

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Instituto de Química



Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES

Carolina Martins Rodrigues

**Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados
Baseados em Óxidos Mistos de Metais de Transição
(Ti, Zr)**

**Dissertação apresentada no Instituto de Química
da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção
do título de mestre em Química (Área de concentração:
Química Inorgânica)**

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

**Campinas, SP
Agosto/2007**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

R618d

Rodrigues, Carolina Martins.

Desenvolvimento de materiais nanoestruturados baseados em óxidos mistos de metais de transição (Ti, Zr) / Carolina Martins Rodrigues. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanotubos. 2. Nanotecnologia. 3. Reatividade. 4. Nanomateriais. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Development of nanostructured materials based on mixed oxide of transition metals (Ti, Zr)

Palavras-chaves em inglês: Nanotubes, Nanotechnology, Reactivity, Nanomaterials

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Oswaldo Luiz Alves (orientador), Nelson Eduardo Durán Caballero (IQ-UNICAMP), Miguel Jafelicci Júnior (IQ-UNESP)

Data de defesa: 01/08/2007

Dedico esta dissertação
aos meus pais, Cesmarina e Romildo,
ao meu irmão, Rafael
e ao meu marido, Marcelo,
pelo apoio, amor e carinho.

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Oswaldo Luiz Alves, pela paciência e orientação.

Ao Odair pelas discussões no decorrer do trabalho.

Aos meus amigos Larissa, Leila, Ricardo, Ítalo, Marco, Paulo, Zaine, José Mateus, Luciana, Flávio, Diego, Deleon, Cauê, Marcela, Felipe, Vitor pelo companheirismo e discussões tanto científicas quanto de descontração.

À todos os funcionários do IQ que me ajudaram durante este trabalho, em especial aos técnicos: Rachel, Helena e Daniel, pela ajuda na obtenção dos dados apresentados nesta dissertação.

Ao Dr. Carlos Alberto Leite, pela obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, em especial às professoras Dra. Dalva Lúcia A. de Faria e Dra Márcia L. A. Temperini, pela receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman.

À FAPESP, pela bolsa concedida.

Curriculum Vitae

Dados Pessoais:

Nome: Carolina Martins Rodrigues

Filiação: Cesmarina Alves Martins Rodrigues e Romildo Rodrigues Alves

Nascimento: 09/05/1983

Naturalidade: Araguari – MG

Nacionalidade: Brasileira

Formação acadêmica:

- **Mestrado em Química**

Área: Química Inorgânica

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Campinas - SP.

Título: Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados Baseados em Óxidos Mistos de Metais de Transição (Ti, Zr)

Orientador: Oswaldo Luiz Alves

Período: mar/2005 – jul/2007.

- **Bacharelado em Química**

Local: Universidade Federal de Uberlândia - UFU - Uberlândia - MG.

Período: mar/2001 - dez/2004.

Participações em congressos:

- Rodrigues, C. M., Ferreira, O. P., Alves, O. L "Modificação da Morfologia de $x\text{TiO}_2\text{-yZrO}_2$ via Tratamento Hidrotérmico", 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2006, Águas de Lindóia SP.
- Rodrigues, C. M., Iamamoto, M. S., "Estudos da Adsorção de alguns metais pesados: Hg(II), Pb(II), Zn(II) e Cd(II) em Solução Etanólica Sobre Sílica Gel Funcionalizada com 2-mercaptobenzotiazol", XLIV Congresso Brasileiro de Química-CBQ, 2004, Fortaleza - CE.
- Rodrigues, C. M., Iamamoto, M. S., "Adsorção de Íons Metálicos Cu(II), Zn(II) e Cd(II) em Solução Etanólica Sobre Sílica Gel Funcionalizada com 2-mercaptobenzotiazol", XVII Encontro Regional da SBQ/MG, 2003, Juiz de Fora - MG.

Resumo

Esta dissertação visa à obtenção de nanoestruturas partindo do óxido misto $Ti_{1-x}Zr_xO_2$. O óxido precursor foi preparado pelo método de precipitação homogênea, via tetracloreto de titânio e oxiclureto de zircônio, usando uréia como reagente precipitante. Esses óxidos foram submetidos ao tratamento hidrotérmico em autoclave, em solução de NaOH, empregando temperatura de 140 e 170°C com intervalo de tempo de 2 a 7 dias.

De acordo com as caracterizações físico-químicas feitas foi observado que os produtos obtidos via tratamento hidrotérmico com $x \leq 0,50$ apresentaram morfologia de nanotubos, nanoplacas e nanobastões. Entretanto, para x acima de 0,05 mostraram a existência de duas fases cristalinas, titanato de sódio e ZrO_2 tetragonal. Para $x > 0,50$ não apresentaram mudanças morfológicas, tendo como fase formada o ZrO_2 tetragonal. Quando o precursor com $x = 0,50$ (fase $ZrTiO_4$) é observado no produto do tratamento hidrotérmico manutenção da estrutura cristalina e presença de nanotubos.

Foi também mostrado, para $x = 0,15$, que o aumento de volume da solução na autoclave promove aumento da cristalinidade e destruição da organização das partículas. O aumento do tempo e da temperatura de reação proporcionou maior cristalinidade aos produtos hidrotérmicos com $x = 0,15$ e 0,50; para $x = 0$ aumento de nanotubos e para $x = 0,15$ diminuição das nanoplacas e para $x = 0,80$ e 1 não apresentaram mudanças nem na morfologia, nem na cristalinidade.

Foi avaliada a reatividade dos nanotubos ($x=0$) e nanobastões/nanoplacas ($x = 0,15$) frente às moléculas orgânicas. Foi observado que os nanotubos interagem melhor com moléculas ácidas, e que tais moléculas promovem a destruição da morfologia e mudança da estrutura cristalina, sendo estas mais drásticas quando com aquecimento. Os nanobastões/nanoplacas interagem mais fortemente com as moléculas ácidas, porém sem perda de morfologia e estrutura cristalina.

Abstract

The main of this Dissertation is the preparation of nanostructures from $T_{1-x}Zr_xO_2$ mixed oxide. The precursor oxide was prepared by the homogeneous precipitation method, from titanium tetrachloride and zirconium oxichloride, using urea as the precipitating agent. The oxides were hydrothermally treated in autoclave, in NaOH solution, at temperatures of 140 and 170 °C, for period of 2 to 7 days.

According to the physical-chemical characterizations, it was observed that the products prepared by the hydrohermal treatment with $x \leq 0.50$ presented morphologies like nanotubes, nanosheets and nanorods. However, for $x > 0.05$, it was observed the presence of two crystalline phases, sodium titanate and tetragonal ZrO_2 . For $x > 0.50$, it was not observed morphological changes, being tetragonal ZrO_2 the obtained phase. Starting from the mixed oxide with $x = 0.50$, $ZrTiO_4$ phase, it was observed nanotubes with the same crystalline phase.

For $x = 0.15$, it was also observed that the increase of solution volume in the autoclave causes a crystallinity increase and destruction of the particles organization. The increase in time and temperature of reaction caused an increase in the crystallinity of the hydrothermal products for $x = 0.15$ e 0.50 ; for $x = 0$, it was observed more quantity of nanotubes; and for $x = 0.15$, fewer nanosheets; for $x = 0.80$ and 1 , it was not observed either morphological neither crystalline changes.

The reactivity of the nanotubes ($x = 0$) and nanorods/nanosheets ($x = 0.15$) with organic molecules, which promote the morphology destructions and changes in the crystalline structure. These effects were increased with heating. The nanorods/nanosheets strongly interact with acid molecules, without loosing of morphology or the original crystalline structures.

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	xx
Lista de Tabelas.....	xxvi
Abreviaturas, siglas e símbolos.....	xxvii
I - INTRODUÇÃO	1
I.1 ESTUDO DE MATERIAIS EM NANOESCALA	1
I.2 NANOTUBOS INORGÂNICOS	2
I.2.1 Óxido de titânio nanoestruturado	3
I.2.2 Nanotubos de titanato	5
I.2.3 Óxido de zircônio nanoestruturado	7
I.2.4 Óxido misto de TiO_2 - ZrO_2	8
I.3 PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA UTILIZANDO URÉIA.	9
I.4 MÉTODO HIDROTÉRMICO.....	9
II - OBJETIVOS.....	11
III - PARTE EXPERIMENTAL	12
III.1 PREPARAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ VIA PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA	12
III.1.1 Tratamento Térmico $Ti_{1-x}Zr_xO_2$	13
III.2 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO	13
III.3 INTERAÇÃO QUÍMICA	13
III.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	14
III.4.1 Difratomia de Raios X e Difratomia de Raios X com aquecimento in situ 14	
III.4.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier.....	15
III.4.3 Análises Térmicas	15
III.4.4 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial.....	15
III.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS)	15
III.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	16
III.4.7 Análise elementar quantitativa por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido ("Induced coupled plasma"- ICP)	16
III.4.8 Análise Elementar	17

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
IV.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ PRECURSORES	18
IV.2 TRATAMENTO HIDROTÉRMICO	25
IV.2.1 <i>Estudo do efeito da razão molar do precursor $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ no produto obtido após tratamento hidrotérmico</i>	<i>26</i>
IV.2.2 <i>Estudo dos parâmetros do tratamento hidrotérmico</i>	<i>39</i>
IV.3 ESTUDO DAS INTERAÇÕES DOS NANOTUBOS DE TITANATO COM ÁCIDOS E BASE ORGÂNICAS .	57
IV.3.1 <i>Interação dos nanotubos de titanato com ácidos e bases orgânicas conduzidos a 100 °C</i>	<i>58</i>
IV.3.2 <i>Interação dos nanotubos de titanato com ácidos e bases orgânicas conduzidos à temperatura ambiente</i>	<i>67</i>
IV.3.3 <i>Interação dos nanotubos de titanato com ácidos e bases orgânicas conduzidos à temperatura ambiente e menor tempo de reação</i>	<i>73</i>
IV.3.4 <i>Interação química dos ácidos orgânicos com os nanobastões/nanoplacas</i>	<i>77</i>
V - CONCLUSÕES	83
VI - TRABALHOS FUTUROS	86
VII - BIBLIOGRAFIA	87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA I.2.1: ILUSTRAÇÃO DAS DIFERENTES FORMAS CRISTALOGRÁFICAS DO ÓXIDO DE TITÂNIO ^{II}	3
FIGURA IV.1.1: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ÓXIDOS OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA COM X IGUAL: A) 0; B) 0,05; C) 0,15; D) 0,20; E) 0,50; F) 0,80; E G) 1.	19
FIGURA IV.1.2: A) DTA E B) TGA DOS ÓXIDOS OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA COM X IGUAL: A) 0; B) 0,05; C) 0,15; D) 0,20; E) 0,50; F) 0,80; G) 1.	20
FIGURA IV.1.3: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X COM AQUECIMENTO <i>IN SITU</i> PARA A AMOSTRA (A) X = 0,50 E (B) X = 1 OBTIDOS PELA PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA.	21
FIGURA IV.1.4: ESPECTRO RAMAN DOS ÓXIDOS OBTIDOS PELA PRECIPITAÇÃO HOMOGÊNEA SEM CALCINAÇÃO (A) E CALCINADOS (B) COM X: A) 0; B) 0,20; C) 0,50; D) 1 (400°C), E) 1 (800°C). (*) BANDAS CARACTERÍSTICAS DO ZrO ₂ MONOCLÍNICO.	23
FIGURA IV.1.5: IMAGENS SEM DOS ÓXIDOS MISTOS COM X=: A) 0; B) 0,15; C) 0,50; D) 1.	24
FIGURA IV.2.1: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM X IGUAL A: A) 0; B) 0,05; C) 0,15; D) 0,20; E) 0,50; F) 0,80; E) 1. OS PICOS MARCADOS COM (*) SÃO CARACTERÍSTICOS DA FASE TETRAGONAL DO ZrO ₂	27
FIGURA IV.2.2: ESPECTRO EDS OBTIDO PARA O PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO, X=0.	28
FIGURA IV.2.3: ESPECTRO RAMAN DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM X IGUAL: A) 0; B) 0,05; C) 0,15; D) 0,20; E) 0,50; F) 0,80. (*) BANDAS CARACTERÍSTICAS DA FASE ZrO ₂ TETRAGONAL.	30
FIGURA IV.2.4: IMAGENS SEM DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM X: A) 0; B) 0,05; C) 0,15; D) 0,20; E) 0,50; F) 0,80; G) 1.	31
FIGURA IV.2.5: IMAGENS DE MAPEAMENTO ELEMENTAR POR EDS DA AMOSTRA COM X = 0,50 APÓS O TRATAMENTO HIDROTÉRMICO. (A) IMAGEM DA REGIÃO MAPEADA; (B) IMAGEM DO MAPEAMENTO DE Ti; (C) IMAGEM DO MAPEAMENTO DE Zr.	32
FIGURA IV.2.6: IMAGENS FE-SEM DO PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM X = 0. NA PARTE SUPERIOR À DIREITA ENCONTRA-SE UM DETALHE DA REGIÃO ASSINALADA PELA SETA.	33
FIGURA IV.2.7: IMAGENS TEM DO PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM X = 0,15: A) AGREGADO EM FORMA DE FLORES, B) NANOFITAS E NANOBASTÕES. OS NANOBASTÕES SÃO INDICADOS PELAS SETAS. ...	34
FIGURA IV.2.8: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA COMPOSIÇÃO COM X = 0,50 EM QUE: (A) PRECURSOR TRATADO TERMICAMENTE A 750 °C E (B) O PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM SOLUÇÃO DE NaOH.	35
FIGURA IV.2.9: IMAGENS SEM: (A) PRECURSOR TRATADO A 750 °C E (B) PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO PARA X = 0,50.	36
FIGURA IV.2.10: IMAGEM TEM DO PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO OBTIDO A PARTIR DO PRECURSOR ZrTiO ₄ (A) IMAGEM DE CAMPO CLARO, (B) E (C) IMAGENS DE CAMPO ESCURO.	37

FIGURA IV.2.11: (A) DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA $x = 1$ (PRECURSOR TRATADO A 400°C) E (B) $x = 1$ (PRECURSOR TRATADO A 800°C) EM QUE: (A) PRECURSOR E (B) PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM SOLUÇÃO DE NaOH. (*) PICOS CARACTERÍSTICOS DA FASE MONOCLÍNICA DO ZrO_2 .	38
FIGURA IV.2.12: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NAS CONDIÇÕES P1, P2, P3, P4 E P5, PARA $x =$ (A) 0; (B) 0,15; (C) 0,50 E (D) 0,80.	41
FIGURA IV.2.13: IMAGENS SEM DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM $x = 0$ OBTIDOS NAS CONDIÇÕES: P1, P2, P3, P4 E P5.	43
FIGURA IV.2.14: IMAGENS TEM DO PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM $x = 0$ OBTIDOS NAS CONDIÇÕES. A) P4, B) P5.	44
FIGURA IV.2.15: IMAGENS SEM DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO PARA AS AMOSTRAS COM $x = 0,15$ OBTIDOS NAS CONDIÇÕES: P1, P2, P3, P4 E P5.	45
FIGURA IV.2.16: IMAGENS TEM DO PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM $x = 0,15$ NAS CONDIÇÕES: A) P1, B) P5 E C) P4	46
FIGURA IV.2.17: IMAGENS SEM DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM $x = 0,50$ NAS CONDIÇÕES: P1, P2, P3, P4 E P5.	47
FIGURA IV.2.18: IMAGEM TEM DO PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM $x = 0,50$ NA CONDIÇÃO P5.	48
FIGURA IV.2.19: IMAGENS SEM DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM $x = 0,80$ NAS CONDIÇÕES: P1, P2, P3 E P5.	49
FIGURA IV.2.20: IMAGENS SEM DOS PRODUTOS DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM $x = 1$ NAS CONDIÇÕES: P1, P3, P5.	49
FIGURA IV.2.21: IMAGENS DE TEM DO PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO OBTIDOS NA CONDIÇÃO P5: (A) $x = 0,15$, (B) $x = 0,50$ E (A1) E (B1) SÃO IMAGENS DE PERDA DE ENERGIA PARA O Ti E (A2) E (B2) SÃO IMAGENS DE PERDA DE ENERGIA PARA O Zr NOS RESPECTIVOS COMPOSTOS.	50
FIGURA IV.2.22: IMAGENS SEM DO PRODUTO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO COM $x = 0,15$ COM: A) 1, B) 3, C) 12 HORAS DE REAÇÃO.	52
FIGURA IV.2.23: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRODUTOS DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICO PARA $x = 0,15$ COM: A) 1, B) 3, C) 12 HORAS DE REAÇÃO.	53
FIGURA IV.2.24: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DA ESTRUTURA LAMELAR	54
FIGURA IV.2.25: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DOS NANOTUBOS DE TITANATO DE SÓDIO...	55
FIGURA IV.2.26: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FORMAÇÃO DOS NANOBASTÕES E NANOPLACAS DE TITANATO DE SÓDIO.	56
FIGURA IV.3.1: ESPECTROS FTIR DO NANOTUBO ANTES E APÓS A INTERAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS. (*) BANDAS CARACTERÍSTICAS DAS MOLÉCULAS LIGANTES.	59
FIGURA IV.3.2: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO NANOTUBO ANTES E APÓS AS INTERAÇÕES COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS. (*) PICOS CARACTERÍSTICOS DA FASE α -TITÂNIO FENILFOSFONATO.	61
FIGURA IV.3.3: ESTRUTURA IDEALIZADA DO α -FENILFOSFONATO DE Ti (IV) ^[77]	62

FIGURA IV.3.4: DTA-TGA DO NANOTUBO ANTES E APÓS A INTERAÇÃO COM OS LIGANTES.(*) PICOS EXOTÉRMICOS.	63
FIGURA IV.3.5: IMAGENS SEM DO NANOTUBO APÓS A INTERAÇÃO COM OS LIGANTES: A) PHP, B) ACBENZ, C) AN.	65
FIGURA IV.3.6: IMAGENS TEM DO NANOTUBO APÓS A INTERAÇÃO COM OS LIGANTES: A) PHP, B) ACBENZ, C) AN.	66
FIGURA IV.3.7: ESPECTROS FTIR DO NANOTUBO ANTES E APÓS A INTERAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS. (*) BANDAS CARACTERÍSTICAS DAS MOLÉCULAS LIGANTES.	68
FIGURA IV.3.8: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO NANOTUBO ANTES E APÓS A INTERAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.	68
FIGURA IV.3.9: DTA-TGA DO NANOTUBO APÓS A INTERAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.	69
FIGURA IV.3.10: IMAGENS SEM DO NANOTUBO APÓS A INTERAÇÃO COM OS LIGANTES EM: A) PHP, B) ACBENZ, C) AN.	71
FIGURA IV.3.11: IMAGENS TEM DO NANOTUBO APÓS A INTERAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS: A) PHP, B) ACBENZ, C) AN.	72
FIGURA IV.3.12: FTIR DO NANOTUBO APÓS A INTERAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS. (*) BANDAS CARACTERÍSTICAS DAS MOLÉCULAS LIGANTES.	73
FIGURA IV.3.13: DRX DO NANOTUBO APÓS A INTERAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.	74
FIGURA IV.3.14: DTA-TGA DO NANOTUBO APÓS A INTERAÇÃO COM AS MOLÉCULAS ORGÂNICAS.	75
FIGURA IV.3.15: IMAGENS SEM DO NANOTUBO DE TITANATO DE SÓDIO APÓS A INTERAÇÃO COM OS LIGANTES: A) PHP, B) ACBENZ.	76
FIGURA IV.3.16: IMAGENS TEM DO NANOTUBO DE TITANATO DE SÓDIO APÓS A INTERAÇÃO COM OS LIGANTES EM TEMPERATURA AMBIENTE: A) PHP, B) ACBENZ.	77
FIGURA IV.3.17: FTIR DOS NANOBASTÕES/NANOPLACAS APÓS A INTERAÇÃO COM OS ÁCIDOS ORGÂNICOS. (*) BANDAS CARACTERÍSTICAS DAS MOLÉCULAS LIGANTES.	78
FIGURA IV.3.18: DRX DOS NANOBASTÕES/NANOPLACAS (NB) APÓS A INTERAÇÃO COM OS ÁCIDOS ORGÂNICOS.	79
FIGURA IV.3.19: DTA-TGA DOS NANOBASTÕES/NANOPLACAS (NB) APÓS A INTERAÇÃO COM OS ÁCIDOS ORGÂNICOS.	80
FIGURA IV.3.20: IMAGENS SEM DOS NANOBASTÕES/NANOPLACAS (NB) APÓS A INTERAÇÃO COM OS ÁCIDOS ORGÂNICOS: A) PHP, B) ACBENZ.	81

LISTA DE TABELAS

TABELA IV.2.1: ANÁLISES QUÍMICAS DOS PRODUTOS DE TRATAMENTO HIDROTÉRMICOS POR ICP E TGA.....	29
TABELA IV.2.2: PARÂMETROS USADOS NO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO	40
TABELA IV.3.1: CONDIÇÕES EMPREGADAS NO ESTUDO DAS INTERAÇÕES DOS NT COM DIFERENTES MOLÉCULAS	58
TABELA IV.3.2: ANÁLISE DE CARBONO AMOSTRAS APÓS A INTERAÇÃO NA TEMPERATURA DE 100°C.....	64
TABELA IV.3.3: ANÁLISE DE CARBONO DOS NANOTUBOS APÓS A INTERAÇÃO.....	70
TABELA IV.3.4: ANÁLISE DE CARBONO DOS NANOTUBOS APÓS A INTERAÇÃO.....	75
TABELA IV.3.5: ANÁLISE DE CARBONO DOS NANOBASTÕES/NANOPLACAS APÓS A INTERAÇÃO COM OS ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	81

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

λ = comprimento de onda

2θ = dobro do ângulo definido por raios X difratados por planos cristalinos

$^{\circ}\text{C}$ = graus Celsius

cm^{-1} = número de onda

DRX = difratograma de raios X

DTA = análise termodiferencial

eV = elétron volt

FTIR = infravermelho com transformada de Fourier

JCPDS = sigla de joint committee on powder diffraction standards

K_{α} = linha de emissão de radiação monocromática na região de raios X

μm = micrometro (10^{-6} metro)

nm = nanômetro (10^{-9} metro)

PA = para análise

TGA = análise termogravimétrica

u.a. = unidades arbitrárias

% = porcentagem

g = grama

h = hora

L = litro (10^{-3} m³)

m = metro

EDS = espectroscopia de dispersão de raios X

ICP = espectrometria de emissão óptica com plasma induzido

SEM = microscopia eletrônica de varredura

FE-SEM = microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

TEM = microscopia eletrônica de transmissão

PhP = ácido fenilfosfônico

AcBenz = ácido benzóico

An = anilina

NT = nanotubo

NB = nanobastão/nanoplaca

I - Introdução

I.1 Estudo de materiais em nanoescala

Na Química de Materiais tradicional, pouco se pensava na importância das dimensões físicas de um sistema, salvo quando o tamanho das partículas afetava a reatividade de um composto ou, quando em sistemas bidimensionais, havia o interesse de intercalar ou, o interesse de propiciar a interação de moléculas na região interlamelar. Este tipo de preocupação foi pouco a pouco mudando, à medida que se percebeu a importância do tamanho, da topologia, dos defeitos, da morfologia e da textura dos materiais como condicionantes de suas propriedades químicas e físicas.

A Química do Estado Sólido também tem se preocupado com as implicações de tamanho e forma das partículas nas propriedades do sólido. No limite, o entendimento destas inter-relações tornaria possível a preparação racional de nanopartículas de maneira que se poderia prever e projetar suas propriedades e, desta forma, promover uma melhora em sua performance quando aplicadas nas mais diferentes áreas.

Deste modo, materiais em nanoescala com morfologias tais como nanofios, nanobastões, nanofibras, nanotubos, têm despertado grande interesse devido à sua importância em pesquisas de base científica e aplicações de grande potencial tecnológico. Acredita-se que materiais com estas características possam vir a ter um papel importante como

componentes interconectores e funcionais na fabricação de aparelhos eletrônicos e optoeletrônicos em nanoescala^[1].

A importância de se obter materiais em nanoescala não é simplesmente a sua miniaturização, mas sim, a possibilidade de se obter propriedades intermediárias entre átomos e o sólido estendido^[2,3].

É importante lembrar que o estudo de partículas em escala nanométrica dispersas em líquidos, data de dois séculos atrás. Podemos citar, por exemplo, os trabalhos desenvolvidos por Faraday, nos anos próximos a 1850, quando obteve soluções coloidais de nanopartículas metálicas com diversas colorações devido a diferentes tamanhos de partículas. Algumas suspensões preparadas por ele ainda podem ser vistas no Museu de Londres permanecendo estáveis por quase 150 anos^[1].

É impossível negar a relevância das nanopartículas, associada à tecnologia e ciência em nanoescala, e, sobretudo, seus impactos drásticos no desenvolvimento não só da Química, como também, da Física e Ciência dos Materiais.

I.2 Nanotubos inorgânicos

A determinação da estrutura dos nanotubos de carbono por Iijima^[4], promoveu uma quebra de paradigma na pesquisa relacionada à química e física do estado sólido. Importantes pesquisas considerando a questão do tamanho e da forma das partículas têm sido realizadas^[5].

Do ponto de vista estrutural, os nanotubos de carbono têm sua origem no grafite (lamelar), pois o enrolamento de uma lamela de poucos nanômetros levaria a formação de um nanotubo. Diversos compostos inorgânicos lamelares possuem estruturas comparáveis à estrutura do grafite, por exemplo, os dicalcogenetos metálicos (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2). Desta forma, em princípio, tais compostos lamelares também poderiam ser utilizados como precursores de

nanotubos inorgânicos. Nanotubos de diversos óxidos de metais de transição, como TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 e V_2O_5 , têm sido preparados empregando diferentes metodologias^[6].

I.2.1 Óxido de titânio nanoestruturado

O óxido de titânio – ou titânia – possui três fases diferentes: anatásio (tetragonal), bruquita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). Tais fases são mostradas na Figura I.2.1. Ambas as fases, anatásio e bruquita, são formas metaestáveis e podem ser irreversivelmente convertidas em rutilo quando submetidas a tratamentos térmicos. As fases rutilo e anatásio podem ser descritas em termos de cadeias de octaedros TiO_6 . As estruturas de tais polimorfos diferem na distorção de cada octaedro e no padrão de empacotamento da cadeia octaédrica^[7,8].

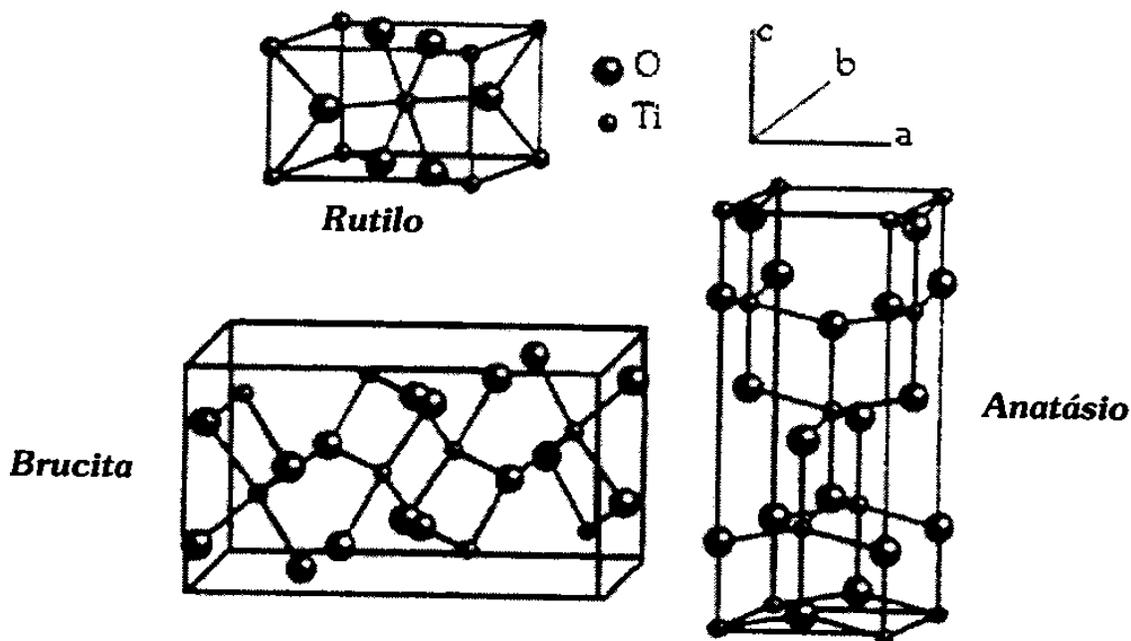


Figura I.2.1: Ilustração das diferentes formas cristalográficas do óxido de titânio^[9].

O TiO_2 possui elevada durabilidade química e térmica^[10]. É um material largamente usado na indústria de tintas, pigmentos, cosméticos, entre outras^[11]. Além disso, a forma anatásio é um importante catalisador ou suporte para catalisador. Tal óxido é um

semicondutor de gap largo (3,0 - 3,2 eV), sendo por isso utilizado em aplicações fotoeletroquímicas. Em tais aplicações o TiO_2 empregado possui elevada área superficial e porosidade adequada permitindo a difusão de espécies ativas^[12].

O TiO_2 anatásio na forma *bulk* é comumente empregado como fotocatalisador, apresentando elevada atividade fotocatalítica. Por outro lado, no TiO_2 rutilo, tal propriedade é menos pronunciada. Nanoestruturas de TiO_2 são particularmente interessantes devido ao fato de possuírem maior área superficial específica quando comparado com sua forma *bulk*, potencializando suas aplicações em fotocatalise e células fotovoltaicas^[7]. É importante comentar que a boa atividade fotocatalítica apresentada pelo TiO_2 *bulk* não é perdida quando na forma de nanotubos^[13].

O óxido de titânio vem sendo obtido nas mais diversas morfologias, como, por exemplo, nanofibras, nanobastões e nanotubos^[1]. Trabalhos recentes têm focalizado a atenção na preparação de nanotubos e nanofibras de óxido de titânio, devido às características estruturais e morfológicas destas nanopartículas, elas têm mostrado eficiência superior ao sólido estendido quando utilizadas como catalisadores em fotocatalise heterogênea^[14].

Existem basicamente dois métodos descritos na literatura para preparar nanotubos de óxido de titânio:

i) **uso de templates:** neste método utiliza-se uma matriz porosa como *template*, no qual os poros da matriz apresentam diâmetros de poucos nanômetros. O TiO_2 é depositado nas paredes da matriz, a posterior remoção do *template* leva a formação dos nanotubos. Exemplos de matrizes porosas são a alumina porosa^[15] e o polímero PMMA^[14];

ii) **processo hidrotérmico:** este método consiste no aquecimento dos reagentes e solventes em um ambiente fechado, denominado autoclave; quando o solvente é água chama-se hidrotérmico, quando o solvente é orgânico dá-se o nome de

solvotérmico Para a obtenção de nanotubos de titanato é realizado um tratamento hidrotérmico de TiO_2 em solução de NaOH 10 mol L^{-1} ^[16].

O método de interesse, nesta Dissertação, para a obtenção dos materiais com morfologia diferente do material de partida será o hidrotérmico, através do qual Kasuga e colaboradores^[16] obtiveram nanotubos com diâmetros menores (cerca de 8 nm) e mais uniformes se comparado ao método *template*^[14]. O motivo da escolha deste método deve-se ao fato que o diâmetro e o comprimento do tubo serem controlados pelo tamanho do poro do material usado no processo e pelo fato das paredes terem que ser constituídas de nanopartículas, o que do nosso ponto de vista traz muitas desvantagens^[17].

I.2.2 Nanotubos de titanato

O método hidrotérmico, através do qual Kasuga e colaboradores^[16] obtiveram nanotubos de óxido de titânio com diâmetros cerca de 8 nm é bastante simples, entretanto um grande debate tem sido estabelecido na literatura a respeito do mecanismo de formação, composição e estrutura atômica dos nanotubos obtidos por este método^[17,18,19,20,21].

De maneira geral, os nanotubos de titanato são tubos do tipo *scroll*, sendo formados através do “enrolamento” de lamelas, originadas de um precursor lamelar obtido durante o tratamento hidrotérmico. O composto lamelar se converteria em nanotubos devido à uma força motriz do meio, como por exemplo: o desequilíbrio de cargas na superfície da placa, o efeito da tensão superficial, a força Coulômbica, entre outras.

No trabalho de Kasuga e colaboradores^[16] foi assumido que a estrutura e composição dos nanotubos formados seria TiO_2 anatásio, sendo esta também considerada por outros pesquisadores^[17]. Peng e colaboradores, propuseram que as paredes do tubo teriam a composição e estrutura do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[19,21]. Outras estruturas mais

complexas como $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[22], $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ ^[23], $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[24], $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[25], $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[26], $\text{H}_{0,7}\text{Ti}_{1,825}\square_{0,175}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (\square vacância)^[27], também têm sido propostas.

Com intuito de investigar os nanotubos de titanatos, têm sido realizados por vários autores, estudos da estabilidade das suas suspensões aquosas^[28], estabilidade térmica e estrutural^[22,29], reação química de troca iônica^[22] e, avaliação dos parâmetros de síntese^[30,31].

Paralelamente vêm sendo estudadas propriedades e aplicações dos nanotubos de titanato em: intercalação de íon lítio^[32], propriedades biosensoras de filmes finos de titanato^[33] e propriedades de biosensoriamento de filmes de nanotubo de titanato^[34], propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas dos nanotubos de titanato^[35], estudo da modificação das propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas dos nanotubos com metais de transição intercalados^[36], matriz suporte para imobilização de mioglobina^[37], inserção de óxido de platina^[38], impacto na estrutura e morfologia quando se adsorve gás^[39], utilização como material eletrodo em célula solar^[40], propriedades eletrocromáticas^[41], propriedade de fotocatalise dos nanotubos frente ao corante azul reativo 19^[42], modificação da superfície com moléculas de organosilanos^[43], avaliação da interação do ácido palmítico com nanotubo de titanato^[44], nanotubos de titanato dopados com nitrogênio e sua foto-atividade^[45]. Destes estudos fica claro que, conhecer as propriedades da superfície destes materiais é uma condição fundamental para compreensão de sua reatividade e, em último caso, de suas propriedades catalíticas e fotocatalíticas.

O grande avanço no conhecimento dos fenômenos de superfície é devido à disponibilidade de avançadas técnicas. Dentre tais técnicas destacamos: espectroscopia Raman e infravermelho, RMN de estado sólido, espectroscopia de absorção de raios X, microscopias eletrônicas e de força atômica, entre outras.

Os óxidos de metais representam uma das categorias mais importantes e muito empregadas de catalisadores sólidos, seja como

fase ativa ou suporte. São utilizados, tanto por suas propriedades ácido-base quanto redox, e constituem-se numa grande família de catalisadores utilizados em catálise heterogênea^[46]. O crescimento desta área deve-se, principalmente, as técnicas experimentais as quais possibilitaram o estudo da química da interface entre o óxido e a fase fluida. Em particular, o desenvolvimento desta ciência tem fornecido muitos detalhes sobre as estruturas, composição química e propriedades eletrônicas das superfícies^[47].

O conhecimento do aspecto catalítico requer um entendimento da química de superfície, a qual procura descrever como ocorrem as ligações de um adsorbato com a superfície e a influência desta na ligação entre adsorbatos^[46].

As propriedades ácido-base dos óxidos catalisadores são muito importantes para o desenvolvimento dos critérios científicos para as aplicações catalíticas. A conversão e a seletividade de uma reação não dependem somente da natureza dos sítios ativos, mas também, da magnitude da interação e da população.

I.2.3 Óxido de zircônio nanoestruturado

O óxido de zircônio - ou zircônia - apresenta três polimorfos bem conhecidos: monoclinico, tetragonal e cúbico. É um material tecnologicamente importante devido à sua alta estabilidade térmica e química. Além dessas excelentes propriedades apresenta, ainda, baixa condutividade térmica, elevado ponto de fusão, e alta resistência à corrosão. Suas propriedades mecânicas e eletrônicas têm levado à sua aplicação no campo de materiais eletro-ópticos e sensores de gases^[48]. Destes fatos, decorre o considerável interesse no desenvolvimento de sínteses de materiais nanoestruturados de óxido de zircônio, como forma de incrementar suas já conhecidas propriedades e, possivelmente, revelar outras.

O óxido de zircônio vem sendo obtido em diversas formas tais como: nanobastões, nanotubos e nanofibras. Com relação aos

processos de fabricação/obtenção de nanobastões de óxido de zircônio, um dos procedimentos usados é o “recozimento” do pó do precursor ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) produzido por um sistema de microemulsão inversa^[49]. Outra metodologia de preparação desses nanobastões é a rota da decomposição térmica de um precursor, tal como o $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[50]. Também tem sido realizada a preparação de nanotubos de zircônia utilizando-se nanotubos de carbono como *templates*^[51]. No caso da preparação de nanofibras de óxido de zircônio, tem sido utilizado a técnica de *electrospinning*^[52], a qual envolve as seguintes etapas: i) preparação de um sol contendo o precursor e um polímero, ii) *spinning* da solução para obter as fibras do compósito polímero/precursor e, iii) calcinação para se obter o óxido final puro na forma fibrosa.

I.2.4 Óxido misto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

O óxido misto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ tem atraído muita atenção, como catalisador e como suporte para reações catalíticas, tais como, isomerização, hidrogenação e redução seletiva, devido à sua interação com metais nobres^[53].

Tal óxido misto binário tem apresentado uma alta superfície ácida devido a um desbalanceamento de carga baseado na formação da ligação Ti-O-Zr. Também é possível que o Ti e Zr no óxido binário, possam agir como sítios ácidos e básicos, respectivamente, e, conseqüentemente, vir a atuar como sítios catalíticos ativos. Estudos recentes mostraram que esse óxido misto é um catalisador muito ativo na hidrogenação de ácidos carboxílicos para álcoois^[54] e como suporte para catalisadores baseados, em MoO_3 ^[55]. O $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ também tem sido obtido na forma de filmes finos^[56].

Com relação à morfologia os óxidos mistos podem ser apresentados como nanofibras de zirconatotitanato de chumbo^[57] obtidas por *electrospinning*, fibras de ZrTiO_4 obtidas por processo sol-gel^[58], tubos de zirconatotitanato de chumbo ferroelétricos obtidos via *templates*^[59]. Com base nestes resultados encontrados na literatura,

um dos interesses desta Dissertação é obter nanotubo, nanobastão, nanofita, nanoplacas de óxidos de metais de transição, visando avaliar suas propriedades químicas e físicas, uma vez que muitas das propriedades do material *bulk* são mantidas no material nanoestruturado ou, até mesmo, incrementadas, sendo também possível, surgir novas propriedades, que seriam dependentes de tamanho de partículas.

I.3 Precipitação Homogênea utilizando uréia.

A precipitação homogênea tem sido de grande interesse dos químicos como uma ferramenta na obtenção de colóides de morfologia e composição bem definidas. Todavia, esta técnica tem sido mais aplicada à preparação de pós-cerâmicos. A característica essencial da técnica, na qual utiliza a uréia como reagente precipitante, vale-se do aumento uniforme de pH na solução, devido a sua decomposição térmica. Por conseguinte, quando uma solução ácida de um sal de metal, na qual a uréia foi dissolvida, é aquecida a aproximadamente 95 °C, a uréia decompõe-se e libera o íon NH_4^+ (NH_3) e CO_2 na solução. O aumento gradual e uniforme no pH resulta na nucleação e crescimento de partículas de tamanho e forma uniformes de óxidos ou hidróxidos de metais insolúveis^[55]. Considerando tais características, escolhemos essa técnica para a preparação dos óxidos mistos de metais de transição (Ti, Zr) que serão utilizados na preparação dos materiais nanoestruturados.

I.4 Método Hidrotérmico.

A técnica hidrotérmica tem se tornado bastante popular nos últimos anos. O termo hidrotérmico é de origem geológica. Foi empregado pela primeira vez pelo geólogo britânico Roderick Murchison (1792–1871)^[60], para descrever a ação da água, em temperatura e pressão elevadas, na crosta terrestre e formação de várias rochas e minerais.

O termo hidrotérmico é bastante encontrado em trabalhos científicos e tecnológicos, tais como: tratamento hidrotérmico, crescimento hidrotérmico, decomposição hidrotérmica, extração hidrotérmica, metamorfismo hidrotérmico, entre outros. Estes termos envolvem áreas como: materiais, metalurgia, física, química, biologia, entre outras. O sucesso do método hidrotérmico se deve aos avanços nas técnicas instrumentais empregadas nas pesquisas hidrotérmicas, e a compreensão da química dos fenômenos envolvidos no processo.

O termo hidrotérmico usualmente refere-se à reação heterogênea na presença de água sob condições de alta pressão e temperatura visando dissolver e recristalizar materiais que são relativamente insolúveis em condições ordinárias^[60].

Sob condições hidrotérmicas, os reagentes estão na solução como complexos, devido à ação dos mineralizantes ou dos solventes, podendo-se obter condições de reações químicas de transporte. Conseqüentemente, alguns autores definem as reações hidrotérmicas como casos especiais de reações químicas de transporte^[60]. Devido às propriedades físicas específicas, particularmente o elevado poder da solvatação, a compressibilidade elevada, e o transporte feito pelos solventes são esperados vários tipos diferentes de reações: i) sínteses de nova fase ou estabilização de novos complexos; ii) crescimento de cristais de diversos compostos inorgânicos; iii) preparação de materiais finamente divididos e microcristalitos com tamanho e morfologia bem definidos para aplicações específicas; iv) lixiviação de minerais em extração de metais e v) decomposição, corrosão, *etching*.

II - Objetivos

a) Geral:

Desenvolvimento de materiais nanoestruturados a partir do óxido misto $Ti_{1-x}Zr_xO_2$.

b) Objetivos específicos:

- 1) Preparar óxidos mistos precursores do tipo $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ com valores de x no intervalo de 0 a 1.
- 2) Estudar a influência do efeito da razão molar (Ti/Zr) dos óxidos precursores nos produtos de tratamentos hidrotérmico em meio alcalino.
- 3) Estudo do tratamento hidrotérmico dos óxidos mistos $Ti_{1-x}Zr_xO_2$, tendo como parâmetros volume de preenchimento da autoclave, tratamento térmico do precursor, tempo e temperatura.
- 4) Caracterização físico-química de todos os materiais obtidos.
- 5) Avaliação da interação das nanoestruturas frente a ácidos orgânicos e aminas, visando a funcionalização de suas superfícies.

III - Parte Experimental

III.1 Preparação dos óxidos mistos $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ via Precipitação Homogênea

A preparação do $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ (x variando de 0 a 1) foi realizada a partir do $TiCl_4$ (Merck, 99%), $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98%) e uréia (J.T. Baker, 99%), em solução aquosa.

Os cálculos das quantidades de reagentes utilizados na preparação do óxido de titânio, zircônio e dos óxidos mistos, foram feitos baseados na reação de hidrólise desses óxidos e na razão molar desejada. A soma Ti^{4+} e Zr^{4+} igual a $4,5 \times 10^{-2}$ moles foi mantida constante. As amostras de $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ foram obtidas com valores de x iguais a 0, 0,05, 0,15, 0,20, 0,50, 0,80 e 1. A reação foi realizada em um balão de fundo redondo de 100 mL. Primeiramente, foi preparada uma solução aquosa de uréia (excesso), cuja quantidade foi calculada de acordo com aquela de ácido clorídrico produzido pela reação de hidrólise dos óxidos. Posteriormente, foi adicionado o $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$ e $TiCl_4$ na solução de uréia. O $TiCl_4$ foi adicionado sob atmosfera inerte (nitrogênio). A mistura reacional foi colocada em um banho de silicone e mantida 96 ± 2 °C sob agitação. A reação foi interrompida quando o pH do meio reacional apresentava valores na faixa de 8 - 9. O produto final foi isolado por centrifugação e lavado com água destilada. O processo de lavagem foi realizado até teste negativo para íons cloreto. Tal teste foi feito separando uma alíquota do sobrenadante em um tubo de ensaio e, em seguida, foi gotejada

solução de nitrato de prata. A presença de cloreto foi confirmada através da turvação da solução (formação de AgCl).

III.1.1 Tratamento Térmico $Ti_{1-x}Zr_xO_2$

Os óxidos obtidos na etapa III.1 foram tratados em um forno do tipo mufla (Nova Técnica, modelo NT-510), colocando-se cerca de 1 g do material em um cadinho de platina. A temperatura usada no tratamento térmico foi escolhida baseando-se em resultados prévios de medidas de DTA/TGA e XRD com aquecimento *in situ*.

III.2 Tratamento Hidrotérmico

Em uma preparação típica, foram suspensos 0,500 g de $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ calcinado ou não calcinado, através da agitação magnética, em 23 ou 38 mL de uma solução de NaOH 10,0 mol L⁻¹, por 30 min. A suspensão formada foi transferida para um recipiente de Teflon® de 40 mL de volume. Tal recipiente foi colocado em uma autoclave de aço-inox, fechada e aquecida nas temperaturas de 140 e 170 ± 5 °C e tempo de 2-7 dias, em um forno do tipo mufla. O sólido branco resultante foi isolado por centrifugação e lavado várias vezes com água destilada, até pH do sobrenadante aproximadamente 11. O material foi seco a 80 ± 5 °C em estufa.

III.3 Interação Química

As nanoestruturas obtidas via tratamento hidrotérmico a partir do precursor $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ (com $x = 0$) foram submetidas ao tratamento com ácidos orgânicos [ácido fenilfosfônico (PhP) (Aldrich) e ácido benzóico (AcBenz) (Merck)] e com amina [anilina (An) (Synth)]. O tratamento com as substâncias orgânicas foi realizado suspendendo 50 mg do nanotubo em 25 mL solução aquosa das moléculas orgânicas com concentração de 7×10^{-2} mol L⁻¹. O material foi mantido em refluxo por

48 horas na temperatura de 100 °C. Foram também realizados experimentos na temperatura ambiente, utilizando a mesma concentração e o tempo de 48 e 19 horas. O produto final foi lavado e centrifugado com água deionizada ou etanol, de acordo com a solubilidade do ligante. O material foi seco em linha de vácuo.

Também foram realizados experimentos com as nanoestruturas obtidas via tratamento hidrotérmico a partir do precursor $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ (com $x = 0,15$) com os ácidos PhP e AcBenz, empregando a mesma concentração anterior, temperatura ambiente e o tempo de 19 horas. O produto final foi lavado e centrifugado com água deionizada ou etanol, de acordo com a solubilidade do ligante. O material foi seco em linha de vácuo.

III.4 Métodos de Caracterização

III.4.1 Difratometria de Raios X e Difratometria de Raios X com aquecimento *in situ*

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-7000, operando em modo varredura com radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e com corrente de 30 mA. Utilizou-se fenda divergente de 1,0 mm, fenda de coleta de 0,3 mm, velocidade de varredura igual a 1° por minuto em 2θ , e acumulação para leitura a cada 1,2 s. A calibração do ângulo de varredura (2θ) foi feita usando-se silício policristalino. Os difratogramas foram obtidos para as amostras na forma de pó, utilizando-se um porta-amostra de vidro.

Na obtenção dos difratogramas com aquecimento *in situ*, utilizou-se um forno de alta temperatura (HA1001 da Shimadzu) acoplado em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade de varredura também foi de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$ em 2θ , com taxa de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e tempo de espera de 15 min. para a estabilização de cada temperatura.

III.4.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em aparelho ABB Bomem MB-series, modelo FTLA2000-102, no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras foram dispersas em KBr (Merck, grau espectroscópico) e pastilhadas com auxílio de uma prensa. Os espectros foram obtidos no modo transmissão com 32 acumulações.

III.4.3 Análises Térmicas

Análises térmicas TGA/DTA (simultâneas) foram obtidas em um equipamento TA, modelo SDTQ600, utilizando cadinho de platina, fluxo de ar sintético (100 mL min^{-1}) e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

III.4.4 Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de 1,5 μm , laser de He-Ne (632,8 nm), potência de 8 mW. A faixa espectral analisada foi de 200 a 2000 cm^{-1} , com acumulações espectrais variando de 1 a 30.

III.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas usando um microscópio Jeol JSM-6360LV. Utilizou-se também um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM) da marca Jeol, modelo JSM 6340F. Para a obtenção das imagens, as amostras foram preparadas utilizando os seguintes procedimentos: i) os pós como sintetizados foram depositados em fita adesiva de carbono sobre porta-amostra de latão e

ii) os pós foram suspensos em álcool isopropílico (água para amostras preparadas para o microscópio de emissão de campo) por meio de ultra-som. As suspensões foram depositadas diretamente na superfície, previamente limpa, de um porta-amostra de latão, e/ou em mica, no caso das amostras onde se utilizou a técnica FE-SEM. Em ambos os casos, as amostras foram recobertas com carbono e/ou liga ouro-paládio utilizando um equipamento Bal-Tec 020. As imagens foram obtidas utilizando elétrons secundários (SEI).

A análise elementar e imagens de mapeamento elementar de alguns sólidos foram estimadas por espectroscopia de dispersão de raios X, utilizando uma sonda Noran System SIX (modelo 6714A-1SUS-SN) da Thermo Electron Corporation acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6360LV. As amostras foram preparadas suportando o sólido em fita adesiva de carbono sobre porta-amostra de carbono. Para as análises químicas as amostras foram apenas recobertas com carbono.

III.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, de campo claro e escuro, e também imagens de perda de energia foram obtidas usando um microscópio Carl Zeiss CEM-902, operando com 80 kV. Para a preparação das amostras, os sólidos nanoestruturados foram suspensos em água deionizada por meio de ultra-som. A suspensão formada foi gotejada sobre porta-amostra ("grade") de cobre, no qual continha um filme de parlódio estabilizado com carbono e deixado secar na temperatura ambiente.

III.4.7 Análise elementar quantitativa por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido ("Induced coupled plasma"- ICP)

Efetuuou-se a determinação quantitativa de alguns elementos das amostras como Ti e Na. As amostras foram abertas com HCl concentrado e em seguida foram preparadas soluções das amostras em HCl 2 %. Foram feitas as

diluições necessárias para que a concentração se adequasse às curvas de calibração utilizadas.

III.4.8 Análise Elementar

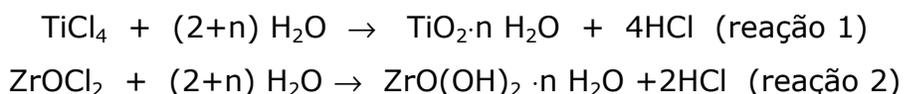
As determinações de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CHN) foram realizadas utilizando-se aparelho Perkin-Elmer, modelo 2400.

IV - Resultados e Discussões

IV.1 Preparação e caracterização dos óxidos $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ precursores

Os óxidos precursores foram obtidos de acordo com o método apresentado por Daly e colaboradores^[61].

A formação dos óxidos é baseada na reação de hidrólise do tetracloreto de titânio (reação 1) e do oxicloreto de zircônio (reação 2):



No caso do oxicloreto de zircônio, a reação de hidrólise forma o oxi-hidróxido de zircônio como é mostrado na reação 2.

A precipitação dos óxidos mistos é controlada pela reação de decomposição da uréia (reação 3):



Visto que a uréia é solúvel em água e sua taxa de decomposição em amônia e dióxido de carbono, é dependente da temperatura e da duração do aquecimento, foi possível ter um bom controle do pH da solução. Observou-se a formação de precipitado somente quando o pH do meio reacional atingiu o valor superior a 7.

Uma vez que as reações de hidrólise do TiCl_4 e ZrOCl_2 levam a liberação de ácido clorídrico, inicialmente o meio reacional apresenta um pH muito baixo. À medida que a decomposição da uréia prossegue, o ácido vai sendo consumido pela amônia liberada. Dessa forma, quando o pH encontra-se na faixa de 7-9 temos que a precipitação do óxido foi completa, pois todo o ácido teria, em princípio, sido consumido.

Os produtos obtidos a partir da precipitação homogênea foram caracterizados por DRX, DTA-TGA, espectroscopia Raman e SEM. A Figura IV.1.1 mostra os difratogramas de raios X das amostras obtidas.

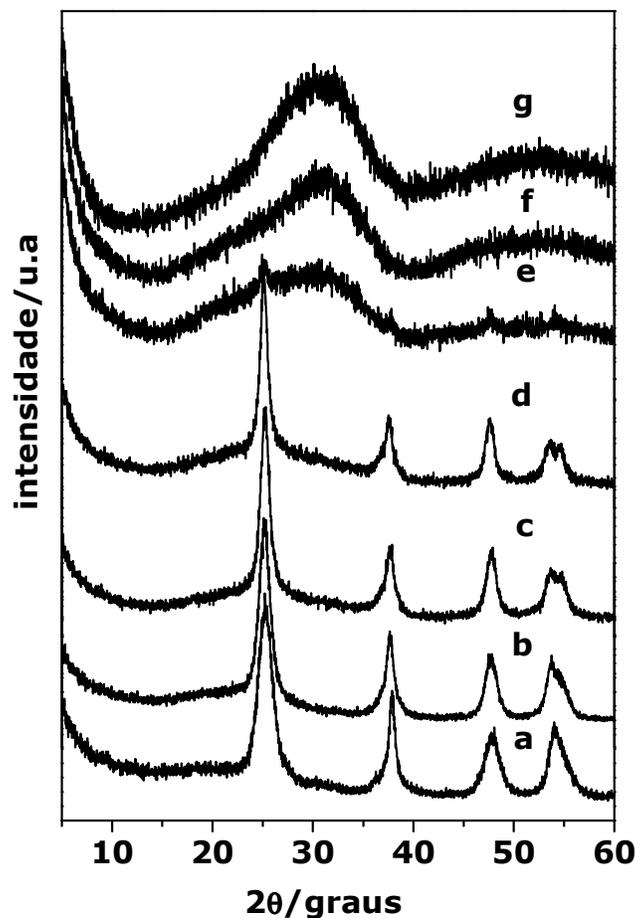


Figura IV.1.1: Difratogramas de raios X dos óxidos obtidos por precipitação homogênea com x igual: **a)** 0; **b)** 0,05; **c)** 0,15; **d)** 0,20; **e)** 0,50; **f)** 0,80; e **g)** 1.

Pode-se observar que os difratogramas de raios X das amostras com x de 0 a 0,20 (Figura IV.1.1 a-d) possuem um padrão de difração característico de um material cristalino. As reflexões observadas nestes difratogramas

podem ser indexadas a fase TiO_2 anatásio (JCPDS 21-1272: sistema tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$; com parâmetros de cela unitária $a = b = 3,7852 \text{ \AA}$; $c = 9,5139 \text{ \AA}$; $C = 2,5134 \text{ \AA}$; $Z = 4$). Por outro lado, para os óxidos obtidos com x de 0,50 a 1, temos um padrão de difração característico de um material não cristalino (Figura IV.1.1 e-g).

Para estudar com maior profundidade a natureza dos sólidos obtidos, estes foram submetidos a análises de DTA-TGA. Na Figura IV.1.2 são apresentadas às curvas DTA-TGA obtidas.

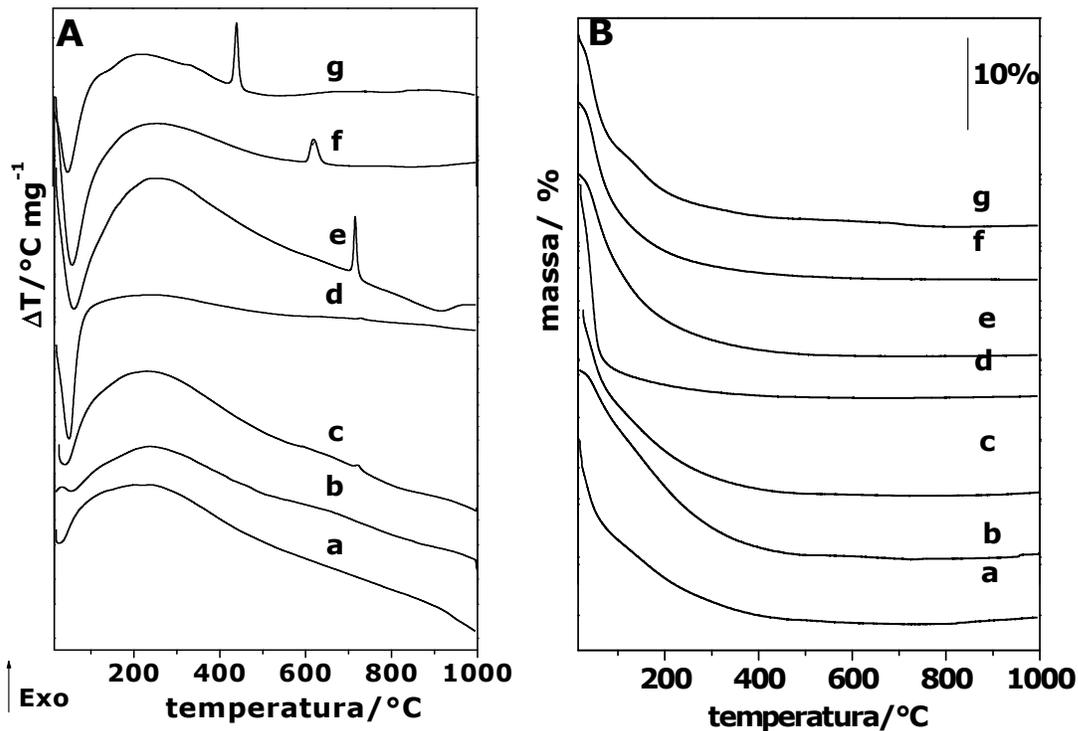


Figura IV.1.2: A) DTA e B) TGA dos óxidos obtidos por precipitação homogênea com x igual: **a)** 0; **b)** 0,05; **c)** 0,15; **d)** 0,20; **e)** 0,50; **f)** 0,80; **g)** 1.

Analisando as curvas de DTA referente à x de 0 a 0,20 (Figura IV.1.2-A: a-d) são observados picos endotérmicos em torno de 100 °C. Tal evento pode ser atribuído à perda de água adsorvida. Nesta mesma faixa de temperatura, no TGA (Figura IV.1.2-B: a- d), foi observada perda de massa de 10%.

Para x de 0,50 a 1, além do evento endotérmico em torno de 100°C, é observado um evento exotérmico. Este último para as amostras de $x = 0,50$, 0,80 e 1 é observado nas temperaturas de 700 °C, 600 °C e 400 °C,

respectivamente (Figura IV.1.2-A e, f, g). Provavelmente, tais picos exotérmicos são devidos à cristalização dos óxidos. Para confirmar tal evento, experimentos de DRX com aquecimento *in situ* foram realizados.

A Figura IV.1.3 apresenta os difratogramas de DRX com aquecimento *in situ* para as amostras com $x = 0,50$ e 1. As temperaturas usadas no aquecimento foram baseadas em dados provenientes das curvas de DTA.

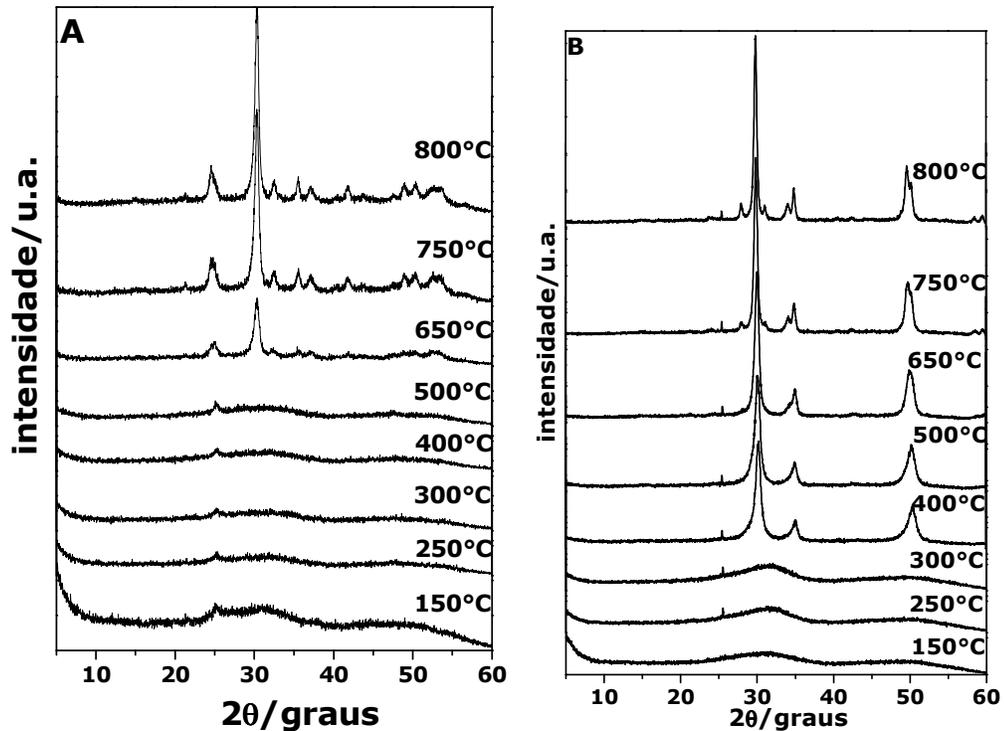
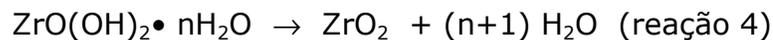


Figura IV.1.3: Difratogramas de raios X com aquecimento *in situ* para a amostra **(A)** $x = 0,50$ e **(B)** $x = 1$ obtidos pela precipitação homogênea.

No DRX com aquecimento *in situ* da amostra com $x = 0,50$ (Figura IV.1.3A) foi observada a presença de fase cristalina apenas acima de 650°C. Tal difratograma apresenta reflexões que podem ser indexadas à fase ZrTiO_4 (JCPDS 34-0415: sistema ortorrômbico, grupo espacial: Pnab , com parâmetros de cela unitária: $a = 5,0358 \text{ \AA}$; $b = 5,4874 \text{ \AA}$; $c = 4,8018 \text{ \AA}$; $A = B = 0,9177 \text{ \AA}$; $C = 0,8751 \text{ \AA}$; $Z = 2$). Assim os resultados da medida de DRX com aquecimento *in situ* para a amostra com $x = 0,50$ confirmam que o pico observado a 700 °C no DTA poderia ser atribuído à cristalização do óxido misto (Figura IV.2-A f).

O DRX com aquecimento *in situ* para a amostra com $x = 1$ (Figura IV.1.3 B) mostra que o processo de cristalização tem início em 400 °C. As reflexões observadas em tal difratograma podem ser indexadas a fase cristalina do ZrO_2 tetragonal (JCPDS 17-0923: sistema tetragonal; grupo espacial: $P\bar{4}m2$; com parâmetros de cela unitária: $a = b = 5,12 \text{ \AA}$; $c = 5,25 \text{ \AA}$; $C = 1,0254 \text{ \AA}$, $Z = 4$). Em temperaturas acima de 750 °C observa-se a fase ZrO_2 monoclinica (JCPDS 37-1484: sistema monoclinico; grupo espacial: $P21/a$; com parâmetros de cela unitária: $a = 5,3129 \text{ \AA}$; $b = 5,2125 \text{ \AA}$; $c = 5,1471 \text{ \AA}$, $A = B = 1,0193 \text{ \AA}$; $C = 0,9875 \text{ \AA}$; $\beta = 99,218^\circ$).

Para a amostra com $x = 1$ os resultados de DRX com aquecimento *in situ* indicam que a precipitação homogênea leva a um oxi-hidróxido de zircônio não cristalino, como apresentado na reação 2. Com o tratamento térmico o oxi-hidróxido perde água adsorvida e hidroxilas. As hidroxilas são eliminadas através da condensação de duas hidroxilas, resultando na formação do óxido e eliminação de água^[62] (reação 4), levando a formação do óxido de zircônio com estrutura tetragonal, como concluído através dos experimentos de DRX com aquecimento *in situ*.



Com relação às estruturas cristalinas, a espectroscopia Raman se coloca como uma importante técnica no estudo destes materiais.

O TiO_2 com estrutura anatásio possui uma simetria tetragonal e pertence ao grupo espacial D_{4h}^{19} (ou $I4_1/amd$). Portanto, o Ti tem um número de coordenação igual a seis e está em um ambiente com geometria octaédrica. A cela unitária cristalográfica para este material é alongada e cúbica de face centrada, contendo duas celas unitárias primitivas, cada uma constituída por duas unidades de TiO_2 (Figura I.2.1). Assim, cada cela unitária primitiva apresenta um total de seis átomos, de modo que, quando aplicamos a regra $(3N-3)$ para este sistema obtemos um total de 15 modos vibracionais possíveis. Adicionando a análise do fator de grupo, tem-se que a representação irreduzível dos modos vibracionais é: $\Gamma_{vib} = A_{1g}(R) + 2 B_{1g}(R) + 3 E_g(R) + B_{2u}(ia) + A_{2u}(IR) + 2 E_u(IR)$, sendo seis modos ativos no Raman ($A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$) e três no infravermelho ($A_{2u} + 2 E_u$), enquanto um é inativo (B_{2u}).^[63,64,65]

Na Figura IV.1.4 são apresentados os espectros Raman dos materiais mencionados.

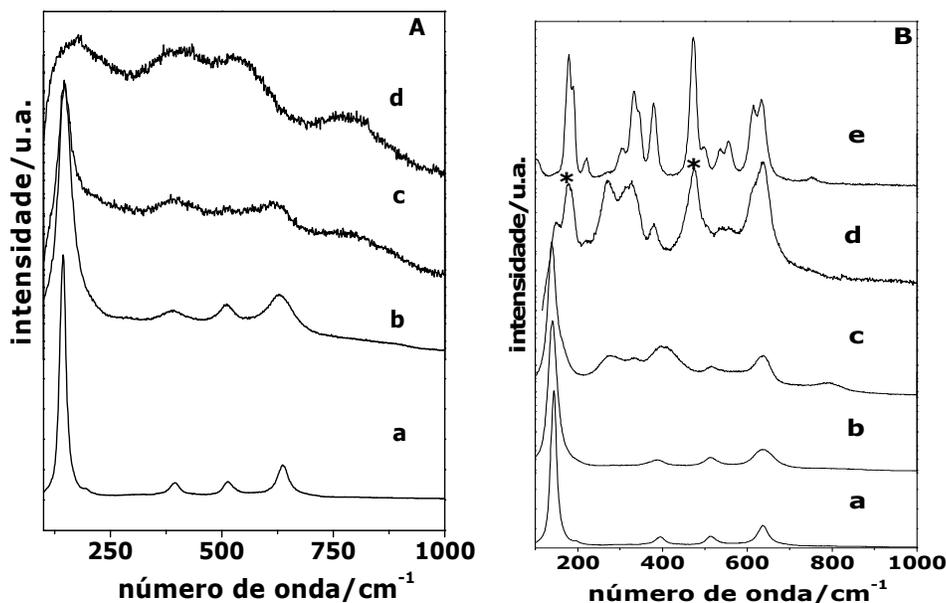


Figura IV.1.4: Espectro Raman dos óxidos obtidos pela precipitação homogênea sem calcinação **(A)** e calcinados **(B)** com x: **a)** 0; **b)** 0,20; **c)** 0,50; **d)** 1 (400°C), **e)** 1 (800°C). (*) bandas características do ZrO₂ monoclinico.

As amostras com valores de x entre 0 e 0,20 - sem tratamento térmico, (Figura IV.1.4-A: a, b) apresentaram bandas em torno de 145 cm⁻¹ (modo vibracional E_g), 395 cm⁻¹ (modo vibracional B_{1g}), 513 cm⁻¹ (modo vibracional A_{1g}), 636 cm⁻¹ (modo vibracional E_g), as quais são características da estrutura anatásio^[65]. Tais amostras quando tratadas termicamente (Figura IV.1.4-B: a, b) apresentaram bandas Raman bastante semelhantes àquelas das amostras não tratadas termicamente.

O espectro Raman da amostra com x = 0,50 (Figura IV-1.4-A: c) quando não tratadas termicamente apresentaram bandas largas, indicando uma possível desorganização estrutural. Para a amostra com x = 0,80 e 1 foram obtidos espectros com bandas muito mal definidas.

A amostra com x = 0,50, tratada termicamente, (Figura IV.1.4-B c) apresentou bandas nas regiões de 138, 275, 335, 397, 515 e 637 cm⁻¹, as quais são devidas aos modos vibracionais característicos da estrutura ZrTiO₄^[66]. A atribuição de cada modo ativo no espectro Raman deste óxido, é

muito difícil, devido à conformação estrutural do mesmo. O alargamento das bandas no espectro do ZrTiO_4 provavelmente, é devido à distribuição aleatória de Zr^{4+} e Ti^{4+} entre sítios equivalentes, e também a variações na estequiometria dos cátions e defeitos de oxigênio^[67,68].

A amostra com $x = 1$ (400°C) (Figura IV.1.4-B d) apresentou as bandas características da fase tetragonal: 148 cm^{-1} (modo vibracional B_{1g}), 268 cm^{-1} (modo vibracional E_g), 323 cm^{-1} (modo vibracional B_{1g}), 468 cm^{-1} (modo vibracional E_g), 609 cm^{-1} (modo vibracional A_{1g}) e 640 cm^{-1} (modo vibracional E_g)^[69]. Contudo, também são observadas bandas características da fase monoclinica (Figura 4-B d). Na amostra com $x = 1$ (800°C) (Figura IV.1.4-B e) apresenta um espectro com bandas características da fase monoclinica em 179 cm^{-1} (superposição dos modos $\text{A}_g + \text{B}_g$), 221 cm^{-1} (modo vibracional B_g), 332 cm^{-1} (modo vibracional B_g), 379 cm^{-1} (modo vibracional B_g), 476 cm^{-1} (modo vibracional A_g), 499 cm^{-1} (modo vibracional B_g), 554 cm^{-1} (modo vibracional A_g), 613 cm^{-1} (modo vibracional B_g) e 632 cm^{-1} (modo vibracional A_g)^[69].

Na Figura IV.1.5, são mostradas as imagens SEM dos óxidos obtidos pela precipitação homogênea sem tratamento térmico.

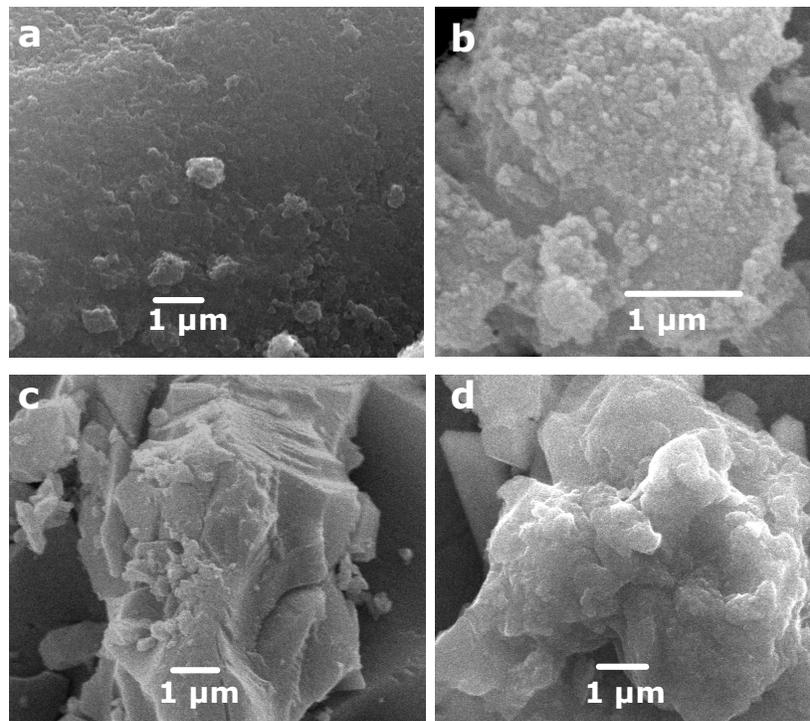


Figura IV.1.5: Imagens SEM dos óxidos mistos com $x =$: **a)** 0; **b)** 0,15; **c)** 0,50; **d)** 1.

Através das imagens SEM (Figura IV.1.5) pode-se observar que as partículas dos óxidos estão aglomeradas em grandes blocos. Tais imagens são representativas para todas as composições obtidas pelo processo de precipitação homogênea.

Com base nos resultados apresentados, tem-se que o método de precipitação homogênea, usando uréia como reagente precipitante para a obtenção dos óxidos, foi bastante satisfatório e, sobretudo, reprodutivo.

IV.2 Tratamento hidrotérmico

A primeira preparação de nanotubos de óxido de titânio, sem a utilização de *templates* foi realizada através do tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em solução de NaOH^[16].

Como descrito na Introdução, a estrutura, a composição e o mecanismo de formação destes nanotubos, têm sido objeto de fortes discussões ^[17-21].

Em nosso Laboratório, estudos sobre a obtenção de nanoestruturas de CdS, PbS, MoS₂, TiO₂ via tratamento hidrotérmico vem sendo desenvolvidas. Dentre os sistemas estudados no LQES, destacam-se os nanotubos de titanato de sódio obtidos via tratamento hidrotérmico a partir de TiO₂ anatásio e NaOH. Neste sistema focalizou-se estudos relacionados com a determinação da estrutura e composição, assim como, nas reações de troca iônica e decomposição térmica, e propriedades fotocatalíticas^[22,42,70]. Adicionalmente, buscou-se o entendimento do mecanismo de formação destas nanopartículas. Assim, nesta Dissertação, através do método de tratamento hidrotérmico, utilizado na preparação das nanopartículas, e por técnicas de caracterizações físico-químicas, avançou-se na direção de avaliar o efeito da composição química do precursor no produto final obtido no tratamento hidrotérmico e, também, o efeito dos parâmetros de síntese, com o intuito de compreender o mecanismo de formação das nanopartículas.

IV.2.1 Estudo do efeito da razão molar do precursor $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ no produto obtido após tratamento hidrotérmico

As condições do tratamento hidrotérmico utilizadas para se verificar o efeito da razão molar de Ti:Zr no produto de tratamento hidrotérmico foram: temperatura de 140 °C, 2 dias e 23 mL de solução de NaOH 10 mol L⁻¹ (correspondendo a 55 % da capacidade de volume da autoclave). Tais condições foram escolhidas de acordo com relatos da literatura^[20], pois, seriam condições nas quais se teria a formação de nanotubos. Os experimentos foram realizados com o precursor ($Ti_{1-x}Zr_xO_2$) obtido pela precipitação homogênea, não calcinado e calcinado.

Começaremos a apresentação dos resultados e discussões do tratamento hidrotérmico utilizando o precursor não calcinado.

IV.2.1.1 Tratamento hidrotérmico dos precursores $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ não calcinados

Na Figura IV.2.1 são apresentados os difratogramas de raios X dos produtos obtidos via tratamento hidrotérmico dos precursores $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ não calcinados em solução de NaOH 10 molL⁻¹.

Na composição com $x = 0$ (Figura IV.2.1 a) tem-se um padrão de difração que pode ser indexado à estrutura titanato de sódio ($Na_2Ti_3O_7$) como descrito pela literatura^[22]. O produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0,05$ (Figura IV.2.1 b) apresenta um padrão de difração semelhante àquele de $x = 0$. Por outro lado, nos difratogramas dos produtos do tratamento hidrotérmico com x de 0,15 a 0,50 (Figuras IV.2.1 c-e) nota-se claramente o surgimento de novos picos, que podem ser indexados à fase tetragonal do óxido de zircônio (picos marcados com asterisco).

Observa-se também que, o pico em torno de 25° em 2 θ , atribuído à fase titanato de sódio, não aparece nas composições acima de $x = 0,15$. O pico em 29° está deslocado e, comparando a intensidade do pico em torno de 49°, característico da fase titanato, com o pico de 30° característico do ZrO_2

tetragonal, tem-se que o pico da fase titanato diminui sua intensidade à medida que se aumenta o teor de zircônio na amostra. Tais resultados indicam uma possível segregação de fases após o tratamento hidrotérmico: titanato de sódio mais ZrO_2 .

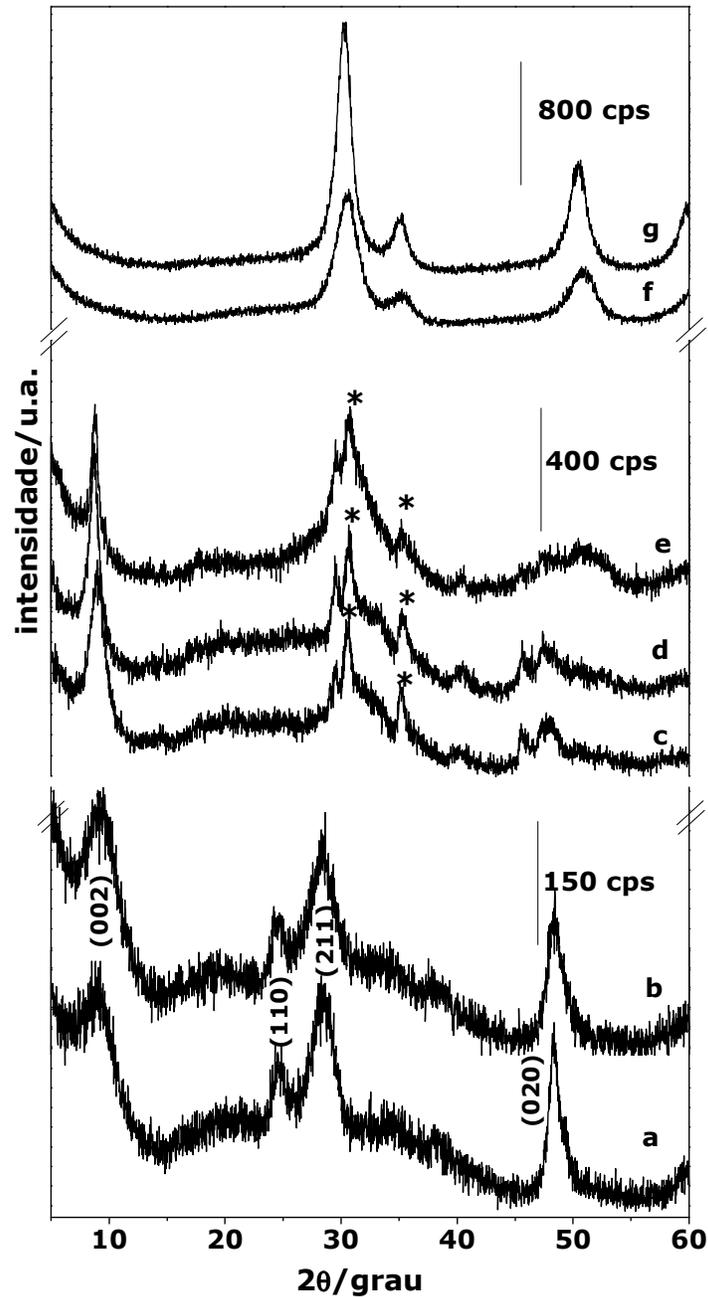


Figura IV.2.1: Difratogramas de raios X dos produtos do tratamento hidrotérmico com x igual a: **a)** 0; **b)** 0,05; **c)** 0,15; **d)** 0,20; **e)** 0,50; **f)** 0,80; **e)** 1. Os picos marcados com (*) são característicos da fase tetragonal do ZrO_2 .

Os produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0,80$ e 1 (Figura IV.2.1 f, g) apresentaram somente reflexões que podem ser indexadas à fase do ZrO_2 tetragonal.

Para avaliar a composição química da fase titanato identificada nos difratogramas (Figura IV.2.1) dos produtos obtidos via tratamento hidrotérmico, foram realizadas análises de EDS, ICP e TGA.

Um espectro típico de EDS obtido para a amostra com $x = 0$ é mostrado na Figura IV.2.2.

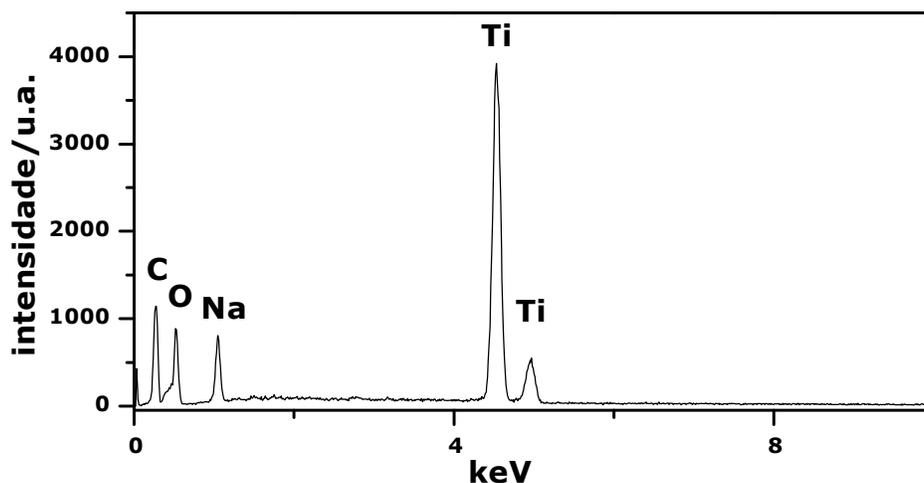


Figura IV.2.2: Espectro EDS obtido para o produto do tratamento hidrotérmico, $x=0$.

No espectro EDS da Figura IV.2.2 identifica-se a presença de sódio (Na) através do pico em torno de 1 keV , que é a emissão de raios X característica deste elemento. Portanto, a presença de Na nesse espectro sugere, que o difratograma mostrado na Figura IV.2.1a (produto de tratamento hidrotérmico com o precursor apresentando $x = 0$) é referente à estrutura titanato de sódio. A presença de titânio (Ti) foi detectada pelos picos entre 4 e 5 keV . A presença de carbono observada no espectro se deve ao processo de recobrimento com carbono das amostras.

Identificada a presença de Na qualitativamente, foram feitas as análises químicas quantitativas por ICP, visando determinar a razão Na/Ti, e por TGA, determinar o teor de água estrutural. Tais análises poderiam fornecer resultados os quais permitiriam a proposição de uma fórmula geral para as nanoestruturas obtidas. A seguir é apresentada a Tabela IV.2.1 com os

resultados das análises de ICP e TGA referente à composição para alguns produtos do tratamento hidrotérmico que apresentou a fase titanato no DRX.

Tabela IV.2.1: Análises químicas dos produtos de tratamento hidrotérmicos por ICP e TGA

Amostra com x	Na/Ti (ICP)	H₂O (mol)(TGA)
0	0,42	0,61
0,15	0,57	0,72
0,50	0,62	1,17

De acordo com os valores encontrados pelas medidas de ICP e TGA podemos propor a seguinte fórmula geral para estas nanoestruturas: $\text{Na}_2 \cdot x\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o ZrO_2 tetragonal identificado no DRX, que está de acordo com a literatura^[22].

Como relatado na seção IV-1, a espectroscopia Raman é uma ferramenta muito importante para se avaliar diferenças estruturais e na Figura IV.2.3 são mostrados os espectros Raman dos produtos do tratamento hidrotérmico.

Observa-se nos espectros Raman, para as amostras com $x = 0$ e $0,05$ (Figura IV.2.3 a, b), bandas características do titanato de sódio em 192, 275, 442 e 659 cm^{-1} ^[71]. Tais bandas se apresentam bastante largas, provavelmente devido ao tamanho nanométrico das partículas.

Os produtos com valores de x de $0,15$ a $0,50$ (Figura IV.2.3 c, d, e) apresentam bandas características da fase titanato de sódio, mas também apresentam bandas características do ZrO_2 tetragonal^[69], as quais estão marcadas com asterisco (Figura IV.2.3). Estes resultados indicam mais uma vez a segregação de fases após o tratamento hidrotérmico, como observado pela difratometria de raios X (Figura IV.2.1). A amostra com $x = 0,80$ (Figura IV.2.3 f) não apresentou bandas definidas, assim como a amostra com $x = 1$.

Após avaliado os aspectos estruturais e de composição química dos produtos do tratamento hidrotérmico, iremos agora avaliar a morfologia destes materiais. Na Figura IV.2.4 são apresentadas imagens SEM.

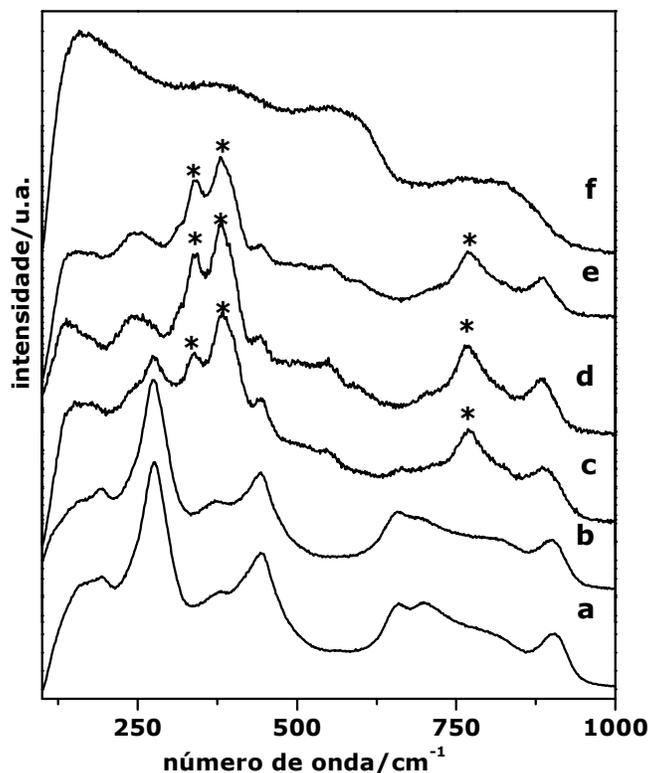


Figura IV.2.3: Espectro Raman dos produtos do tratamento hidrotérmico com x igual: **a)** 0; **b)** 0,05; **c)** 0,15; **d)** 0,20; **e)** 0,50; **f)** 0,80. (*) bandas características da fase ZrO_2 tetragonal.

Comparando as imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico (Figura IV.2.4 a-e) com a dos precursores (Figura IV.1.5), observa-se claramente uma mudança de morfologia entre o precursor e o produto do tratamento hidrotérmico nas composições com x até 0,50. Na amostra com x = 0,50 (Figura IV.2.4 e) observa-se uma mistura de morfologias: aglomerados de superfície lisa e aglomerados apresentando partículas com formas cilíndricas.

Nas composições com x acima de 0,50 (Figura IV.2.4 f, g) não foram observadas alterações significativas da morfologia entre os precursores e os produtos do tratamento hidrotérmico.

É importante destacar que na amostra com x = 0,15 foi observada uma organização tridimensional das nanopartículas (nanofitas/nanobastões), na forma de flores (Figura IV.2.4 c).

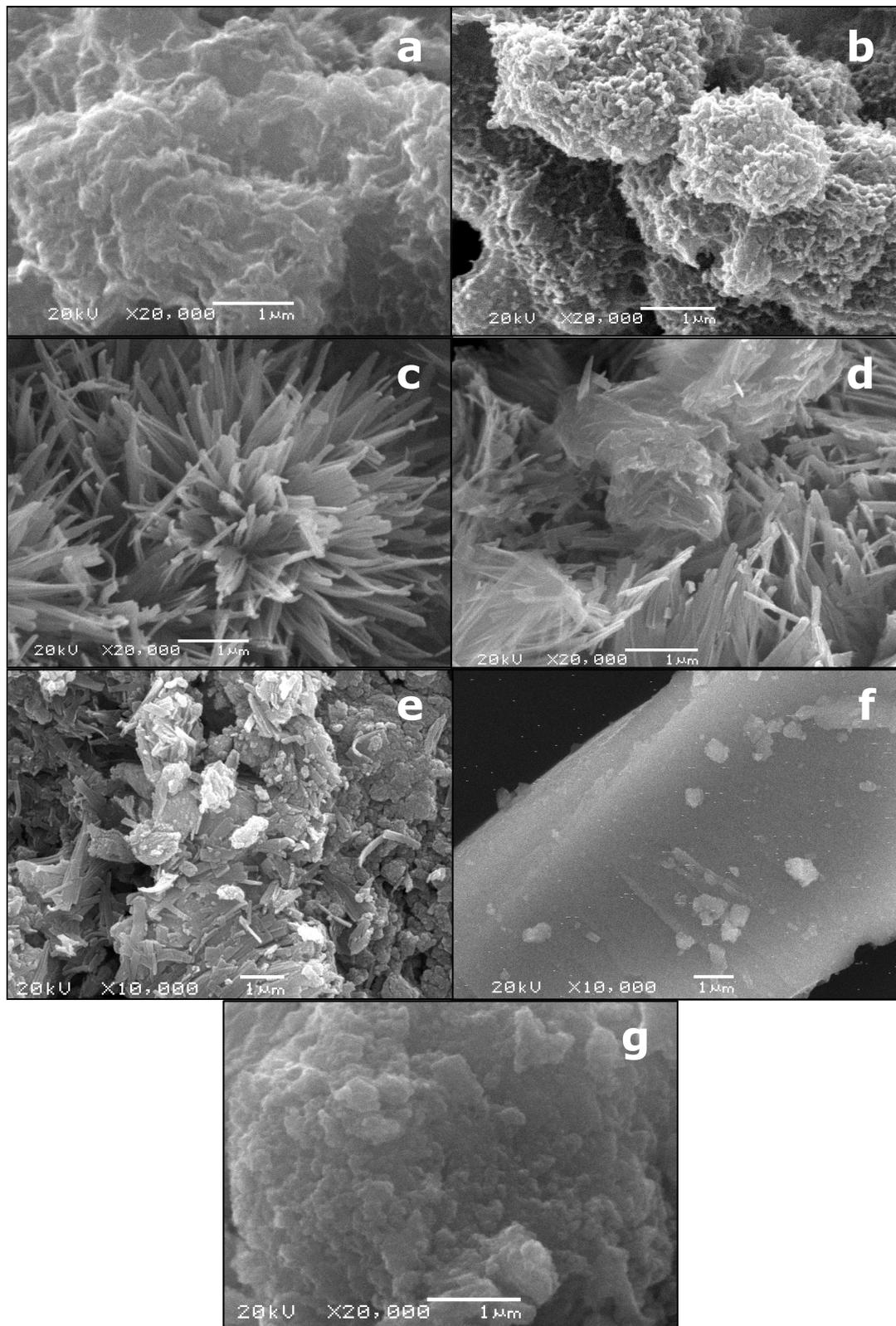


Figura IV.2.4: Imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico com x: **a)** 0; **b)** 0,05; **c)** 0,15; **d)** 0,20; **e)** 0,50; **f)** 0,80; **g)** 1.

Entretanto, observa-se também nanopartículas cilíndricas reunidas em agregados com formas irregulares. Tal resultado foi encontrado apenas para esta composição. A formação destas flores será discutida posteriormente na seção IV.2.2.1.

As imagens de mapeamento elemental por EDS da amostra com $x = 0,50$ são apresentadas na Figura IV.2.5.

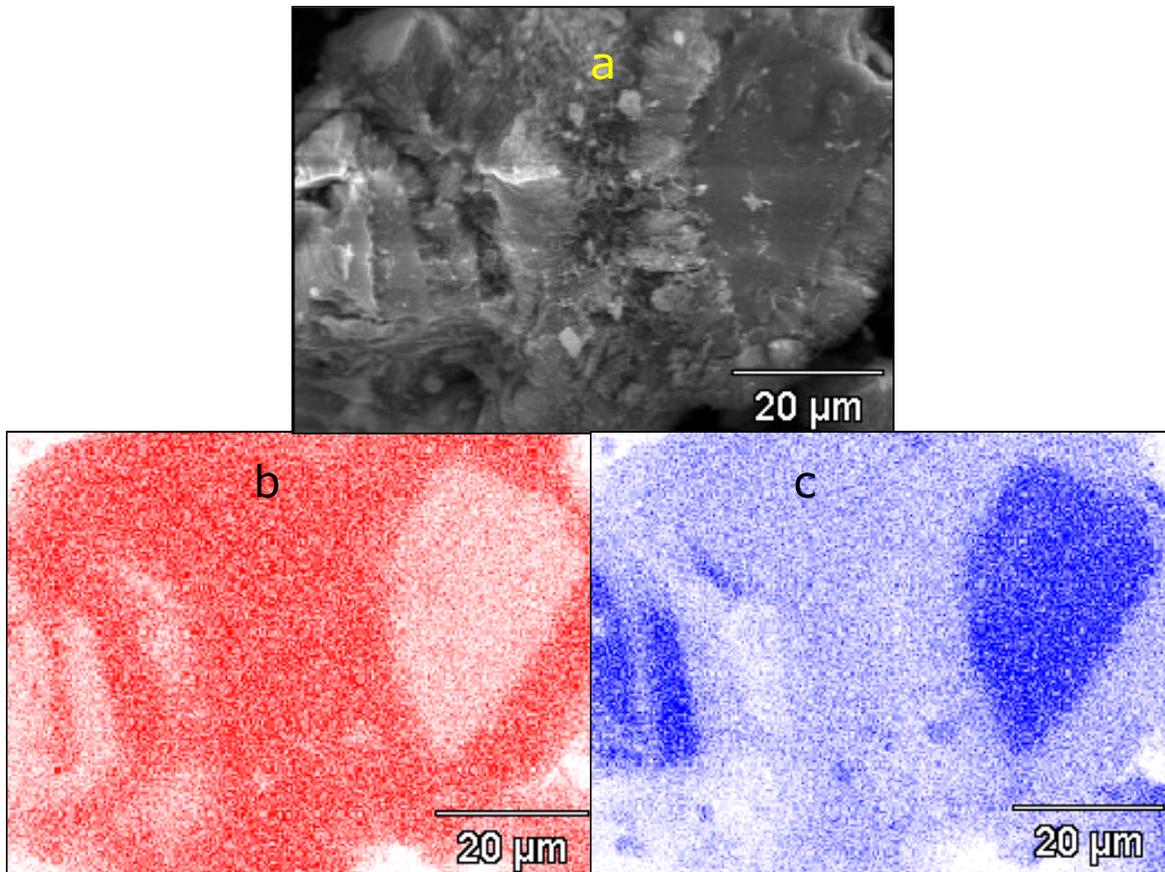


Figura IV.2.5: Imagens de mapeamento elemental por EDS da amostra com $x = 0,50$ após o tratamento hidrotérmico. (a) imagem da região mapeada; (b) imagem do mapeamento de Ti; (c) imagem do mapeamento de Zr.

Na Figura IV.2.5 pode-se observar através do mapeamento de Ti (Figura IV.2.5b), regiões com baixas intensidades de pontos vermelhos, indicando menor quantidade de titânio. Por outro lado, no mapeamento de Zr (Figura IV.2.5c), tais regiões correspondem exatamente às regiões que são ricas em zircônio: locais com elevada densidade de pontos azuis. Assim, os resultados do mapeamento elemental são inequivocamente concordantes com os dados

de DRX (Figura IV.2.1) e Raman (Figura IV.2.3), sugerindo a segregação de fases no produto final do tratamento hidrotérmico para x maior que 0,05 até $x = 0,50$.

Na Figura IV.2.6 é apresentada a imagem de FE-SEM do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0$.

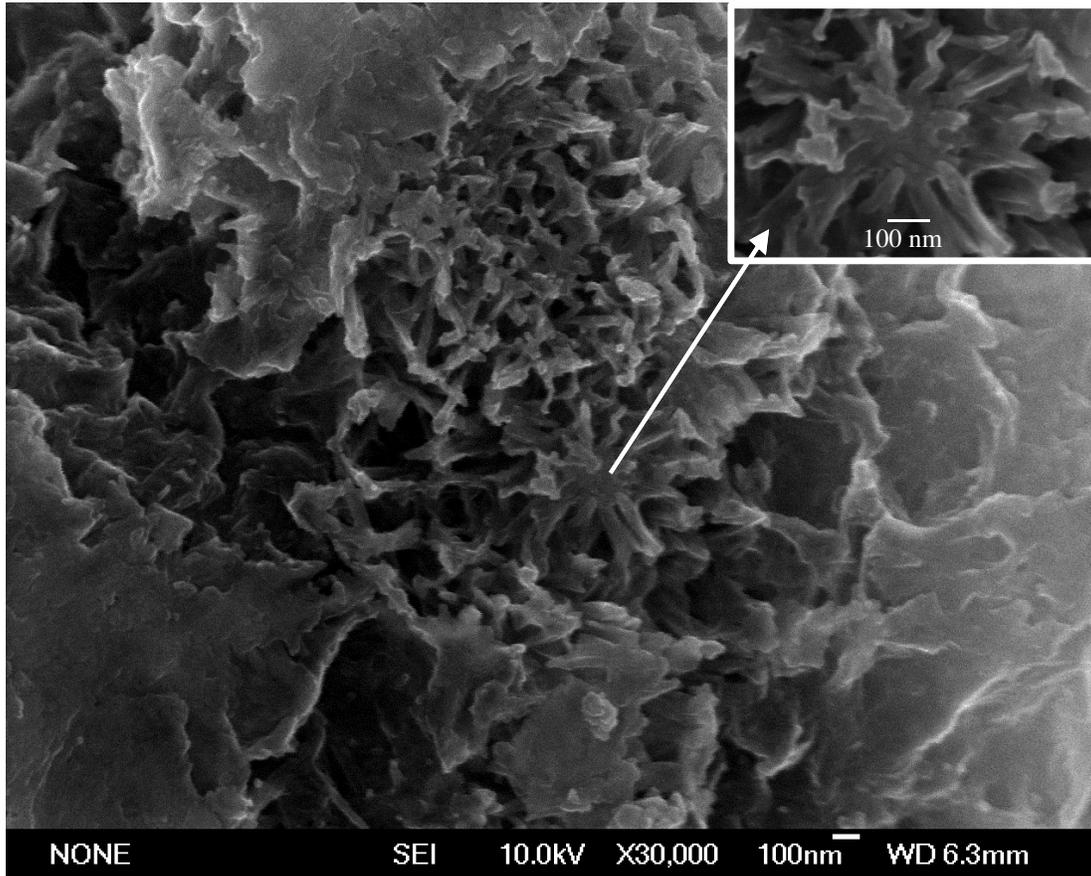


Figura IV.2.6: Imagens FE-SEM do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0$. Na parte superior à direita encontra-se um detalhe da região assinalada pela seta.

A imagem de FE-SEM (Figura IV.2.6) mostra a presença de partículas com duas morfologias: plana (placas) e cilíndricas (tubos/bastões) no produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0$. Contudo, uma análise mais detalhada da imagem (Figura IV.2.6) mostra a presença de placas se curvando. Tal evento sugere a formação de nanotubos através do enrolamento de lamelas de um composto bidimensional como evidenciado por outros autores^[70]. Além disso, distinguiram-se núcleos de formação desses materiais, como é mostrado na imagem ampliada da Figura IV.2.6.

O produto do tratamento hidrotérmico obtido a partir de $x = 0,15$ apresentado na Figura IV.2.4c mostra um arranjo tridimensional na forma de flores, que também foi analisado por TEM (Figura IV.2.7).

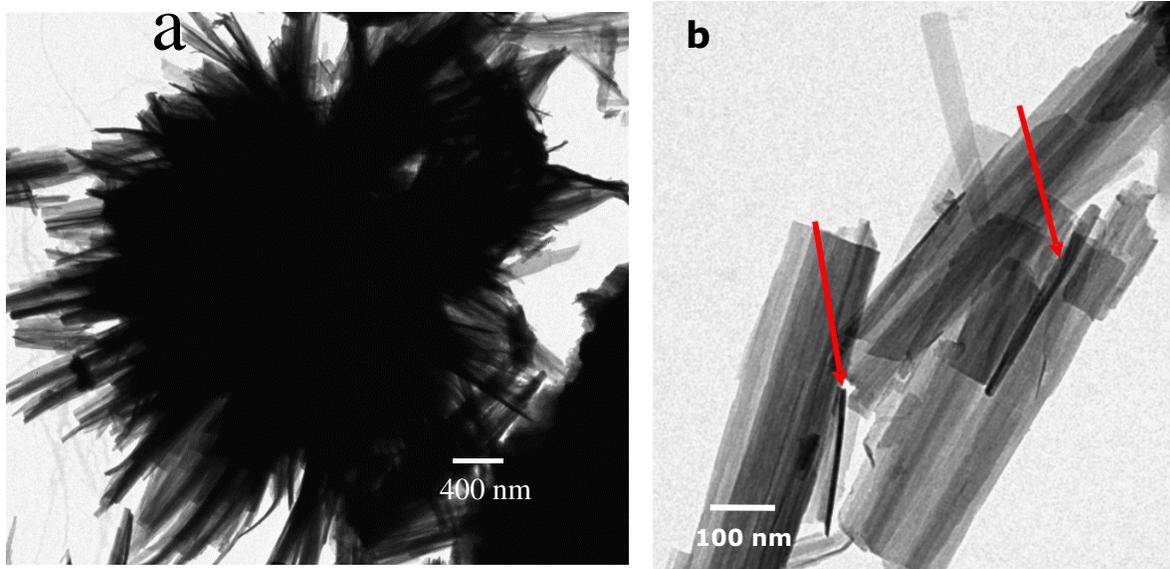


Figura IV.2.7: Imagens TEM do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0,15$: **a)** agregado em forma de flores, **b)** nanofitas e nanobastões. Os nanobastões são indicados pelas setas.

Através das imagens TEM observa-se a presença dos aglomerados em arranjos tridimensionais em forma de flores (Figura IV.2.7a). Tais arranjos seriam formados por nanofitas e nanobastões como identificados na Figura IV.2.7b.

Baseado nas informações estruturais e morfológicas têm-se que as amostras sem óxido de zircônio possuem uma estrutura e morfologia diferentes do precursor. A formação de estrutura com morfologia de nanotubos ou nanobastões ainda não está totalmente completa. O teor de ZrO_2 provoca uma modificação na maneira como as nanoestruturas se agregam e, também, na morfologia das partículas. Observa-se, ainda, a segregação do ZrO_2 em composições com x entre 0,15 a 0,50. Nas composições com x de 0,80 e 1 não são constatadas alterações morfológicas, somente têm-se a cristalização dos óxidos.

IV.2.1.2 Tratamento hidrotérmico a partir dos precursores calcinados

Nestes experimentos as condições utilizadas no tratamento hidrotérmico foram iguais às utilizadas na seção IV.2.1.1. Nesta etapa iremos avaliar o efeito da calcinação do precursor no produto final do tratamento hidrotérmico.

Os produtos obtidos a partir do tratamento hidrotérmico dos precursores tratados termicamente (calcinados) com x de 0 a 0,20 não mostraram diferenças daqueles produtos obtidos a partir dos precursores não calcinados, tanto do ponto de vista estrutural quanto morfológico.

Entretanto para os valores de $x = 0,50$ e 1 foram observadas algumas diferenças, as quais serão relatadas nesta seção. Começaremos analisando os difratogramas de raios X.

Na Figura IV.2.8 são apresentados difratogramas do óxido misto com $x = 0,50$ antes (precursor tratado termicamente a 750 °C) e após o tratamento hidrotérmico .

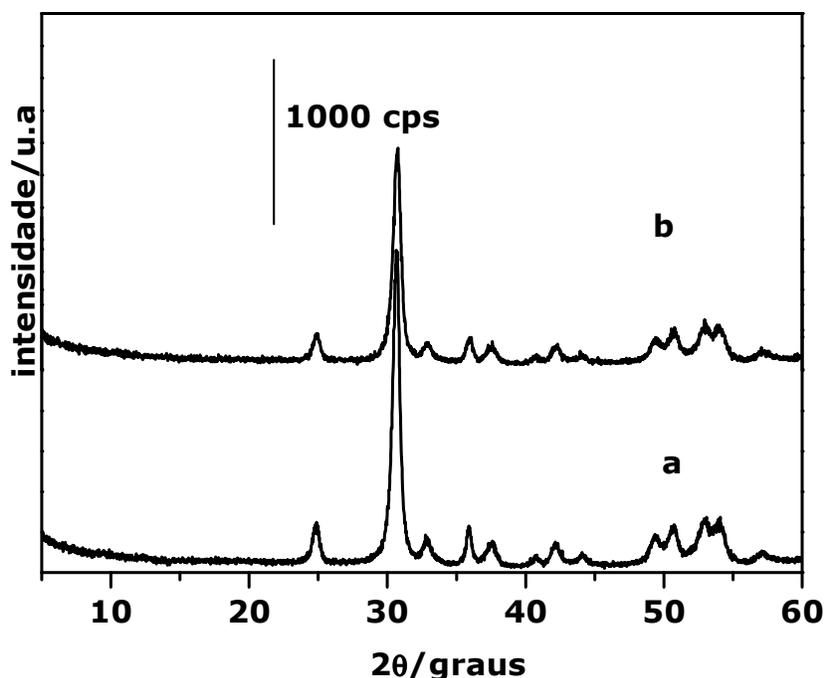


Figura IV.2.8: Difratogramas de raios X da composição com $x = 0,50$ em que: **(a)** precursor tratado termicamente a 750 °C e **(b)** o produto do tratamento hidrotérmico em solução de NaOH.

Nesta Figura os difratogramas do óxido com $x = 0,50$, tanto o precursor quanto o produto de tratamento hidrotérmico, apresentam um padrão de difração muito similar, onde as reflexões apresentadas podem ser indexadas à fase $ZrTiO_4$ (JCPDS 34-0415).

Na Figura IV.2.9 são apresentadas às imagens SEM do precursor tratado termicamente e do produto do tratamento hidrotérmico obtido a partir deste precursor.

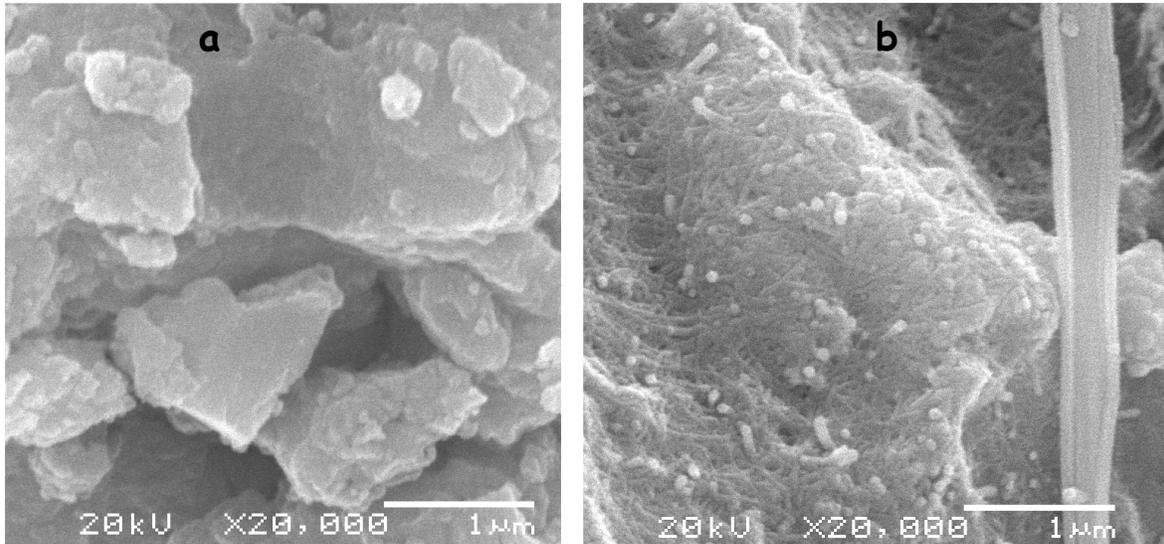


Figura IV.2.9: Imagens SEM: **(a)** precursor tratado a 750 °C e **(b)** produto do tratamento hidrotérmico para $x = 0,50$.

As imagens SEM mostraram que a amostra com $x = 0,50$ apresentou mudança morfológica (partículas com forma cilíndrica Figura IV.2.9b) se comparado ao seu precursor (Figura IV.2.9a), indicando, neste caso, a obtenção de nanoestruturas do óxido misto.

Para confirmar a morfologia destas partículas imagens TEM foram realizadas e são apresentadas na Figura IV.2.10.

Na imagem TEM, Figura IV.2.10a, observamos a presença de nanotubos, o que está de acordo com as partículas cilíndricas observadas nas imagens SEM. Tais nanotubos possuem o diâmetro em torno de 10 nm. Observa-se, ainda, a presença do material de partida.

Nas Figuras IV.2.10b e c são mostradas imagens de TEM em modo campo escuro. Observa-se nestas imagens que tanto os nanotubos quanto o material de partida são bastante cristalinos.

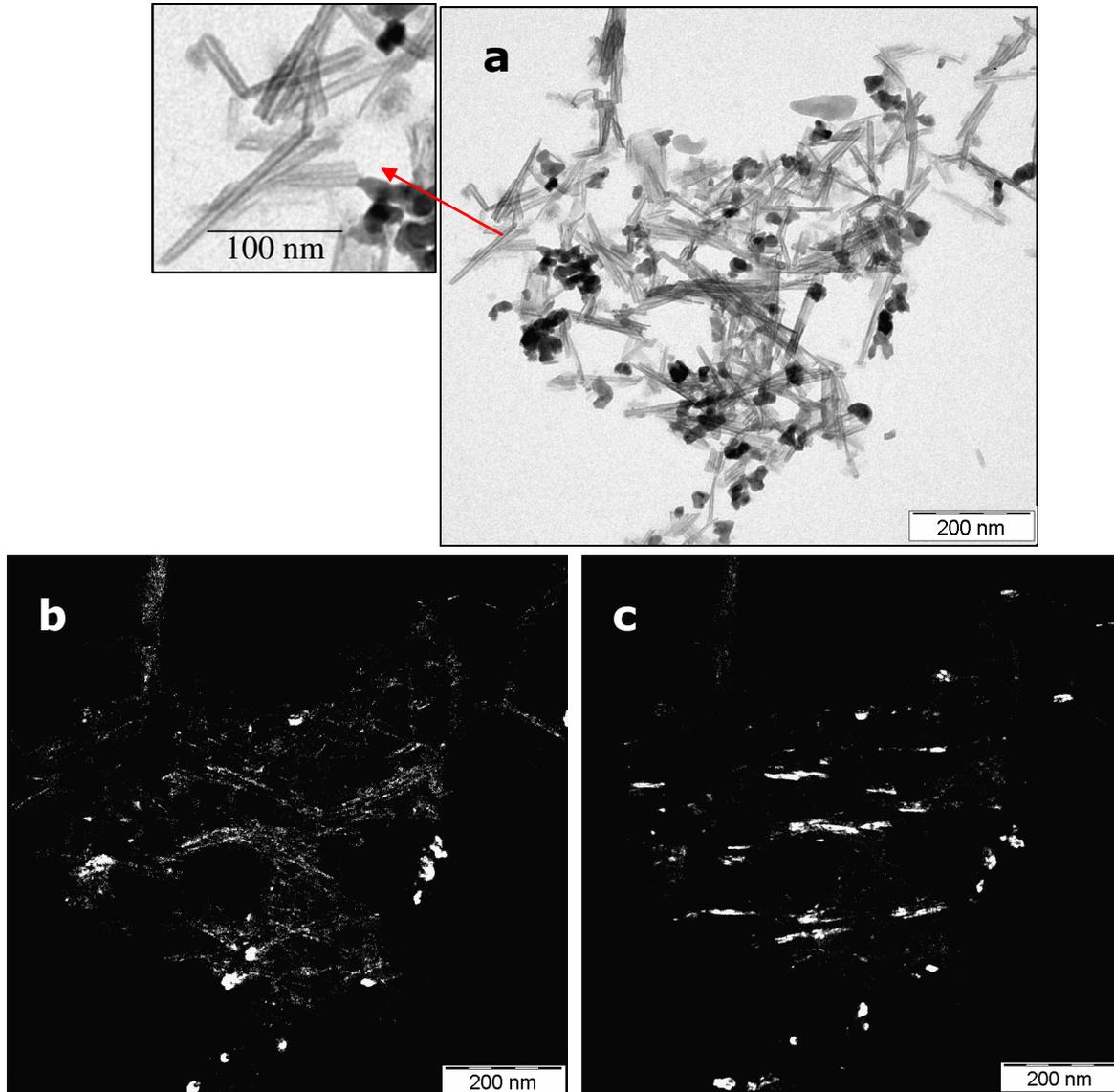


Figura IV.2.10: Imagem TEM do produto do tratamento hidrotérmico obtido a partir do precursor ZrTiO_4 **(a)** imagem de campo claro, **(b)** e **(c)** imagens de campo escuro.

Na Figura IV.2.11 são apresentados os difratogramas do $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ para $x = 1$, tratado termicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $800\text{ }^\circ\text{C}$, antes e após o tratamento hidrotérmico.

Na Figura IV.2.11Aa o difratograma do óxido precursor com $x = 1$ tratado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta reflexões que podem ser indexadas à fase

cristalina do ZrO_2 tetragonal (JCPDS 17-0923). O difratograma do produto do tratamento hidrotérmico desta composição (Figura IV.2.11Ab) apresenta reflexões características da estrutura tetragonal e da fase monoclinica.

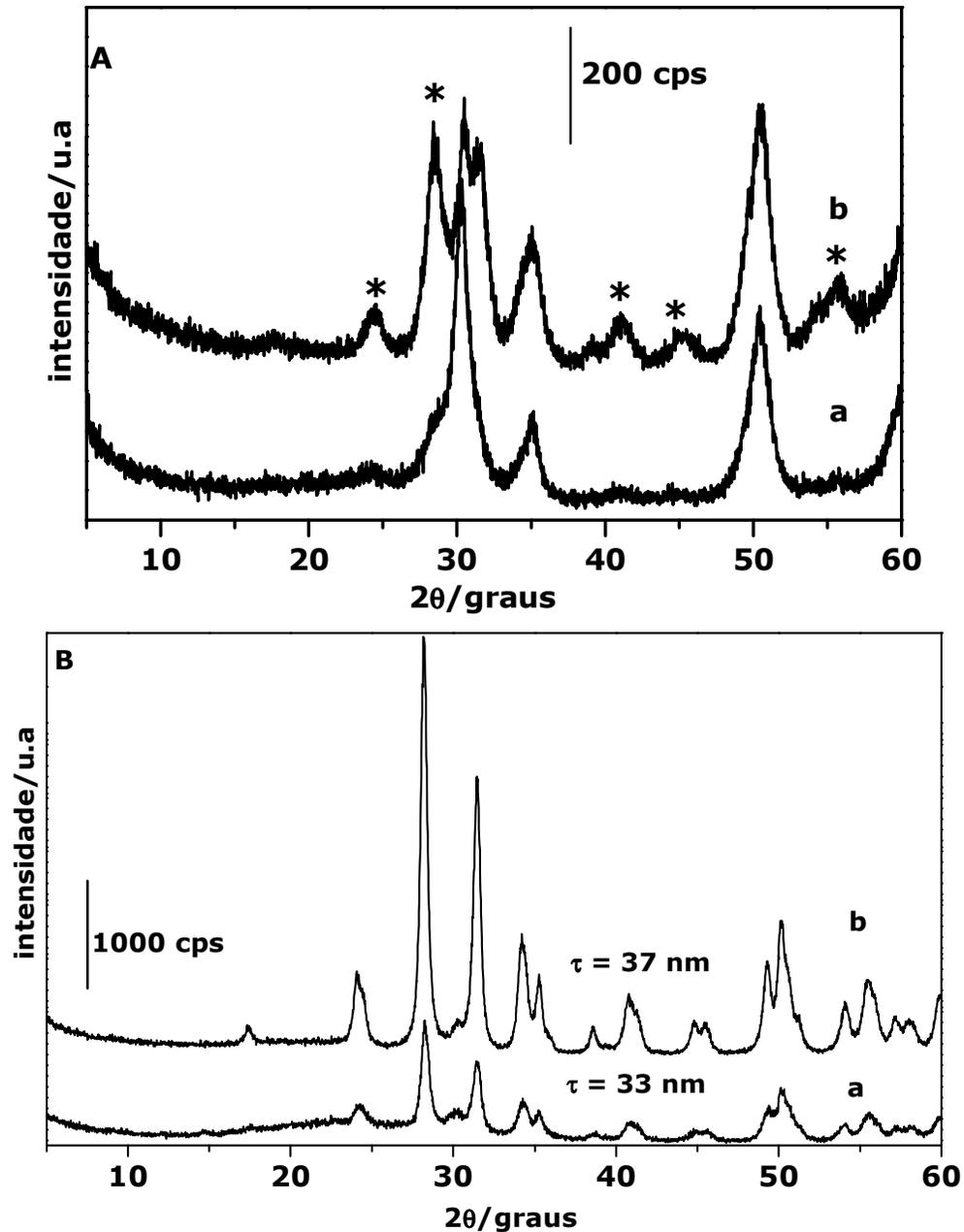


Figura IV.2.11: (A) Difratogramas de raios X para $x = 1$ (precursor tratado a 400°C) e (B) $x = 1$ (precursor tratado a 800°C) em que: (a) precursor e (b) produto do tratamento hidrotérmico em solução de NaOH. (*) Picos característicos da fase monoclinica do ZrO_2 .

Para o precursor, quando tratado na temperatura de 800 °C, (fase monoclinica) foi observado que a estrutura cristalina se mantém após o tratamento hidrotérmico (Figura IV.2.11 B), ocorrendo apenas um aumento da intensidade dos picos, e aumento do tamanho do cristalito, o qual foi calculado através da equação de Scherrer ($\tau = k\lambda/[(B_\tau - b) \cos \theta]$, em que K é o fator de forma 0,9; λ é comprimento de onda Cu $K_{\alpha 1}$; θ ângulo de mais alta intensidade; B_τ e b são largura e meia altura do pico de maior intensidade, onde B_τ é referente à amostra e b referente ao silício), o que indica aumento da cristalinidade do material.

Não foram observadas mudanças significativas na morfologia dos produtos do tratamento hidrotérmico obtidos a partir dos precursores calcinados, ou seja, dos precursores tratados a 400 e 800 °C.

Baseado nas análises entre os produtos obtidos via tratamento hidrotérmico, partindo dos precursores calcinados ou não calcinados, avalia-se que o tratamento térmico dos óxidos, os quais já são obtidos cristalinos na precipitação homogênea, é uma etapa desnecessária, pois os produtos finais são muito similares. Por outro lado, para composição com $x = 0,50$, foi observada alteração morfológica, ou seja: presença de nanotubos, com a preservação da estrutura cristalina do material de partida ($ZrTiO_4$). Na composição de $x = 1$ quando tratada na temperatura de 400° C (fase tetragonal) foi observada apenas a transição de fase tetragonal para monoclinica. Para a amostra tratada a 800 °C (fase monoclinica) foi observado que a estrutura cristalina se mantém havendo somente um aumento na cristalinidade do material. Para ambas as amostras tratadas a 400 e 800 °C não foi alcançada mudança significativa na morfologia.

IV.2.2 Estudo dos parâmetros do tratamento hidrotérmico

Através das imagens de FE-SEM (Figura IV.2.6) e TEM (Figura IV.2.7), temos que nas condições de 140 °C e 2 dias tem-se a presença de nanotubos, nanoplacas ou nanobastões, ou seja, apreciável mistura de morfologias. Desta forma, um estudo sobre os parâmetros do tratamento hidrotérmico foi

realizado com o intuito de avaliar seus efeitos na morfologia e estrutura do produto final.

Os parâmetros estudados foram: volume de solução de NaOH na autoclave, lembrando que o aumento do volume de preenchimento da autoclave implica em um aumento da pressão, temperatura e tempo de reação. Foram usadas as temperaturas de 140°C e 170°C. A temperatura de 170 °C é o limite em que se tem a formação de nanotubos^[20]. Os tempos estudados foram no intervalo de 2 a 7 dias. As composições escolhidas foram aquelas que apresentaram, nas imagens SEM mudanças morfológicas significativas. Lembramos que foram utilizados os precursores não calcinados. Na Tabela IV.2.2 estão listadas as condições que foram usadas neste conjunto de experimentos.

Tabela IV.2.2: Parâmetros usados no tratamento hidrotérmico

Parâmetros	Volume de solução de NaOH na autoclave (%)	Temperatura (°C)	Tempo (dias)
P1	55	140	2
P2	90	140	2
P3	90	140	4
P4	90	140	7
P5	90	170	2

Na Figura IV.2.12 podem ser visualizados os difratogramas dos produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0; 0,15; 0,50$ e $0,80$ com os parâmetros de reação apresentados na Tabela IV.2.2.

Comparando os difratogramas obtidos nas condições P1 e P2 (volumes de solução diferentes na autoclave), observa-se que somente os produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0,15$ (Figura IV.2.12B P1 e P2) sofreram alterações estruturais significativas. Observa-se, ainda, que quando se aumenta o volume de solução na autoclave diminui-se o halo-amorfo indicativo de um aumento na cristalinidade do

material, como é bem conhecido da literatura^[72]. Nas demais composições não foram observadas modificações significativas.

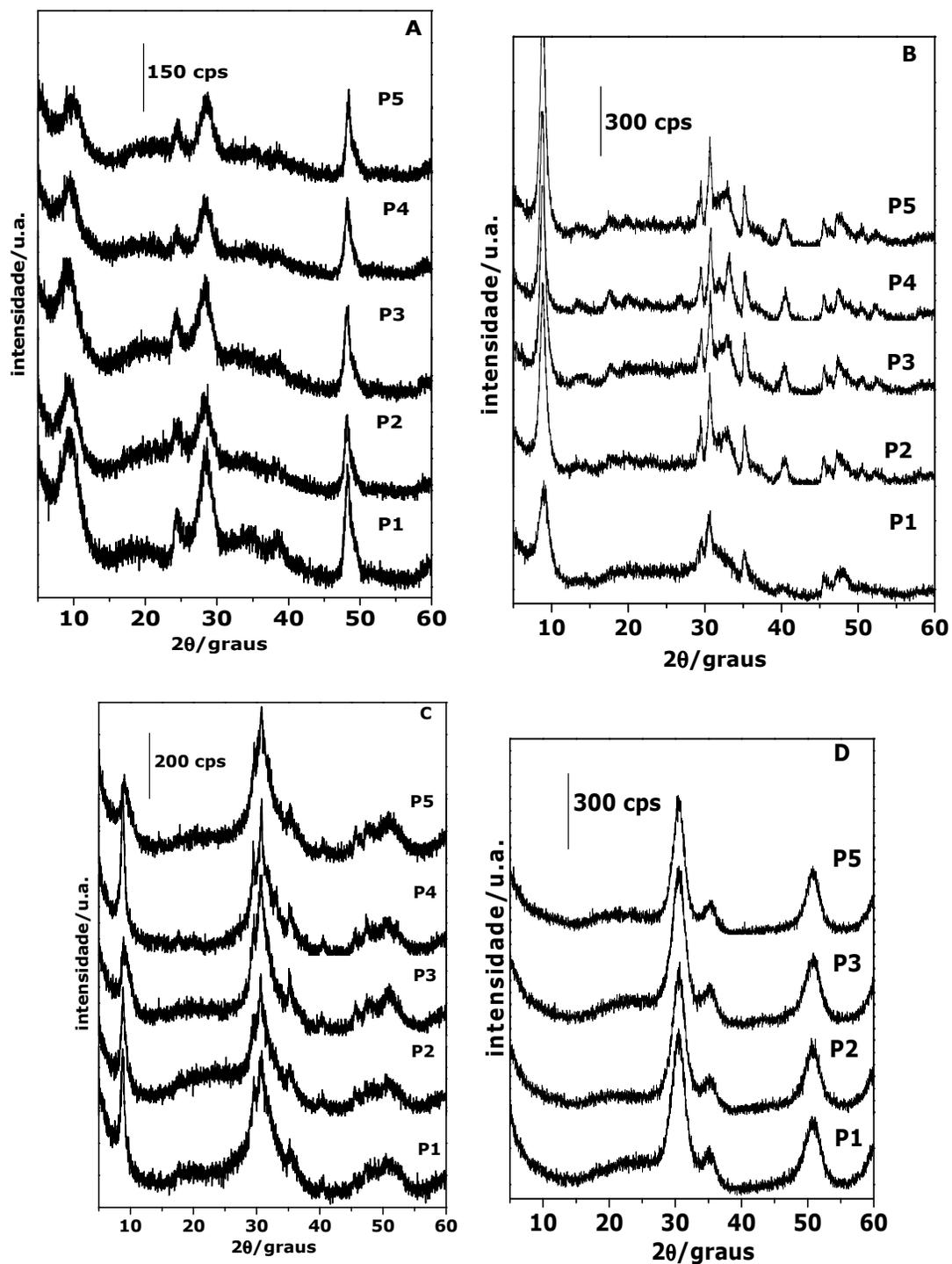


Figura IV.2.12: Difratogramas de raios X dos produtos do tratamento hidrotérmico nas condições **P1**, **P2**, **P3**, **P4** e **P5**, para $x =$ **(A)** 0; **(B)** 0,15; **(C)** 0,50 e **(D)** 0,80.

Analisando o tempo de reação (P2, P3, P4), constata-se para os produtos com $x = 0$ e $0,80$ (Figura IV.2.12 A e D), que não ocorre nenhuma alteração nos difratogramas com o aumento do tempo de reação.

Nas composições com $x = 0,15$ e $0,50$ (Figura IV.2.12 B e C) à medida que se aumenta o tempo e temperatura é observada uma melhor separação dos picos nas regiões em torno de 30° e entre 45 e 50° . No caso da composição de $x = 0,50$ há uma diminuição do halo-amorfo. Portanto, concluindo nas composições com $0,15$ e $0,50$, o aumento do tempo e da temperatura de reação provocam um aumento na cristalinidade das amostras.

Como a amostra contendo $x = 1$ possui o comportamento semelhante à da amostra contendo $x = 0,80$, foram feitos os testes somente com alguns parâmetros. Observou-se que o aumento de tempo e temperatura não influenciaram na estrutura cristalina do produto do tratamento hidrotérmico para tal amostra.

Após termos avaliado a estrutura cristalina dos produtos hidrotérmicos obtidos com diferentes parâmetros, passaremos a avaliar a morfologia dos aglomerados e das partículas obtidas.

Na Figura IV.2.13 são apresentadas às imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0$ obtidos nas diferentes condições de síntese.

Analisando-se as imagens SEM (Figura IV.2.13) para as condições P1 e P2 (variação do volume de solução na autoclave), do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0$, não foi identificada nenhuma alteração significativa na morfologia dos aglomerados.

Com relação ao tempo reacional (Figura IV.2.13 P2, P3, P4) as imagens SEM indicam o aumento do número de nanopartículas com formas cilíndricas nos aglomerados.

Quando se aumenta a temperatura (Figura IV.2.13 P2, P5) com apenas 2 dias também foi verificada a presença de nanopartículas com morfologia cilíndrica.

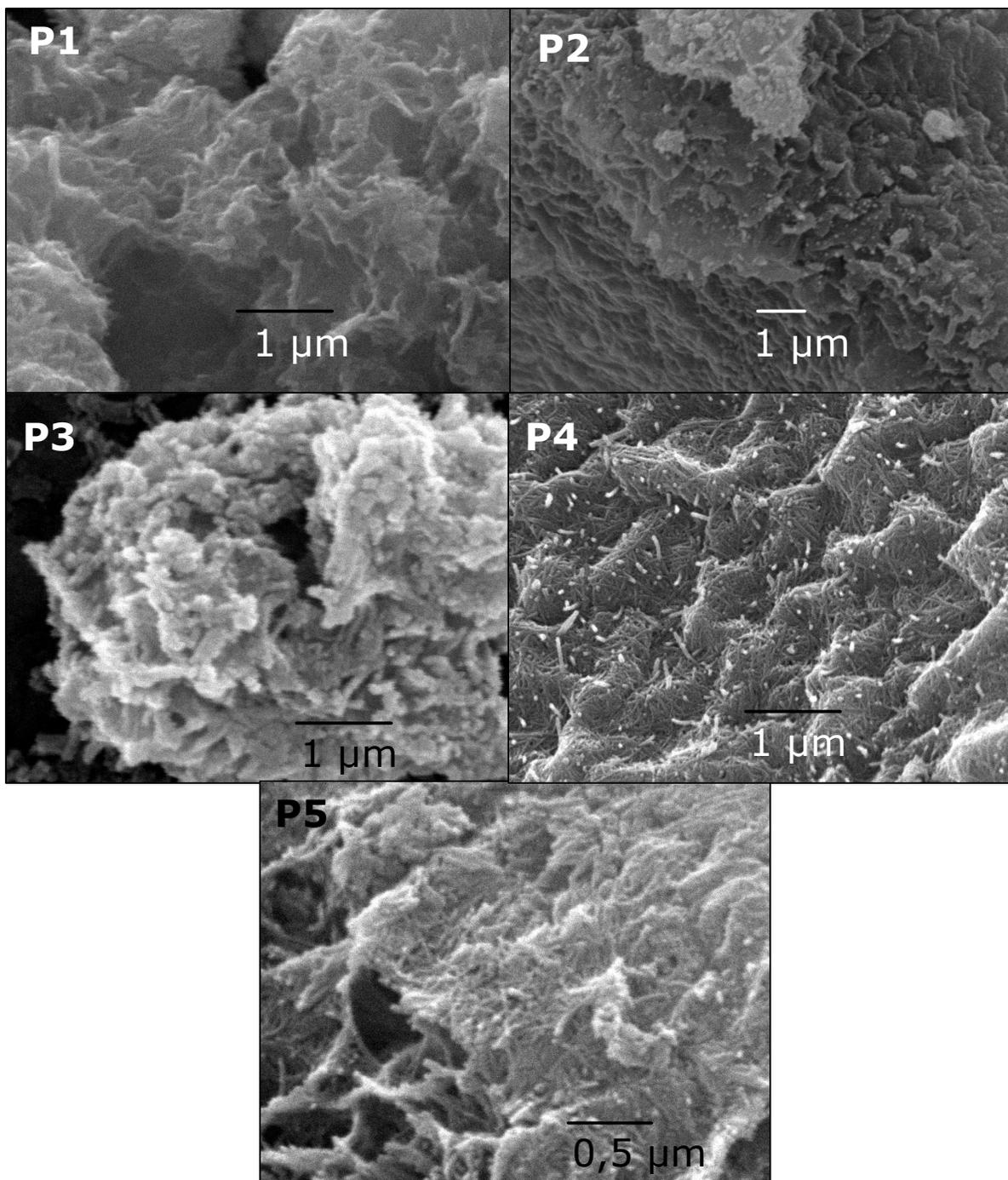


Figura IV.2.13: Imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0$ obtidos nas condições: **P1**, **P2**, **P3**, **P4** e **P5**.

Na Figura IV.2.14 são apresentadas às imagens TEM do produto de tratamento hidrotérmico com $x = 0$ obtidos nas condições P4 e P5.

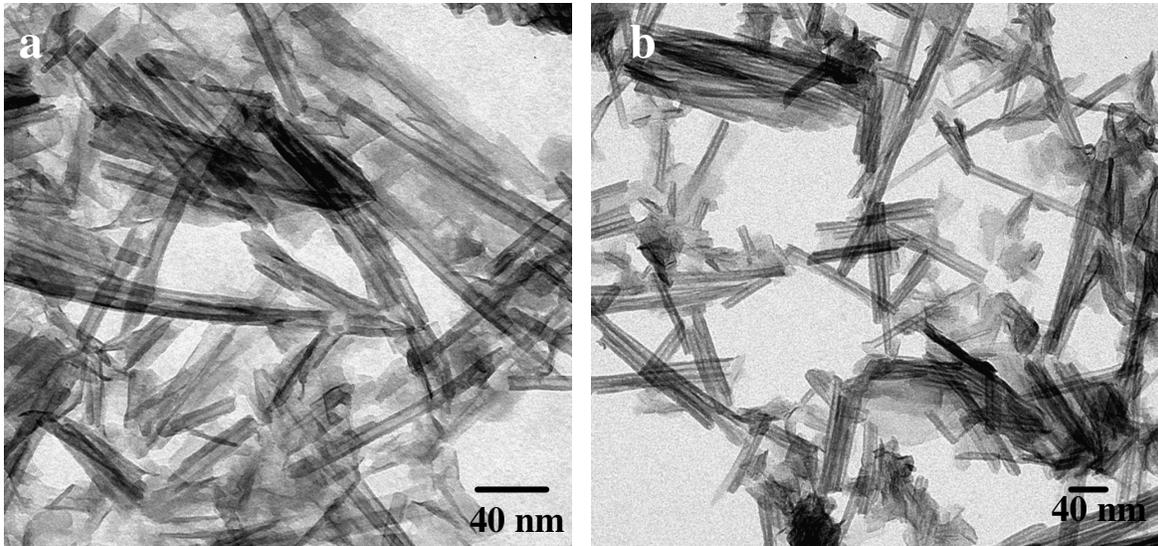


Figura IV.2.14: Imagens TEM do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0$ obtidos nas condições. **a)** P4, **b)** P5.

Nas imagens TEM apresentadas na Figura IV.2.14 é confirmada a presença de nanotubos em ambas as amostras. Tais nanotubos possuem o diâmetro externo em torno de 10 nm. O comprimento dos nanotubos obtidos nesta dissertação é menor se comparado aos da literatura^[1,16,22,20]. Este resultado pode ser devido ao tempo de ultra-som usado na preparação das amostras para a obtenção das imagens TEM, uma vez que foi utilizado um longo período (2 horas de ultra-som) para quebrar os aglomerados. Normalmente é utilizado 30 minutos.

Na Figura IV.2.15 é apresentada às imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmicos com $x = 0,15$, obtidos nas diferentes condições de síntese.

Vale a pena ressaltar que, na Figura IV.2.15 na condição P1 foi colocada uma imagem em que não é mostrada a presença do arranjo tridimensional, essa imagem foi escolhida para poder comparar as formas de partículas obtidas nas outras condições.

Analisando as imagens SEM das amostras com $x = 0,15$ nas diferentes condições aqui utilizadas, (Figura IV.2.15) foi observada a ausência do arranjo tridimensional, mostrado na Figura IV.2.4 c (produto

do tratamento hidrotérmico com $x = 0,15$ condição P1), mas o aspecto morfológico das partículas foi mantido.

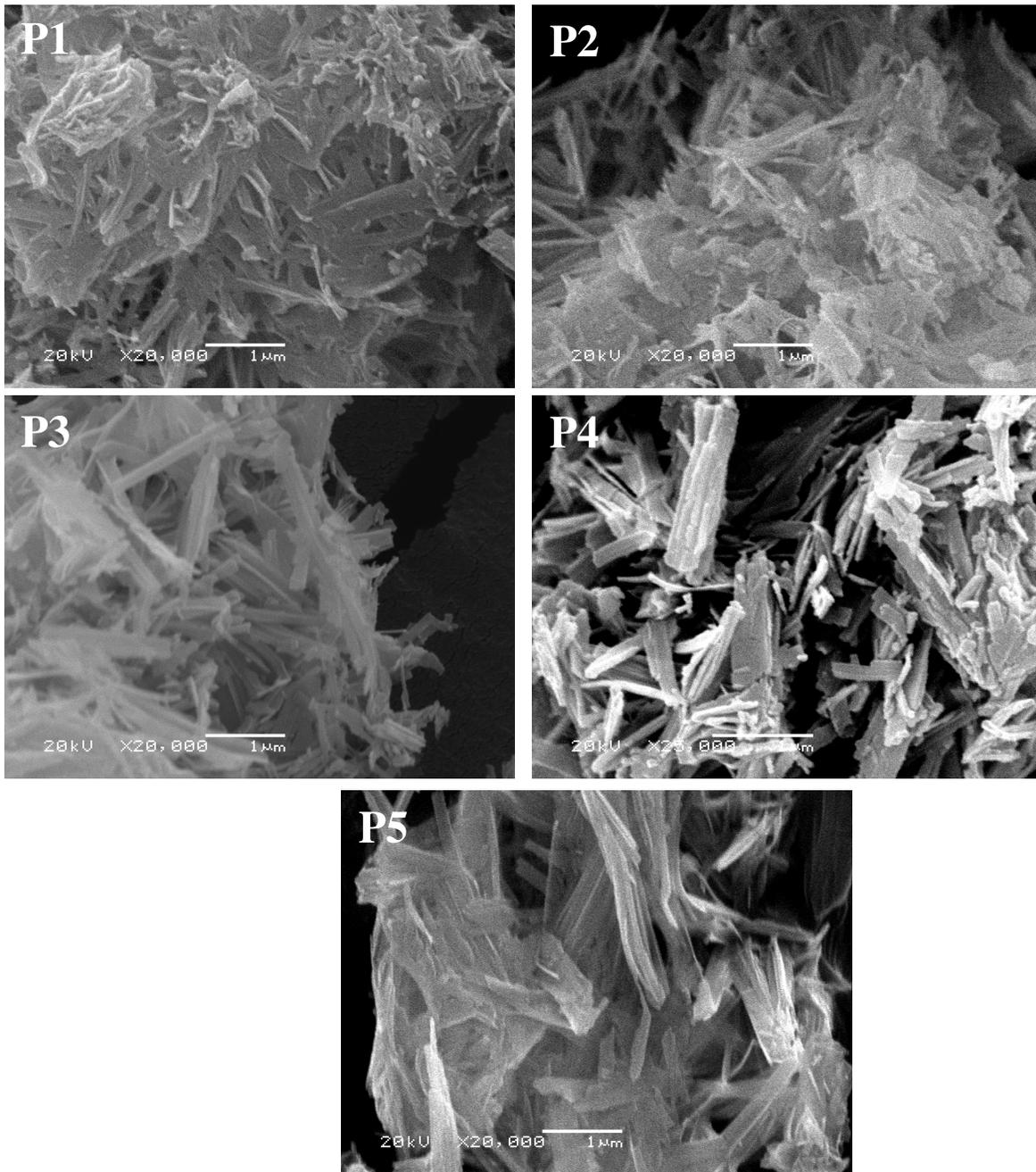


Figura IV.2.15: Imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico para as amostras com $x = 0,15$ obtidos nas condições: **P1**, **P2**, **P3**, **P4** e **P5**.

Na Figura IV.2.16 são apresentadas às imagens de TEM do produto de tratamento hidrotérmico com $x = 0,15$ obtido com os parâmetros P1, P4 e P5.

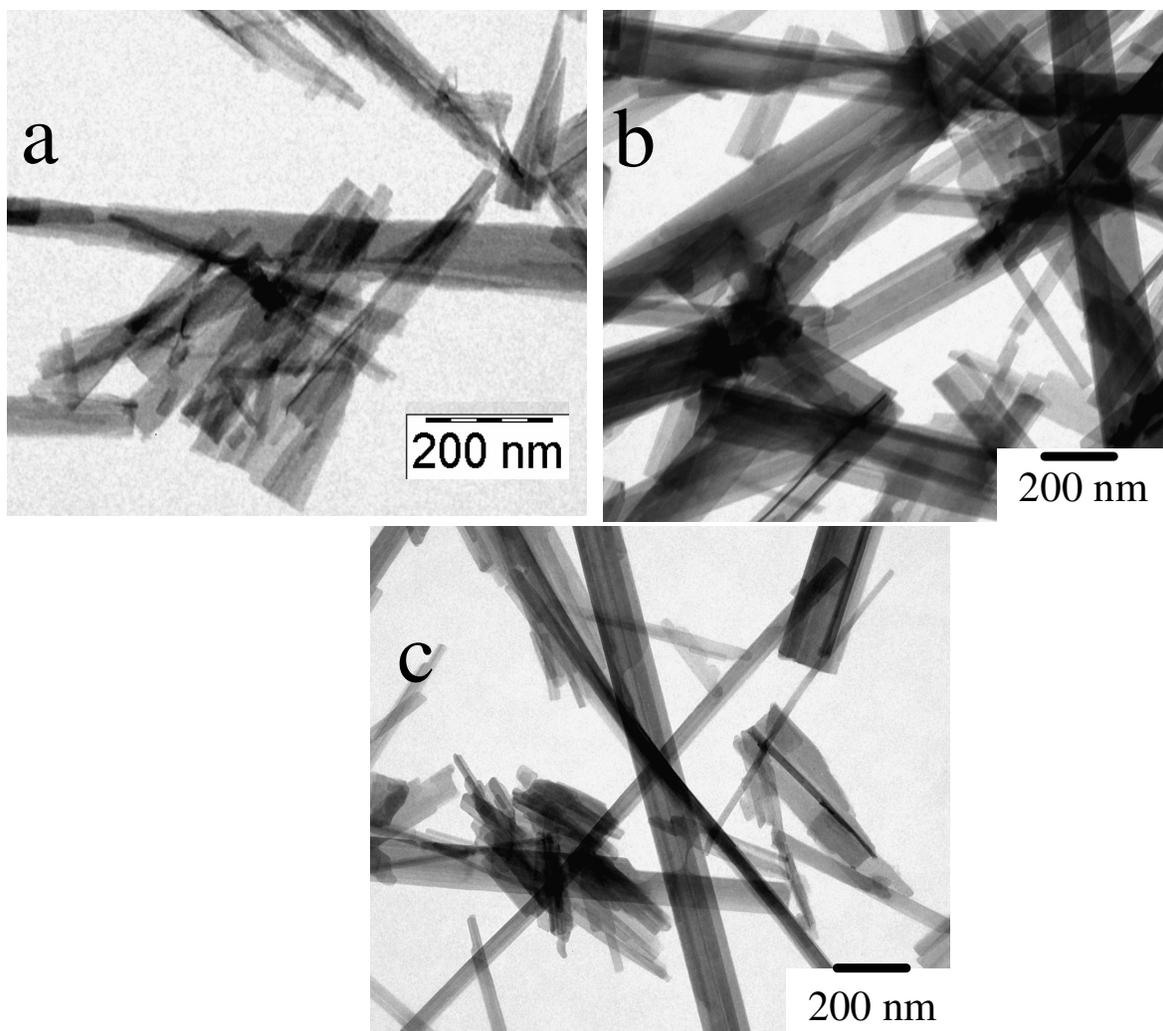


Figura IV.2.16: Imagens TEM do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0,15$ nas condições: **a)** P1, **b)** P5 e **c)** P4 .

Nestas imagens pode-se notar a presença de partículas com alto razão de aspecto e com a extremidade arredondada, sugerindo a presença de nanobastões, em todas as condições de síntese. Através da Figura IV.2.16 c, podem ser observadas a diminuição das nanoplacas, as quais foram detectadas na condição P1 e P5, como mostrado nas Figuras IV.2.16 a e b.

Na Figura IV.2.17 é mostrada às imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0,50$ obtidos nas diferentes condições de síntese.

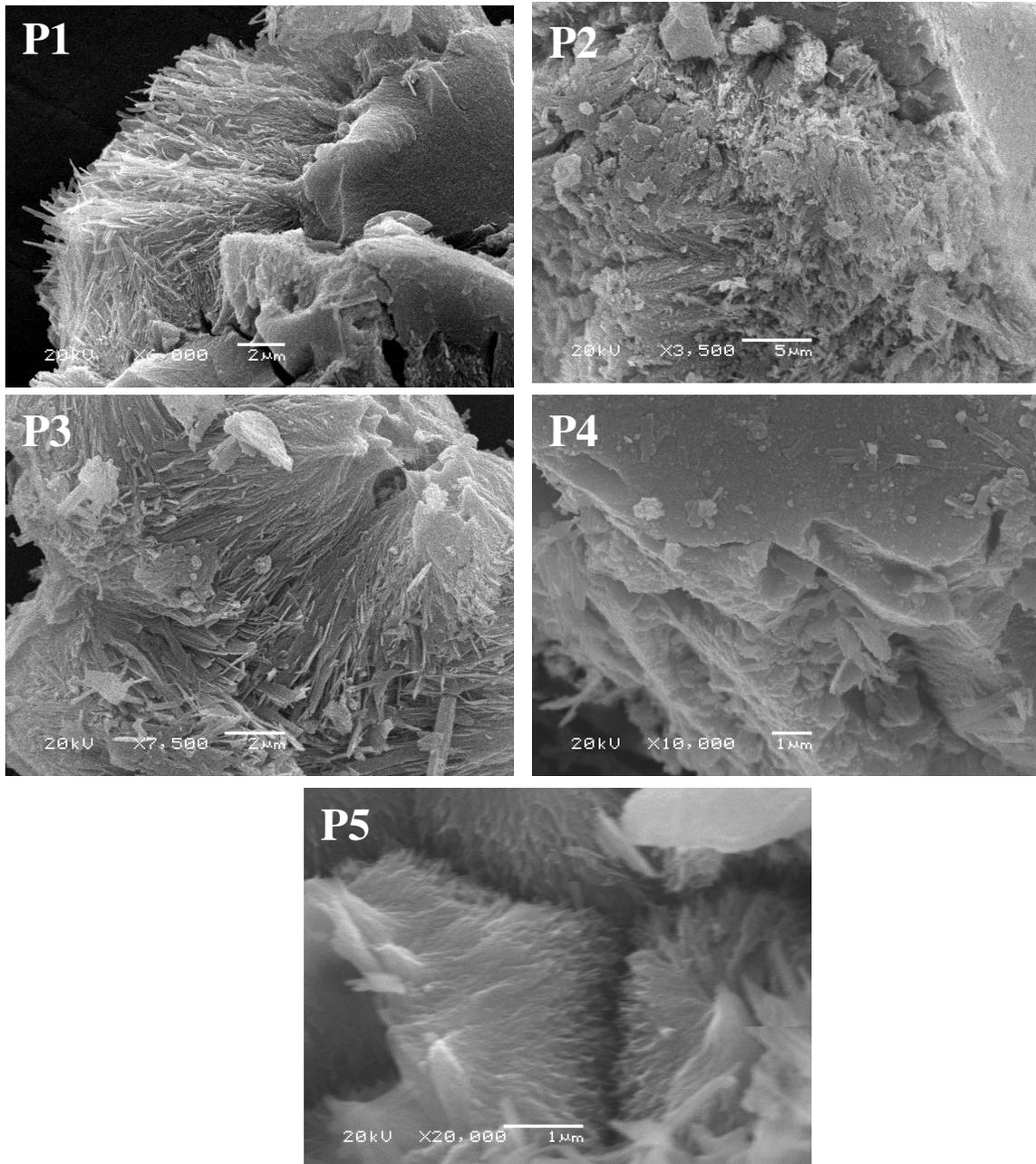


Figura IV.2.17: Imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0,50$ nas condições: **P1**, **P2**, **P3**, **P4** e **P5**.

As imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0,50$ (Figura IV.2.17) não mostraram diferenças em função da variação dos parâmetros de preparação. Em todas as condições foram identificados aglomerados de partículas com morfologia de tubos/bastões e aglomerados com superfície bastante lisa.

A Figura IV.2.18 apresenta uma imagem TEM do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0,50$ na condição P5.

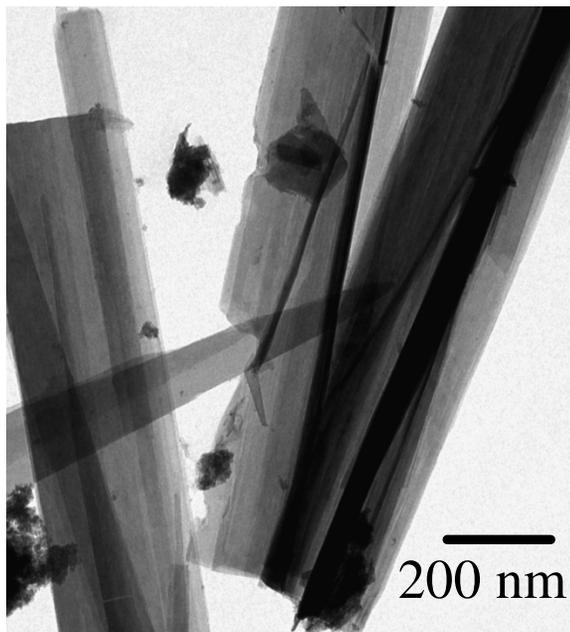


Figura IV.2.18: Imagem TEM do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0,50$ na condição **P5**.

Através da imagem da Figura IV.2.18 nota-se somente a presença de placas. Sendo assim, concluímos que a composição com $x = 0,50$ apresenta morfologia de nanoplacas.

Estes resultados somados aqueles que foram mostrados na seção anterior permitem fazer as seguintes considerações: i) as partículas do produto hidrotérmico para $x = 0$ possuem a morfologia de nanotubos; ii) para $x = 0,15$ são nanobastões e nanoplacas e iii) para $x = 0,50$ são nanoplacas para amostras obtidas a partir do precursor não calcinado e nanotubos quando se parte do precursor calcinado.

As Figuras IV.2.19 e IV.2.20 mostram, respectivamente, as imagens SEM dos produtos de tratamento hidrotérmicos com $x = 0,80$ e 1, obtidos nas diferentes condições de síntese.

As imagens SEM nas Figuras IV.2.19 e IV.2.20 mostram que para as composições com $x = 0,80$ e 1 não foram observadas mudanças morfológicas nas diferentes condições empregadas.

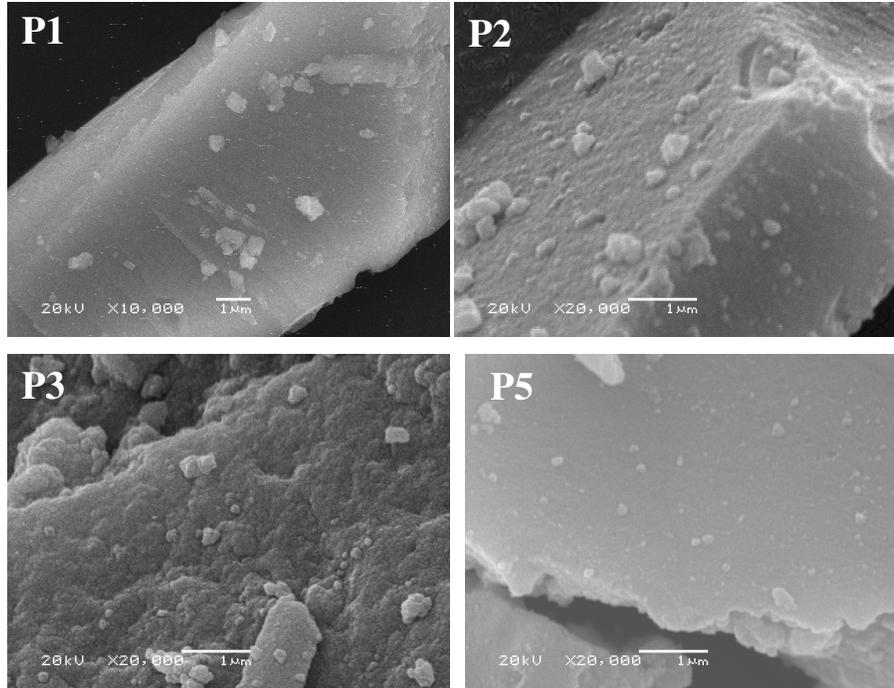


Figura IV.2.19: Imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 0,80$ nas condições: **P1**, **P2**, **P3** e **P5**.

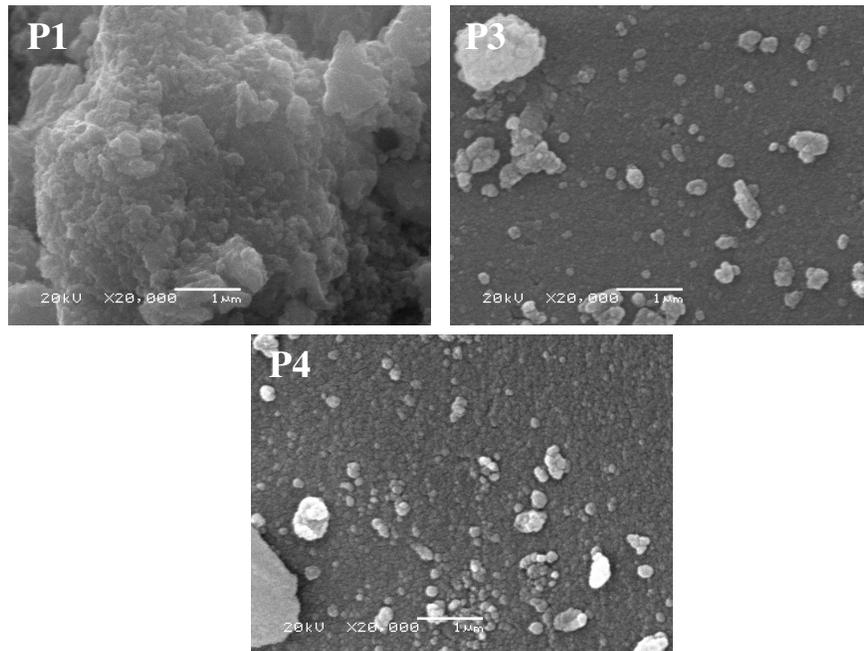


Figura IV.2.20: Imagens SEM dos produtos do tratamento hidrotérmico com $x = 1$ nas condições: **P1**, **P3**, **P5**.

Frente às informações morfológicas dos produtos do tratamento hidrotérmico dos óxidos mistos e dos resultados de DRX e mapeamento

elementar - que indicaram uma segregação de fases - tivemos a necessidade de usar o TEM em modo de perda de energia, para identificar a distribuição espacial de Ti e Zr visando relacionar estes elementos com as morfologias observadas.

Considerando esta perspectiva, a Figura IV.2.21 mostra as imagens de perda de energia obtidas por TEM dos produtos de tratamento hidrotérmico com $x = 0,15$ e $0,50$ na condição P5.

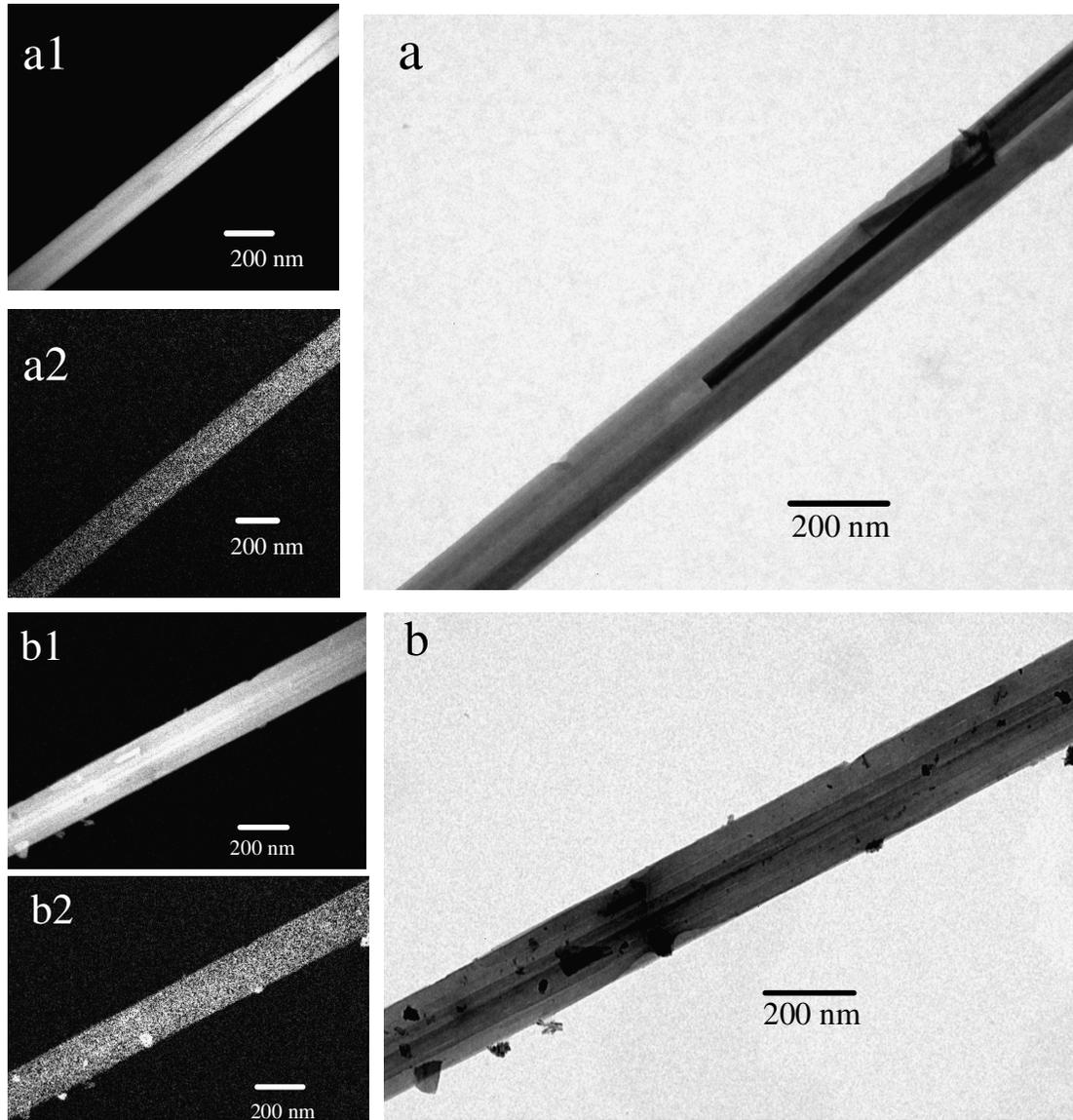


Figura IV.2.21: Imagens de TEM do produto do tratamento hidrotérmico obtidos na condição P5: **(a)** $x = 0,15$, **(b)** $x = 0,50$ e **(a1)** e **(b1)** são imagens de Perda de Energia para o Ti e **(a2)** e **(b2)** são imagens de Perda de Energia para o Zr nos respectivos compostos.

A análise destas imagens de perda de energia mostra que no produto com $x = 0,15$, para a imagem por perda de energia do Zr, (Figura IV.2.21 a2) observa-se pontos brilhantes em toda a superfície da nanopartícula, indicando que o óxido de zircônio está distribuído em toda a superfície do nanobastão, de maneira homogênea. O mesmo é válido para as imagens obtidas por perda de energia de Ti (Figura IV.2.21 a1), indicando que não existem partículas ricas em um determinado elemento (Ti ou Zr), ou seja: o óxido de zircônio está distribuído de maneira homogênea por toda a partícula.

No produto com $x = 0,50$ (Figura IV.2.21 b2) observamos alguns pontos com brilho intenso indicando região rica em zircônio. Na imagem obtida por perda de energia de Ti (Figura IV.2.21 b1) observamos que os pontos que correspondem às regiões ricas em zircônio aparecem mais escuras. Observa-se, ainda, que ocorrem pontos com muito brilho, indicando regiões ricas em titânio. Com tais resultados podemos concluir que o óxido de zircônio está distribuído em toda a superfície da nanoplaca, mas existem partículas sobre a nanoplaca que são ricas em óxido de zircônio, confirmando sua segregação, como havia sido sugerido via mapeamento elementar.

IV.2.2.1 Avaliação do mecanismo de formação do arranjo tridimensional em forma de flores observado no produto do tratamento hidrotérmico obtido a partir do precursor com $x = 0,15$

Para compreender melhor a formação do arranjo tridimensional em forma de flores na amostra com $x = 0,15$, foi realizado um estudo tendo como variável o tempo de reação: 0 (precursor em solução de NaOH por 30 min. com agitação, sem utilização da autoclave e aquecimento), 1, 3, 6 e 12 horas, com temperatura de 140 °C. Na Figura IV.2.22 são apresentadas imagens SEM dos produtos obtidos com 1, 3 e 12 horas de reação.

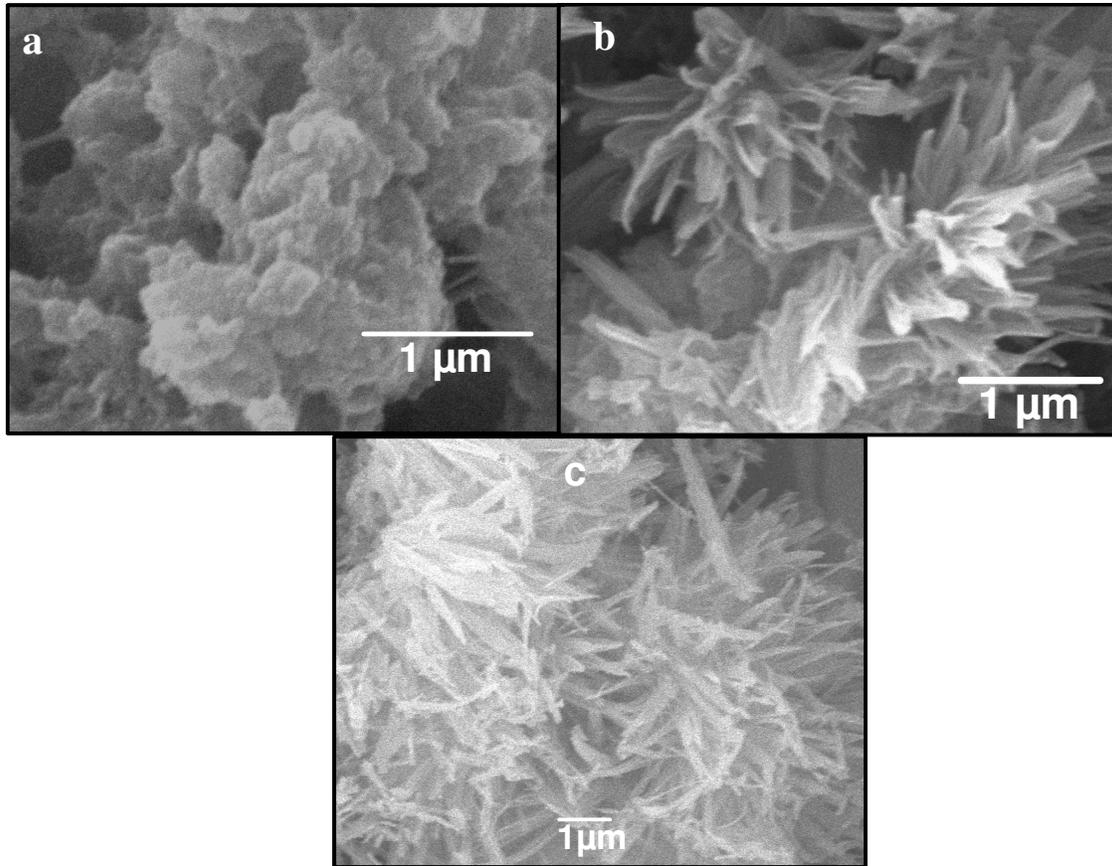


Figura IV.2.22: Imagens SEM do produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0,15$ com: **a)** 1, **b)** 3, **c)** 12 horas de reação.

Através das imagens SEM (Figura IV.2.22) foi observado que com 1 hora de reação há algumas partículas apresentando forma cilíndrica, na qual estão se formando sobre a superfície dos aglomerados. A partir de 3 horas de reação já se observa a formação das flores (arranjo tridimensional).

Na Figura IV.2.23 são apresentados os difratogramas de raios X dos produtos obtidos via tratamento hidrotérmico com 1, 3 e 12 horas de reação.

O DRX do produto de 1 hora de reação indica que a estrutura do material de partida foi mantida (Figura IV.2.23 a). Por outro lado, a reação com tempo de 3 horas (Figura IV.2.23 b) promove mudanças estruturais, indicando presença de 2 fases cristalinas (titanato de sódio e ZrO_2 tetragonal).

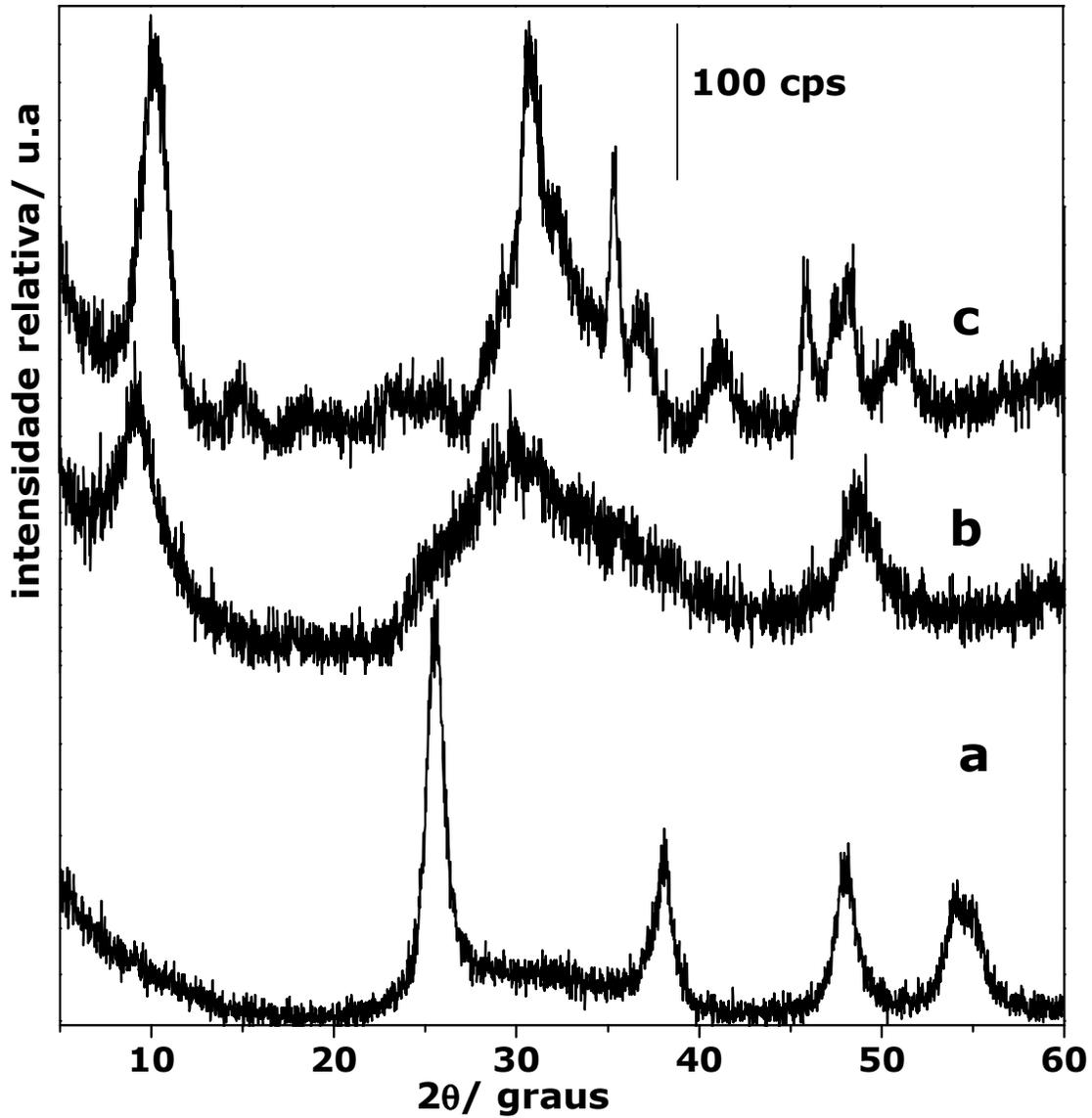


Figura IV.2.23: Difratogramas de raios X dos produtos de tratamento hidrotérmico para $x = 0,15$ com: **a)** 1, **b)** 3, **c)** 12 horas de reação.

Com esses resultados podemos propor que, as nanopartículas começam a crescer a partir da superfície do material de partida. O arranjo tridimensional é dominante no início da formação das partículas com morfologia cilíndrica. Tais flores podem ser “quebradas” a partir do momento que a quantidade de nanobastões aumenta.

IV.2.2.2 Proposta esquemática do mecanismo de formação das Nanopartículas

O mecanismo de formação dos nanotubos de titanato tem sido bastante discutido na literatura^[17-21]. O ponto comum de todos os mecanismos propostos, independente da estrutura e composição do nanotubo, é que tais nanopartículas seriam obtidas a partir de um precursor lamelar. Com base nos resultados obtidos, propomos as seguintes etapas de formação das nanoestruturas envolvidas nesta Dissertação.

No caso das composições com x menor ou igual a 0,05 ocorre a formação de nanotubos de titanato de sódio, como descrito na literatura^[17-21]. Tal formação está baseada na reação entre o hidróxido de sódio e o $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ formando as placas de titanato de sódio.

Na Figura IV.2.24 é apresentada uma proposta esquemática da formação do composto lamelar.

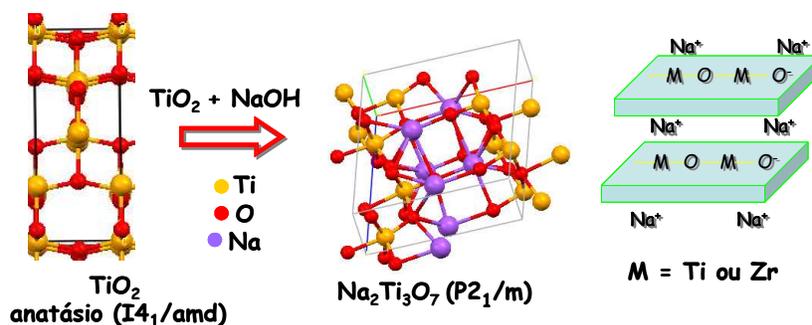


Figura IV.2.24: Representação esquemática da formação da estrutura lamelar

Formada a estrutura lamelar, por efeito de uma força motriz, as placas começam a se enrolar levando à formação de nanotubos do tipo *scroll*. Tal força motriz ainda não é bem entendida, entretanto, a assimetria de cargas na superfície das lamelas (variação do estado de oxidação ou deficiência de cátions) poderia ser uma das causas do enrolamento das placas, como mostrado na Figura IV.2.6.

Na Figura IV.2.25 é apresentado um esquema da formação dos nanotubos de titanato para $x = 0$.

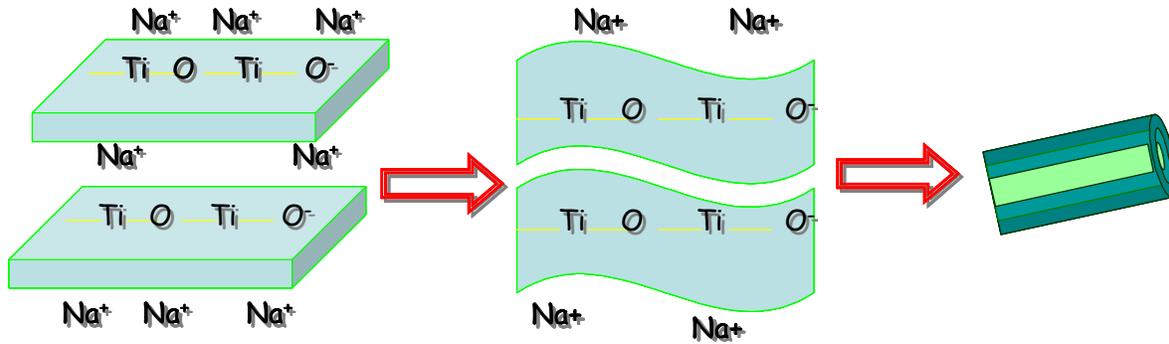


Figura IV.2.25: Representação esquemática da formação dos nanotubos de titanato de sódio.

Quando se tem baixa quantidade de ZrO_2 , ou seja, no produto com $x = 0,15$, tem-se a formação do titanato de sódio e do óxido de zircônio. Nesta amostra o hidróxido de sódio reage com o $Ti_{1-x}Zr_xO_2$, formando um composto lamelar. Em seguida tem-se a formação das placas. Formada a placa de titanato de sódio com o zircônio, teríamos em seguida o processo de enrolamento. Tal processo é impedido, provavelmente, devido ao zircônio, ocorrendo neste momento à fratura das placas, formando, deste modo, os nanobastões e as nanoplacas. Ao formar os nanobastões, o zircônio é expulso da estrutura titanato, formando, deste modo, o óxido de zircônio. À medida que se aumenta a quantidade de óxido de zircônio, as partículas deste óxido tendem a formar agregados maiores (produto com $x = 0,50$) formando regiões mais ricas neste elemento. Quando se tem alta quantidade de óxido de zircônio (composição com $x = 0,80$ e 1), as partículas de óxido de zircônio são formadas, mas por outro lado, as partículas de titanato de sódio não conseguem se formar devido ao fato dos íons de Ti^{4+} estarem em baixa concentração, dificultando deste modo, a formação da placa de titanato de sódio. Assim, o Ti^{4+} tende a entrar na rede do zircônio já formada, constituindo desta forma o óxido misto.

Na Figura IV.2.26 é apresentado um esquema da formação dos nanobastões e nanoplacas para $x = 0,15$ e $0,50$.

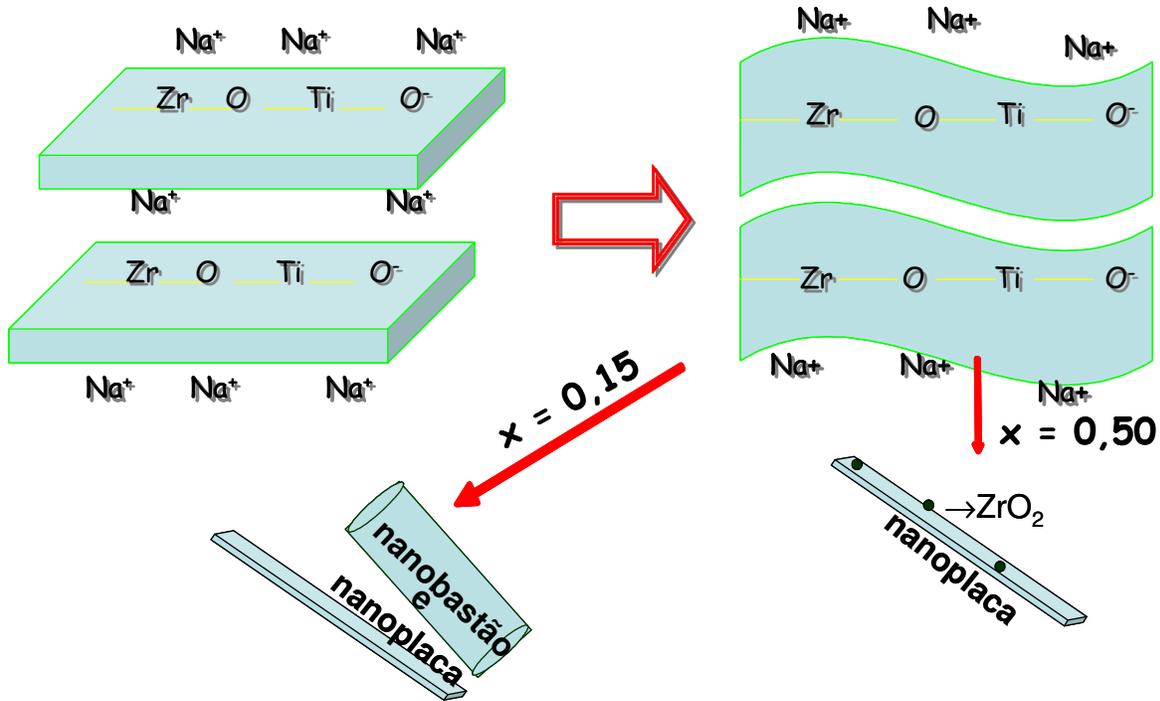
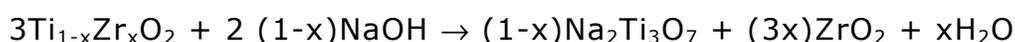


Figura IV.2.26: Representação esquemática da formação dos nanobastões e nanoplacas de titanato de sódio.

Nas composições com baixa concentração de zircônio ocorre a segregação de fase, devido a miscibilidade dos dois óxidos puros em suas próprias estruturas. O comportamento da segregação relacionado ao teor de zircônio e titânio pode ser atribuído à química de coordenação dos complexos de titânio e zircônio^[73]. A coordenação preferencial do íon Zr^{4+} é de 7 a 8, e a do Ti^{4+} é sempre 6^[73]. O raio do íon Zr^{4+} no ZrO_2 é 0,84 Å assumindo o número de coordenação 8 e o do Ti^{4+} no TiO_2 é 0,61 Å assumindo o número de coordenação 6^[73]. A significativa diferença no raio iônico resulta em diferença no comportamento de incorporação do Ti^{4+} no interior do retículo do ZrO_2 e o Zr^{4+} no titanato. O titânio tende a se dissolver no ZrO_2 com um limite de solubilidade de aproximadamente 15 mol %. Por outro lado, o ZrO_2 quando introduzido no interior do titanato tende a interromper a estrutura do cristal do titanato. Desta maneira, pode ser inferido que devido à coordenação e raio catiônico, um íon Ti^{4+} pode ser, de forma relativamente fácil, introduzido no interior da estrutura do ZrO_2 , pois apresenta menor raio e requer um

menor número de coordenação. Todavia, o Zr^{4+} não pode ser facilmente introduzido no interior da estrutura do titanato por ter raio e número de coordenação mais elevado^[73] e porque a estrutura titanato exige que a coordenação do elemento metálico seja 6.

Com base nestes resultados e argumentos podemos concluir que o ZrO_2 possui forte influência na morfologia do produto final obtido via tratamento hidrotérmico em solução de NaOH, partindo-se do óxido misto $Ti_{1-x}Zr_xO_2$. Por conseqüência, sugerimos a seguinte reação geral simplificada, entre o precursor e o NaOH, formando o produto do tratamento hidrotérmico:



IV.3 Estudo das interações dos nanotubos de titanato com ácidos e base orgânicas

A adsorção em superfícies de óxidos de metais em meio aquoso é um aspecto importante de um grande número de processos tecnológicos e naturais, como, a retenção de fertilizantes e pesticidas em solos, catálise e fotodegradação de poluentes. O entendimento do processo que ocorre na superfície é bastante valioso para estes fenômenos^[74].

Os ácidos carboxílicos são, geralmente, encontrados tanto na natureza como usados em processos tecnológicos. A adsorção de tais substâncias na superfície de óxidos de metais, geralmente, ocorre via coordenação do grupo carboxílico, o qual atua como um ligante nos sítios dos íons metálicos^[75].

Compostos organofosforados (derivados de fosfato, fosfonatos ou fosfinatos) oferecem uma alternativa promissora como ligante de componentes orgânicos em óxidos de metais. A ligação P-C é mais estável do que a de Si-C frente à hidrólise, e a versatilidade da química do fósforo dá acesso a uma grande variedade de grupos orgânicos funcionais. A estabilidade da ligação P-O-M é ilustrada pelos numerosos exemplos de fosfonatos e fosfatos metálicos encontrados na literatura^[76].

Tendo em vista as propriedades fotocatalíticas dos nanotubos de titanato, descritas anteriormente, consideramos a necessidade de avaliar a

interação de tais nanotubos com moléculas orgânicas. Para investigar tal interação serão utilizados nanotubos de titanato de sódio (NT) e moléculas orgânicas ácidas: ácido benzóico (AcBenz, pKa 4,2) e ácido fenilfosfônico (PhP, pKa₁ 2,2) e básica: anilina (Na pKb 9,4). Este estudo de interação foi realizado levando também em conta a temperatura e o tempo de interação.

Os NT utilizados neste estudo, foram aqueles obtidos pelo tratamento hidrotérmico utilizando as condições P4. Vale lembrar que esses NT foram obtidos a partir do precursor com $x = 0$. Na Tabela IV.3.1 são apresentadas as condições utilizadas no estudo das interações dos nanotubos com as moléculas orgânicas.

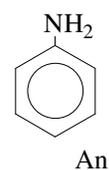
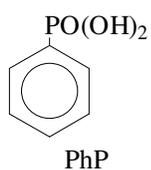
Tabela IV.3.1: Condições empregadas no estudo das interações dos NT com diferentes moléculas.

Molécula estudada	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
PhP, AcBenz, An	100	48
PhP, AcBenz, An	32	48
PhP, AcBenz	32	20

IV.3.1 Interação dos nanotubos de titanato com ácidos e bases orgânicas conduzidos a 100 °C

As avaliações das interações químicas foram realizadas com os nanotubos de titanato de sódio (produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0$) usando as moléculas descritas na Tabela IV.3.1. As interações foram feitas em meio aquoso com aquecimento em torno de 100°C por 2 dias, sob refluxo.

Apenas para facilitar o entendimento as estruturas moleculares dos compostos utilizados são apresentadas abaixo:



Na Figura IV.3.1 são apresentados os espectros FTIR dos nanotubos antes e após da interação com os compostos orgânicos.

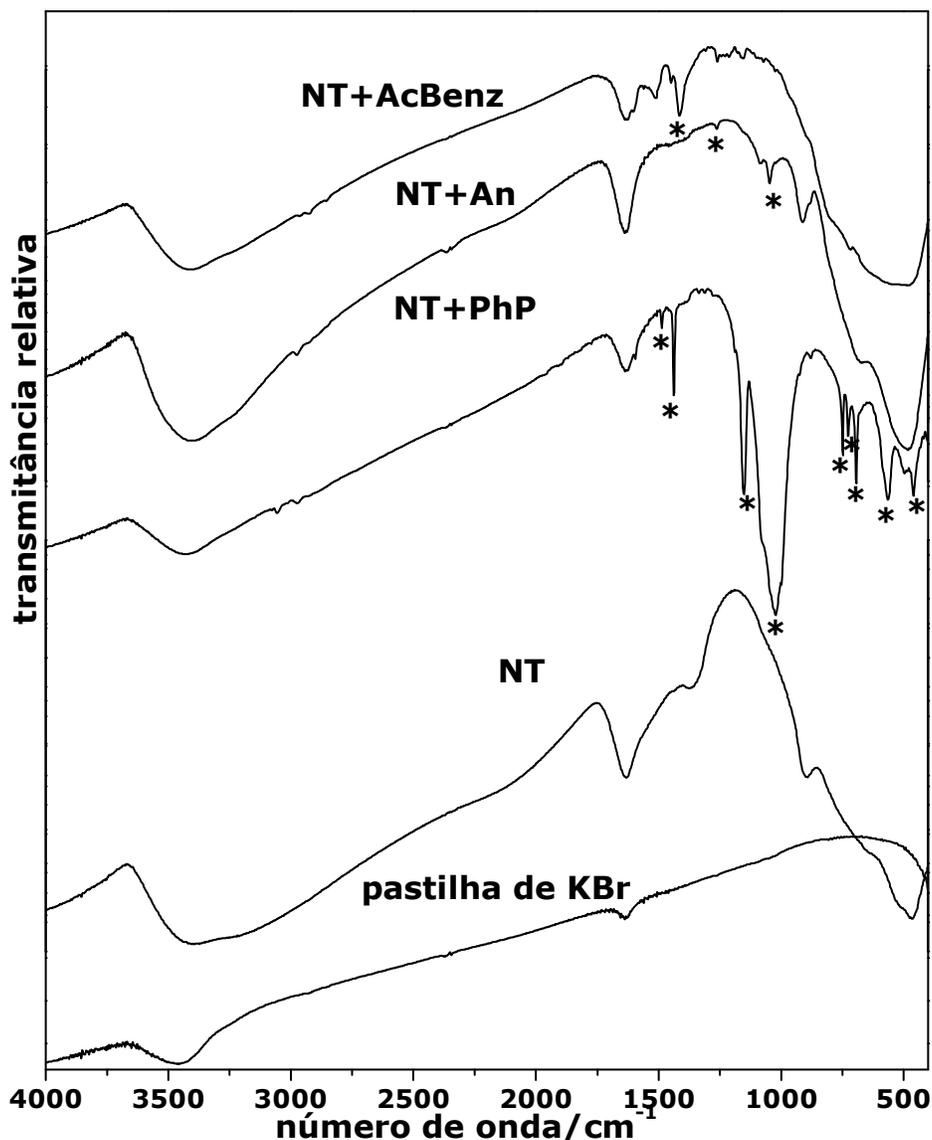


Figura IV.3.1: Espectros FTIR do nanotubo antes e após a interação com as moléculas orgânicas. (*) bandas características das moléculas ligantes.

Na Figura IV.3.1 podemos observar no espectro FTIR do nanotubo (NT), uma banda larga centrada em 3300 cm⁻¹ característica ao estiramento OH, indicando presença de grupos hidroxilas superficiais, assim como presença de moléculas de água adsorvidas e na região interparedes dos nanotubos. O perfil desta banda também sugere um ambiente complexo de ligações de

hidrogênio. A presença de moléculas de água foi confirmada pela banda em 1630 cm^{-1} atribuída à deformação H-O-H. No espectro do NT também são observadas as bandas em 897 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento Ti-O, envolvendo oxigênios não compartilhados, tal ligação apontaria para fora das paredes do nanotubo, e a banda em 470 cm^{-1} devido ao estiramento Ti-O-Ti da rede de octaedros interconectados, que são os blocos construtores das paredes^[70].

O espectro infravermelho do nanotubo antes e após a interação com o PhP (Figura IV.3.1), mostraram a presença de novas bandas. Tais bandas são características do ácido fenilfosfônico, dentre elas, uma banda forte em 1150 cm^{-1} característica do grupo P-C₆H₅. Por outro lado, não são observado as bandas de 2700 e 2250 cm^{-1} , devidas aos modos vibracionais de estiramento P-OH e deformação P-OH, respectivamente, como também não são observadas as bandas de 1220 cm^{-1} característica do grupo P=O e 940 cm^{-1} correspondente à ligação P-OH. Estes resultados sugerem que o PhP poderia estar interagindo com o nanotubo pelos 3 oxigênios, por exemplo, através de uma reação de condensação^[76,77].

Com relação à interação do nanotubo com a molécula de anilina (Figura IV.3.1) o surgimento da banda de 1263 cm^{-1} é característica do estiramento C-N de aminas aromáticas^[78], indicando a presença de anilina na amostra.

Na interação do nanotubo com o AcBenz, também observamos a presença de novas bandas (Figura IV.3.1.1). Dentre estas, em 1516 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico CO₂⁻ e a de 1413 cm^{-1} atribuída à deformação CO₂^[75], indicando a presença do AcBenz na amostra. Contudo, a banda característica da carbonila de ácidos carboxílicos que ocorre em $1730-1700\text{ cm}^{-1}$, não foi observado no espectro do nanotubo modificado. A ausência desta banda, característica da carbonila, pode ser devido à formação do grupo carboxilato quando da interação do ácido benzóico com a superfície do nanotubo.

Na Figura IV.3.2 são apresentados os difratogramas de raios X do nanotubo de titanato de sódio antes e após as interações.

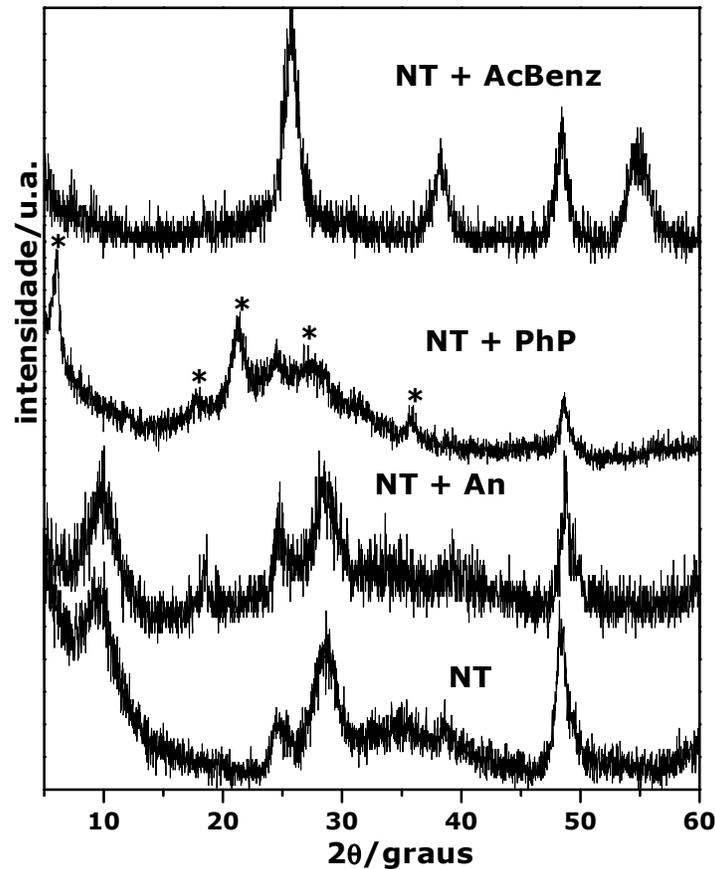


Figura IV.3.2: Difratogramas de raios X do nanotubo antes e após as interações com as moléculas orgânicas. (*) picos característicos da fase α -titânio fenilfosfonato.

Na Figura IV.3.2, o difratograma do nanotubo que interagiu com a An, apresenta um novo pico em torno de $18,6^\circ$ (2θ). Tal pico está relacionado à família de planos (0 0 2), indicando um aumento da cristalinidade, o que pode ser devido ao aquecimento ou também uma destruição parcial do nanotubo.

Por outro lado, na interação envolvendo o AcBenz, foi observada a conversão da fase titanato para TiO_2 anatásio. Esse tipo de conversão também foi observado no trabalho de Teng e Nian^[79], no qual nanotubos de titanato foram submetidos a um novo tratamento hidrotérmico em ambiente fortemente ácido obtendo-se, deste modo, nanobastões de TiO_2 anatásio. Essa conversão foi também constatada quando nanotubos

de titanato ricos em H^+ são submetidos a tratamentos térmicos, acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$ ^[22,29].

No caso da interação do nanotubo com PhP, (Figura IV.3.2), foi observado um padrão de difração característico da estrutura α -fenilfosfonato de Ti (IV), $(Ti(O_3PC_6H_5)_2)$ ^[80,77]. Tal estrutura, é concordante com os resultados obtidos por FTIR na Figura IV.3.1 do NT + PhP. É importante mencionar que também são observados picos característicos 24 e 48° em 2θ pertencentes à fase titanato do nanotubo de partida.

Na Figura IV.3.3 é apresentada a estrutura do α -fenilfosfonato de Ti (IV), que apresenta estrutura lamelar.

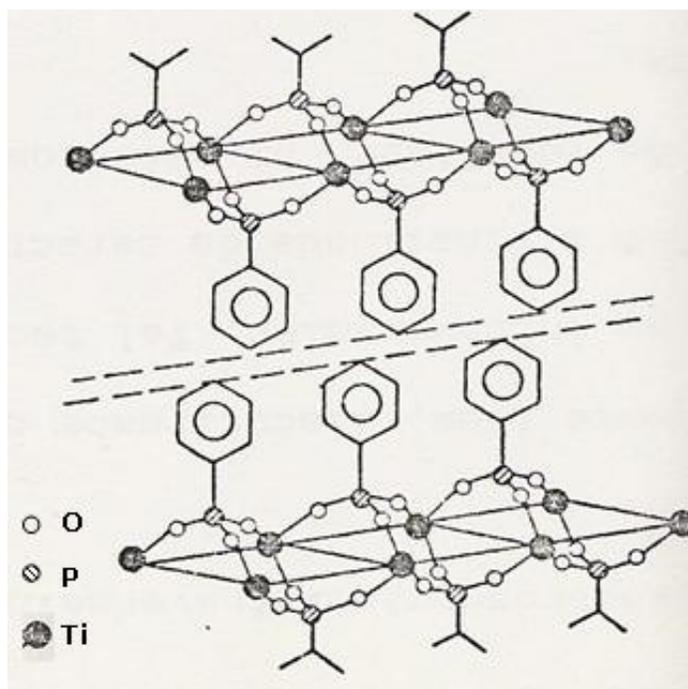


Figura IV.3.3: Estrutura idealizada do α -fenilfosfonato de Ti (IV)^[77].

As curvas de DTA-TGA do nanotubo antes e após a interação com os compostos orgânicos são mostradas na Figura IV.3.4.

A curva de TGA do nanotubo antes da interação com as moléculas orgânicas (Figura IV.3.4 NT) mostra uma perda de massa de 12% , até 250°C , que corresponde à perda de água estrutural e, em temperatura maiores, uma perda de massa em torno de 7% , que pode ser atribuída à perda dos grupos hidroxilas superficiais.

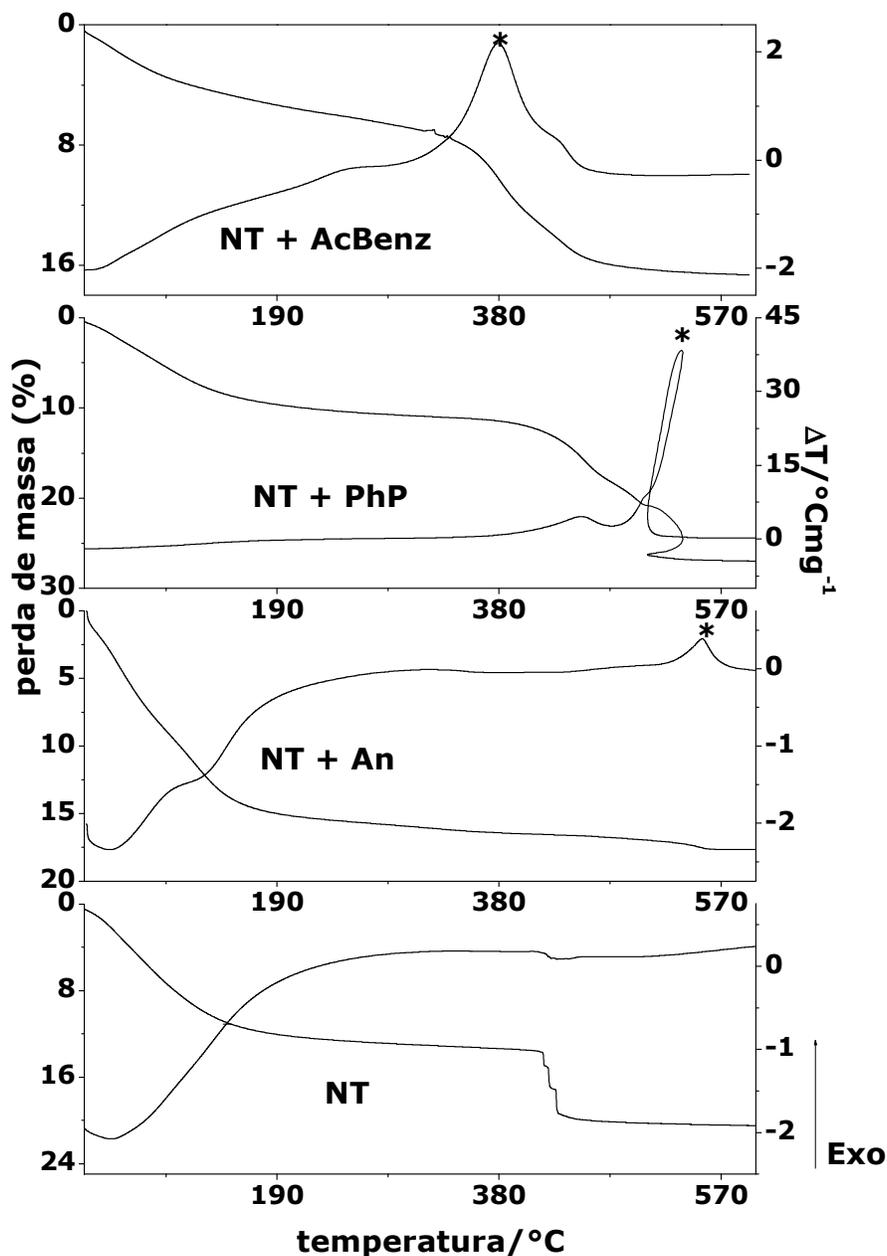


Figura IV.3.4: DTA-TGA do nanotubo antes e após a interação com os ligantes.(*). picos exotérmicos.

Analisando a curva DTA do nanotubo após a interação com os ligantes, observa-se um pico exotérmico em torno de 500°C (PhP), 550°C (An) e 400°C (AcBenz), todos assinalados com asterisco na Figura IV.3.4. Tais picos podem estar relacionados à eliminação da cadeia orgânica, visto que nos espectros infravermelho (Figura IV.3.1)

foram observadas bandas características da presença dos compostos orgânicos. Além disso, a curva de TGA apresenta perda de massa total de 27 % para PhP, 17% para An e 16% para AcBenz.

Resultados da análise de carbono são apresentados na Tabela IV.3.2.

Tabela IV.3.2: Análise de carbono amostras após a interação na temperatura de 100°C.

Molécula	%C
AcBenz	5,77
PhP	16,28
An	0,53

Através da porcentagem de C, podemos calcular a quantidade das moléculas presentes nas amostras. Foram obtidos os seguintes valores: 8,38 % de AcBenz; 35,75 % para PhP e 0,68 % para a An.

Comparando estes resultados com a quantidade de massa perdida no TGA (Figura IV.3.4), para o nanotubo que interagiu com a molécula AcBenz, temos um valor de massa no TGA maior do que a determinação do carbono. Como para esta amostra temos a estrutura TiO₂ anatásio, podemos atribuir à perda de massa observado TGA, além daquela da cadeia orgânica, como sendo devido à água adsorvida e a perda de hidroxilas em temperaturas superiores, em torno de 400°C^[81]. Desta maneira obtem-se desta maneira um valor de massa aproximado de 9% referente à água e grupos hidroxilas e de 8% referente à molécula orgânica. Estes grupos hidroxilas estão de acordo com a presença da banda em torno de 3300 cm⁻¹, característica do estiramento OH, observada no espectro FTIR (Figura IV.3.1 NT+AcBenz).

Para a molécula PhP, se compararmos a quantidade teórica de carbono na estrutura α -fenilfosfonato de Ti (IV) (40%) com o valor de carbono encontrado no CHN, temos uma quantidade menor de carbono na amostra do que seria esperado. Este resultado pode estar associado ao fato da fase titanato não ter reagido completamente com o PhP, apesar da quantidade em excesso do ácido. Tal resultado está de acordo com a proposta de mistura de fases observada no DRX (Figura IV.3.2). O valor de perda de massa total do TGA (27%) é menor do que aquele obtido por CHN (35,75%). A princípio,

estes resultados indicam que o nanotubo com PhP não possui água, ou se possui, a água encontra-se em pequena quantidade (água adsorvida). Se analisarmos o FTIR (Figura IV.4.2.1) a banda na região em torno de 3500 cm^{-1} observada no NT com PhP, pode ser devido à água adsorvida no KBr, uma vez que no seu espectro foi observada presença de água. Desta forma, inferimos que a primeira perda de massa no TGA trata-se do início da perda da molécula orgânica.

Os valores atribuídos no CHN e no TGA para a anilina indicam que esta estaria presente em pequena quantidade.

Análises SEM realizadas após a interação dos nanotubos com as moléculas orgânicas são apresentadas na Figura IV.3.5.

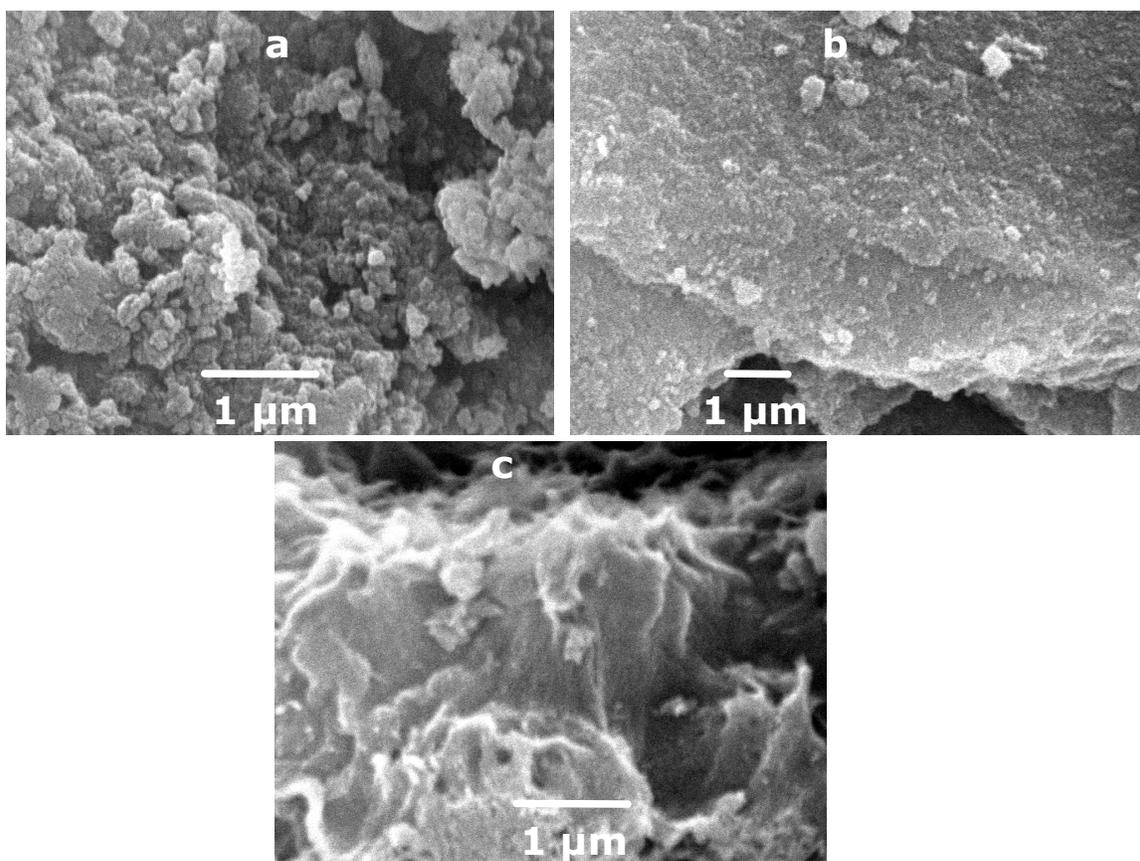


Figura IV.3.5: Imagens SEM do nanotubo após a interação com os ligantes: **a)** PhP, **b)** AcBenz, **c)** An.

As imagens SEM, apresentadas na Figura IV.3.5, mostram a ausência das partículas com formas cilíndricas encontradas nos

aglomerados (Figura IV.2.13 P4) antes da interação com as moléculas orgânicas.

Na Figura IV.3.6 são apresentadas às imagens TEM dos nanotubos após a interação.

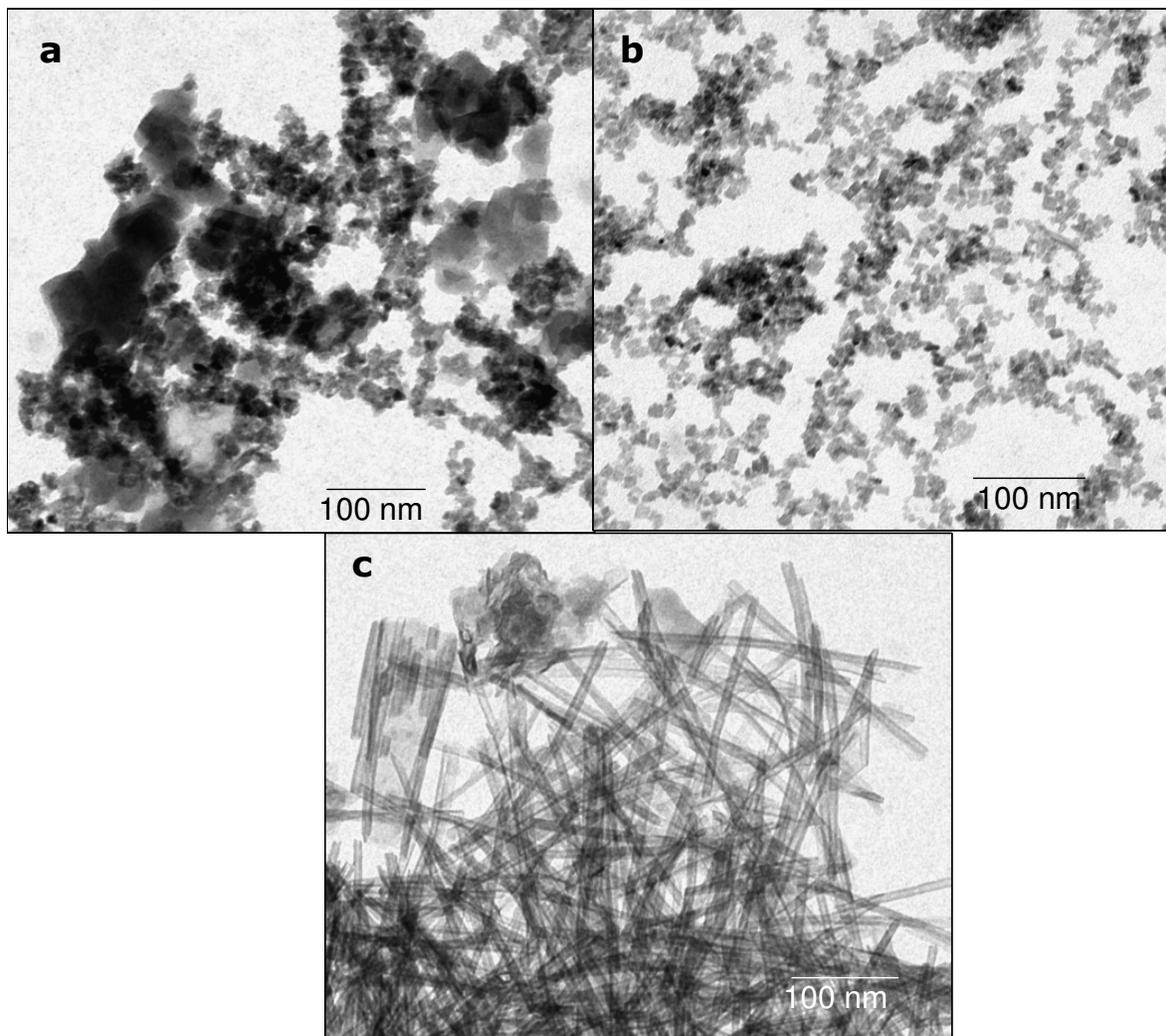


Figura IV.3.6: Imagens TEM do nanotubo após a interação com os ligantes: **a)** PhP, **b)** AcBenz, **c)** An.

A análise das imagens indica que a interação dos nanotubos com as moléculas ácidas (Figura IV.3.6) provoca a destruição da morfologia tubular, enquanto que com a An, temos a permanência dos nanotubos, ou seja: com tal molécula não houve uma perda importante da morfologia.

Com base nestas observações e resultados podemos propor que os nanotubos de titanato na presença do ácido benzóico trocariam o Na^+ por H^{+} ^[22,29,79], e que essa fase rica em próton, quando submetida ao tratamento térmico não é estável, promovendo a conversão do titanato para anatásio. Além da troca por próton, também ocorre a adsorção do ácido na partícula. No caso da anilina (molécula básica) não houve alteração da fase cristalina, pois não há próton para ser trocado. Para o PhP ocorre uma reação de condensação entre as hidroxilas dos nanotubos e os grupos P=O e P-OH desta molécula, formando uma nova estrutura, que foi identificada como α -fenilfosfonato de Ti (IV) ($\text{Ti}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2$).

IV.3.2 Interação dos nanotubos de titanato com ácidos e bases orgânicas conduzidos à temperatura ambiente

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos da interação dos nanotubos de titanato com as mesmas moléculas orgânicas utilizadas na seção IV.3.1, contudo, neste caso, utilizou-se temperatura ambiente (em torno de 32 °C) e tempo de 48 h.

Na Figura IV.3.7 são apresentados os espectros infravermelhos dos nanotubos antes e depois da interação com os compostos orgânicos.

Os espectros FTIR da amostra que interagiu com os ácidos orgânicos na temperatura ambiente (Figura IV.3.7), são muito semelhantes àqueles espectros das amostras que interagiram com aquecimento (Figura IV.3.1). Por outro lado, o espectro do nanotubo com An (Figura IV.3.7), não apresentou bandas características da anilina. Tal resultado indica que a anilina não interagiu com o nanotubo. É importante destacar que o espectro FTIR, do nanotubo com PhP (Figura IV.3.7NT+PhP) não apresenta a banda em 3500 cm^{-1} , sugerindo que houve perda de água e/ou eliminação de hidroxilas superficiais do nanotubo, o que pode estar indicando uma reação de condensação entre as hidroxilas do nanotubo e o PhP.

Na Figura IV.3.8 são apresentados os difratogramas dos nanotubos após a interação.

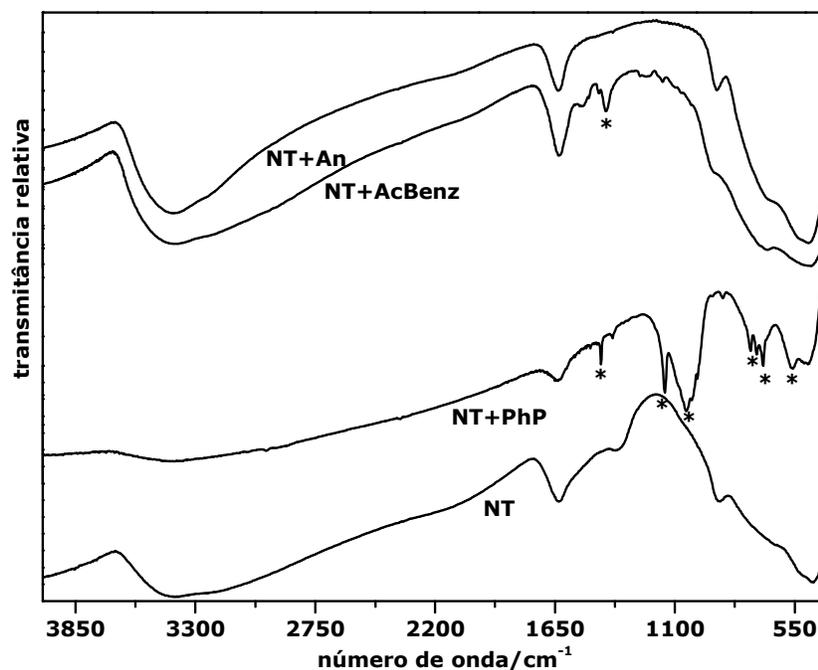


Figura IV.3.7: Espectros FTIR do nanotubo antes e após a interação com as moléculas orgânicas. (*) bandas características das moléculas ligantes.

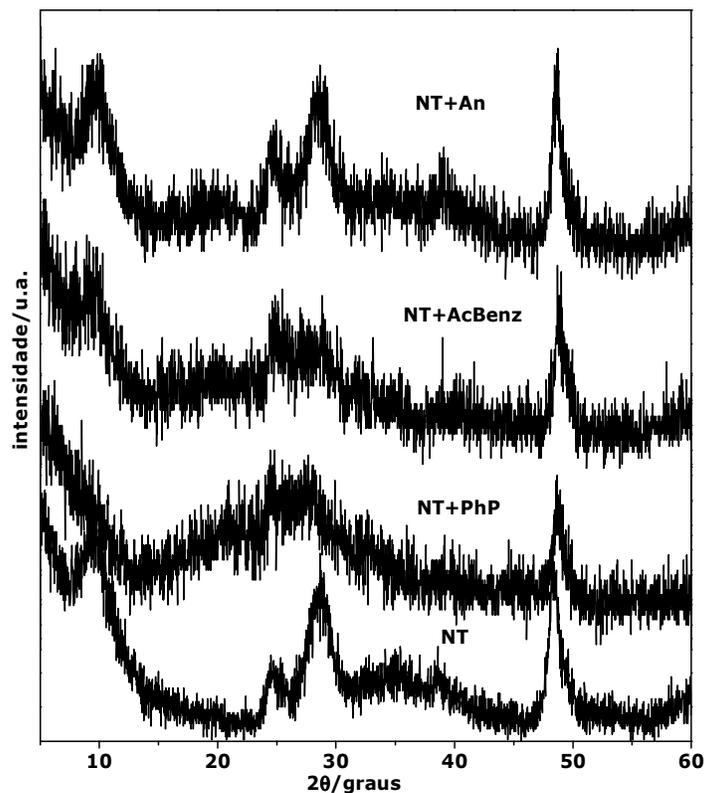


Figura IV.3.8: Difratogramas de raios X do nanotubo antes e após a interação com as moléculas orgânicas.

Analisando o DRX dos nanotubos que interagiram com o AcBenz e a An tem-se que a estrutura cristalina do nanotubo foi mantida. Com relação ao PhP, o pico em torno de 10° em 2θ não aparece no difratograma, indicando uma possível destruição das paredes do nanotubo. Também é observado um halo-amorfo que, em princípio, pode ser devido à formação da estrutura α -fenilfosfonato de Ti(IV).

Na Figura IV.3.9 são apresentadas às curvas de DTA-TGA dos nanotubos após a interação.

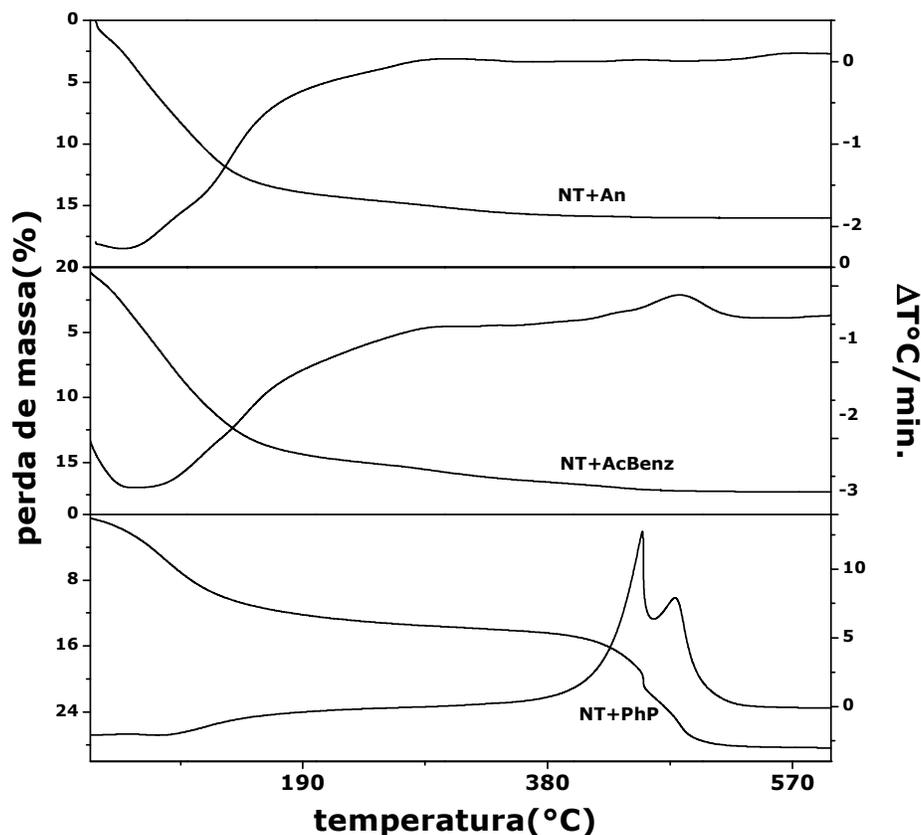


Figura IV.3.9: DTA-TGA do nanotubo após a interação com as moléculas orgânicas.

Analisando as curvas de TGA-DTA (Figura IV.3.9) notamos que o nanotubo que interagiu com a An foi o que apresentou menor perda de massa no TGA, 15,96%; não apresentou o pico exotérmico já mencionado (550°C), indicando, novamente, que essa molécula não teria interagido com o nanotubo. Por outro lado, o nanotubo que interagiu com o PhP foi o que

apresentou maior perda de massa 28,42%. O nanotubo que interagiu com a molécula de AcBenz apresentou perda de massa de 17,31%.

As curvas de DTA, tanto para o nanotubo com AcBenz como com PhP, apresentaram o pico exotérmico, porém de menor intensidade se comparado ao nanotubo modificado com aquecimento.

Resultados da análise de carbono são apresentados na Tabela IV.3.3.

Tabela IV.3.3: Análise de carbono dos nanotubos após a interação.

Molécula	%C
AcBenz	3,19
PhP	14,82
An	0,49

Através da porcentagem de C, podemos calcular a quantidade de molécula nos nanotubos, obtendo os seguintes valores: 4,64 % de AcBenz; 32,54 % para PhP e 0,63 % para a An.

Comparando estes resultados com a quantidade de massa perdida no TGA (Figura IV.3.2), observamos que para a molécula AcBenz, temos um valor de perda de massa no TGA maior do que no CHN. Tal diferença pode ser atribuída à presença de água estrutural (massa perdida até 250 °C). Subtraindo a massa de água da perda de massa total (TGA) temos um valor em torno 3% de perda de massa, que seria a quantidade da cadeia orgânica na amostra. Este valor é muito próximo ao valor encontrado no CHN, confirmando que a primeira perda de massa no TGA é referente à saída de água.

Com relação à molécula PhP, quando comparamos o valor da perda de massa total do TGA, 28,42% com o valor encontrado no CHN, 32,54%, temos uma diferença entre os valores acima do esperado. A princípio a amostra com PhP não possui água, ou se possui, a água encontra-se em pequena quantidade (seria somente água adsorvida) como foi evidenciada no FTIR (Figura IV.3.7), quando mostramos a ausência da banda de OH na região em torno de 3500 cm⁻¹. Assim, temos que a primeira perda de massa no TGA pode ser atribuída ao início da perda da molécula orgânica.

Ainda em relação ao nanotubo com PhP, se comparamos o perfil espectral desta amostra obtida sem aquecimento com o da amostra obtida com aquecimento, notamos uma grande semelhança, e como esta amostra possui um valor considerável da molécula orgânica, acreditamos que a estrutura α -fenilfosfonato de Ti(IV) estaria se formando, mas não estaria cristalina. Por esta razão no DRX observamos um halo-amorfo (Figura IV.3.8)

Análises SEM dos nanotubos após a interação são apresentadas na Figura IV.3.10.

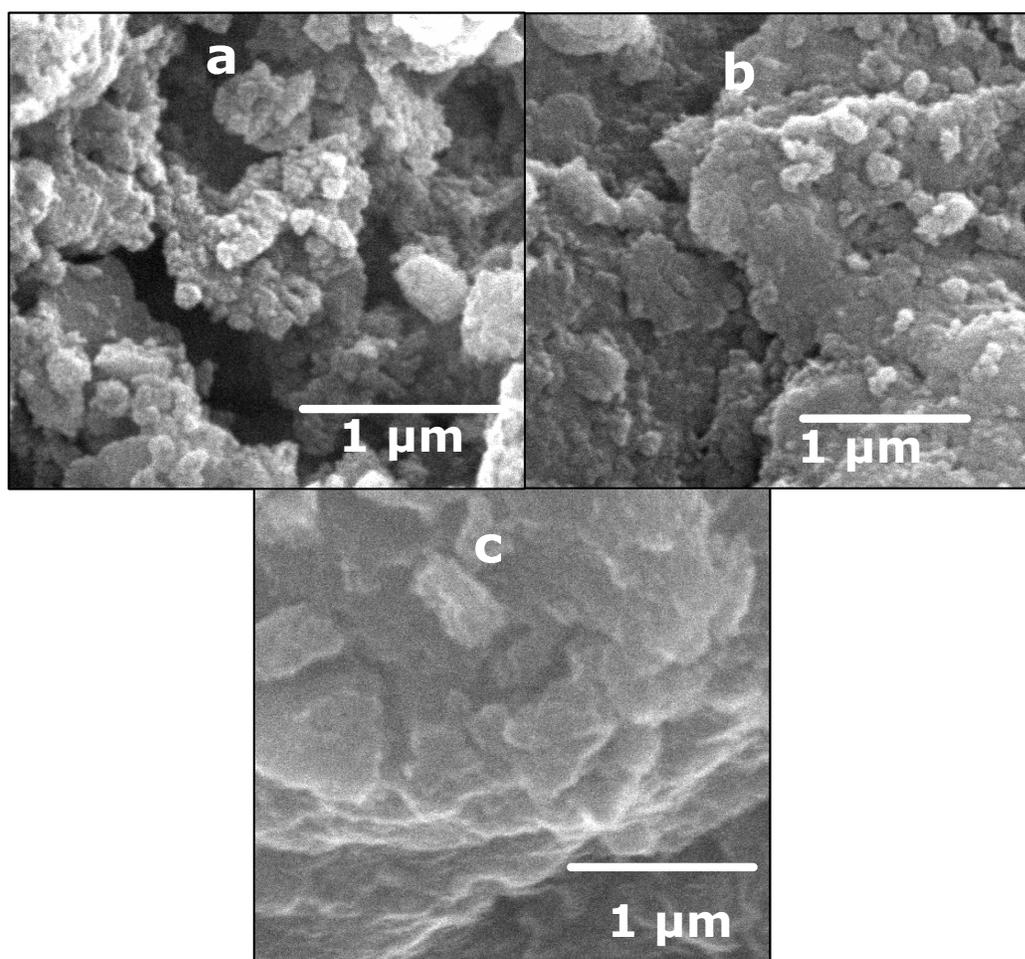


Figura IV.3.10: Imagens SEM do nanotubo após a interação com os ligantes em: **a)** PhP, **b)** AcBenz, **c)** An.

As imagens SEM (Figura IV.3.10) mostram que todas as moléculas orgânicas usadas quando interagem com os nanotubos de titanato, aparentemente, promovem a perda da morfologia tubular das nanopartículas.

Para avaliar se houve manutenção da morfologia tubular realizamos medidas de TEM que são apresentadas na Figura IV.3.11.

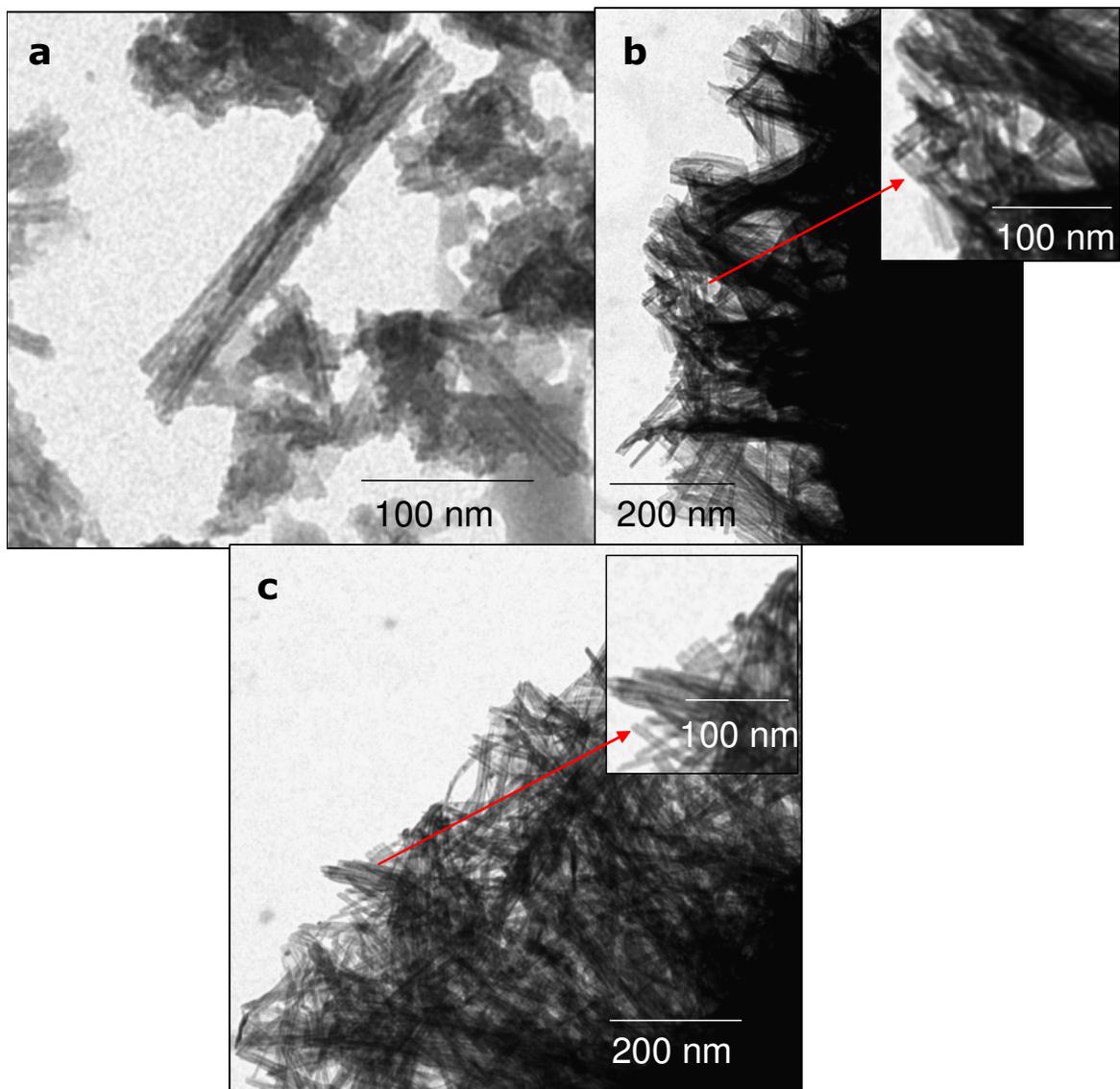


Figura IV.3.11: Imagens TEM do nanotubo após a interação com as moléculas orgânicas: **a)** PhP, **b)** AcBenz, **c)** An.

Na imagem TEM para o nanotubo com PhP é observada a presença de alguns nanotubos, todavia como mostrado, (Figura IV.3.11a) grande parte dos nanotubos foram destruídos.

Para o nanotubo que interagiu tanto com o AcBenz, quanto com a An, é observada a presença da morfologia tubular (Figura IV.3.11b e c).

Comparando as interações feitas na temperatura ambiente e com aquecimento, observamos que o aquecimento na interação do nanotubo com o AcBenz é o responsável pela conversão da estrutura cristalina de titanato para TiO_2 anatásio e, para o caso do PhP este é responsável pela cristalinidade e pela formação da estrutura lamelar α -fenilfosfonato de Ti (IV).

IV.3.3 Interação dos nanotubos de titanato com ácidos e bases orgânicos conduzidos à temperatura ambiente e menor tempo de reação

A interação dos nanotubos com as moléculas ácidas também foram realizadas com tempo de 20 h, com intuito de investigar a possibilidade da interação das moléculas com o nanotubo e o efeito sobre a morfologia tubular.

A seguir são apresentados, na Figura IV.3.12, os espectros FTIR dos nanotubos após a interação.

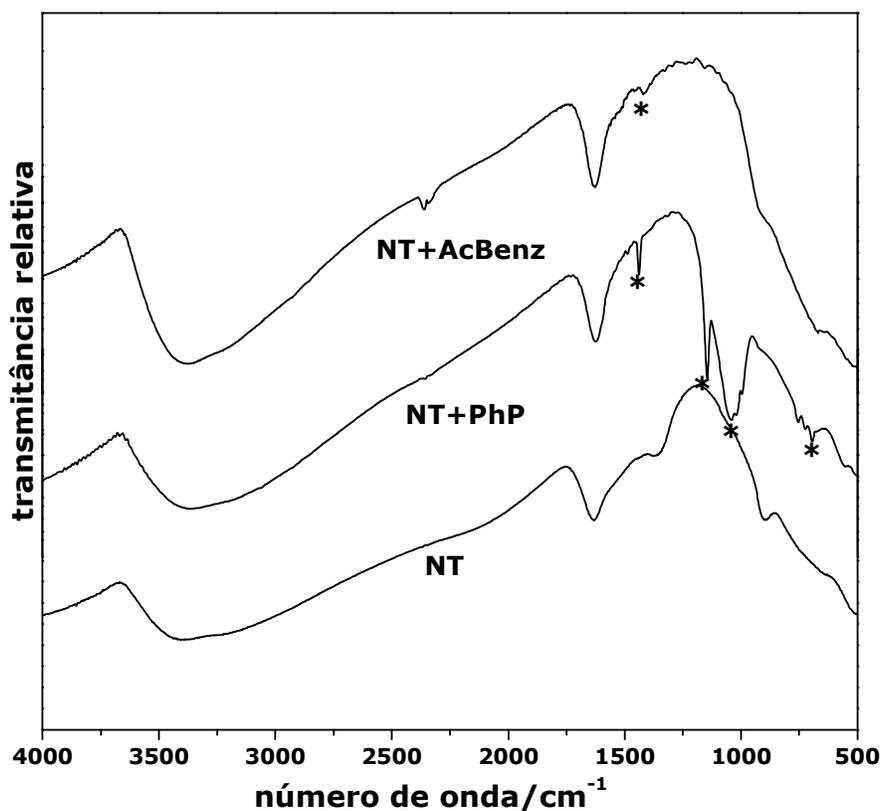


Figura IV.3.12: FTIR do nanotubo após a interação com as moléculas orgânicas. (*) bandas características das moléculas ligantes.

Os espectros FTIR dos nanotubos que interagiram com os ácidos orgânicos em temperatura ambiente e 20 horas (Figura IV.3.12), são muito semelhantes àqueles espectros dos nanotubos que interagiram com as moléculas orgânicas sem aquecimento (Figura IV.3.7). A exceção fica para o nanotubo com PhP que, além das bandas observadas nas condições anteriores, mostra a presença da banda em torno de 3300cm^{-1} , característica do estiramento OH, indicando presença de grupos hidroxilas superficiais, assim como, presença de moléculas de água adsorvidas. O perfil desta banda, assim como no nanotubo antes da interação, também sugere um ambiente complexo de ligações de hidrogênio. A presença de moléculas de água foi confirmada pela banda em 1630cm^{-1} atribuída à deformação H-O-H.

Na Figura IV.3.13 são apresentados os DRX dos nanotubos após a interação.

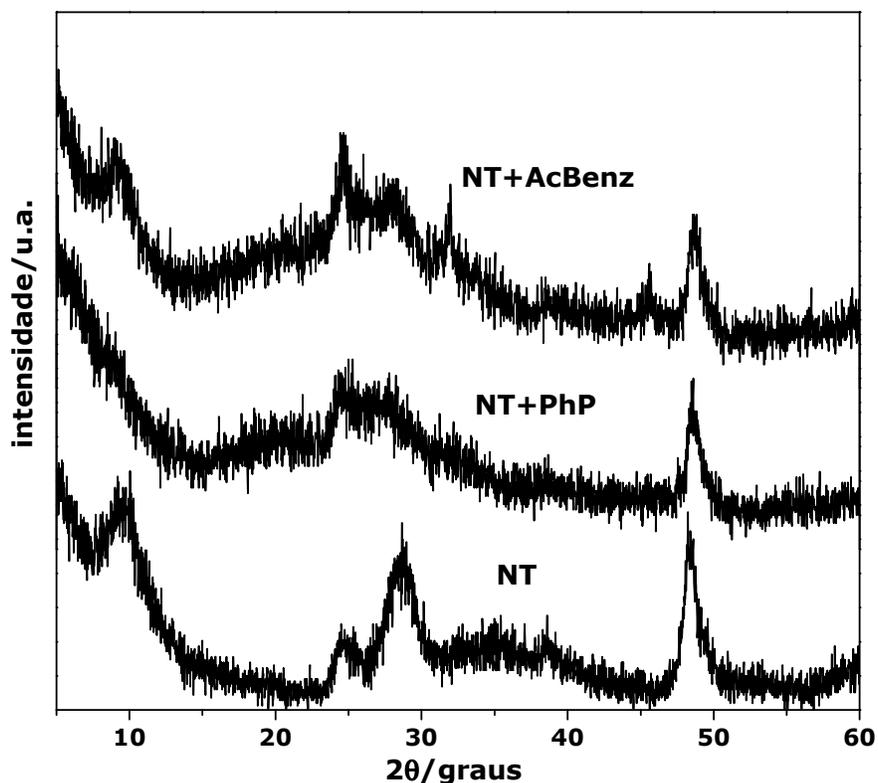


Figura IV.3.13: DRX do nanotubo após a interação com as moléculas orgânicas.

Analisando o DRX dos nanotubos que interagiram com o AcBenz observa-se que a estrutura cristalina do nanotubo de partida foi mantida. Para

o caso do PhP, o pico em torno de 10° em 2θ , mais uma vez, não aparece no difratograma, indicando uma possível destruição das paredes do nanotubo.

Na Figura IV.3.14 são apresentadas às curvas de DTA-TGA dos nanotubos após a interação.

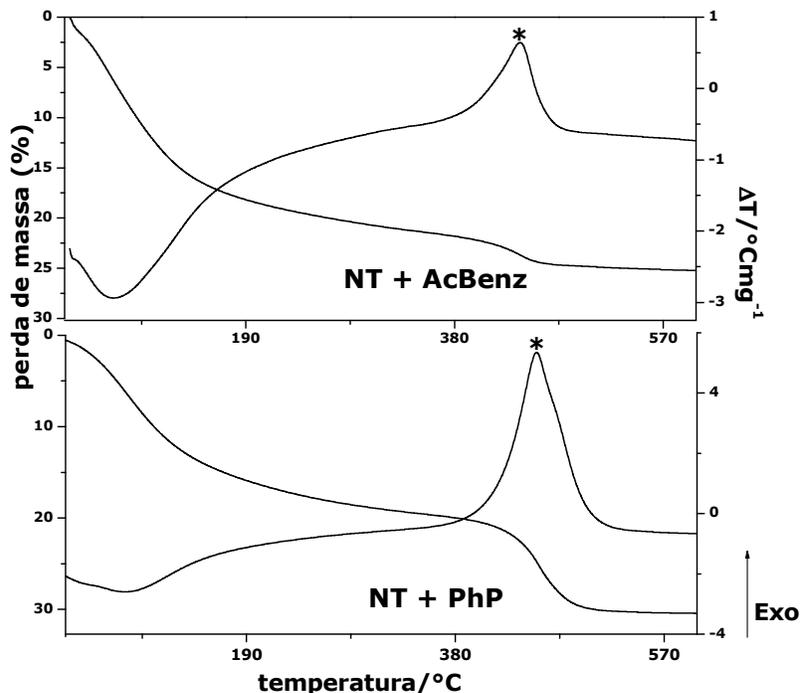


Figura IV.3.14: DTA-TGA do nanotubo após a interação com as moléculas orgânicas.

Analisando as curvas de TGA-DTA (Figura IV.3.14) notamos que a amostra contendo PhP apresentou perda de massa de 30,42% ao passo que, a amostra contendo AcBenz apresentou perda de massa de 25%. Com relação à curva de DTA, ambas as amostras, apresentaram o pico exotérmico, já comentado em seções anteriores.

Analisando os dados de DTA-TGA, em princípio, temos um indicativo que os nanotubos, mesmo em temperatura ambiente e com menor tempo de reação, possuem uma boa interação com moléculas ácidas.

Resultados da análise de carbono são apresentados na Tabela IV.3.4

Tabela IV.3.4: Análise de carbono dos nanotubos após a interação.

Molécula	%C
AcBenz	1,45
PhP	9,68

Através da porcentagem de C, podemos calcular a quantidade das moléculas nos nanotubos, obtendo os seguintes valores: 2,11 % de AcBenz; 21,25 % para PhP. Comparando estes resultados com a quantidade de massa perdida no TGA (Figura IV.3.13), tanto para o nanotubo com AcBenz quanto com o PhP, temos um valor de perda de massa total no TGA maior do que no CHN.

Essa diferença, no caso do PhP, se deve a presença de água adsorvida e perda dos grupos hidroxilas superficiais presentes no material. A massa correspondente à água adsorvida e grupos hidroxilas, seria em torno de 10%, valor este proposto de acordo com a quantidade da molécula orgânica calculado por CHN (quantidade de molécula orgânica no nanotubo após a interação), dado que por TGA seria difícil estimar o valor referente à água adsorvida e aos grupos hidroxilas. Deve ser lembrado que junto com a perda de água e hidroxilas também ocorre à perda da cadeia orgânica, como foi observado nas seções anteriores.

Para o caso do AcBenz essa diferença se deve tanto a água adsorvida quanto à água estrutural e hidroxilas de superfície (massa perdida até 400°C), que seria em torno de 23%. Subtraindo essa porcentagem de massa da perda de massa total do TGA temos um valor em torno 2% de perda de massa, que seria a quantidade da cadeia orgânica na amostra para o nanotubo com AcBenz. Este valor está coerente com o calculado via CHN.

Análises SEM dos nanotubos após a interação são apresentadas na Figura IV.3.15.

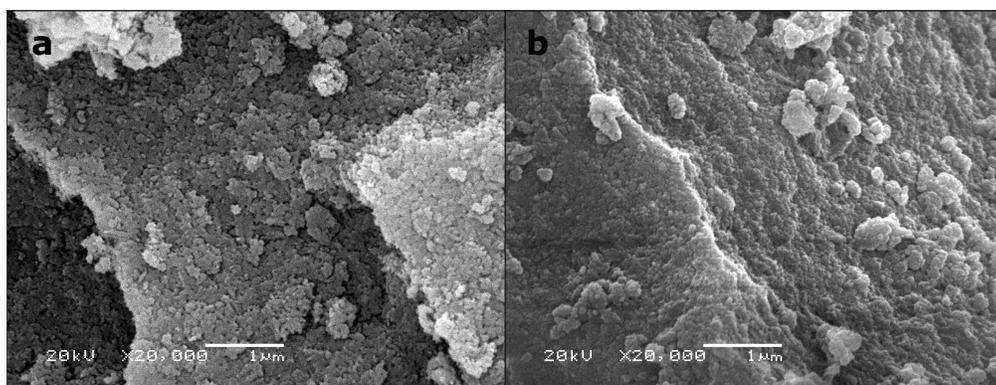


Figura IV.3.15: Imagens SEM do nanotubo de titanato de sódio após a interação com os ligantes: **a)** AcBenz, **b)** PhP.

As imagens SEM (Figura IV.3.15) mostram que ambas as moléculas orgânicas usadas quando interagem com os nanotubos de titanato, aparentemente, promovem a perda da morfologia tubular das partículas presentes.

Para avaliar se houve manutenção da morfologia tubular, imagens de TEM são apresentadas na Figura IV.3.16.

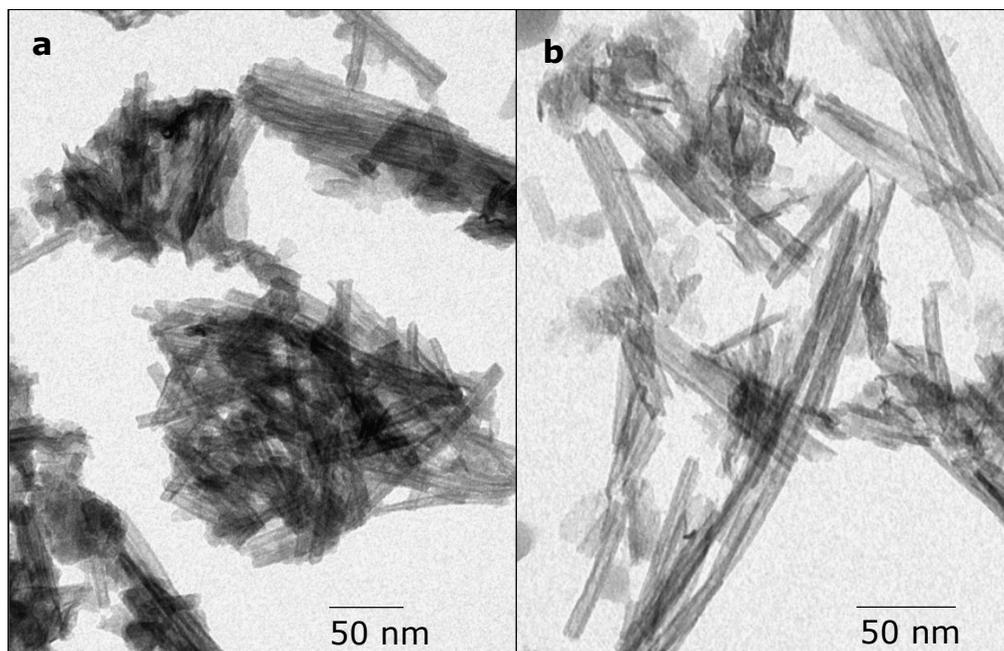


Figura IV.3.16: Imagens TEM do nanotubo de titanato de sódio após a interação com os ligantes em temperatura ambiente: **a)** PhP, **b)** AcBenz.

Nas imagens mostradas na Figura IV.3.16 temos a presença de nanotubos em ambas as amostras que interagiram com os ácidos, no entanto, mesmo usando tempo menor, nos nanotubos após a interação com PhP, observamos muitos nanotubos destruídos, mas em menor quantidade, se comparado ao nanotubo que interagiu por 2 dias.

IV.3.4 Interação química dos ácidos orgânicos com os nanobastões/nanoplacas

Também foram feitos estudos sobre a interação dos nanobastões/nanoplacas (NB) obtidos a partir de $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ com $x = 0,15$, com as moléculas ácidas nas condições de temperatura ambiente e com 19 horas.

Os NB utilizados para este estudo, foram àqueles obtidos pelo tratamento hidrotérmico utilizando as condições P4.

Na Figura IV.3.17 são apresentados os espectros FTIR dos nanobastões/nanoplacas (NB) após a interação com os ácidos orgânicos.

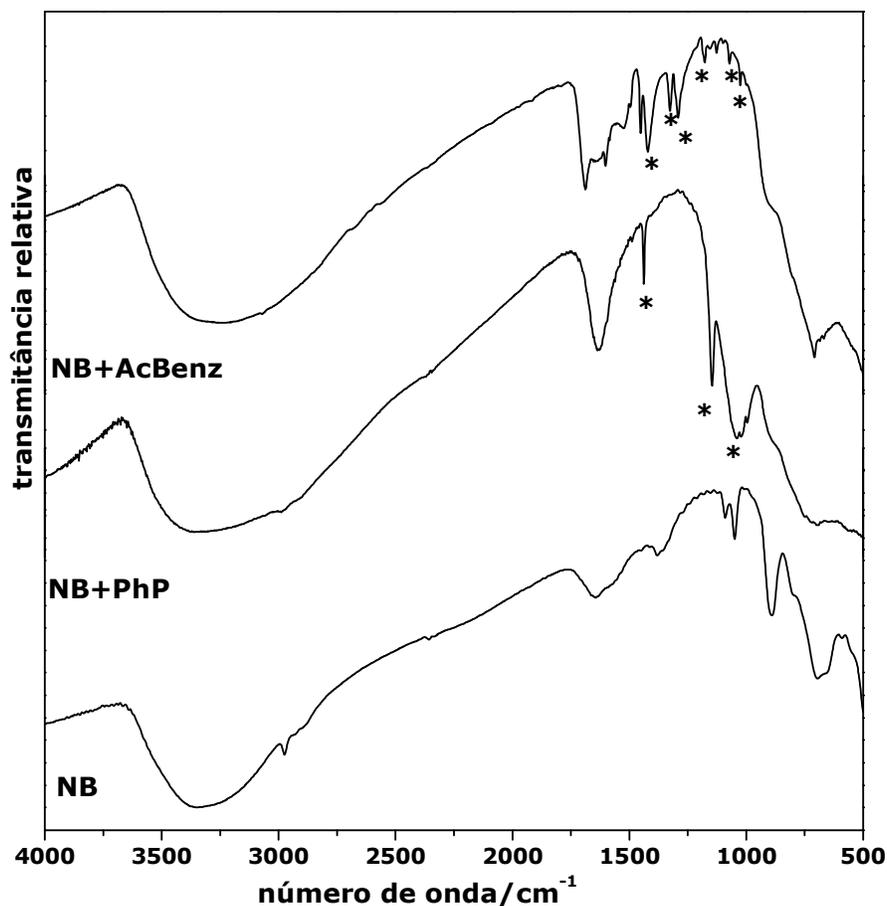


Figura IV.3.17: FTIR dos nanobastões/nanoplacas após a interação com os ácidos orgânicos. (*) bandas características das moléculas ligantes.

No espectro FTIR dos nanobastões após a interação com as moléculas orgânicas, para o caso da molécula PhP, o espectro é bastante semelhante àqueles obtidos após a interação com os nanotubos, sendo identificada a banda em 1436 cm^{-1} característica de grupo PC_6H_5 . Para o caso do AcBenz as bandas apresentaram-se mais intensas quando comparadas com experimentos similares feitos com nanotubos, indicando uma interação mais forte com esta molécula. No espectro também identificamos a banda característica CO_2^- em

1419 cm^{-1} , além das bandas em 1179, 1070 e 1024 cm^{-1} atribuídas aos diferentes modos de deformação C-H do anel aromático.

Na Figura IV.3.18 são apresentados os DRX dos nanobastões/nanoplasas (NB) após a interação com os ácidos orgânicos.

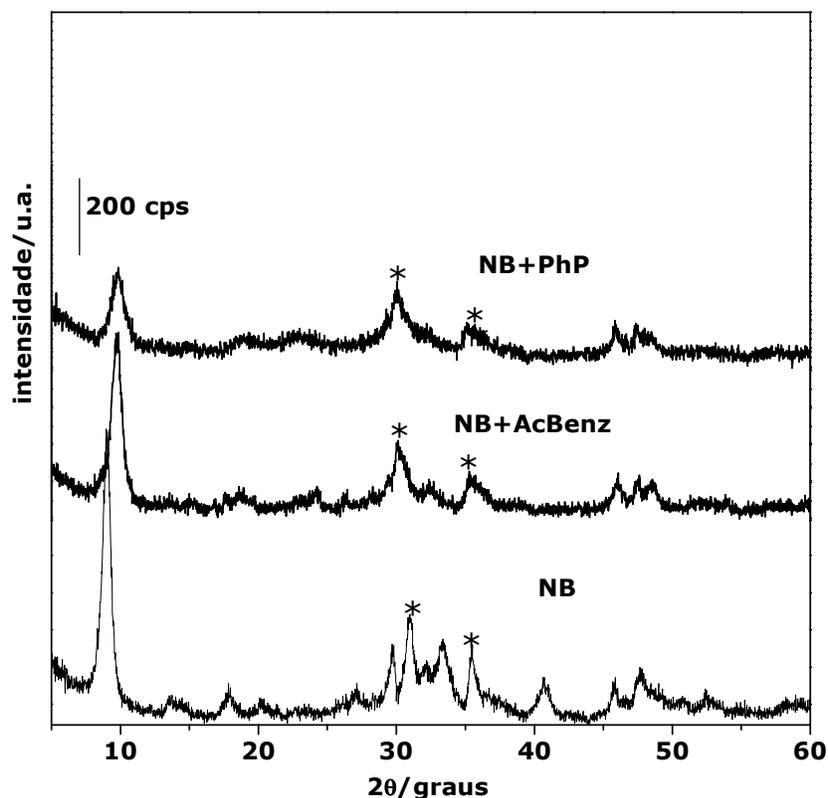


Figura IV.3.18: DRX dos nanobastões/nanoplasas (NB) após a interação com os ácidos orgânicos.

Comparando os difratogramas dos nanobastões/nanoplasas que interagiram tanto com o AcBenz quanto com o PhP (Figura IV.3.18), fica claro que a estrutura cristalina dos nanobastões/nanoplasas de partida foi mantida, sendo observada uma diminuição da intensidade dos picos, principalmente aqueles referentes à fase titanato. Foi observada também, a ausência do pico em torno de 40°, referente à família de planos (h 0 0) da fase titanato, o que pode estar relacionado à desorganização estrutural do material. Além da ausência do pico citado, observa-se um discreto alargamento acompanhado de deslocamento do pico em torno 10° (2θ). Esse resultado pode estar ligado à diminuição do teor de água nas paredes dos NB.

Na Figura IV.3.19 são apresentadas às curvas de DTA-TGA dos nanobastões/nanoplasas (NB) após a interação com os ácidos orgânicos.

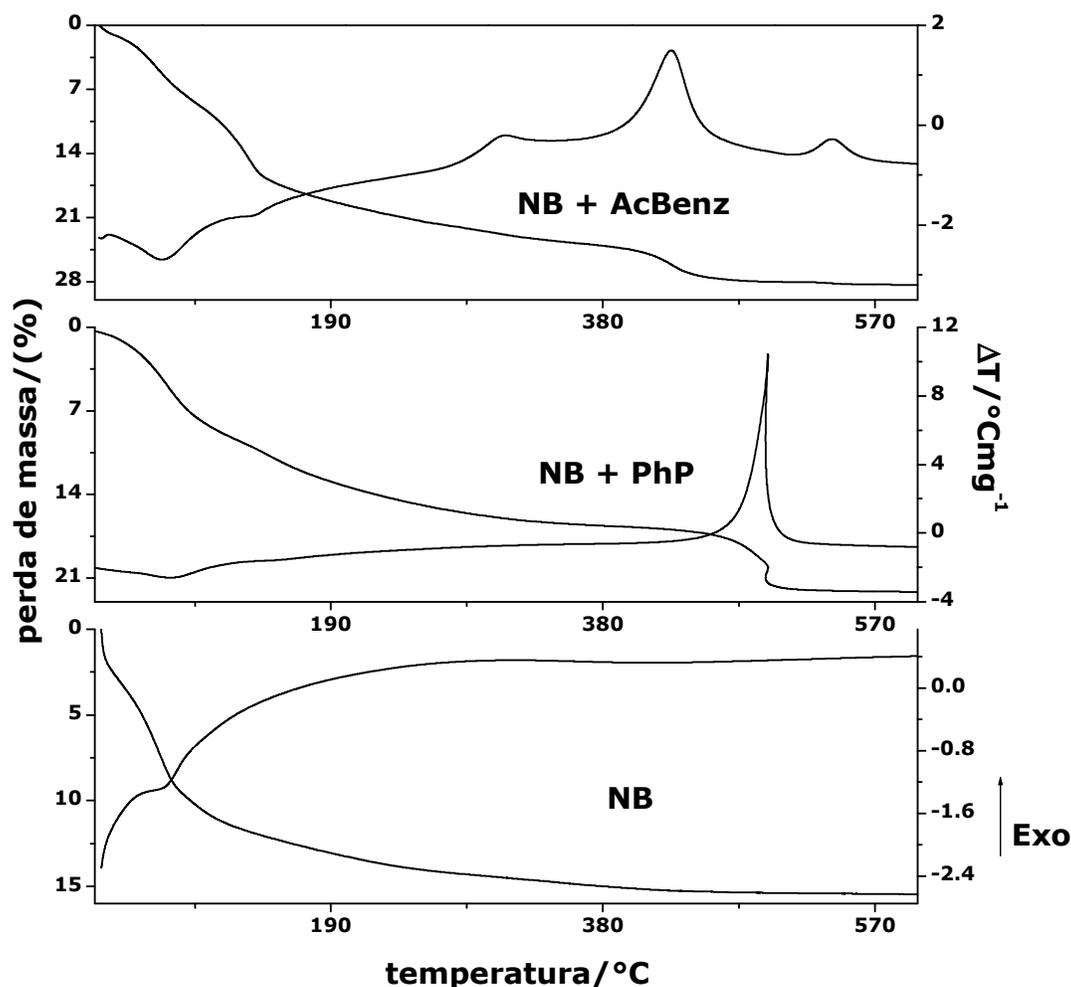


Figura IV.3.19: DTA-TGA dos nanobastões/nanoplasas (NB) após a interação com os ácidos orgânicos.

Analisando as curvas de TGA-DTA (Figura IV.3.19) notamos que o NB perde um valor de massa de aproximadamente 14% até 250°C, que pode ser atribuída á presença de água estrutural.

A curva de TGA do NB com a molécula PhP apresentou perda de massa total de 22 % e a amostra com AcBenz apresentou perda de massa de 28 %. Com relação à curva de DTA, ambas as amostras, AcBenz e PhP, apresentaram o pico exotérmico, já mencionado em casos anteriores.

Resultados da análise de carbono são apresentados na Tabela IV.3.5.

Tabela IV.3.5: Análise de carbono dos nanobastões/nanoplacas após a interação com os ácidos orgânicos.

Molécula	%C
PhP	5,85
AcBenz	9,82

Através da porcentagem de C, podemos calcular a quantidade de molécula nos NB, obtendo os seguintes valores: 14,28 % de AcBenz; 12,84 % para PhP.

Comparando estes resultados com a quantidade de massa perdida no TGA (Figura IV.3.19), tanto para o NB com AcBenz quanto com o PhP, temos um valor de perda de massa total no TGA maior do que no CHN. Essa diferença se deve a água adsorvida, água estrutural e grupos hidroxilas superficiais que estão presentes no material, cujos valores seriam em torno de 14 % para o NB com AcBenz e 10 % para o NB com PhP. Estes valores foram propostos de acordo com a quantidade da molécula orgânica calculado por CHN (quantidade de molécula orgânica no NB após a interação), dado que por TGA seria difícil estipular o valor referente à água adsorvida e aos grupos hidroxilas, pois junto com a perda de água e das hidroxilas também ocorre à perda da cadeia orgânica, como já observado nas seções anteriores.

Na Figura IV.3.20 são apresentadas às imagens SEM dos nanobastões/nanoplacas (NB) após a interação com os ácidos orgânicos.

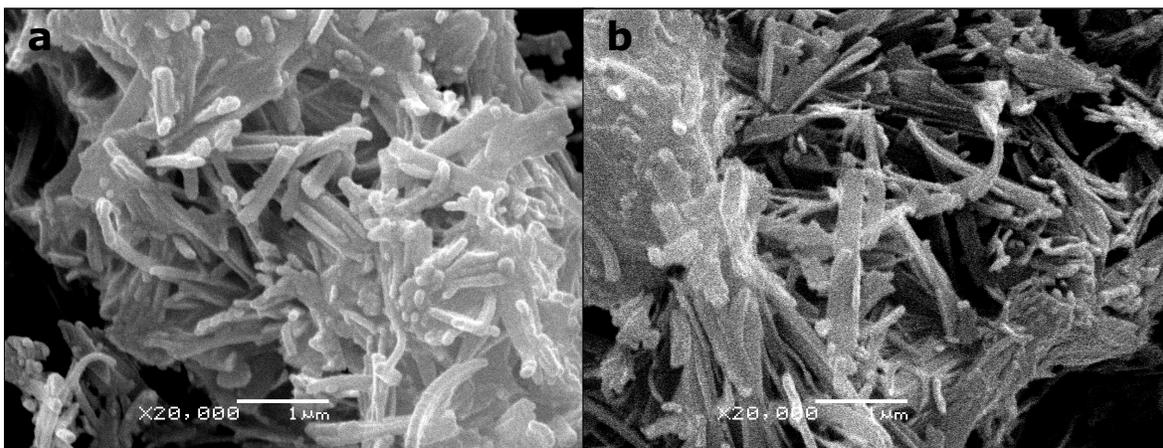


Figura IV.3.20: Imagens SEM dos nanobastões/nanoplacas (NB) após a interação com os ácidos orgânicos: **a)** PhP, **b)** AcBenz.

Nestas imagens observamos a presença de estruturas cilíndricas nos aglomerados, mostrando que a morfologia do material de partida foi mantida após a interação com estas moléculas.

Com os resultados aqui apresentados concluímos que a presença de ZrO_2 na partícula, promove maior estabilidade não só no que diz respeito à morfologia como à estrutura cristalina do material de partida, além de levar a uma maior adsorção do AcBenz.

V - Conclusões

Serão apresentadas as conclusões relativas à: i) a obtenção dos óxidos precursores; ii) o efeito da razão molar de TiO_2 e ZrO_2 na morfologia do óxido obtido via tratamento hidrotérmico em solução aquosa de NaOH; iii) efeito dos parâmetros de sínteses e iv) interações químicas das nanopartículas com ácidos e bases orgânicas.

i) Óxidos Precursores

Em relação à síntese dos precursores, as caracterizações realizadas indicam que os compostos objetivados foram obtidos.

ii) Efeito da Razão Molar nos produtos do tratamento hidrotérmico.

Em que diz respeito à composição dos óxidos no tratamento hidrotérmico foi observado que as amostras com x até 0,20 apresentaram nanotubos, nanobastões e nanoplacas. Entretanto, para x acima de 0,15 mostraram a existência de duas fases cristalinas, titanato de sódio e ZrO_2 tetragonal. Para a composição com $x = 0,50$ há presença de somente nanoplacas; através do mapeamento elementar e imagem por perda de energia foi confirmada a segregação de fases. Os valores de x acima de 0,50 não apresentaram nanoestruturas, tendo como fase formada o ZrO_2 tetragonal.

iii) Variação dos parâmetros de síntese.

Em relação ao precursor, com ou sem tratamento térmico, é observado que nas amostras que já são obtidas cristalinas pela precipitação homogênea não há diferenças entre os produtos do tratamento hidrotérmico. No entanto,

para a amostra com $x = 0,50$ foi observado que, quando o precursor é tratado termicamente, o produto obtido possui a mesma estrutura cristalina do óxido de partida, entretanto, a morfologia é diferente, ou seja, foram obtidos nanotubos. Para o óxido não tratado termicamente há uma segregação de fases, com mudança morfológica. No caso do produto obtido via tratamento hidrotérmico com $x = 1$ não houveram alterações morfológicas. Por outro lado, quando o tratamento hidrotérmico foi feito a partir da estrutura tetragonal; verificou-se a presença de duas fases, monoclinica e a tetragonal, para o caso no qual se partiu da estrutura monoclinica, foi observado somente aumento da cristalinidade do material.

Com respeito ao aumento de volume de solução na autoclave foi observado um aumento na cristalinidade somente na amostra com $x = 0,15$ e ausência do arranjo tridimensional na forma de flores.

No produto do tratamento hidrotérmico com $x = 0$ obtido nas condições de temperatura de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 7 dias, através das imagens TEM, é confirmada a presença de nanotubos. Essa formação de nanotubos também foi alcançada com temperatura de $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempos menores (2 dias).

O aumento do tempo e da temperatura reacional proporciona maior cristalinidade dos produtos de tratamento hidrotérmicos nas composições de $x = 0,15$ e $0,50$. Em relação à morfologia, na composição de $x = 0,15$ tem-se mistura de nanobastões e nanoplacas sendo que o aumento de tempo e temperatura promove a diminuição das nanoplacas. Na composição de $x = 0,50$ observou-se somente nanoplacas, as quais não foram afetadas com o aumento do tempo e temperatura.

Os óxidos com composição de $x = 0,80$ e 1 não apresentam mudanças morfológicas mesmo fazendo uso de temperatura e tempo mais elevados.

iv) Interações químicas com ácidos e bases orgânicas.

As interações químicas com os nanotubos de titanato de sódio mostraram que essas estruturas, quando na presença de moléculas ácidas apresentaram mudanças em sua estrutura cristalina original de acordo com as condições de reação: tempo e temperatura. As técnicas de FTIR e DTA-TGA confirmam a presença de compostos orgânicos nos produtos de interação. A

modificação na estrutura cristalina foi mais drástica quando a reação foi realizada com aquecimento, sendo que no caso do ácido fenilfosfônico observou-se a formação da estrutura α -fenilfosfonato de Ti (IV) via reação de condensação.

Além da mudança na estrutura cristalina foi observada também a perda da morfologia quando a interação foi feita com aquecimento. Por outro lado, quando se faz a interação na temperatura ambiente e com tempo menor com o AcBenz, a morfologia tubular é conservada, contudo para o caso do PhP é observada baixa quantidade de nanotubos.

Para as interações feitas com os nanobastões/nanoplacas com $x = 0,15$, foi observado que o AcBenz interage mais fortemente com esses materiais, e que esta interação, tanto para o AcBenz, quanto para o PhP, não promove a perda de morfologia. Este resultado indica que os nanobastões/nanoplacas são mais estáveis (do ponto de vista morfológico) que os nanotubos. Provavelmente, tal resistência seja devida ao tipo de morfologia e a presença de ZrO_2 .

Como conclusão geral, ratificamos que a composição química e a estrutura cristalina do material de partida são fatores de grande relevância na obtenção de materiais nanoestruturados via tratamento hidrotérmico e que, pela primeira vez, foram obtidos os nanotubos de $ZrTiO_4$ com diâmetros pequenos.

VI - Trabalhos Futuros

Considerando os resultados desta Dissertação, novas possibilidades podem ser avaliadas. Dentre elas, destacamos:

- i) estudo do mecanismo de formação dos nanotubos de $ZrTiO_4$;
- ii) avaliar a interação dos materiais nanoestruturados aqui obtidos, com moléculas orgânicas com cadeias de diferentes tamanhos, como também com mais de um grupo funcional;
- iii) testes catalíticos com as nanoestruturas obtidas nesta Dissertação, comparando os resultados com os catalisadores “*bulk*”.

VII - Bibliografia

- [1]Z.Y. Yuan, B.L. Su, *Colloids Surf. A*, **24**, 173 (2004).
- [2]C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards, *Chem. Eur. J.*, **8**, 28 (2002).
- [3]O.L. Alves, *Parcerias Estratégicas*, **18**, 23 (2004).
- [4]S. Ijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [5]M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, H. Arakawa, *Solid State Commun.*, **133**, 493 (2005).
- [6]C.N.R. Rao, A. Govindaraj, G. Gundiah, S.R.C. Vivekchand, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 4665 (2004).
- [7]A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates , *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
- [8]P. Davit, G. Martra, S. Coluccha, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **47**, 359 (2004).
- [9]I. O. Mazali, *Tese de Doutorado*, UNICAMP (2001).
- [10]J. Nair, F. Mizukami, Y. Oosawa, T. Okubo, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1275 (1999).
- [11]L.J. Alemany, M.A. Banares, E. Pardo, F. Martin-Jimenez, J.M. Blasco, *Mater. Charact.*, **44**, 271 (2000).
- [12]C. Tsai, H. Teng, *Chem. Mater.*, **16**, 4352 (2004).
- [13]C.N.R. Rao, M. Nath, *Dalton Trans.*, **1**, 1 (2003).
- [14]P. Hoyer, *Langmuir*, **12**, 1411 (1996).
- [15]H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirashima, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2971 (1999).

-
- [16]T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
- [17]B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 281 (2003).
- [18]Y.Q. Wang, G.Q.Hu, X.F. Duan, H.L. Sun, Q.K. Xue, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 427 (2002).
- [19]S. Zhang, L.M. Peng, Q. Chen, G.H. Du, G. Dawson, W.Z. Zhou, *Phys Rev. Lett.*, **91**, 256103 (2003).
- [20]D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *J. Mater. Chem.*, **14**, 3370 (2004).
- [21]S. Zhang, Q. Chen, L.M. Peng, *Phys. Rev. B*, **71**, 014104 (2005).
- [22]O.P. Ferreira, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, O.L. Alves, *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 293 (2006).
- [23]J. Yang, Z. Jin X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, *Dalton Trans.*, **20**, 3898 (2003).
- [24]Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Mater. Res.*, **19**, 982 (2004).
- [25]X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.*, **9**, 2229 (2003).
- [26]C. C. Tsai, H. Teng, *Chem. Mater.*, **18**, 367 (2006)
- [27]R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 577 (2003).
- [28] D. V. Barvykin, J. M. Friedrich, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, *Chem. Mater.*, **18**, 1124 (2006).
- [29]E. Morgado Jr., M. A. S. Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo, A. S. Araújo, *Solid State Sci.*, **8**, 888 (2006).
- [30]R. Menzel, A. M. Peiró, J. R. Durrant, M. S. P. Shaffer, *Chem. Mater.*, **19**, A (2006).
- [31]D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen, N. Ming, *Chem. Mater.*, **18**, 547 (2006).
- [32]J. Li, Z. Tang, Z. Zhang, *Electrochem. Commun.*, **7**, 62 (2005).
- [33]A. Liu, M. Wei, I. Honma, H. Zhou, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 371 (2006).
- [34]A. Liu, M. Wei, I. Honma, H. Zhou, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 371 (2006)
- [35]X. G. Xu, X. Ding, Q. Chen, L. M. Peng, *Phys. Rev. B*, **73**, 165403 (2006).

-
- [36]X. G. Xu, X. Ding, Q. Chen, L. M. Peng, *Phys. Rev. B*, **75**, 035423 (2007).
- [37]A. Liu, M. Wei, I. Honma, H. Zhou, *Anal. Chem.*, **77**, 8068 (2005).
- [38]X. Ma, C. Feng, Z. Jin, X. Guo, J. Yang, Z. Zhang, *J. Nanoparticle Res.*, **7**, 681 (2005).
- [39]P. Umek, P. Cevc, A. Jesih, A. Gloter, C. P. Ewels, D. Arcon, *Chem. Mater.*, **17**, 5945 (2005).
- [40]M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Electrochem. Society*, **153**, A1232 (2006).
- [41]H. Tokudome, M. Miyauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1974 (2005).
- [42]O. L. Alves, N.E.D. Caballero, O.P. Ferreira e S.G. de Moraes, *Patente Brasileira*, **PI 0505217 – 3**, (2005).
- [43]C. Zhang. X. Jiang, B. Tian, X. Wang, X. Zhang, Z. Du, *Colloid Surf. A*, **257**, 521 (2005).
- [44]X. Tang, B. K. Mezick, H. Kulkarni, Y. Wu, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 1507 (2007)
- [45]H. Langhuan, S. Zhongxin, L. Yingling, *J. Ceramic. Soc Jp.*, **115**, 28 (2007)
- [46]B. M. Reddy, A. Khan, *Catal. Rev.*, **47**, 257 (2005)
- [47]H. H.Kung, *Transition Metal Oxides Surface Chemistry and Catalysis*, **45**, 1 (1989).
- [48]G.R. García, M.G. Hipólito, J.G. Mendoza, M.A. Frutis, C. Falcony, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **15**, 439 (2004).
- [49]Y. Liu, C. Zheng, W. Wang, Y. Zhan, G.H. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 3120 (2002).
- [50]L. Li, W. Wang, *Solid State Commun.*, **127**, 639 (2003).
- [51]C.N.R. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.*, **16**, 1581 (1997).
- [52]C. Shao, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, N. Yu, X. Yang, *J. Crystal. Growth*, **267**, 380 (2004).
- [53]Y. Wan, J. Ma, W. Zhou, Y. Zhu, X. Song, H. Li, *Appl. Catal. A*, **277**, 55 (2004).

-
- [54]K. Takahashi, M. Shibagaki, H. Matsushita, **EP 585053-A, EP 585053-A1, JP6065127-A, US5576467-A** (1996).
- [55]B.M. Reddy, B. Chowdhury, E.P. Reddy, A. Fernández, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **162**, 431 (2000).
- [56]H. Matsumoto, M. Sekine, N. Miura, R. Nakano, S. Matsumoto, *Jpn. J. Appl Phys.*, **44**, 1013 (2005).
- [57]Y. Wang, J. J. S. Avilés, *Nanotechnology*, **15**, 32 (2004).
- [58]Q. Lu, D. Chen, X. Jiao, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1127 (2003).
- [59]Y. Luo, I. Szafraniak, N. D. Zakharov, V. Nagarajan, M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, R. Ramesh, M. Alexe, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 440 (2003).
- [60]K. Byrappa, M.Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 2001.
- [61]F.P. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt, E. A. Sturm, *J. Catal.*, **108**, 401 (1987).
- [62]G.Y. Guo, Y.L. Chen, *J. Solid State Chem.*, **178**, 1675 (2005).
- [63]U. Balachandran, N. G. Eror, , *J. Solid State Chem.*, **42**, 276 (1982).
- [64]K. Nishida, K. Morisawa, A. Hiraki, S. Muraishi, T. Katoda, *Appl. Surf.Sci*, **159**, 143 (2000).
- [65]T. Osaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.*, **7**, 321 (1978).
- [66]Y. Okamoto, T. Isobe, M. Senna, *J. Non-Crystalline Solids*, **180**, 171 (1995).
- [67]F. Azough, R. Freer, J. Petzelt, *J. Mater. Sci.*, **28**, 2273, (1993).
- [68]M. A. Krebs, R. A. Condrate, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 1327 (1988).
- [69]C. Urlacher, J. Mugnier, *J. Raman Spectrosc.*, **27**, 785 (1996).
- [70]O.P. Ferreira, *Tese de Doutorado*, UNICAMP (2006).
- [71]X. Y. Liu, N.J. Coville, *S. Afr J. Chem.*, **58**, 110 (2005).
- [72]B. Poudel, W.Z. Wang, C. Dames, J.Y. Huang, S. Kunwar, D.Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen, Z.F. Ren, *Nanotechnology*, **16**, 1935 (2005).
- [73]X. M. Wang, P. Xiao, *J. Mater. Res.*, **21**, 355 (2006).
- [74]M. Gratzel, *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*, CRC Boca Raton, FL (1989)

-
- [75]K. D. Dobson, A. J. McQuillan, *Spectrochim. Acta A*, **56**, 557 (2000)
- [76] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *Chem. Mater.*, **13**, 4367 (2001).
- [77]M. E. Medeiros, *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP (1991)
- [78]D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, (1979).
- [79]J. N. Nian, H. Teng, *J. Phys.Chem. B*, **110**, 4193 (2006).
- [80]A. A. Anillo, M. A. Villa-García, R. Llavona, M. S. Suárez, J. Rodríguez, *Mater. Res. Bull.*, **34**, 627(1999).
- [81]D. S. Seo, H. Kim, H. C. Jung, J. K. Lee, *J. Mater. Res.*, **18**, 571 (2003).