	106
T007P	0,75	3000	4000	35	39	15%	129
T010B	0,75	3000	4000	35	-	0%	108
T010P	0,75	3000	4000	35	39	35%	126
T006B	1,00	4000	4000	35	40	21%	116
T006P	1,00	4000	4000	37	40	22%	138
T008B	1,00	4000	4000	38	40	3%	115
T008P	1,00	4000	4000	38	41	16%	136
T018B	1,25	5000	4000	39	41	2%	139
T018P	1,25	5000	4000	39	44	83%	143
T013B	2,25	9000	4000	45	46	76%	232
T013P	2,25	9000	4000	0	45	100%	275
T015B	3,00	12000	4000	45	48	96%	231
T015P	3,00	12000	4000	46	49	99%	275

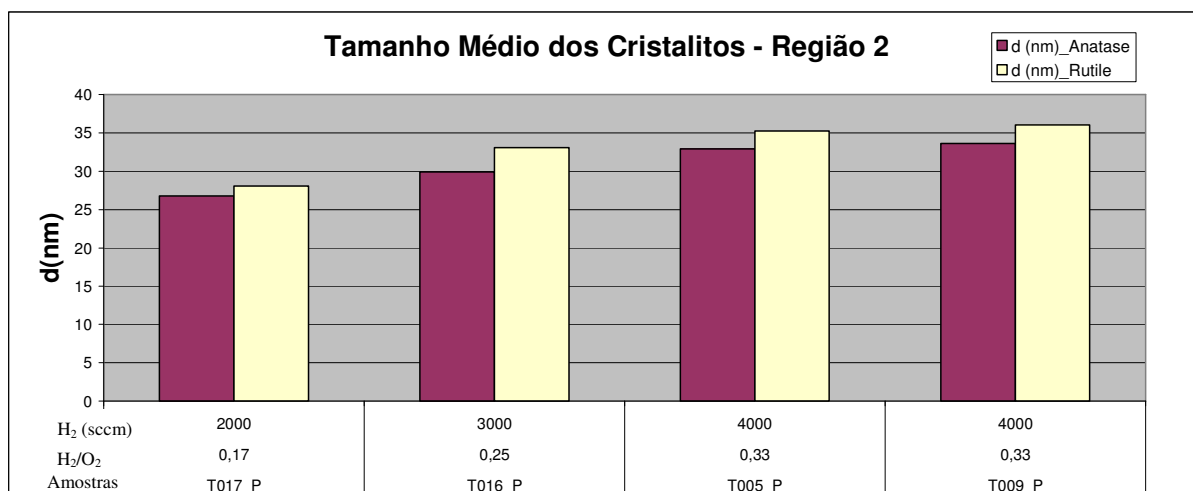
De acordo com os difratogramas, pode-se observar que todas as amostras apresentaram a formação de duas fases cristalinas, porém as amostras T005B, T009B, T016B e T017B foram

monofásicas, apresentando apenas a fase anatásio. Estas amostras foram retiradas da região 1 do alvo, ou seja, da região menos quente da deposição e produzidas com diferentes razões de  $H_2/O_2$ , variando de 0,17 a 0,33 (Figura 5.1-1). Segundo a literatura a fase rutilo é formada em altas temperaturas (750 °C), enquanto a fase anatásio é formada a partir de baixas temperaturas (cerca de 450 °C) (FIERRO, 1990; BIN XIA; HUANG; XIE, 1999). Além de manter a fase cristalina, estas amostras apresentaram um tamanho médio de cristalito (D) pequeno, de aproximadamente  $31\pm 4$  nm, o que está associado à temperatura mais amena na chama do maçarico.

A Figura 5.1-2 apresenta as mesmas condições de chama, sendo as amostras retiradas da região 2 do alvo. Percebe-se que esta configuração, associada ao fluxo do  $O_2 = 12000$  sccm, conseguiu manter estável o “D”, e as amostras retiradas da região 2 apresentaram cristalitos de rutilo maiores que os cristalitos de anatásio, o que comprova a transformação da fase metaestável para a fase estável do dióxido de titânio. Shao e Tang obtiveram nanocristalitos na fase rutilo através do aumento da temperatura dos cristalitos na fase anatásio, a transformação de fase ocorreu dentro da faixa de escala nanométrica, também foi demonstrado que quanto menor o tamanho dos cristalitos, maior a deformação da estrutura.

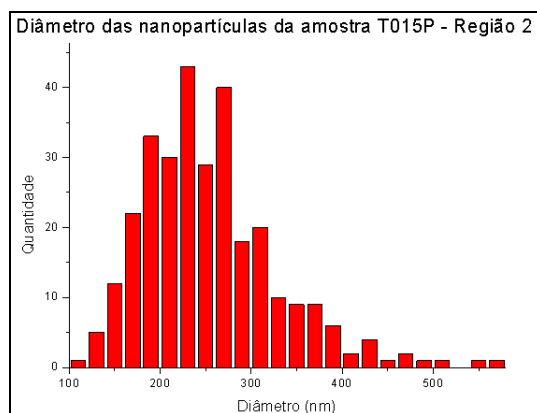


**Figura 5.1-1. Tamanho médio dos cristalitos das amostras retiradas da região 1 que apresentaram a única fase anatásio.**



**Figura 5.1-2. Tamanho médio dos cristalitos das amostras retiradas da região 2.**

A Figura 5.1-3 representa um histograma da amostra T015 retirada da região 2 que apresentou um diâmetro médio da partícula de 275 nm, mesmo não sendo simétrico, sendo do tipo assimétrico positivo (localizado à esquerda do centro de amplitude), conseguimos obter a distribuição do tamanho das partículas para a amostra T015. Para cada amostra foi feito um histograma a fim de obter o resultado das médias das nanopartículas produzidas neste trabalho, mostrando-se uma excelente ferramenta de análise dos dados da população das nanopartículas obtidas nesse estudo.



**Figura 5.1-3. Resultados das medidas das nanopartículas na amostra T105P.**

Através dos dados obtidos no MEV foi possível determinar a distribuição do tamanho das nanopartículas de titânia, através dos resultados e da análise de histogramas, apresentamos os diagramas esquemático na Figura 5.1-4 e Figura 5.1-5, conhecido como gráfico-caixa ou box-plot

para apresentar os resultados obtidos (média, mediana, desvio padrão e intervalo de confiança) e indicar valores anômalos (outliers). Apesar de algumas amostras apresentarem uma variação grande nos resultados, conseqüentemente um desvio padrão alto, a eficiência desses valores pode ser analisada devido ao coeficiente de determinação ter variado entre  $R^2 = 0,88$  e  $0,92$ , ou seja entre 88% e 92% da variância dos tamanhos das nanopartículas, medidas pelas imagens do MEV, é explicada pelo valor obtido como média das nanopartículas.

É sabido que as dimensões dos cristalitos não podem ser superiores às dimensões das partículas (DING; LIU, 1998), o que foi comprovado pelas caracterizações e pode ser observado no box-plot da Figura 5.1-4 e Figura 5.1-5. Observando os quatro primeiros dados da Figura 5.1-4, que são as amostras com predomínio da fase anatásio, percebeu-se que além de não ter apresentado uma variação significativa no tamanho médio dos cristalitos, conforme apresentado na Figura 5.1-1, também não houve grande variação no tamanho das partículas em função da variação da razão  $H_2/O_2$ .

Foi possível observar em amostras com a mesma condição de chama, que o tamanho médio dos cristalitos (D) do anatásio apresentou números menores que o “D” do rutilo, esta transformação da fase termodinamicamente metaestável (anatásio) para a fase estável (rutilo) ocorreu em dois estágios: a nucleação e o crescimento. Conforme Ding e Liu, dois processos competitivos em nanopartículas de  $TiO_2$  na fase anatásio, quando aquecidos a altas temperaturas devem ser considerados: o crescimento do cristalito e a transformação de fase anatásio-rutilo, ambos fáceis de ocorrer em nanopartículas de  $TiO_2$ .

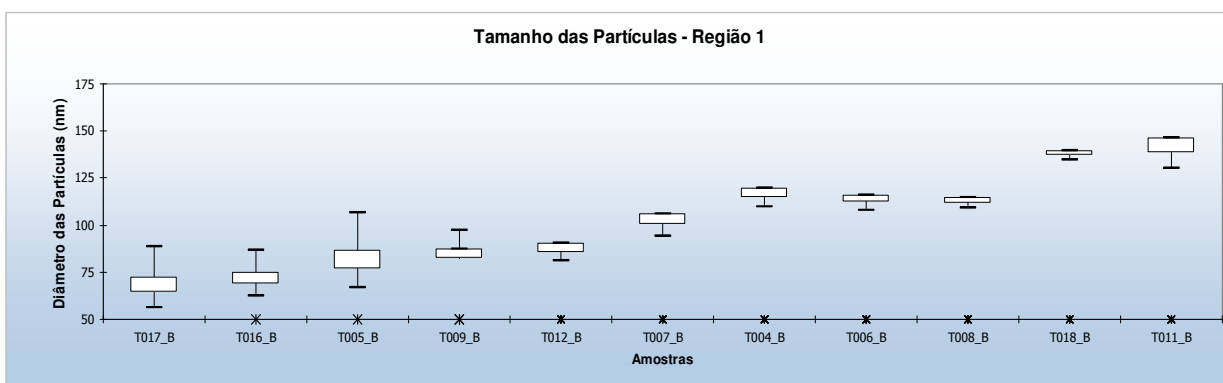


Figura 5.1-4. Tamanho das nanopartículas de  $TiO_2$  retiradas da região 1.

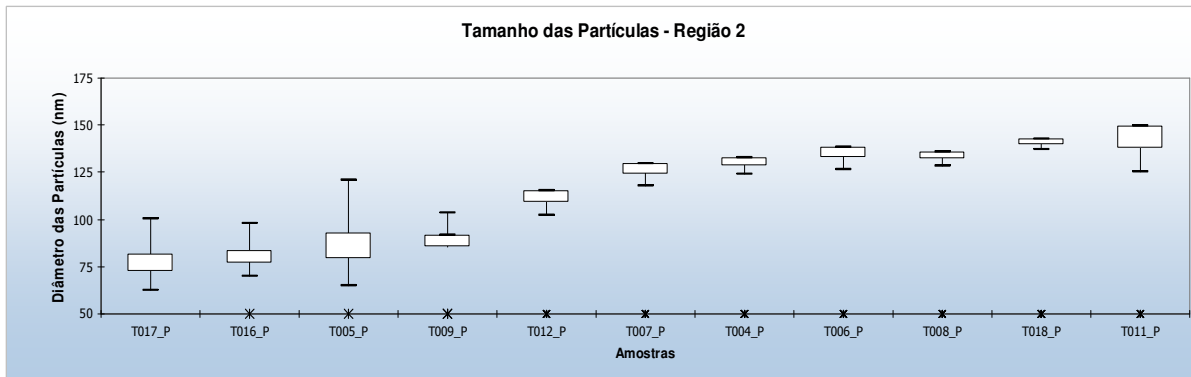


Figura 5.1-5. Tamanho das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> retiradas da região 2.

A Figura 5.1-6 apresenta o difratograma da amostra T009, produzida com condição de chama H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 0,33 e fluxo do O<sub>2</sub> = 12000 sccm, que apresentou o pico mais intenso da fase anatásio, tendo o “D” de anatásio estimado em 32 nm, e o diâmetro médio das partículas em 87 nm. A Figura 5.1-6(a) apresenta o pico de difração referente ao plano de difração (100) e a Figura 5.1-6(b) apresenta uma mistura de anatásio mais rutilo, o que pode ser observado através do acréscimo do tempo de residência e da temperatura na composição das fases das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. O pico do rutilo aparece na amostra retirada da região 2, com o aumento da temperatura devido a região ser mais próxima à chama do maçarico, o que é consistente com as observações de titânia pura e da transformação de anatásio em rutilo proposta por Shannon e Pask.

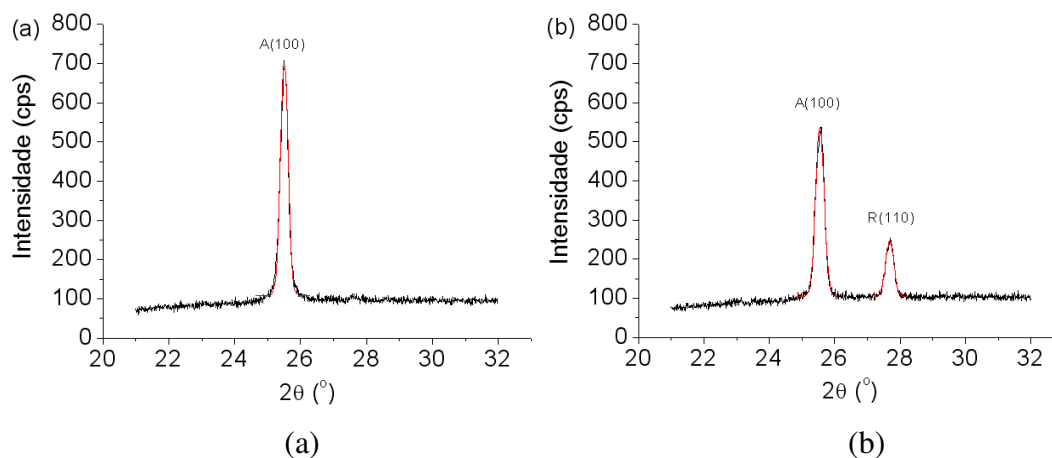
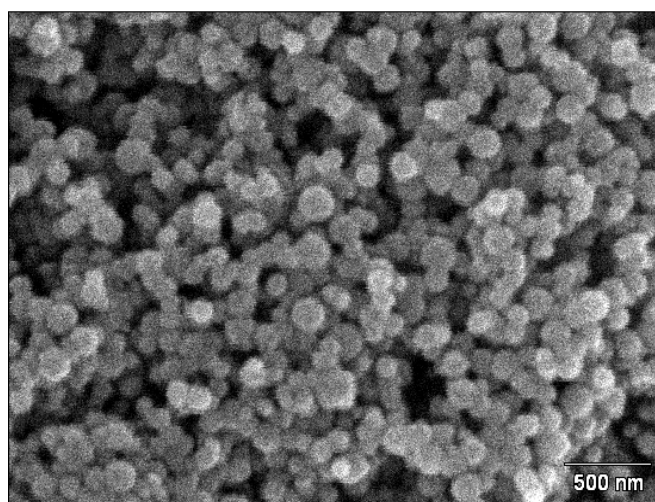
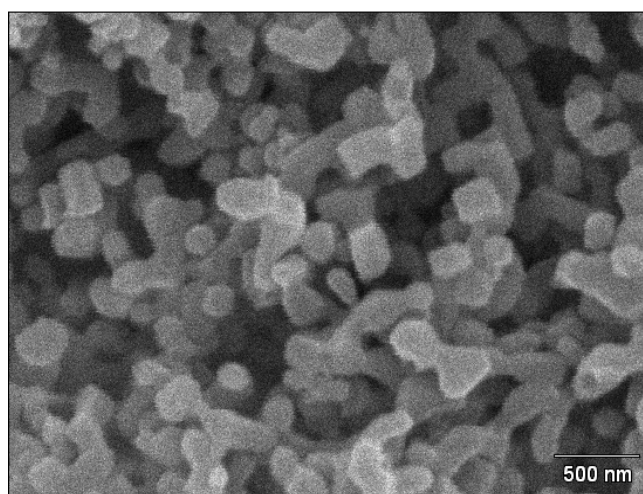


Figura 5.1-6. Pico mais intenso da fase: (a) monofásica anatásio na amostra T009B (100) e (b) amostra T009P com 28% de rutilo (110).

Continuando a análise da amostra T009 apresentamos na Figura 5.1-7 e Figura 5.1-8 as duas micrografias representativas da região 1, que é monofásica apresentando apenas a fase única anatásio (Figura 5.1-7) e da região 2 do alvo, que apresenta uma associação de anatásio mais rutilo (Figura 5.1-8), para razão  $H_2/O_2 = 0,33$ . Nas amostras retiradas da região 1, devido a baixa temperatura, foram observadas nanopartículas esféricas de tamanho médio 87 nm, por outro lado, as amostras retiradas da região 2 apresentaram uma grande variação morfológica, com a presença de estruturas facetadas, sendo que a proximidade da chama na região 2 do alvo induz a transformação parcial do anatásio em rutilo, que tem início a uma temperatura por volta de 750 °C (FIERRO, 1990; BIN XIA; HUANG; XIE, 1999).



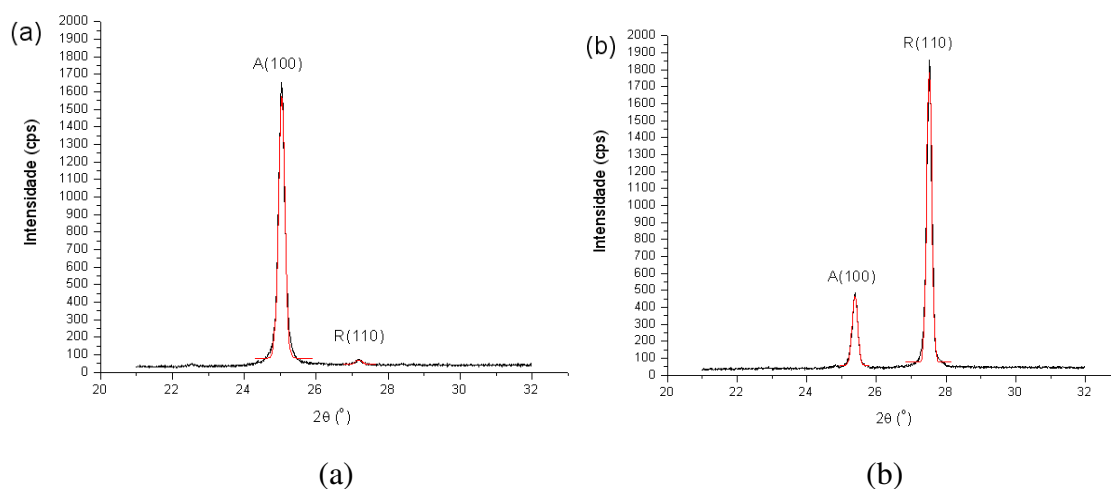
**Figura 5.1-7.** Micrografia de  $TiO_2$  da amostra T009 obtida da região 1 do alvo.



**Figura 5.1-8.** Micrografia de  $TiO_2$  da amostra T009 obtida da região 2 do alvo

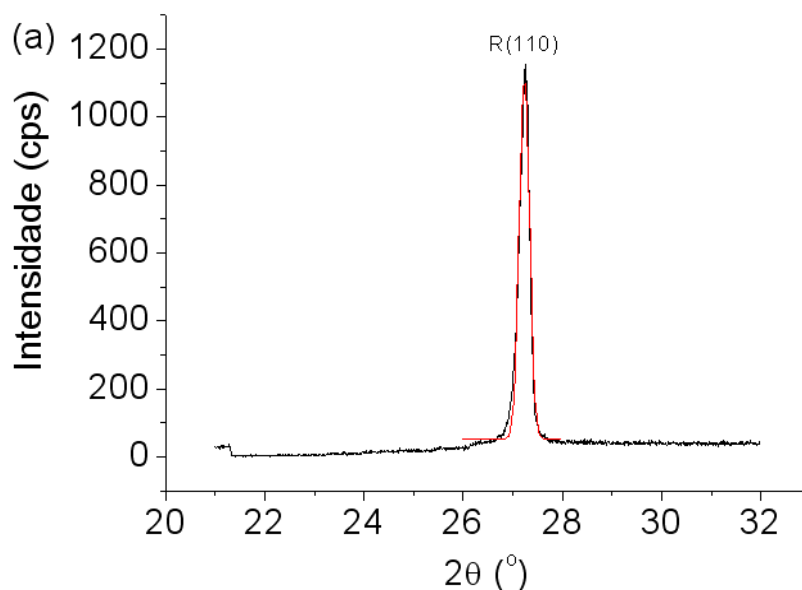
Algumas amostras, como a T005P e T010P obtiveram uma proporção de rutilo/anatásio na ordem de 35%/65%, porém na amostra T009 retiradas da região 2 foi possível obter os menores cristalitos, com tamanho de 34 nm (anatásio) e 36 nm (rutilo) e com a proporção de rutilo/anatásio em 28%/72%, o que foi comprovado segundo Basca e Kiwi (1998) como a melhor proporção para uma máxima atividade fotocatalítica, maior até que com o TiO<sub>2</sub> Degussa P-25®, pois a presença da fase rutilo abrange a absorção óptica à luz visível, devido ao “band gap” do rutilo (3,0 eV) ser menor que o do anatásio (3,2 eV) (TANG et al, 1993).

Observou-se também uma correlação entre o aumento da razão H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> com um crescimento gradativo no tamanho dos cristalitos e das nanopartículas de titânia, salientando que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> na fase rutilo apresentaram tamanho maior que as nanopartículas de anatásio, o que representa uma transformação da fase anatásio em rutilo devido ao aumento da temperatura e ao tempo de exposição à chama. A maior diferença entre as fases para as regiões 1 e 2 foi observada na amostra T018 (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 1,25), apresentando uma fração de rutilo de 2% e 83%, respectivamente, conforme mostra a Figura 5.1-9. Esta alteração pode ser explicada devido à divisão das amostras, pois como não foi estabelecida uma faixa de segurança entre as duas regiões, durante a coleta das nanopartículas desta amostra, não foi possível uma divisão tão simétrica como nas demais.



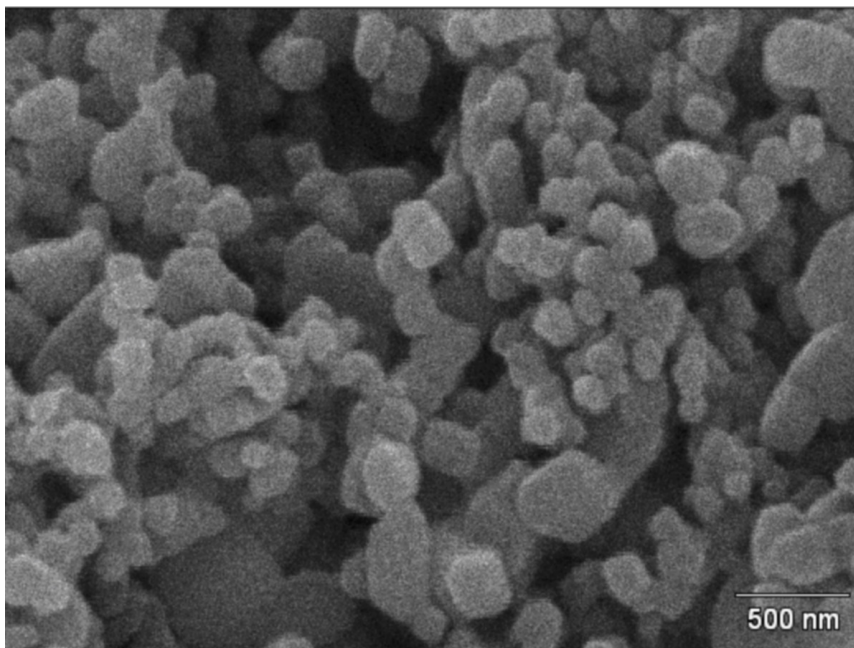
**Figura 5.1-9. Amostra T018 com (a) 2 % de rutilo na região 1, plano de difração (100) e (b) 83 % de rutilo na região 2, plano de difração (110).**

A fase única rutilo foi obtida em duas condições de chama, na amostra T015 produzida com razão  $H_2/O_2 = 3,00$  e coletadas tanto da região 1, quanto da região 2, e na amostra T013, retirada da região 2, e produzida com razão  $H_2/O_2 = 2,25$  (Figura 5.1-10). O tamanho do cristalito de rutilo foi estimado em 45 nm, porém, o diâmetro médio da partícula alcançou 275 nm, aproximadamente, a morfologia mudou de esférica para facetada, conforme MEV da Figura 5.1-11. Observa-se que ao contrário das amostras que apresentaram somente a fase anatásio, estas amostras que são monofásicas apresentando apenas a fase rutilo foram depositadas em uma chama mais quente, devido ao fluxo de  $O_2 = 4000$  sccm, o que explica o aumento no tamanho dos cristalitos e das nanopartículas desta condição. Além disso, o aumento da fração da fase rutilo para as condições com maiores razões  $H_2/O_2$  (acima de 1,25) também é atribuído à condição de chama, bem como ao maior tempo de exposição das nanopartículas a alta temperatura. Durante a transformação de fase de anatásio para rutilo, a nucleação dos cristalitos na fase rutilo ocorre pelo movimento do átomo dos cristalitos de anatásio, seguido por ajustes locais de átomos em conformidade com a nova estrutura, sendo que o tamanho dos cristalitos estão diretamente ligados aos sítios de nucleação para transformação do aumento da área superficial, e conseqüentemente, o aumento da taxa de transformação, o que resulta na diminuição da temperatura da transição de fase.





**Figura 5.1-10. Pico mais intenso da fase única rutilo na amostra T013P (110).**



**Figura 5.1-11. MEV das partículas facetadas da fase rutilo única na amostra T013P.**

## **5.2.Resultados para as amostras com tratamento térmico**

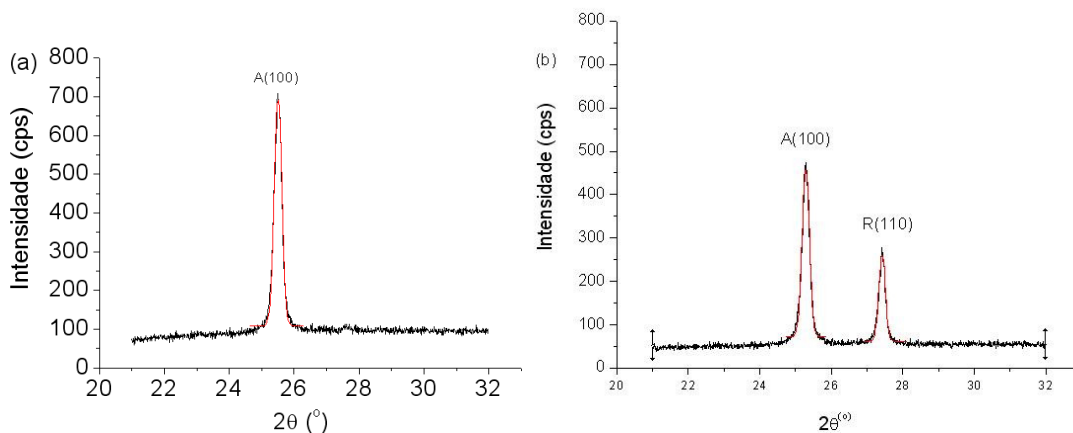
Ding e Liu prepararam  $\text{TiO}_2$  com tamanho de 13 nm nas estruturas anatásio e rutilo, depois do tratamento térmico de  $750^\circ\text{C}$  por 2 horas, o tamanho médio do cristalitos ficou maior que 100 nm para a fase anatásio e 45 nm para a fase rutilo. No nosso caso, as amostras T009P e T009B foram submetidas ao mesmo tratamento térmico de  $750^\circ\text{C}$ , porém o tempo de duração foi maior em 1 hora, totalizando 3 horas de tratamento térmico. Observou-se um menor crescimento no tamanho médio dos cristalitos, na ordem de 5 nm, comparando-se com o aumento no percentual da fase rutilo (Tabela 5.2), o que também foi observado por Viana (2006) ao fazer o tratamento térmico na nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , à mesma temperatura de  $750^\circ$ , porém por um tempo muito acima do relatado, tendo uma duração total de 80 horas, não observando alteração significativa no tamanho dos cristalitos de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 5.2-Resultados da amostra T009 com e sem tratamento térmico.**

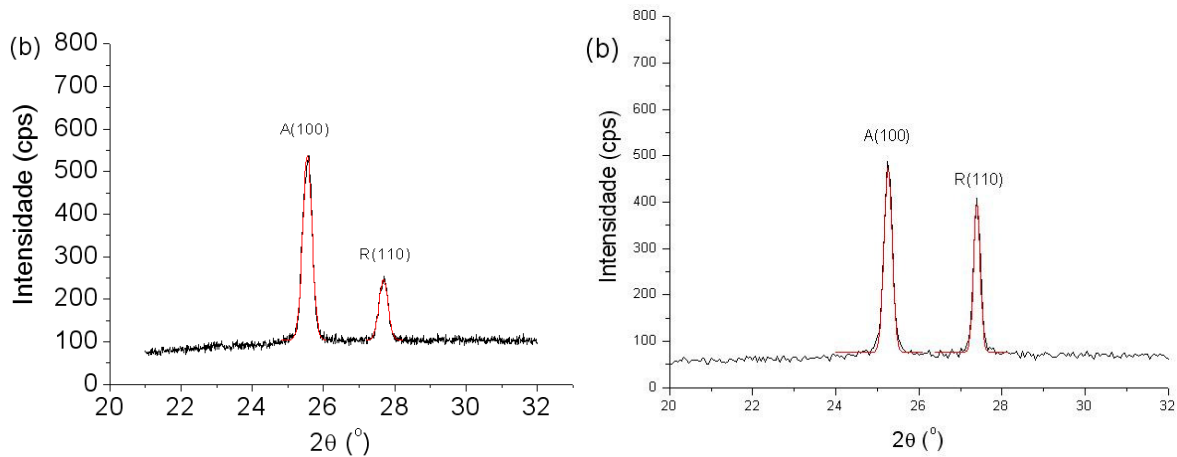
Amostras	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	Anatásio (nm)	Rutilo (nm)	Rutilo/Anatásio Xr (%)
T009B	0,33	4000	12000	33	-	0%
T009P	0,33	4000	12000	34	36	28%
T009B_TT	0,33	4000	12000	35	40	36%
T009P_TT	0,33	4000	12000	37	46	89%

Apesar de não ter apresentado um grande aumento no tamanho médio dos cristalitos, observou-se que o percentual de rutilo aumentou significativamente após o tratamento térmico, como já foi dito anteriormente, inicia-se a uma temperatura por volta de 750 °C (FIERRO, 1990; BIN XIA; HUANG; XIE, 1999) (Figura 5.2-1 e Figura 5.2-2). Ding e Liu (1998) explicam o fato de não ocorrer aumento no “D” neste caso, devido à existência de uma grande fração de átomos situada na superfície e nos contornos de grãos, assim a nucleação ocorre com maior probabilidade na superfície, e quanto menor o tamanho do cristalito, maior serão os sítios de nucleação para a transformação devido o aumento da área superficial, e conseqüentemente, o aumento da taxa de transformação, diminuindo assim a temperatura da transição de fase.

É bem estabelecido na literatura que quanto menor for o tamanho do cristalito, menor será a temperatura de transição de fase da forma anatásio para rutilo do TiO<sub>2</sub> (DING; LIU, 1998). Este decréscimo da temperatura de transição está associado à nucleação e ao processo de crescimento que ocorre na superfície do cristalito (DING; LIU, 1998).



**Figura 5.2-1. Difratomogramas da amostras T009B, retirada da região 1: (a) anatásio como única fase na amostra T009B (100) sem tratamento térmico e (b) associação de anatásio mais rutilo após tratamento térmico de 750°.**



**Figura 5.2-2. Difratomogramas da amostras T009P, retirada da região 2: (a) 35% de rutilo sem tratamento térmico e (b) 89% rutilo após tratamento térmico de 750°.**

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho possibilitou estabelecer as condições para se produzir a fase única anatásio, rutilo ou a associação de anatásio mais rutilo. Foi possível sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com fase cristalina e tamanho das nanopartículas controlados sem tratamento térmico, sendo que a razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$  possui uma relação direta com as fases do dióxido de titânio e com o crescimento dos cristalitos das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Foi comprovado através dos tamanhos dos cristalitos obtidos através da difração de raios-X e da média das nanopartículas calculadas através das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura que a fração da fase rutilo torna-se maior com o aumento da razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , com crescimento do tamanho das partículas através do aumento da razão  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , principalmente devido a transformação da fase anatásio em rutilo.

Através da difração de raios-X das amostras com e sem tratamento térmico, podemos observar que o crescimento dos cristalitos é uma função linear do incremento de massa e não depende do tempo de tratamento térmico efetuado no crescimento dos cristalitos.

Observou-se também que após o tratamento térmico, foi possível obter nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com fase rutilo e tamanho do cristalito controlado.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudo da atividade/eficiência catalítica do material produzido.

Os resultados obtidos neste trabalho apontam para a necessidade de estudar outros fatores, como a influência de outras temperaturas ( $> 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para o tratamento térmico das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , bem como a variação do tempo para diferentes tratamentos térmicos.

Técnicas de caracterização como microscopia eletrônica de transmissão (MET) para uma análise mais precisa do tamanho e morfologia das amostras.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras que sofreram tratamento térmico a fim de analisar a morfologia bem como a variação no tamanho das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Análise química para avaliar a pureza do material obtido.

## REFERÊNCIAS

AKHTAR, M. K., VEMURY, S., PRATSINIS, S. E., Nanostructured Materials. v.4, p.537-544, 1994.

ALATON, I. A, BALCIOGLU, I. A., BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV-C and TiO<sub>2</sub> /UV-A processes. Water Research, v. 36, p.1143 –1154, 2002.

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. Appl. Catal., B, v. 14, p. 55-68, 1997.

AMELINCKX, S.; VAN DYCK, D.; VAN LANDUYT, J.; VAN TENDELOO, G. Electron Microscopy: Principles and Fundamentals. Weinheim: Wiley VCH, 1997.

ARABATZIS, I. M.; ANTONARAKI, S.; STERGIOPOULOS, T.; HISKIA, A.; PAPACONSTANTINOU, E.; BERNARD, M. C.; FALARAS, P. Preparation, characterization and photocatalytic of nanocrystalline thin film TiO<sub>2</sub> catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.149, p.237-245, 2002.

ARABI-KATBI, O. I.; WEGNER, K.; and PRATSINIS, S. E., Aerosol Synthesis of Titania Nanoparticles: Effect of Flame Orientation and Configuration, Ann. Chim. Science Materials, v. 6. 27-37, 2002.

“A Short History of Nanotechnology” <http://www.foresight.org/nano/history.html>, (29 de outubro de 2010)”.

BACSA, R.R., KIWI, J., Appl. Catal. B Environ., v. 16, p.19–29, 1998.

BARNARD, A. S.; ZAPOL, P.; CURTISS L.A.; Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions, Surface Science, v. 582, p.173-188, 2005.

BIN XIA, Y.; HUANG, H.; XIE, Y.; Mater. Sci. Eng., B, v. 57, p. 150-154, 1999.

BLESIC, M. D., SAPONJIC, Z. V., NEDELJKOVIC, J. M., USKOKOVIC, D. P., *Materials Letters*, v.54, p.298-302, 2002.

BOERY M.N.O., ONO E., SUZUKI C.K., Nanoestrutura de dióxido de titânio: controle do tamanho de cristalitos e teor das fases polimórficas. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

BOUQUET-SAMRANI, C.; FINIELS, A.; GRAFFIN, P.; OLIVE, J.-L.; **Appl. Catal. B**, v. 8, p. 101-106, 1996.

BU, S. J., JIN, Z. G., LIU, X. X., YANG, L. R., CHENG, Z. J., *Journal of the European Ceramic Society*, v.25, p. 673-679, 2005.

CAREY, J.H., LAWRENCE, J., TOSINE, H.M., *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, v. 16, p. 697-701, 1976.

CHATTOPADHYAY, P. P.; PABI, S. K.; and MANNA, I., On the Enhancement of Diffusion Kinetics in Nanocrystalline Materials, *Materials Chemistry and Physics*, v. 68, p. 68-80, 2001.

CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTE, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* *Quim. Nova*, v. 27, p. 689-694, 2004.

CUEVAS, R. F., SEKIYA, E. H., GARCIA-QUIROZ, A., DA SILVA, E. C., SUZUKI, C. K. Effect of processing parameters on control of defect centers associated with second-order harmonic generation and photosensitivity in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> glass preforms, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 247, n. 2, p. 285-289, 2006.

DABLER, A.; FELTZ, A.; LUDWING, W.; KAISERSBERGER, E. Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, v. 33, p. 803 – 809, 1998.

DREXLER, E., *Engines of Creation 2.0 - The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, 320 p. 2006.

DING, X. Z.; LIU, X. H. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. *Journal of Materials Research*, v. 13, n. 9, p. 2556-2559, 1998.

DUBROVINSKY, L. S.; DUBROVINSKAIA, N. A.; SWAMY, V.; MUSCAT, J.; HARRISON, N. M.; AHUJA, R.; HOLM, B.; JOHANSSON, B. The hardest known oxide. *Nature*, v. 410, p. 653-654, 2001.

FANFAIR, D., DESAI, S. and KELTY, C. “The Early History of Nanotechnology”, The Connexions Project, 2005.

FARADAY, M.; PHILOS. *Trans. R. Soc.*, v. 147, p. 145-81, 1857.

FERREIRA, Nilson dos Santos. **Morfologia e Propriedades Estruturais de Nanopartículas de ZnO Sintetizadas pelo Processo Sol-Gel Protéico**. 2010. 51p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão.

FERREIRA, I.V.L., DANIEL, L.A. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FEYNMAN, R., “There is plenty of room at the bottom <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (29 Outubro 2010),” Caltech, 1959.

FIERRO, J. L. G. *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, v. 57, Part 1, p. A1-A78, 1990.

FREESTONE, I.; MEEKS, N.; SAX, M.; HIGGITT, C. The Lyncurgus Cup – a roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, v. 40, n. 4, p. 270-277, 2007.

FRIEDLANDER, S. K.; *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*, Oxford University Press, New York, 2000.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; *Nature*, v. 238, p.37-38, 1972.



FUJISHIMA, A. "Discovery and applications of photocatalysis - Creating a comfortable future by making use of light energy-," Japan Nanonet Bulletin, 44th Issue, 2005.

FUJISHIMA, A. "Titanium dioxide photocatalysis," Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v.1, p.1-21, 2000.

GAUTHIER, V., BOURGEOIS, S., SIBILLOT, P., MAGLIONE, M., SACILOTTI, M., Thin Solid Films v.340, p.175-182, 1999.

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, v. 8, p. 501-551, 2004.

GONZALEZ-CARRENO, T.; LEES, J.; PALMISANO, L.; TILLEY, R.; Journal of Solid State Chem. v.92, p. 178-190, 1991.

GRIBB, A. A.; BANFIELD, J. F.; Am. Mineral, v. 82, p. 717-728, 1997.

HAHN, H., AVERBACK R. S., Nanostructured Materials, v.1, p.95-100, 1992.

HOFFMAN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W.; **Chem. Revs.** v.95, p. 69-96, 1995.

HUANG, H., YAO, X., Surface and Coatings Technology, v.191, p.54-58, 2005.

HÜFLER, H. J.; TAO, R.; KIM, L.; AVERBACK, R. S.; ALTSTETTER, C. J. Mechanical properties of single-phase and nano-composite metals and ceramics. Nanostructured Materials, v. 6, n. 5-8, p. 901-904, 1995.

IMOTO, K., SUMI, M., SUGANUMA, T., "Bottom shape control of fiber soot preform by modified VAD method", **Journal of Lightwave Technology**, v. 6, No. 9, p. 1376-1385, 1988.

JARDIM, W. F.; MORAES, S. G.; TAKUJAMA, M. M. K. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO<sub>2</sub>: Toxicity of intermediates. **Water Res.**, v. 31, p. 1728-1732, 1997.

JOLIVET, J.-P. Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State. (Angewandte Chemie International Edition, v. 13); 2001

KAMMLER, H. K., BEAUCAGE, G., KOHLS, D. J., AGASHE, N., ILAVSKY, J. Monitoring simultaneously the growth of nanoparticles and aggregates by in situ ultra-small-angle x-ray scattering, **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 054309-1/11, 2005.

KATO, K.; TORI, Y.; TADDA, H.; KATO, T.; BUTSUGAN, Y.; NIHARA, K.; **Journal of Mater. Sci. Lett.** v. 15, p. 913-915, 1996.

KIYAMA, M., AKITA, T., TSUTSUMI, Y., and TAKADA, T.: Formation of Titanic Oxides of Anatase, Brookite and Rutile Types by Aerial Oxidation of Titanium Solutions, **Chem. Lett.**, v.6, p. 21-24, 1972.

LEITE\*\*, E. R.; GOMES, J. W.; OLIVEIRA, M. M.; LEE, J. H.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A., BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI JR., F.; PIZANI, P. S.; SOARES JR., P. C.; J., Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoribbons by a Carbothermal Reduction Process. *Nanoscience and Nanotechnology*, v. 2, p.125-128, 2002.

LEITE\*, E. R.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; PASKOCIMAS, C. A.; MANIETTE, Y.; SCHREINER, W. H.; **Adv. Mater.**, v. 14, p. 905-908, 2002.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.; Photochemical Process for Water Treatment. **Chem. Rev.** (Washington DC, U.S.), v. 93, p. 671-698, 1993.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR, J. T.; Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chem. Rev.**,v. 95, p.735-758, 1995.

LIU, F.; YANG, G.; WANG, H.; CHEN, Z.; ZHOU, Y. Nano-scale grain growth kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 443, n. 2, p. 212-216, 2006.

LIU, X.; JIN, Z.; BU, S.; YIN, T. Influences of solvent on properties of TiO<sub>2</sub> porous films prepared by a sol-gel method from the system containing PEG. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, US, v.36, p.103-111, 2005.

MACIEL, A. P.; LISBOA-FILHO, P. N.; LEITE, E. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SCHREINER, W. H.; MANIETTE, Y.; LONGO, E.; **Journal of Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 707-713, 2003.

MANFRIM, Tarcio Pelissoni. **Um novo método para síntese de vidros fotônicos baseado na sinergia entre as técnicas VAD e ALD**. 2011. 65p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MASCIANGIOLI, T. and ZHANG, W.-X., "Environmental technologies at the nanoscale." *Environmental science & technology*, v. 37, p. 102A-108A, 2003.

MASSCHELEIN, W. J.; RICE, R. G. *Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation*. Boca Raton: CRC Press, 2002.

MATTHEWS, R. W.; *Wat. Res.*, v. 20, p. 569-578, 1986.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; Activation energies in semiconductor photocatalysis for water purification: the 4-chlorophenol-TiO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> photosystem. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 85, p.173-178, 1995.

NARGIELLO, N.; HERZ, T. em: OLLIS, D.F.; AL-EKABI, H. (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, p. 801-807, 1993.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OGATA, D. Y.; **Síntese e Caracterização de preformas de sílica-germânica obtidas por deposição fase-vapor (VAD)**. 2001, 154 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica – UNICAMP, Campinas.

OGATA, D. Y., TORIKAI, D., SEKIYA, E. H., SHINOHARA, A. H., SMOLKA, F. M., BRAGA, R., ROCHA, C. P., PINHO, F. B.; and SUZUKI, C. K., R&D on Vitreous Silica

Preform Fabrication for Optical Fiber. Proceedings of the First Workshop on QITS: Materials Life-cycle and Sustainable Development, 2-4, Campinas, Brazil, p. 69-78, 1998.

OH, W. C., CHEN, M.L., Synthesis and characterization of CNT/TiO<sub>2</sub> composites thermally derived from MWCNT and Titanium(IV) n-butoxide, *Bull. Korean Chem. Soc.* v. 29, p.159-164, 2008.

OLLIS, D. F.; AL-EKABI, H. (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, p. 511-532, 1993.

OOMMAN, K. V. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. **Journal of Mater. Res.**, v.18 (1), p.156-165, 2003.

OSKAM, G.; POOT, F. D. P. Synthesis of ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 157-160, 2006.

OSKAM, G.; HU, Z.; PENN, R. L.; PESIKA, N.; SEARSON, P. C. Coarsening of metal oxide nanoparticles. *Physical Review E*, v. 66, n. 1, p. 011403, 2002.

PARMON, V.; EMELINE, A. V.; SERPORNE, N. Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis. **Int. Journal Photoenergy**, v. 4, p. 91-131, 2002.

PELIZZETTI, E.; MINERO, C.; BORGARELLO, E.; TINUCCI, L.; SERPONE, N.; *Langmuir*, v. 9, p. 2995-3001, 1993.

PORST, A. *Semicondutores*. 1ed. Sao Paulo: Editora Edgard Bluche Ltda, p. 156-167, 1976.

PRATSINIS, S.E., VEMURY, S. Particle formation in glass: a review, *Powder Technology*, v. 88, p. 267-273, 1996.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F.; **Journal Catal.** v. 82, p. 404-417, 1983.

RANJIT, K.T.; JOSELEVICH, E.; WILLNER, I.; **Journal of Photochem. Photobiol., A. Chemistry**, v. 99, p. 185-189, 1996.

ROMERO, J. G. V; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M.; Quim. Nova, v.25, p. 59-61, 2002.

SAIEN, J., DELAVARI, H., SOLYMANI, A.R., Sono-assisted photocatalytic degradation of styrene-acrylic acid copolymer in aqueous media with nano titania particles and kinetic studies, **Journal Hazard. Mater.** v. 177, p. 1031–1038, 2010.

SANTOS, J.S.; ONO, E.; SUZUKI, C.K. Automation for monitoring of the refractive index profile of vapor-phase-deposited soot preforms for optical fiber. Review of Scientific Instruments, v.77, n.5, p.055106(1-8), 2006.

SAKKA, S. Handbook of Sol-gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D. W.; MURUGESAN, V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO<sub>2</sub> catalyst. Water Res., v. 38, p. 3001-3008, 2004.

SANADA, K., SHIOTA, T., INADA, K. Studies of the chemical kinetics on the vapor phase axial deposition method, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 188, n. 3, p. 275-284, 1995.

SCHAEFER, D.W., RIEKER, T.P., AGAMALIAN, M., BEAUCAGE, G., CHEN,C., SUKUMARAN, S. Multilevel structure of reinforcing silica and carbon, Journal Applied of Crystallography, v. 33, p. 587- 591, 2000.

SCHERRER, P.; Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, v. 26, p. 98-100, 1918.

SCHOONMAN, J., Nanostructured Materials in Solid State Ionics, Solid State Ionics, v. 135, p.5-12, 2000.

SHARMA, S. K.; VISHWAS, M.; RAO, K. N.; MOHAN, S.; REDDY, D. S.; GOWDA, K. V. A. Structural and optical investigations of TiO<sub>2</sub> films deposited on transparent substrates by sol-gel technique. Journal of Alloys and Compounds, v. 471 p. 244-247, 2009.

SHANNON, R. D., and PASK, J. A. “Topotaxy in the Anatase-Rutile Transformation,”. *Amer Mineralogist*, v. 49, p. 1707–1717, 1964.

SHAO, Y.; TANG, D.; SUN, J.; LEE, Y.; XIONG, W. Lattice deformation and phase transformation from nano-scale anatase to nano-scale rutile TiO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel technique. *China Particuology* 2004, v.2, p. 119–123, 2004.

SHIMIZU, H., TORIKAI, D., SUZUKI, C. K., “VPD burner technology for optical fiber preform deposition”. *Proceedings of the First Workshop on QITS: Materials Life-cycle and Sustainable Development*, Tokyo ISBN: 4-906686-03-6C, p. 79-84, 1998.

SIEGEL, R.W., EASTMAN, J.A., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* v.132, p.3-7, 1989.

SIEGEL R.W., *Annu. Rev. Mater. Sci.* v. 21, p. 559-578, 1991.

SITKIEWITZ S.; HELLER, A.; **New Journal Chem.** v. 20, p. 233-241, 1996.

SMART, L.; MOORE, E.; *Solid State Chemistry - An Introduction*, Chapman and Hall: New York, cap2. p.30-45, 1992.

SCHIMIDT, W. *Materiais Elétricos: condutores e semicondutores*. 2a ed., v.1. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative analysis of anatásio-rutilo mixtures with an X-ray Diffractometer, *Anal. Chem.*, v. 29, n.5, p. 760-762, 1957.

SUN, B.; VORONTSOV, A. V.; SMIRNIOTIS, P. G.; *Langmuir*, v.19, p.3151-3156, 2003.

SUZUKI, C.K., TORIKAI, D., SEKIYA, E.H., ONO, E., Universidade Estadual de Campinas, SP, Patente requerida junto ao INPI, No. PI0203755-6 de 12 de julho de 2002.

TANAKA, K.; HISANAGA, T.; A.P. Riviera in: D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, p.169-178, 1993.

TANDON, P.; TERREL, J.P.; FU, X.; ROVELSTAD, A.; Estimation of particle volume fraction, mass fraction and number density in thermophoretic deposition systems, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.46, n.17, p. 3201-3209, 2003.

TANG, H., BERGER, H., SCHMID, P.E., LÉVY, F., BURRI, G., *Solid State Commun.*, v.87, p. 847-850, 1993.

TERWILLIGER, C. D., CHIANG, Y. M., *Nanostructured Materials*. v.2, p.37-45, 1993.

TSANTILIS, S., BRIESEN, H., PRATSINIS, S. E. Sintering time for silica particle growth, *Aerosol Science and Technology*, v. 34, p. 237-246, 2001.

ULRICH, G. D. Flame synthesis of fine particles, *Chemical & Engineering News*, v. 68, n. 8, p. 22-29, 1984.

ULRICH, G. D., RIEHL, J. W. Aggregation and growth of sub-micron oxide particles in flame. *Jornal of Colloid and Interface Science*, v.87, p. 257-265, 1982.

VIANA, Bartolomeu Cruz Neto. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO<sub>2</sub> dispersos em matriz vítrea porosa.** 2006. 50p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

VIEIRA, Fagner Ticiano Gomes. **Influência dos Contra-íons (Antimônio ou Molibdênio) em Pigmentos à Base de TiO<sub>2</sub>: Cr.** 2007. 99p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

WON, D. J., WANG, C. H., JANG, H. K. & CHOI, D.-J. Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO<sub>2</sub> films on structural and optical properties. **Appl. Phys. A**, v. 73, p.595-600, 2001.

ZENATTI, A. **Síntese e Caracterizações de Compostos de Dióxido de Titânio e Titanatos e suas Propriedades.** 2001. 99p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais/EESC/IFSC/IQSC, São Carlos.

ZHANG, H. Z. & BANFIELD, J. F.. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. **Am. Mineral.** v.84, p.528-535, 1999.



## **TRABALHOS PUBLICADOS (2009– 2010)**

### **Trabalhos completos publicados em anais de congressos**

**BOERY M. N. O.**, ONO E., MANFRIM T. P., SANTOS J. S., SUZUKI C. K., Nanoestrutura de dióxido de titânio: controle do tamanho de cristalitos e teor das fases polimórficas. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

MANFRIM T.P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M.F.M., **BOERY M..N.O.**, SANTOS J. S., SUZUKI C.K., Influência da temperatura e tempo de tratamento térmico no crescimento e transformação de fase de nanocristais de titânia embebidos em matriz de sílica amorfa. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

### **Artigos aceitos para publicação em periódicos**

MANFRIM T.P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M.F.M., **BOERY M..N.O.**, SANTOS J.S., SUZUKI C.K., A method to synthesize SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glasses based on the synergy between VAD and ALD techniques: study of TiO<sub>2</sub> doping profile along radial direction, *Optical Materials*.

### **Artigos submetidos em periódicos**

MANFRIM T.P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M.F.M., **BOERY M..N.O.**, SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Influence of Temperature and Heating Time on Growth Rate and Phase Transition of Titania Nanocrystals Embedded in Amorphous Silica, *Materials Research*.

### **Resumos publicados em anais de congressos**

**BOERY M.N.O.**, ONO E., MANFRIM T.P., SANTOS J.S., SUZUKI C.K., Flame aerosol nanostructured titanium dioxide for coating: a control of crystallite size and fase by oxy-hydrogen flame. In: 22nd International Congress on Glass, 2010, Salvador-BA.

**BOERY M. N. O.**, ONO E., MANFRIM T. P., SANTOS J. S., SUZUKI C. K., Nanoestrutura de

dióxido de titânio: controle do tamanho de cristalitos e teor das fases polimórficas. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

ONO E., **BOERY** M. N. O., MANFRIM T. P., SANTOS J. S., SUZUKI C. K., Study of the crystallization mechanism of silica-titania binary system for high refractive index glass production. In: 22nd International Congress on Glass, 2010, Salvador-BA.

MANFRIM T. P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M. F. M., **BOERY** M. N. O., SANTOS J. S., SUZUKI C. K., Study of doping profile of silica-titania glasses synthesized by the synergy of VAD and ALD techniques. In: 22nd International Congress on Glass, 2010, Salvador-BA.

MANFRIM T. P., ONO E., FUJIWARA E., SANTOS M. F. M., **BOERY** M. N. O., SANTOS J. S., SUZUKI C. K., Influência da temperatura e tempo de tratamento térmico no crescimento e transformação de fase de nanocristais de titânia embebidos em matriz de sílica amorfa. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.

SANTOS J. S., ONO E., MANFRIM T. P., **BOERY** M. N. O., SUZUKI C. K., Control of ultraviolet transparency of silica glass synthesized by vapor-phase method. In: 22nd International Congress on Glass, 2010, Salvador-BA.

### **Participação em eventos**

22nd International Congress on Glass (ICG), 2010, Salvador-BA.

19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.