

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

“ESTUDO DO CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS DE TiO₂”

Bruno Rodrigues de Moura

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

**São Carlos - SP
2020**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Bruno Rodrigues de Moura, realizada em 29/05/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Flavio Leandro de Souza (UFABC)

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli (UNESP)

Prof. Dr. Alexander Hiroshi Kasama (Petrobras)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

DEDICATÓRIA

Dedico à minha família, que toparam, conscientes ou não, embarcarem nessa aventura.

Debora, companheira que dividiu comigo muitas dúvidas e alegrias durante mais essa jornada. Te amo!

Bia e Bento, nas muitas horas que não estava com vocês me dediquei a esse trabalho.

Aos meus pais. Ricardo e Alzilia (*in memoriam*), hoje além do amor reconheço a responsabilidade que é educar os filhos. Obrigado por tudo!

À minha irmã por toda ajuda sempre que foi preciso.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Edson Roberto Leite por toda a orientação ao longo dos últimos anos. Exemplo de como exercer o trabalho científico.

Aos colegas do LIEC: Tiago Conti, Lucas Leite, Adriano Rabelo, William Leonel, Bruno Lima, Santiago Johnson, Mitchell González, Mario Soares, Everton Willian, Régis Schiavon, Renata Sala, Júlio César Sczancoski, Cibele, João Batista, Murilo, Fabrício, Cipriano Gozzo, Marcelo , Josiane Souza, Gabriel Rocha, Rebecca, Rori Camargo, Luma Garcia, Daniela Caceta, Cíntia dos Santos e Silvio Barbosa, pelas discussões científicas e auxílios.

Aos professores do LIEC: Prof. Dr. Elson Longo da Silva, Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales, Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza e Prof. Elton Fabiano Sitta.

Aos professores da banca.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço ao apoio no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa ao projeto CDMF/FAPESP número 2013/07296-2.

Agradeço à PETROBRAS pela oportunidade de desenvolvimento através da realização desta tese.

Agradeço a empresa nChemi pelo fornecimento dos nanocristais de ZrO_2 aplicado nos testes de crescimento.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A – Área

AO – *Ácido Oleico*

Au – Ouro

butTi(IV) – Butóxido de titânio (IV)

DRX – Difração de raio-X

FFT – Fast Fourier transform

G – Energia livre de Gibbs

HRTEM – High resolution transmission electronic microscopy

isopTi(IV) – Isopropóxido de titânio (IV)

MET – Microscópio eletrônico de transmissão

OA -- *Oriented attachemnt*

OR -- *Ostwald ripening*

p – Pressão

r^* - Raio crítico

T – Temperatura

TG - Termogravimetria

TiO₂ – Dióxido de titânio

UV – Radiação ultravioleta

ZrO₂ – Dióxido de zircônio

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs

γ – Energia superficial

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1-1 Dados para estrutura cristalina do $\text{TiO}_2^{(2\theta)}$	4
TABELA 5.3.2-1 Valor médio do comprimento dos nanocristais de TiO_2 nas sínteses com variação da concentração do precursor butTi(IV).....	64
TABELA 5.3.2-2 Valor médio da largura dos nanocristais de TiO_2 nas sínteses com variação da concentração do precursor butTi(IV).....	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1-1 – Estruturas cristalinas dos polimorfos de TiO ₂ : rutilo (tetragonal), brookite (ortorrômbica), anatase (tetragonal) ⁽²⁷⁾	3
FIGURA 2.1-2 Distribuição de tamanho de TiO ₂ em produtos alimentícios e de higiene pessoal (a). Concentração de TiO ₂ em alimentos(b) e em produtos de higiene (c) ⁽²⁹⁾ .5	5
FIGURA 2.1-3 Posição de banda de vários semicondutores em solução aquosa em 6	6
FIGURA 2.2-1-Diagrama do processo de nucleação e crescimento mostrando os passos e a dependência com a energia livre de Gibbs (G) com o tamanho do cristal ⁽³⁶⁾	9
FIGURA 2.2-2 Forma de Wulff para um cristal bidimensional (a) e Forma de Wulff para o TiO ₂ anatase baseado em cálculos de energia de superfície <i>ab initio</i> ⁽¹⁵⁾	10
FIGURA 2.3-1 Esquema com o crescimento por maturação de Ostwald, as partículas maiores crescem em detrimento das menores.....	11
FIGURA 2.3-2 representação de uma efetiva e não efetiva colisão entre partículas. Mecanismo de <i>oriente attachment</i> ⁽¹¹⁾	12
FIGURA 2.3-3 modelo de crescimento de nanocristais de titânio proposto por DALMSCHIO e LEITE ⁽²⁶⁾	13
FIGURA 2.3-4 Esquema de comparação entre o mecanismo de crescimento por OA e o processo de polimerização por adição ⁽¹⁰⁾	14
FIGURA 2.3-5 Ilustração esquemática do crescimento mediado por partículas com (a) baixa densidade e (c) alta densidade de nanopartículas primárias. Imagens SEM de mesopartículas de Au obtidas através do processo de crescimento mediado por partículas com (b) baixas e (d) altas densidades de nanopartículas primárias ⁽⁴¹⁾	16
FIGURA 2.4-1 Números de trabalhos na base web of Science nos últimos 20 anos com o termo nano* synthesis. Pesquisa feita em 29/04/2020.	17
FIGURA 2.4-2 Mapa de árvore do números de trabalhos na base web of Science por países com o termo nano* synthesis. Pesquisa feita em 29/04/2020.	17
FIGURA 2.4-3 Números de trabalhos na base web of Science nos últimos 20 anos com o termo nano* synthesis, usando TIO ₂ como filtro. Pesquisa feita em 29/04/2020.	18
FIGURA 2.4-4 Apresentação dos tipos de sínteses sol-gel de nanocristais baseado no trabalho de NIEDERBERGER e PINNA ⁽¹⁷⁾	19

FIGURA 2.4-5 esquema de um núcleo inorgânico e a capa orgânica e a conformação da capa orgânica de acordo com a afinidade com o solvente ⁽⁵⁴⁾	20
FIGURA 4.2.2-1 Multi reator Parr serie 5000.	24
FIGURA 4.3-1 Esquema do procedimento de reação e purificação utilizado na síntese dos nanocristais de TiO ₂	26
FIGURA 5.1-1 – Estrutura molecular dos alcóxidos de titânio utilizados para avaliar a influência dos precursores nas estruturas dos nanocristais. a) o isopropóxido de titânio e b) butóxido de titânio.	33
FIGURA 5.1-2 – Difratoograma dos nanocristais deTiO ₂ das sínteses dos dois precursores nos tempos de síntese de 1h e 64h.....	35
FIGURA 5.1-3 - TG dos nanocristais deTiO ₂ das sínteses dos dois precursores nos tempos de síntese de 1h e 64h.	36
FIGURA 5.1-4 Gráfico com a área superficial e a massa orgânica específica de nanocristais de TiO ₂ com tempos de síntese de 15min, 1h,16h e 64h retirado do trabalho de DALMASCHIO e LEITE ⁽²⁶⁾	37
FIGURA 5.1-5 – Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h.	38
FIGURA 5.1-6 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ utilizando precursor de isopropóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h.....	39
FIGURA 5.1-7 Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 1h.	40
FIGURA 5.1-8 Imagem de MET dos nanocristais de TiO ₂ utilizando precursor de isopropóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 1h.....	41
FIGURA 5.1-9 Imagem de TEM com detalhes das diferentes morfologias encontradas nas sínteses com os dois precursores, butóxido de titânio(IV) e isopropóxido de titânio(IV) com tempos de síntese de 1h e 64h. a) Nanocristal de TiO ₂ na sua estrutura bipiramidal, escala 1nm, b) Attachment de duas estruturas bipiramidais no formato de halter, escala 5nm, c) um nanobastão, escala 5nm, d) Halter com estreitamento da região central, escala 5nm. e) Nanobastão com maior comprimento, escala 20nm.	42
FIGURA 5.2-1 Dispersão dos nanocristais de TiO ₂ em tolueno das sínteses de com precursor butóxido de titânio(IV) nos tempos de 15min, 1h,16h e 64h e com precursor de isopropóxido de titânio(IV) nos tempos de 1h e 64h, todos as dispersões sem exposição à radiação ultravioleta.	44

FIGURA 5.2-2 - Dispersão dos nanocristais de TiO ₂ em tolueno das sínteses com precursor butóxido de titânio(IV) nos tempos de 15min, 1h,16h e 64h e do precursor de isopropóxido de titânio(IV) nos tempos de 1h e 64h, todas as dispersões após exposição à radiação ultravioleta.	44
FIGURA 5.2-3 TG dos nanocristais de TiO ₂ das sínteses com butóxido de titânio(IV) e isopropóxido de titânio(IV) no tempo de síntese 64h com e sem exposição à radiação UV.	45
FIGURA 5.2-4 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h sem exposição à radiação UV.	47
FIGURA 5.2-5 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h sem exposição à radiação UV.	48
FIGURA 5.2-6 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h sem exposição à radiação UV.	49
FIGURA 5.2-7- Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h sem exposição à radiação UV. Detalhe com o FFT identificando os planos do nanocristal.	50
FIGURA 5.2-8 Estrutura de Wulff do nanocristal de TiO ₂ anatase ⁽¹⁵⁾	51
FIGURA 5.2-9 – Esquema demonstrando o efeito do tempo de reação na forma dos nanocristais e a influência da maior exposição das faces dos planos (001) no aumento da degradação da capa orgânica e conseqüentemente resultando em maior instabilidade dos nanocristais, quando expostos a radiação UV.....	52
FIGURA 5.3.1-1 Contagem do tamanho de partícula dos cristais de TiO ₂ nos tempos de síntese de 1h e 64h.....	54
Figura 5.3.1-2 Contagem do tamanho dos nanocristais de TiO ₂ nos tempos de 1h e 64h apresentados por Dalmaschio e Leite ⁽²⁶⁾	54
FIGURA 5.3.1-3 Imagem de HRTEM de nanocristais de TiO ₂ encontrados nos diferentes tempos de sínteses. (a) Estrutura similar a estrutura de Wulff para o TiO ₂ anatase. (b) Nanobastão após difusão superficial dos átomos e prestes a ocorrer a fragmentação, (c) Nanocristal menor sem uma maior definição de forma, (d) Nanohalter e (e) Nanobastão.	56
FIGURA 5.3.1-4 Imagens de TEM de diferentes morfologias de nanocristais de TiO ₂ sintetizados com: (a) sem NaF; (b) 0,2mmol NaF; (c) 0.5 mmol NaF e (d) 0.5 mmol NH ₄ F ⁽⁶⁰⁾	57

FIGURA 5.3.1-5 Imagens de TEM de diferentes morfologias de nanocristais de TiO ₂ sintetizados com: (a, b) tempo de síntese de 1h e (c, d) tempo de síntese de 64h..	58
FIGURA 5.3.2-1 – Imagem de TEM das nanocristais de TiO ₂ no tempo reacional de 1h e concentração 5.....	60
FIGURA 5.3.2-2 – Imagem de TEM das nanocristais de TiO ₂ no tempo reacional de 1h e concentração 5 – detalhe das estruturas cristalinas no meio do aglomerado da nanoestrutura de TiO ₂	61
FIGURA 5.3.2-3 Difrátogramas dos cristais de TiO ₂ das sínteses de diferentes concentrações de 0,5 a 5.	62
FIGURA 5.3.2-4 – Gráficos de barra da contagem do tamanho do comprimento dos nanocristais de TiO ₂ em diferentes concentrações de 0,5 – 4 , no tempo reacional de 1h.	63
FIGURA 5.3.2-5 – Gráficos de barra da contagem do tamanho da largura dos nanocristais de TiO ₂ em diferentes concentrações de 0,5 – 4 , no tempo reacional de 1h.	65
FIGURA 5.3.2-6 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ na concentração 4 no tempo reacional de 1h, com destaque mostrando um attachment side by side.	67
FIGURA 5.3.2-7- Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ na concentração 4 no tempo reacional de 1h, com destaque mostrando um <i>attachment side-by-side</i>	68
FIGURA 5.3.2-8 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ na concentração 4 no tempo reacional de 1h, com destaque mostrando um attachment side-by-side e linha identificando o alinhamento dos átomos.	69
FIGURA 5.3.2-9 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ na concentração 4 no tempo reacional de 1h, com destaque mostrando um attachment side-by-side.....	70
FIGURA 5.3.3-1 Planejamento de experimento fatorial 2 ² apresentando os dois fatores e os valores dos níveis adotados.	71
FIGURA 5.3.3-2 – Superfície de resposta dos experimentos de controle de crescimento com a variação do tempo e concentração do precursor com resposta dos valores de comprimento e largura dos nanocristais.	72
FIGURA 5.3.3-3 Esquema em escala 1nm:1cm, ilustrando a diferença de tamanho entre os nanocristais de TiO ₂ de acordo com o caminho adotado na síntese.....	73
FIGURA 5.4-1 Imagem de TEM dos nanocristais de TiO ₂ sintetizados fora do meio reacional original mostrando o crescimento do nanocristal de forma anisotrópica....	74

FIGURA 5.4-2 Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 sintetizados fora do meio reacional original mostrando o crescimento do nanocristal de forma anisotrópica, destaque para acoplamento de nanocristais de tamanhos diferentes se acoplando.	75
FIGURA 5.4-3 Imagem de TEM em alta resolução dos nanocristais de TiO_2 sintetizados fora do meio reacional original mostrando o crescimento do nanocristal com diferentes attachment.	76
FIGURA 5.4-4 Imagens de MET para o crescimento de nanocristais de TiO_2 com um núcleo e antenas ⁽⁵³⁾ .	77
FIGURA 5.4-5 Imagem de TEM dos nanocristais de ZrO_2 como recebidos, dispersos em tolueno.	79
FIGURA 5.4-6 - Imagem de TEM dos nanocristais de ZrO_2 como recebidos, dispersos em tolueno.	80
FIGURA 5.4-7 - Imagem de TEM dos nanocristais de ZrO_2 após a etapa de crescimento fora do meio reacional demonstrando um crescimento de nanocristais tipo vermes (<i>worm-like</i>).	81
FIGURA 5.4-8 Imagem de TEM dos nanocristais de ZrO_2 após a etapa de crescimento fora do meio reacional demonstrando um crescimento de nanocristais tipo vermes (<i>worm-like</i>). Destaque para a imagem em alta resolução.	82

RESUMO

ESTUDO DO CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS DE TiO₂

Nas últimas três décadas o desenvolvimento da nanotecnologia tornou-se uma realidade em muitas áreas da indústria e da ciência já alcançando aplicações na sociedade em setores como: saúde, tecnologia da informação, transporte, energia, segurança alimentar e meio ambiente. Apesar de todos os trabalhos de pesquisa já realizados, ainda existem lacunas, principalmente, no processo de crescimento e controle da morfologia dos nanocristais. Tal conhecimento é fundamental para que as nanoestruturas apresentem os ganhos esperados nas propriedades óticas, mecânicas, elétricas e magnéticas. Tais características são diretamente dependentes da forma e tamanho das nanoestruturas. Os processos de nucleação e crescimento de cristais são estudados desde o início do século XX, tendo como seu mecanismo mais aceito para explicar esse fenômeno o processo de *Ostwald ripening*, onde as partículas maiores crescem em detrimento das menores. No entanto, este modelo proposto não explica o crescimento observado em muitas sínteses de nanocristais. Em 1998, Penn e Banfield, propuseram um novo modelo de crescimento chamado de *oriented attachment*, onde o crescimento é descrito como uma espécie de auto-montagem (*self-assembly*) de cristais próximos quando ocorre a colisão entre as faces desses cristais, estando estes sobre a mesma orientação cristalográfica. Desde então, muito esforço tem sido feito para entender melhor o mecanismo de *oriented attachment*. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar e controlar o processo de crescimento de nanocristais, utilizando os nanocristais de TiO₂ como modelo, empregando uma rota de síntese solvotermal controlada pelo solvente, sendo utilizado como precursor um alcóxido de titânio e ácido oleico como solvente para obtenção dos nanocristais. Parâmetros como concentração e tempo de sínteses foram avaliados, tendo sido empregadas as técnicas de caracterização de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raio-x e análise termogravimétrica na avaliação dos resultados. A hipótese que dirigiu esse estudo foi verificar se é possível realizar crescimento a partir de nanocristais em meio reacional diferente do meio original de síntese. Neste trabalho são apresentados os resultados alcançados, com destaque para a influência da morfologia na estabilidade dos nanocristais de TiO₂ quando expostos a radiação, o crescimento observado por *oriented attachment side-by-side* e

o crescimento de nanocristais após a etapa de reação em meio reacional diferente do inicial.

Palavras-Chaves: Nanocristais, Oxido de titânio, Nucleação, Crescimento, Automontagem, Coalescência orientada.

ABSTRACT

STUDY GROWTH OF TiO₂ NANOCRYSTALS

In the last three decades, the development of nanotechnology has become a reality in many areas of industry and science, already reaching applications in society in sectors such as: health, information technology, transport, energy, food security and the environment. Despite all the research work already done, there are still gaps, mainly in the process of growth and morphology of nanocrystals. Such knowledge is essential for the nanostructures to present the expected gains in optical, mechanical, electrical and magnetic properties, such characteristics are directly dependent on the shape and size of the nanostructures. The processes of nucleation and crystal growth have been studied since the beginning of the 20th century, with the most accepted mechanism for explaining this phenomenon the Ostwald ripening process, where the largest particles grow at the expense of the smallest ones. However, this proposed model does not explain the growth observed in many nanocrystal syntheses. In 1998, Penn and Banfield, proposed a new growth model called oriented attachment, where growth is described as a kind of self-assembly of close crystals when the collision occurs between the faces of these crystals, being these on the same crystallographic orientation. Since then, much effort has been made to better understand the oriented attachment mechanism. In this context, the objective of this work was to study and control the growth process of nanocrystals, using TiO₂ nanocrystals as a model, employing a solvent-controlled solvothermal synthesis route, using a titanium alkoxide and oleic acid as a precursor for obtaining nanocrystals. Parameters such as concentration and synthesis time were evaluated, using the techniques of characterization of transmission electron microscopy, x-ray diffraction and thermogravimetric analysis to evaluate the results. The hypothesis that led this study was to verify whether it is possible to grow nanocrystals outside the reaction medium of synthesis. In this work, the results achieved will be presented, with emphasis on the influence of morphology on the stability of TiO₂ nanocrystals when exposed to radiation, the growth observed by side-by-side oriented attachment and the growth of nanocrystals after the reaction step in reaction medium different from the initial.

Keywords: Nanocrystals, Titanium oxide, Nucleation, Growth, self-assembly, oriented attachment

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO	3
2.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS	7
2.3 MECANISMOS DE CRESCIMENTO.....	11
2.4 SÍNTESE DE NANOCRISTAIS	16
3 OBJETIVO	22
3.1. OBJETIVO GERAL:.....	22
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	22
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.1. REAGENTES	23
4.2. Equipamentos e materiais	23
4.2.1 Centrifuga.....	23
4.2.2 Reator	23
4.2.3 Caixa seca	24
4.2.4 Placa de aquecimento e agitação	24
4.2.5 Vidrarias e material de laboratório	24
4.3 SÍNTESES DOS NANOCRISTAIS DE TiO_2	25
4.4. CARACTERIZAÇÃO	27
4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X - DRX.....	27
4.4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG	27
4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	28
4.5 COMPARAÇÃO DE PRECURSORES.....	28
4.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS DISPERSÕES DE NANOCRISTAIS TiO_2 EM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	29
4.7 CONTROLE DO CRESCIMENTO DOS NANOCRISTAIS	29

4.8	CRESCIMENTO DOS NANOCRISTAIS FORA DO MEIO REACIONAL ORIGINAL DE SÍNTESE	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	COMPARAÇÃO DE PRECURSORES	33
5.2	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS DISPERSÕES DE NANOCRISTAIS TiO_2 EM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	43
5.3	CONTROLE DO CRESCIMENTO DOS NANOCRISTAIS.....	53
5.3.1	VARIAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE	53
5.3.2	VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO PRECURSOR	58
5.3.3	ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE E DA CONCENTRAÇÃO DO PRECURSOR.....	71
5.4	CRESCIMENTO DOS NANOCRISTAIS FORA DO MEIO REACIONAL ORIGINAL DE SÍNTESE	73
6	CONCLUSÃO	84
7	TRABALHOS FUTUROS.....	85
8	REFERÊNCIAS	86
	ANEXO I Gráficos de distribuição do tamanho dos nanocristais de TiO_2	92

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da nanotecnologia tornou-se uma realidade em muitas áreas da indústria e da ciência já alcançando aplicações na sociedade em setores como: saúde^(1,2), energia^(3,4), segurança alimentar^(5,6) e meio ambiente⁽⁷⁾, nas últimas três décadas. Apesar de todo esforço e investimento, ainda existe muito o que entender e controlar, principalmente, no processo de crescimento e morfologia dos nanocristais⁽⁸⁾. Tal conhecimento é fundamental para que as nanoestruturas apresentem os ganhos esperados nas propriedades óticas, mecânicas, elétricas e magnéticas. Pois tais características são diretamente dependentes da forma e tamanho das nanoestruturas⁽⁹⁾.

Os processos de nucleação e crescimento de cristais há muito tempo são estudados dentro da química de coloides, tendo, até o fim do século passado, como seu mecanismo mais aceito para explicar esse fenômeno o processo de *Ostwald ripening (OR)*^(10,11), onde as partículas maiores crescem em detrimento das menores. No entanto, esse modelo proposto não explica o crescimento observado em muitas sínteses de nanocristais. Em 1998, PENN E BANFIELD⁽¹²⁾, propuseram um novo modelo de crescimento chamado de *oriented attachment (OA)*, onde o crescimento é descrito como uma espécie de automontagem (*self-assembly*) de cristais próximos quando ocorre o choque entre as faces desses cristais, estando estes sobre a mesma orientação cristalográfica. Desde então, muito esforço tem sido feito para entender melhor o mecanismo de *oriented attachment*.

O processo de automontagem é definido por WHITESIDES e GRZYBOWSKI⁽¹³⁾ como uma organização autônoma de componentes em estruturas organizadas, sendo de ampla ocorrência na natureza e em áreas tecnológicas, nas escalas moleculares até a planetária. O entendimento dos mecanismos de automontagem não são simples e as interações interpartículas apresentam complexidade devido a sua interdependência⁽¹⁴⁾. O processo de automontagem está presente já na etapa de nucleação com a organização dos átomos na formação dos *clusters*^(11,15), no crescimento via mecanismo de *oriented attachment* e na formação de super redes de nanopartículas, onde o processo de automontagem usa os nanocristais como uma espécie de blocos de construção^(14,16-18).

O presente trabalho estudou o processo de crescimento de nanocristais, utilizando os cristais de TiO_2 como modelo. A escolha deste composto foi devido a sua estabilidade, sua importância do ponto de vista de aplicações e apresentar uma grande quantidade de trabalhos publicados na literatura, que possibilita a comparação dos resultados encontrados⁽¹⁹⁻²⁵⁾.

A síntese empregada para conduzir este trabalho foi uma rota solvotermal controlada por solvente, sendo utilizado como precursor um alcóxido de titânio e ácido oleico como solvente para obtenção dos nanocristais, baseada no trabalho de DALMASCHIO E LEITE⁽²⁶⁾.

A escolha por uma rota de síntese controlada pelo solvente neste trabalho foi devido a relativa simplicidade deste método, pois a síntese apresenta apenas dois componentes, o precursor e o solvente. Onde este último tem a função de ser o meio reacional e atuar como um agente de controle do tamanho dos nanocristais. Mas o principal fator desta opção foi que nesta rota os nanocristais formados apresentam menor quantidade de impureza e maior disponibilidade das faces dos nanocristais quando comparado com as sínteses usando surfactantes⁽¹⁷⁾. O que é interessante para aplicação no estudo do crescimento dos nanocristais que é o foco neste trabalho.

Parâmetros como concentração e tempo de sínteses foram avaliados, as técnicas de caracterização de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raio-x e análise termogravimétrica foram empregadas na avaliação dos resultados.

A hipótese que dirigiu esse estudo foi verificar a possibilidade de realizar o crescimento de nanocristais fora do meio reacional original de síntese, sem adição de precursor e em outro solvente. Este trabalho apresenta originalidade na verificação desta questão colocada, pois não se encontra na literatura trabalhos que comprovem esta hipótese.

E sua relevância pretende-se no conjunto de resultados encontrados servir de parâmetros para aumentar o conhecimento presente no tópico de crescimento dos nanocristais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O TiO_2 apresenta diferentes estruturas cristalinas. Na figura 2.1-1 estão apresentados os três polimorfos do TiO_2 e na tabela 2.1-1 os dados destas estruturas cristalinas⁽²⁷⁾.

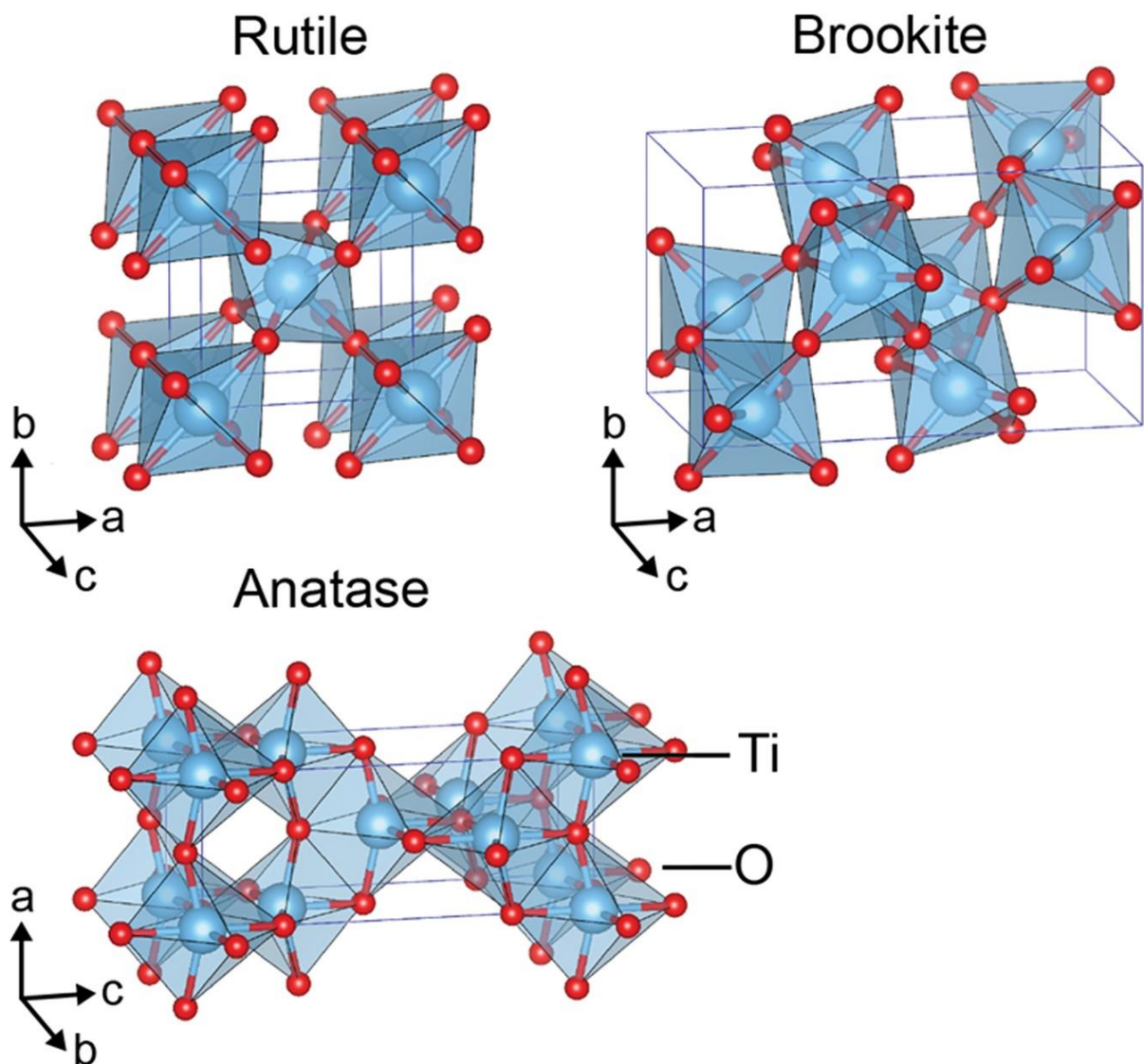


FIGURA 2.1-1 – Estruturas cristalinas dos polimorfos de TiO_2 : rutile (tetragonal), brookite (ortorrômbica), anatase (tetragonal)⁽²⁷⁾.

TABELA 2.1-1 Dados para estrutura cristalina do TiO₂⁽²⁸⁾.

Propriedades	Rutile	Anatase	Brookite
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Parâmetros de rede (Å)	a = 4,5936 c = 2,9587	a = 3,784 c = 9,515	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,154
Grupo espacial	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
Densidade (g.cm ⁻³)	4,13	3,79	3,99
Ti—O (Å)	1,949(4) 1,980 (2)	1,937(4) 1,965(2)	1,87 – 2,04
O—Ti—O Ângulo (Å)	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0° – 105°

Entre as nanoestruturas, as de dióxido de titânio estão entre as mais estudadas e utilizadas. Segundo dados de 2012, as nanoestruturas de TiO₂ tinham uma produção mundial de 10.000 toneladas por ano⁽¹⁹⁾. A quantificação correta desses valores não é fácil de ser obtida e atualizada, mas com certeza as nanoestruturas de TiO₂ ainda estão entre as mais produzidas atualmente.

Além do grande interesse e aplicação industrial, o TiO₂ está presente em muitos produtos de higiene, cuidados pessoais e alimentícios⁽²⁹⁾, a figura 2.1-2 apresenta alguns produtos e concentrações de TiO₂ e um gráfico de distribuição de tamanho do TiO₂ tipicamente encontrado nesses produtos.

Desta forma, com uma presença já tão disseminada o estudo de toxicidade e o efeito no ser humano do TiO₂ e suas nanoestruturas é motivo de muitos trabalhos de pesquisa⁽³⁰⁾.

No Brasil, o maior consumo de TiO₂ é destinado à fabricação de tintas, esmaltes e vernizes (52%), seguido pela siderurgia (36%), produção de ferro-ligas (11%) e outras destinações como soldas, anodos para galvanoplastia, e indústria de pisos e revestimentos que absorve aproximadamente 1%. Tendo a Millennium *Inorganic Chemicals* do Brasil S/A como única produtora do TiO₂ em solo nacional com produção de 50.000 toneladas por ano atendendo a 55% da demanda do mercado nacional⁽²⁵⁾.

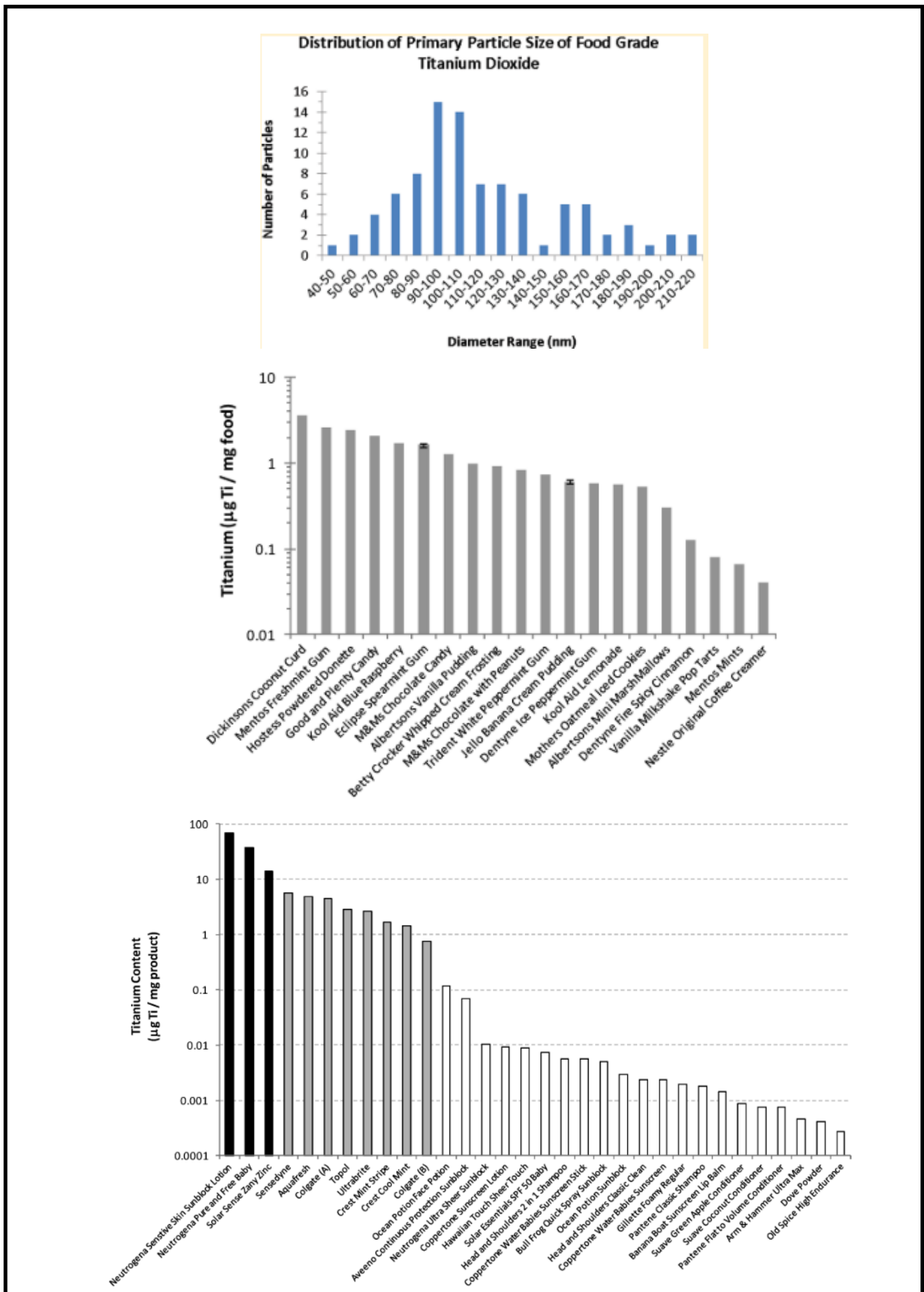


FIGURA 2.1-2 Distribuição de tamanho de TiO_2 em produtos alimentícios e de higiene pessoal (a). Concentração de TiO_2 em alimentos(b) e em produtos de higiene (c)⁽²⁹⁾.

O TiO_2 é muito aplicado como um fotocatalisador, pois além de apresentar um *Band gap* de 3,2 eV, é fotoestável em solução, não tóxico e barato, quando comparado aos outros materiais semicondutores aplicados em fotocatalise. No entanto, apresenta como desvantagem não absorver a luz no espectro visível⁽²²⁾. Na figura 2.1-3 é comparado o *band gap* do TiO_2 com outros semicondutores.

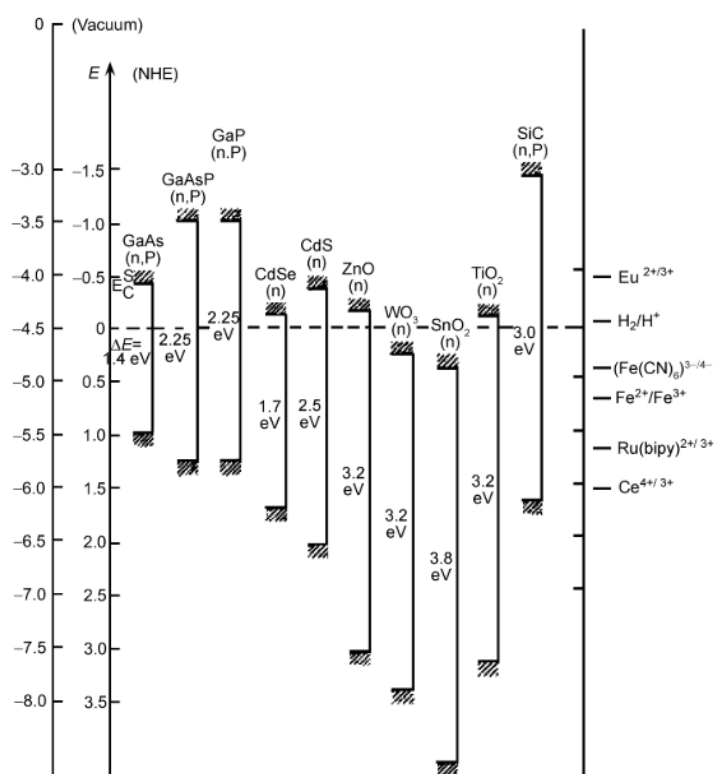


FIGURA 2.1-3 Posição de banda de vários semicondutores em solução aquosa em $\text{pH} = 1$ ⁽²²⁾.

O TiO_2 nanoestruturado é muito mais efetivo como fotocatalisador do que quando no estado macrocristalino. Nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas com ácido oleico apresentam maior atividade fotocatalítica que a Degusa P25⁽²⁸⁾, padrão de TiO_2 normalmente utilizado em trabalhos de avaliação da atividade fotocatalítica.

As nanoestruturas de TiO_2 são atualmente sintetizadas por várias rotas diferentes, assim resultando em produtos na forma de pó, cristais, filmes finos, nanotubos e nanobastões⁽²²⁾.

Da mesma forma, muitos métodos de síntese para nanoestruturas TiO_2 são descritos na literatura, como: métodos sol-gel, método sol-gel assistido por ultrassom, métodos de microemulsão, síntese coloidal, métodos solvotermal,

preparação por dispersão aquosa, processo de plasma térmico, processo de plasma térmico com precursor líquido, método de hidrólise e método de coprecipitação. Mas sem dúvida a rota sol-gel é uma das mais empregadas⁽²³⁾.

Quanto as aplicações, os materiais nanoestruturados de TiO₂ apresentam uma ampla janela de oportunidades. Desde as aplicações já empregadas para a estrutura macro do TiO₂, onde as nanoestruturas podem trazer vantagens características da escala nanométrica, até novos usos, que são expandidos a cada dia. Alguns destes citados na literatura são:

Aplicações médicas: Na alteração da superfície de próteses de titânio, melhorando a biocompatibilidade e em estratégias de entrega no organismo de drogas contra o câncer⁽²³⁾.

Combate a contaminação microbiana da água e do ar: atua como agente antimicrobiano (fungos, vírus e bactérias) via mecanismos de compostos formados na superfície das nanoestruturas de TiO₂ por ação da radiação UV⁽²³⁾.

Despoluição de águas e ar: Processos de fotodegradação de compostos orgânicos causadores de poluição a corpos hídricos e ao ar.

Dispositivos autolimpantes e revestimentos hidrofóbicos: Revestimentos com nanoestruturas de TiO₂ funcionam degradando compostos orgânicos e também aumentam o ângulo de contato das gotas de água, tornando a superfície hidrofóbica⁽³¹⁾.

Além de aplicação em placas fotovoltaicas⁽³²⁾, catálise, pigmento branco e sensor de gases⁽³³⁾.

2.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS

O entendimento do processo de nucleação e crescimento é importante para o desenvolvimento de nanoestruturas com controle de tamanho e forma que levam o material a ter propriedades diferenciadas atingindo a aplicação de interesse em diversas áreas. No entanto, ainda persiste uma lacuna entre o desenho do material que se deseja para uma aplicação e o entendimento do seu mecanismo de formação⁽⁸⁾.

Em seu trabalho BRAUSER *et al*⁽³⁴⁾ afirmam que uma das barreiras para uma ampla utilização dos nanocristais de semicondutores são as dificuldades de implementação das rotas de síntese devido ao elevado custo para aumento de escala

para processos industriais. Colocando como principal obstáculo a falta de conhecimento dos parâmetros de síntese, ou seja, os parâmetros que controlam o crescimento e a nucleação dos nanocristais.

O fenômeno da nucleação é amplamente observado no universo, pois estrelas e planetas são resultados da condensação no meio estelar⁽³⁵⁾, e em nosso planeta, por exemplo, em fenômenos tais como, nuvens e gotas de chuva que condensam na atmosfera a partir do vapor d'água.

Em solução, as nanopartículas são formadas em meios supersaturados em um processo de condensação, que é o início da nucleação. Quando, além do processo de densificação ocorre também uma organização, ou seja, um ordenamento dos átomos, apresentando um aumento da densidade e da ordem local é formado uma fase cristalina⁽⁸⁾.

Desta forma, o estudo do processo de nucleação em grande parte contribui para o entendimento dos processos de auto-organização e montagem de nanoestruturas⁽¹³⁾, seja nos processos presentes na natureza, como no crescimento de nanocristais.

Na síntese de nanocristais inorgânicos via rota coloidal o processo de separação de fase tem início associado ao fenômeno de nucleação e o processo de crescimento. Na figura 2.2-1 é apresentado o processo de nucleação e crescimento dividido em cinco etapas⁽¹⁵⁾ :

I – Esta etapa consiste na reação dos precursores, que podem ser átomos metálicos, um semicondutor ou um óxido e moléculas. Assim, nesta etapa do processo ocorre a formação dos monômeros do composto de interesse.

II – Após a formação dos compostos na etapa I ocorre a reação entre eles formando *cluster*, que são conjuntos de partículas. As etapas I e II são reversíveis. No entanto, não tem o mecanismo de crescimento bem estabelecido. Os *nanoclusters* formados nestas etapas são da ordem de dezenas a centenas de átomos⁽⁸⁾.

III – Esta etapa representa o crescimento do *clusters* até atingir o raio crítico (r^*). Antes de atingir o raio crítico os *clusters* formados tem uma condição de reversibilidade, sendo formados e desfeitos de acordo com os parâmetros de energia alcançados. Os *clusters* de átomos que alcançam r^* experimentam uma condição irreversível, onde se fragmentar ou desfazer apresenta um estado de energia maior do que experimentar o crescimento da estrutura.

IV – Descreve o crescimento dos nanocristais. Nesta etapa é que ocorre a atuação para controlar o tamanho e morfologia dos cristais. A forma dos cristais é controlada por argumentos de energia, sempre com o objetivo de minimizar sua energia superficial. Desta forma, o crescimento do cristal segue naturalmente o arranjo geométrico que minimiza sua energia. É nesta etapa que agentes estabilizadores da superfície podem ser utilizados para controlar tamanho e morfologia.

V – A etapa final do crescimento dos nanocristais é a interação dos cristais formados produzindo estruturas maiores. Em um processo de auto-organização com interações entre os nanocristais e o solvente e entre os próprios nanocristais formados. Nesta etapa pode ocorrer a formação de aglomerados.

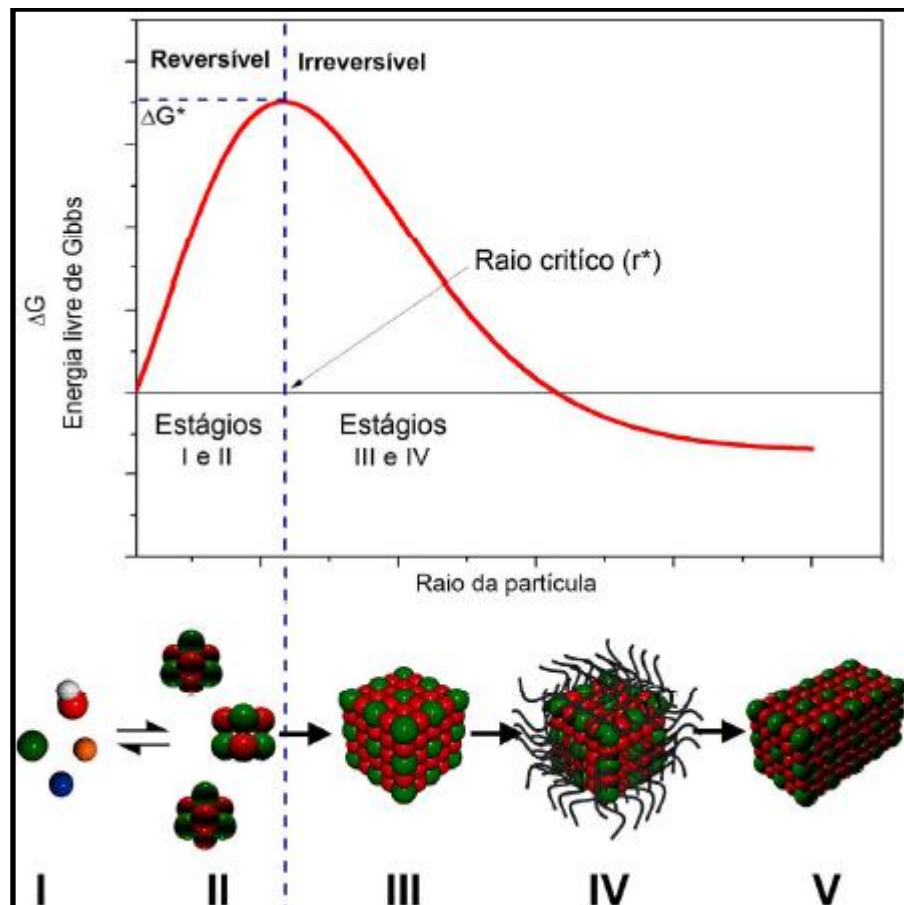


FIGURA 2.2-1 - Diagrama do processo de nucleação e crescimento mostrando os passos e a dependência com a energia livre de Gibbs (G) com o tamanho do cristal⁽³⁶⁾.

Uma condição ideal para obtenção de nanocristais com homogeneidade na distribuição de tamanho e assim de propriedades é a não sobreposição dos processos de crescimento e nucleação durante a etapa de síntese. Através dos

parâmetros de síntese pode-se controlar as condições para diminuir a sobreposição e ter maior controle no crescimento dos nanocristais⁽¹⁵⁾.

Como já colocado, a forma dos cristais é controlada por argumentos de energia, sempre com o objetivo de minimizar sua energia superficial.

Em um sólido, a energia superficial (γ) é definido como o trabalho reversível realizado na criação de uma nova superfície pela adição de átomos na superfície.

Em uma condição de p , T e n constantes a ΔG é:

$$\Delta G = \int \gamma dA \quad \text{Equação 2.2-1}$$

Em um cristal, uma nova superfície deve ser criada sem alteração na orientação cristalográfica já existente. A γ não é isotrópica, dependendo da orientação cristalográfica, principalmente em óxidos onde os planos cristalográficos apresentam diferentes composições químicas⁽¹⁰⁾. Uma importante consequência da anisotropia da γ é a forma que os nanocristais vão alcançar em condição de equilíbrio.

Um modelo para avaliar a forma de um cristal é a construção de Wulff⁽³⁷⁾. Onde o cristal vai crescer minimizando sua energia total pelo controle da área das superfícies de acordo com a γ . A figura 2.2-2 ilustra o crescimento de um cristal bidimensional e apresenta a construção de Wulff para o TiO_2 anatase. O cristal bidimensional vai crescer minimizando a área da superfície de maior energia.

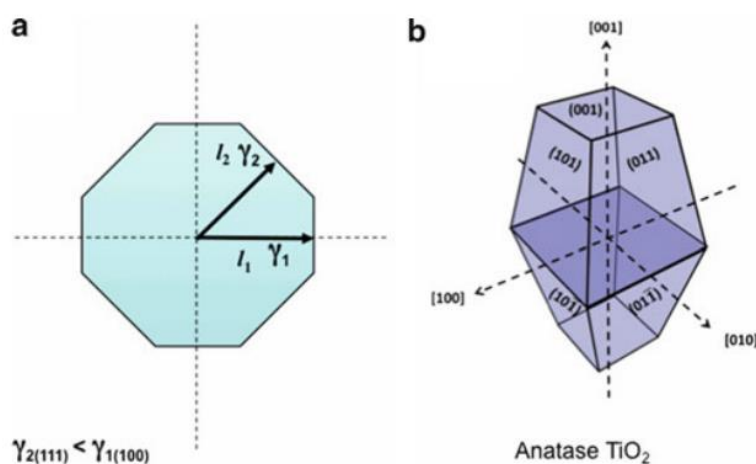


FIGURA 2.2-2 Forma de Wulff para um cristal bidimensional (a) e Forma de Wulff para o TiO_2 anatase baseado em cálculos de energia de superfície *ab initio* ⁽¹⁵⁾.

2.3 MECANISMOS DE CRESCIMENTO

Os mecanismos de crescimento podem ser classificados como convencionais ou clássicos e não convencionais. Desde o século passado o modelo convencional é aplicado a química de coloides. Um exemplo do modelo convencional largamente difundido é a maturação de Ostwald onde as partículas maiores crescem em detrimento das menores⁽³⁸⁾. A figura 2.3-1 apresenta um esquema com o processo de maturação de Ostwald.

A equação 2.3-1 é a equação de Ostwald-Freundlich, e descreve a dependência da solubilidade de uma partícula formada em função do seu tamanho. Essa dependência é particularmente importante em partículas muito pequenas, pois os fenômenos de dissolução e reprecipitação podem ocorrer facilmente⁽¹⁵⁾.

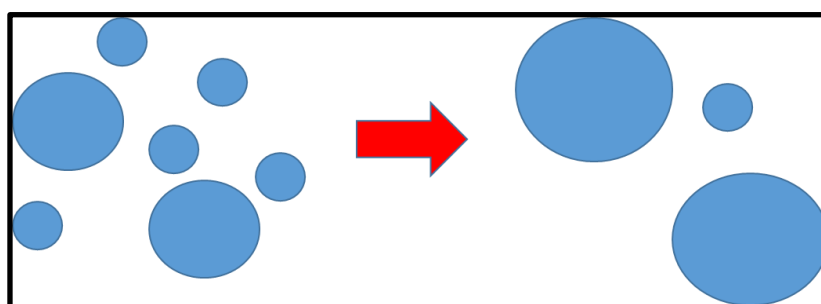


FIGURA 2.3-1 Esquema com o crescimento por maturação de Ostwald, as partículas maiores crescem em detrimento das menores.

$$S_p \approx S_{b,0} \cdot (1 + 2V_m\gamma/RT) \cdot (1/r)$$

Equação 2.3-1

Onde:

S_p – solubilidade da partícula

S_b – solubilidade do *bulk*

V_m – volume molar

γ – energia superficial

r – raio da partícula

Se as partículas dissolverem e crescerem rapidamente, sem serem limitadas pela taxa de reações interfaciais, é provável que a taxa de crescimento das partículas seja limitada pela difusão através de um meio circundante⁽³⁸⁾.

Com o avanço da nanotecnologia no início da década de 90, foram observados vários nanocristais onde o mecanismo de crescimento não podia ser explicado pelos modelos convencionais. Em 1998, PENN e BANFIELD⁽¹²⁾, propõem um mecanismo para descrever o crescimento anisotrópico observado em nanocristais de TiO_2 , esse mecanismo chamado de *oriented attachment* ou coalescência orientada é desde então muito estudado. Ele descreve um mecanismo de crescimento pela colisão entre as partículas. Se o choque ocorre de forma que ambas estão com a mesma orientação cristalina então ocorre o crescimento. A figura 2.3-2 apresenta um esquema descrevendo o mecanismo de oriented attachment.



FIGURA 2.3-2 representação de uma efetiva e não efetiva colisão entre partículas. Mecanismo de *oriented attachment*⁽¹¹⁾.

DALMASCHIO e LEITE⁽²⁶⁾, descreveram um mecanismo de crescimento fenomenológico para os nanocristais de TiO_2 em uma síntese solvotermal com a variação do tempo de síntese. A figura 2.3-3 é a representação desse mecanismo de crescimento. Onde no início os nanocristais de TiO_2 crescem por OA (a,b), o crescimento anisotrópico leva a formação de nanobastões a partir de nanocristais de anatase com uma forma similar à de Wulff, com estrutura bipiramidal tetragonal. Com a continuação da síntese ocorre a formação dos nanobastões e um processo de difusão superficial ocorre formando halteres (c,d), em determinado momento com o andamento da reação começa a ocorrer a fragmentação dos nanobastões por

fenômeno similar ao da instabilidade de *Rayleigh* com a formação subsequente de nanopartículas de anatase bem facetadas. Importante notar que a forma e a superfície exposta permanecem durante todo o processo.

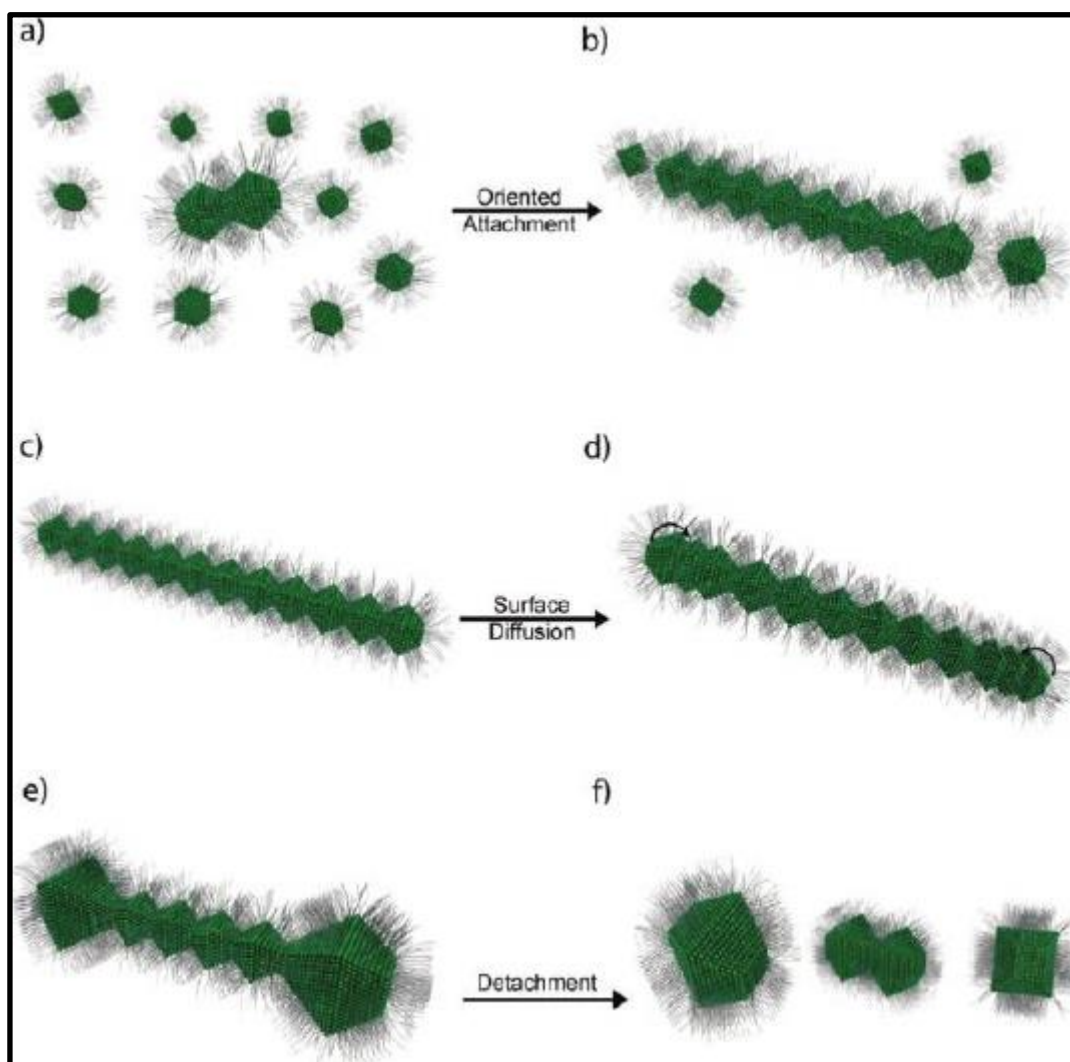


FIGURA 2.3-3 modelo de crescimento de nanocristais de titânio proposto por DALMSCHIO e LEITE⁽²⁶⁾.

Santos⁽³⁹⁾, apresentou estudo computacional que reforça que as partículas de TiO_2 coalescem nas faces (001), porque essa configuração corresponde ao primeiro mínimo estável que é encontrado na curva de energia versus distância quando os centros de massa de duas partículas são aproximados a partir de uma grande distância de separação.

Vários esforços são empreendidos para modelar e descrever a cinética da automontagem de nanopartículas inorgânicas em arranjos unidimensionais considerando diferentes mecanismos como *oriented attachment* ou crescimento por polimerização⁽⁴⁰⁾.

A abordagem de polimerização pode descrever efetivamente o processo OA de nanocristais com pequenas funcionalidades, o TiO₂ anatase nuclea-se como nanocristais bipirâmidal tetragonal truncados, expondo oito faces {101} e duas faces equivalentes {001}. Essa bipirâmide tetragonal truncada é basicamente um nanocristais bi-funcional., a TiO₂ anatase oferece um caso modelo de um nanocristais para estudar o processo de crescimento em nanoescala⁽¹⁰⁾. Com o comprimento do nanocristal sendo determinado pela equação 1.

$$L = \langle N \rangle d$$

Equação 2.3-2

Onde L é o comprimento do nanobastão; N é o número de nanocristais primários e d é o tamanho do nanocristal primário.

O esquema da figura 2.3-4, mostra o esquema com a comparação entre o mecanismo de crescimento por OA e o processo de polimerização.

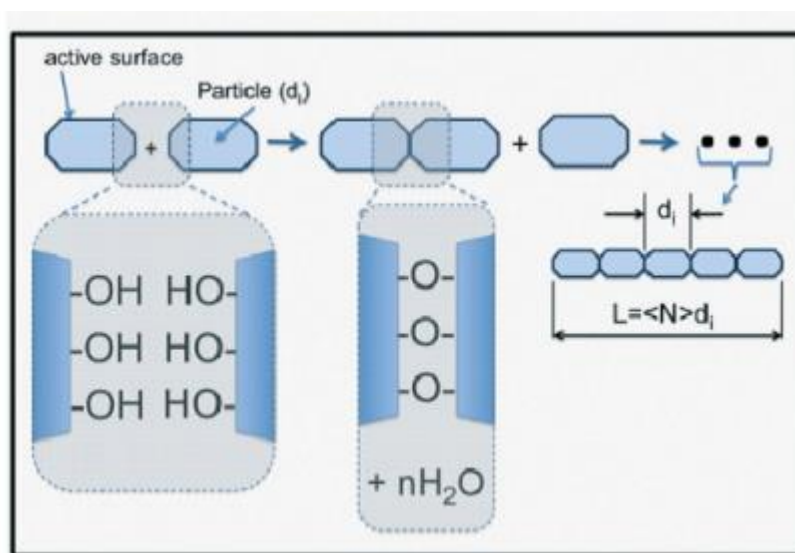


FIGURA 2.3-4 Esquema de comparação entre o mecanismo de crescimento por OA e o processo de polimerização por adição⁽¹⁰⁾.

Outro fator importante no mecanismo de crescimento por *oriented attachment* é o estado coloidal da dispersão. Uma forma de ocorrer o acoplamento dos nanocristais é a colisão eficaz de partículas com a mesma orientação, esse tipo de crescimento ocorre em uma suspensão coloidal bem dispersa. A segunda maneira é através da coalescência induzida pela rotação de partículas. Esse mecanismo deve ser dominante em um estado coloidal fracamente floculado no qual há interação significativa entre as partículas. Esse tipo de processo leva à formação de estruturas complexas⁽¹¹⁾.

YOU e FANG⁽⁴¹⁾, avaliam o processo de crescimento pela perspectiva da quantidade de partículas presentes no sistema durante a etapa de crescimento do cristal. Com uma baixa densidade de nanopartículas primárias, a frequência de colisão é baixa, resultando em um lento *attachment* de partícula com partícula. Nesse caso, as nanopartículas primárias pré-acopladas têm tempo suficiente para ajustar suas orientações de cristal, de modo a finalmente formar uma estrutura monocristalina ou mesocristalina. Se o sistema tem alta densidade de nanopartículas primárias, a frequência de colisão é alta. Nesta situação, muitas nanopartículas podem se agregar simultaneamente por meio de um processo chamado " *burst aggregation* ", sem um alinhamento prévio de suas orientações de cristal. Esse *attachment* isotrópico de nanopartículas primárias leva à formação de mesocristais esféricos com uma estrutura policristalina. O termo crescimento mediado por partícula é utilizado na descrição de processo de crescimento por *attachment* a partir de nanoestruturas primárias. A figura 2.3-5 apresenta um esquema com a influência da densidade de partículas no processo de crescimento. A ligação partícula por partícula de nanopartículas de Au octaédricas truncadas em baixa densidade induziu o crescimento mediado por partículas anisotrópicas nas direções [111], resultando na formação de mesopartículas octaédricas.

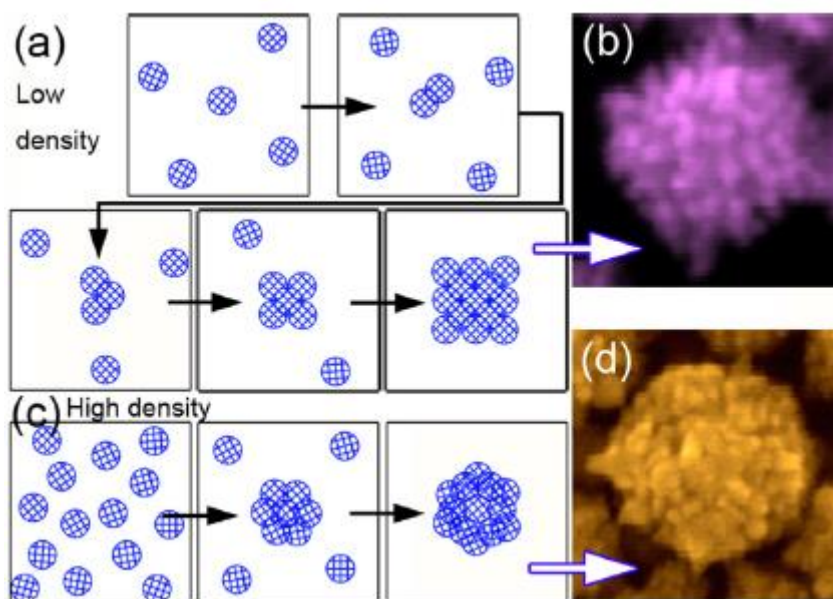


FIGURA 2.3-5 Ilustração esquemática do crescimento mediado por partículas com (a) baixa densidade e (c) alta densidade de nanopartículas primárias. Imagens SEM de mesopartículas de Au obtidas através do processo de crescimento mediado por partículas com (b) baixas e (d) altas densidades de nanopartículas primárias⁽⁴¹⁾.

2.4 SÍNTESE DE NANOCRISTAIS

O número de trabalhos de sínteses para nanoestruturas encontrados na literatura é vasto. Na base de dados Web of Science, na sua coleção principal a pesquisa com o termo “nano* synthesis” encontra 299.528 trabalhos, sem nenhum filtro adicional aplicado. Na figura 2.4.1, o número de trabalhos relacionados a síntese de nanoestruturas é apresentado. Fica claro o interesse crescente no estudo de sínteses de nanoestruturas.

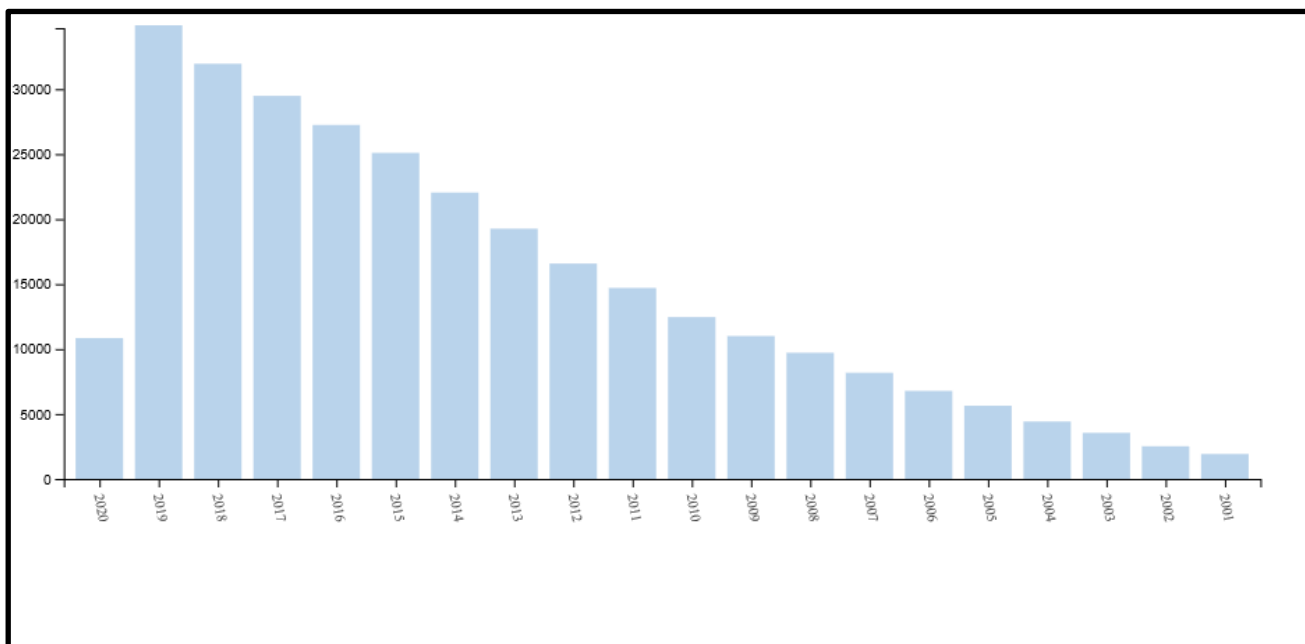


FIGURA 2.4-1 Números de trabalhos na base web of Science nos últimos 20 anos com o termo nano* synthesis. Pesquisa feita em 29/04/2020.

Quando avaliamos os trabalhos sobre sínteses de nanoestruturas classificando estes dados por países fica claro que o Brasil ainda tem que avançar muito nessa área de desenvolvimento que é fundamental para colhermos os frutos do avanço da nanotecnologia. A figura 2.4.2 apresenta um mapa de árvore desses trabalhos por países. O Brasil é o 18º lugar em número de trabalhos.

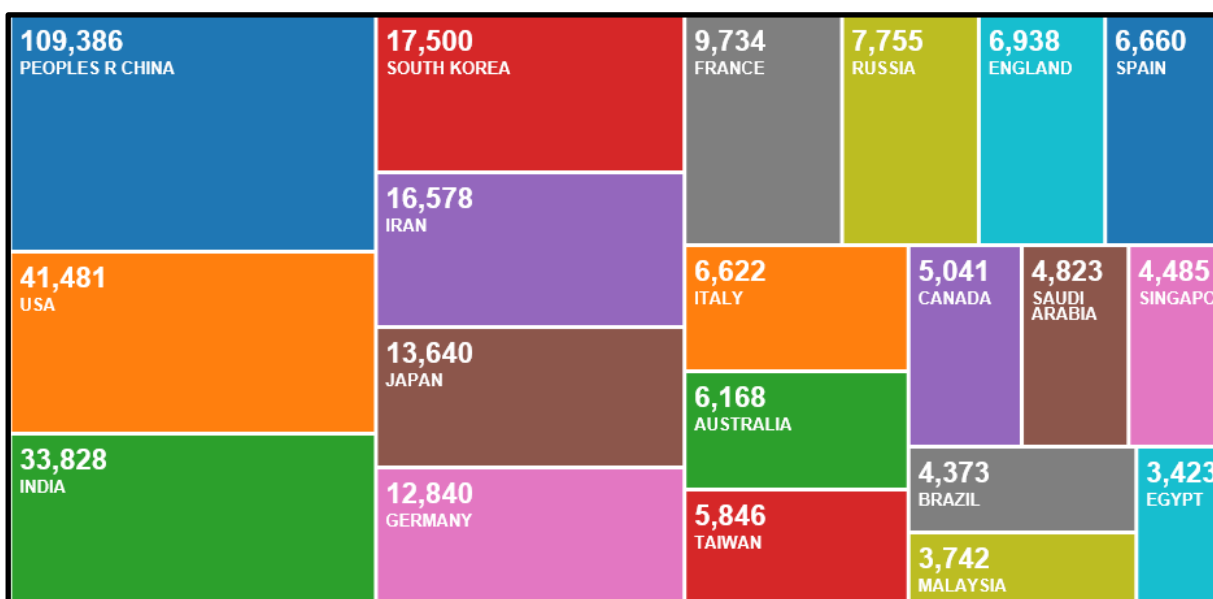


FIGURA 2.4-2 Mapa de árvore do números de trabalhos na base web of Science por países com o termo nano* synthesis. Pesquisa feita em 29/04/2020.

Quando filtramos os resultados encontrados para o termo “nano* synthesis” com o termo “TiO₂” também observamos um crescimento crescente nos últimos 20 anos com um número total de trabalhos de 24.306, a figura 2.4.3 apresenta estes dados. Isso indica que dos trabalhos de síntese de nanoestruturas 8,11% são de sínteses de TiO₂.

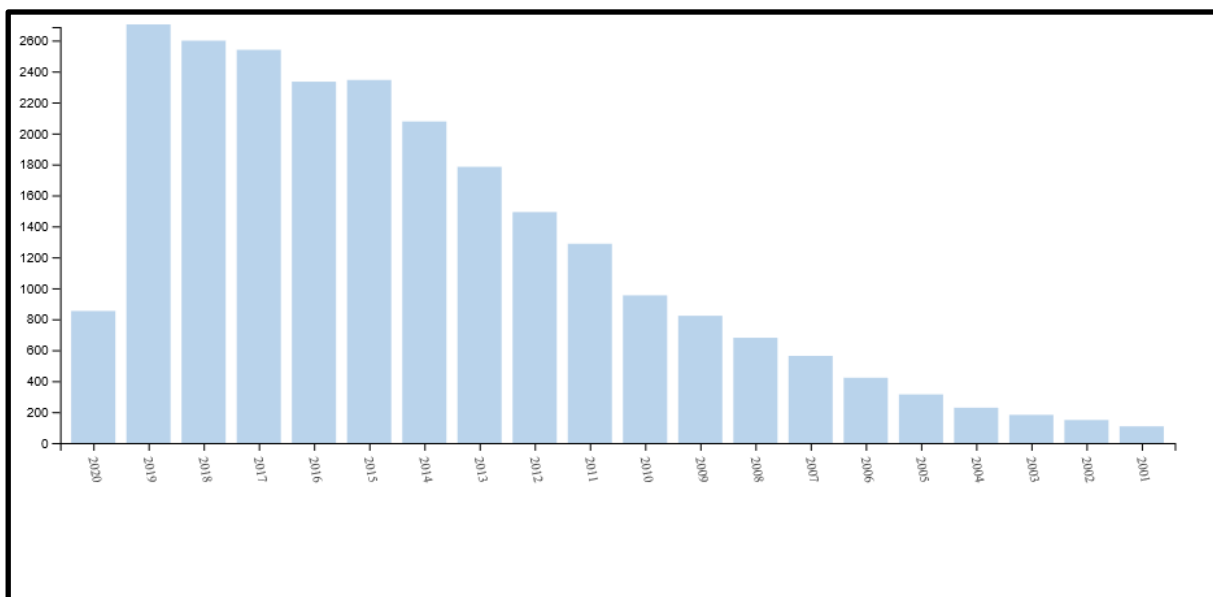


FIGURA 2.4-3 Números de trabalhos na base web of Science nos últimos 20 anos com o termo nano* synthesis, usando TIO₂ como filtro. Pesquisa feita em 29/04/2020.

Esta informação de que 8% dos trabalhos de síntese de nanoestruturas nos últimos vinte anos são de nanomateriais de TiO₂ corrobora com os números apresentados por PICCINNO et al⁽¹⁹⁾ de que o TiO₂ é um dos dez principais nanomateriais de uso na engenharia no mundo.

A escolha do tipo de síntese adotada neste trabalho considerou o objeto de estudo de ter uma rota de síntese simplificada e com grande controle no tamanho, distribuição de tamanho, que produzisse nanoestruturas as mais limpas possíveis.

Em seu trabalho NIEDERBERGER e PINNA⁽¹⁷⁾ apresentam uma ampla abordagem dos métodos de síntese de nanopartículas em solventes orgânicos, a síntese em meio orgânico apresenta uma reação menos energética dos precursores possibilitando um melhor controle dos nanocristais. A figura 2.4.4 adaptada deste trabalho apresenta uma classificação dos métodos de síntese de nanocristais. Essa

classificação não esgota o tema, mas ajuda a apresentar de uma forma estruturada os tipos de sínteses sol-gel de nanocristais utilizados na literatura.

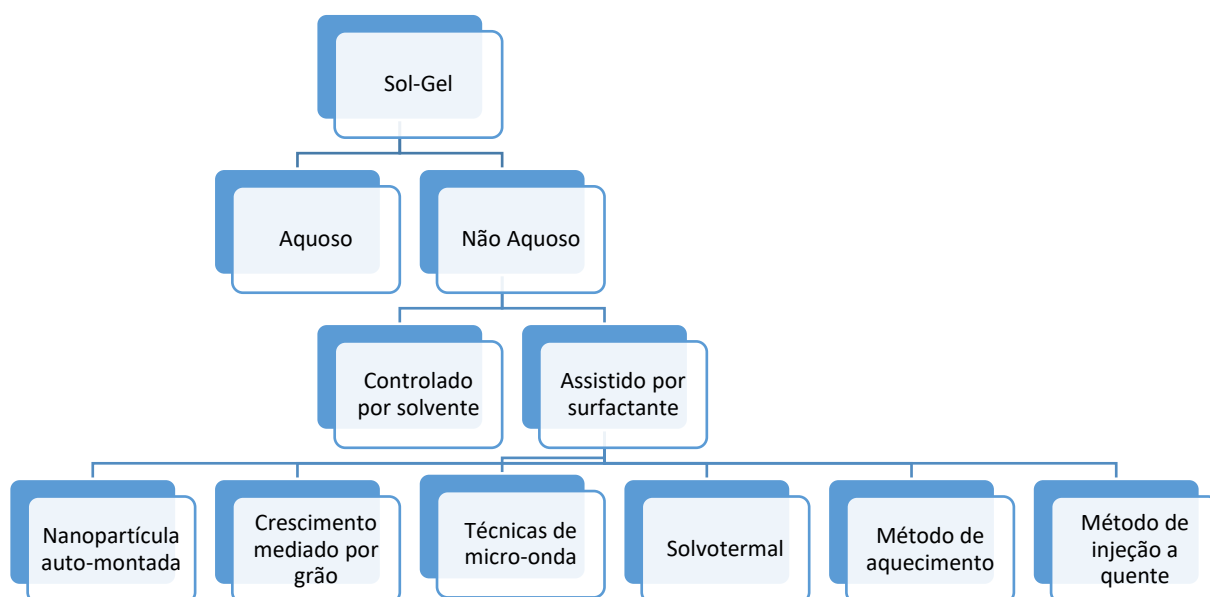


FIGURA 2.4-4 Apresentação dos tipos de sínteses sol-gel de nanocristais baseado no trabalho de NIEDERBERGER e PINNA⁽¹⁷⁾

Os métodos não aquosos possuem como vantagem um maior controle sobre a formação dos nanocristais em comparação com os métodos de síntese em meio aquoso⁽⁴²⁻⁴⁷⁾.

Dentre os métodos em solvente orgânico duas rotas se destacam; (i) síntese assistida por surfactante e (ii) síntese controlada por solvente. Na primeira, o uso de diferentes agentes surfactantes são usados para estabilizar a energia superficial das faces dos nanocristais, controlando assim o crescimento destas faces. Como as faces dos nanocristais apresentam energias superficiais diferente de acordo com a organização dos átomos, os agentes surfactantes podem atuar de forma seletiva levando até mesmo ao crescimento anisotrópico dos nanocristais^(14,48,49). No entanto, o agente pode apresentar uma ligação tão estável com as faces do nanocristal que acaba por dificultar ou até impedir a utilização dos nanocristais. Ou mesmo que o agente surfactante possa ser removido da superfície pode tornar difícil o processo de purificação dos nanocristais.

No segundo conjunto de síntese, o meio reacional é composto apenas do precursor e o solvente. Neste caso o solvente assume tanto o papel de ser o meio da reação como o de atuar como agente estabilizador das superfícies.

Cordeiro et al⁽⁵⁰⁾, apresenta o controle da forma de nanocristais de CeO_2 pelo ajuste da razão de concentração entre Ce^{3+} e ácido oleico. Reforçando que o solvente assume no controle no crescimento e estabilização dos nanocristais.

Uma vantagem no método de síntese controlado pelo solvente é a simplicidade no procedimento de síntese que ocorre em uma única etapa, sendo empregado na síntese de várias nanoestruturas de semicondutores como Fe_3O_4 ⁽⁴⁸⁾, SnO_2 ⁽⁵¹⁾, CeO_2 ⁽¹⁴⁾, In_2O_3 ⁽⁵²⁾, TiO_2 ⁽⁵³⁾ entre outros.

Outro aspecto importante neste tipo de síntese é a formação de uma capa orgânica ligada ao núcleo inorgânico que além de atuar no processo de nucleação e crescimento, também confere estabilidade aos nanocristais nas dispersões em solventes, podendo variar sua conformação de acordo com a afinidade com o solvente⁽⁵⁴⁾. A figura 2.4-5 apresenta um esquema de um núcleo inorgânico e a capa orgânica e a conformação da capa orgânica de acordo com a afinidade com o solvente.

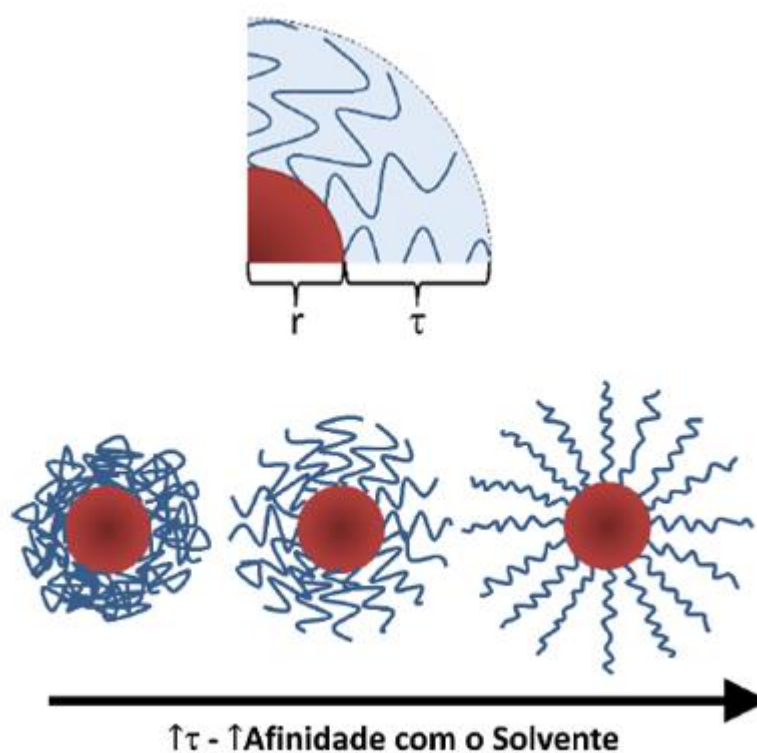


FIGURA 2.4-5 esquema de um núcleo inorgânico e a capa orgânica e a conformação da capa orgânica de acordo com a afinidade com o solvente⁽⁵⁴⁾.

Além disso a capa orgânica pode auxiliar nos processos de automontagem de nanoestruturas⁽⁵⁵⁾ e atuar como uma espécie de funcionalização da superfície ampliando as possibilidades de aplicação da nanoestrutura⁽⁵⁶⁾.

3 OBJETIVO

3.1. OBJETIVO GERAL:

Demonstrar a possibilidade do crescimento de nanocristais em meio reacional diferente das condições de síntese original, sem adição de precursor e em outro solvente.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Entender os mecanismos de crescimento de nanoestruturas.
- Avaliar a estabilidade de soluções/dispersões de TiO_2 quando expostas a radiação UV.
- Avaliar o efeito da concentração e tempo de reação no tamanho, distribuição de tamanho e forma dos nanocristais.
- Comparar o uso de diferentes precursores.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os reagentes, equipamentos, materiais, procedimentos de sínteses e procedimentos de caracterização adotados na execução deste trabalho.

4.1. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados durante este trabalho não sofreram nenhum tratamento adicional sendo usados como recebidos.

- a) Butóxido de titânio IV - Sigma Aldrich 98%
- b) Isopropóxido de titânio IV – Sigma Aldrich 97%
- c) Ácido Oleico - Sigma Aldrich - grau técnico 90%
- d) Tolueno – Sigma Aldrich e Tedia – HPLC
- e) Acetona – Tedia - HPLC
- f) Oleilamina – Aldrich - grau técnico 70%

4.2. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

4.2.1 Centrífuga

Centrífuga da marca Eppendorf modelo 5804. Foi utilizada nas etapas de desestabilização dos nanocristais e purificação.

4.2.2 Reator

Multi reator Parr serie 5000 com 6 unidades de reação com controle de temperatura independentes, controle de agitação único e monitoramento de pressão independente. Os vasos de reação são com corpo em aço inox e copo interno de quartzo com capacidade total de 50ml, e volume útil de cerca de 30ml. A figura 4.2.2-1 é a foto do multi reator. O reator é instrumentado com sistema de segurança para temperatura e pressão.



FIGURA 4.2.2-1 Multi reator Parr serie 5000.

4.2.3 Caixa seca

Da marca MBRAUM com monitoramento de umidade e O_2 , operada por painel de controle. Com duas câmaras de acesso. Inertização com gás N_2 5.0 e com regeneração do sistema catalítico de purificação e sistema de remoção de solventes e contaminantes da atmosfera interna.

4.2.4 Placa de aquecimento e agitação

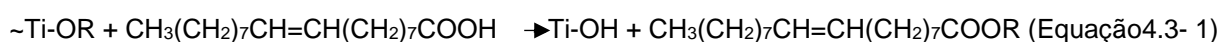
Placa de aquecimento convencional da marca IKA modelo C-MAG HS com agitação. Foi utilizada durante a mistura do precursor com o solvente para garantir a mistura do meio reacional antes de ser colocado no reator.

4.2.5 Vidrarias e material de laboratório

As vidrarias utilizadas foram as comuns de uso em laboratórios de química tais como: béqueres de diferentes capacidades, bastões de vidro, vidro de relógio e tubos tipo Falcon®.

4.3 SÍNTESES DOS NANOCRISTAIS DE TiO₂

O procedimento de síntese dos nanocristais de TiO₂ foi baseado no trabalho de DALMASCHIO e LEITE⁽²⁶⁾. O procedimento utiliza uma síntese solvotermal controlada pelo solvente. Onde o mecanismo de reação é o de eliminação de éster⁽⁵⁷⁾, onde, o precursor de titânio quando adicionado no ácido oleico forma um complexo, com o ácido oleico atuando como quelante na coordenação do Ti⁴⁺, sem deslocar as cadeias orgânicas do precursor. Depois na etapa de aquecimento ocorre a reação de esterificação do ácido com a formação de hidróxido de titânio, equação 4.3 -1. Com a continuidade do aquecimento, o hidróxido é convertido a óxido, equação 4.3 - 2. A partir deste momento, os cristais crescem a um tamanho que os torna estáveis e com a superfície revestida de ligantes, neste caso uma capa de oleato⁽³⁶⁾.



A mistura do precursor de titânio e ácido oleico foi feita em atmosfera controlada dos teores de umidade e oxigênio, dentro de uma caixa seca. O precursor é adicionado lentamente, gota a gota, no solvente em um vaso de vidro em uma placa de agitação. A agitação é mantida até a completa homogeneização da solução.

Após essa etapa, a solução reacional é colocada no reator e este fechado, ainda dentro da caixa seca. A temperatura de reação é de 250 °C e o tempo de reação foi objeto de estudo deste trabalho sendo adotado variações nos tempos reacionais de 15 minutos, 1h, 16h e 64 horas.

Após o tempo de síntese os reatores eram resfriados até a temperatura ambiente. O meio reacional era transferido para tubos tipo Falcon de 50 ml onde era adicionado 5 mL acetona para desestabilizar os nanocristais de TiO₂ formados, formação de uma turvação de cor branca.

A solução era centrifugada em velocidade de rotação de 5000 rpm por 5 min. A completa precipitação dos nanocristais de TiO₂ era testada adicionando gotas de acetona e verificando se ainda ocorria formação de turvação na cor branca. Caso ainda houvesse precipitação, mais 5 ml de acetona era adicionada e o procedimento de centrifugação repetido.

Após essa etapa era feita a separação da solução sobrenadante e os nanocristais de TiO_2 . Os nanocristais eram dispersos em tolueno, usando um agitador de tubos tipo vórtex, se necessário, e novamente repetido o processo de desestabilização, centrifugação e dispersão em tolueno. Esse processo era repetido 2 vezes. No final os nanocristais eram dispersos em tolueno. Na figura 4.3-1 é apresentado um esquema do procedimento de síntese e purificação dos nanocristais.

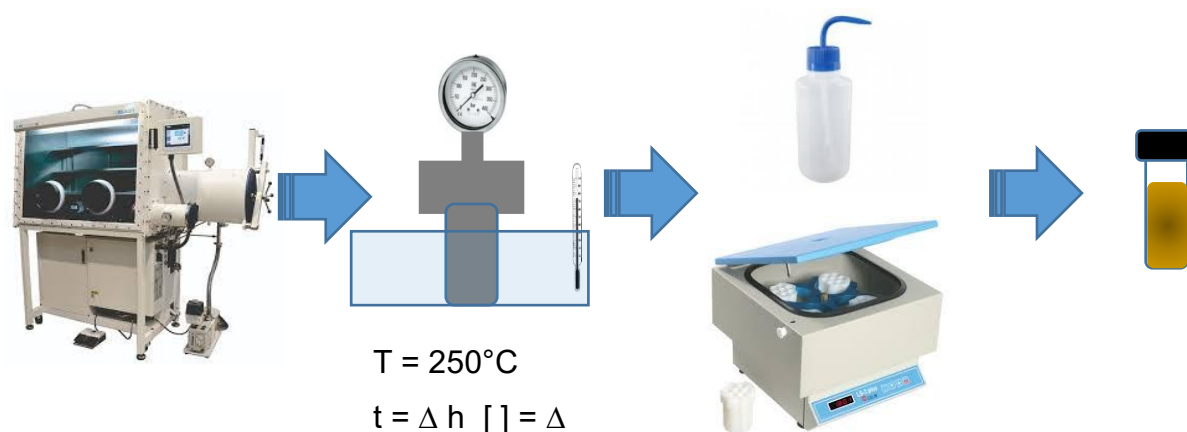


FIGURA 4.3-1 Esquema do procedimento de reação e purificação utilizado na síntese dos nanocristais de TiO_2

Durante o desenvolvimento do trabalho foram empregadas sínteses com diferentes concentrações do precursor. A tabela 4.3-1 apresenta as concentrações de do precursor butóxido de titânio(IV) utilizadas. Quando não for mencionada a concentração utilizada nos diferentes tópicos deste estudo deve-se entender que a concentração 1 foi a utilizada. Já o precursor isopropóxido de titânio(IV) foi usado na concentração de $0,23 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $65,37 \text{ g.L}^{-1}$.

TABELA 4.3-1 Concentrações do precursor butóxido de titânio(IV) utilizados nas sínteses dos nanocristais de TiO₂.

Concentração nominal	Concentração
0,5	0,115 mol.L ⁻¹ ou 80 g.L ⁻¹
1	0,230 mol.L ⁻¹ ou 80 g.L ⁻¹
2	0,460 mol.L ⁻¹ ou 160 g.L ⁻¹
3	0,690 mol.L ⁻¹ ou 240 g.L ⁻¹
4	0,920 mol.L ⁻¹ ou 320 g.L ⁻¹
5	1,15 mol.L ⁻¹ ou 400 g.L ⁻¹

4.4. CARACTERIZAÇÃO

As análises de caracterização foram usadas com a intenção de avaliar os produtos das sínteses realizadas e estudar o mecanismo de crescimento dos nanocristais de TiO₂ nos diferentes conjuntos de experimentos realizados.

4.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX

As medidas de DRX foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU – modelo LABX-XDR 6000. Na voltagem de 40kV utilizando radiação Cu-K α . A varredura angular, 2 Θ , variaram de 10° a 90°, com incremento de 0,02° e velocidade de 0,5°. min⁻¹.

As análises eram realizadas após as sínteses para avaliar a cristalinidade dos materiais formados.

4.4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG

As medidas termogravimétricas foram realizadas em equipamento da NETZSCH modelo TG 209 F1 Iris. As análises foram feitas na faixa de temperatura de 25 a 900°C. Com atmosfera de ar sintético na vazão de 20 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Com a utilização de cadinhos de alumina.

As medidas de TG foram utilizadas para avaliar a quantidade de capa orgânica presente nos nanocristais de TiO_2 sintetizados.

As dispersões eram secas em estufa a 80°C em vácuo. Eram maceradas com uma espátula e levadas para a análise de TG em cadinhos de alumina.

4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Equipamento FEI modelo TECNAI INSPECT F50 operando a 200 kV. As amostras foram depositadas em telas (*grids*) de cobre de 400 mesh com filme amorfo de carbono da marca TEDPELLA.

As imagens de MET foram usadas para verificar o sucesso na síntese dos nanocristais de TiO_2 , gerar as imagens para a contagem do tamanho das partículas e da distribuição do tamanho das partículas, avaliar a morfologia e acompanhar o crescimento dos nanocristais.

4.5 COMPARAÇÃO DE PRECURSORES

A comparação de diferentes precursores alcóxidos foi realizado empregando a síntese descrita no item 4.3 utilizando dois precursores diferentes, o butóxido de titânio(IV) e o isopropóxido de titânio(IV).

Como já descrito na literatura⁽²⁶⁾, o tempo de reação influencia no tamanho, na distribuição e na forma dos nanocristais de TiO_2 . Por isso, a comparação dos precursores foi realizada em dois tempos distintos de reação, 1h e 64h.

O conjunto de nanocristais sintetizados foram avaliados pela comparação da estrutura cristalina, percentual de capa orgânica, tamanho e formas dos nanocristais.

4.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS DISPERSÕES DE NANOCRISTAIS TiO_2 EM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.

A avaliação da estabilidade das dispersões dos nanocristais de TiO_2 foi realizada utilizando dispersões produzidas conforme a síntese descrita no item 4.3. Em todas as dispersões o tolueno foi o solvente utilizado.

Foram avaliadas a estabilidade de 6 dispersões de nanocristais diferentes, 4 dispersões de nanocristais utilizando butTi(IV) , como precursor, com tempos de síntese de 15min, 1h, 16h e 64h. E 2 dispersões usando isopTi(IV) com tempos de síntese de 1h e 64h.

As 6 dispersões foram divididas em dois frascos de vidro comum de 15mL cada, formando 2 conjuntos de 6 dispersões. Um conjunto foi mantido ao abrigo da luz, dentro de um armário do laboratório. O outro conjunto foi exposto a radiação ultravioleta. O sistema de exposição adotado foi de 2 lâmpadas fluorescentes da marca OSRAM, modelo universal luz do dia especial com potência de 20 W, já usadas na capela do laboratório. Essas lâmpadas apresentam uma baixa emissão de radiação ultravioleta de comprimento de onda entre 300 e 400 nm. O tempo de exposição total foi de 14 dias.

A avaliação da estabilidade dos nanocristais foi realizado com a observação do teor da capa orgânica e observação de modificações na estrutura, morfologia e estado de agregação dos nanocristais de TiO_2 .

4.7 CONTROLE DO CRESCIMENTO DOS NANOCRISTAIS

O conjunto de experimentos conduzidos para avaliar o controle do crescimento dos nanocristais de TiO_2 foi realizado com a variação do tempo de síntese e da concentração do precursor butTi(IV) de acordo com a síntese descrita no item 4.3.

Os tempos adotados foram de 15min, 1h, 16h e 64h. Os valores de concentração dos precursores utilizados variaram de $0,115\text{mol.L}^{-1}$ até $1,15\text{mol.L}^{-1}$. Ao longo da apresentação dos resultados os valores das concentrações serão

apresentados com os valores nominais de 0,5; 1; 2; 3; 4; 5, conforme apresentados na tabela 4.3.1

A figura 4.7.1 apresenta o esquema com o conjunto de condições de síntese adotados. Na figura é possível observar os quatro níveis na variável tempo e os seis níveis na variável concentração empregados.

Foi acrescentado mais um experimento na condição de tempo de 64h e concentração 4. A adição dessa nova condição permitiu a formação de um conjunto de dados com duas variáveis em dois níveis diferentes sendo assim empregado um planejamento de experimento fatorial de duas variáveis e dois níveis, 2^2 .

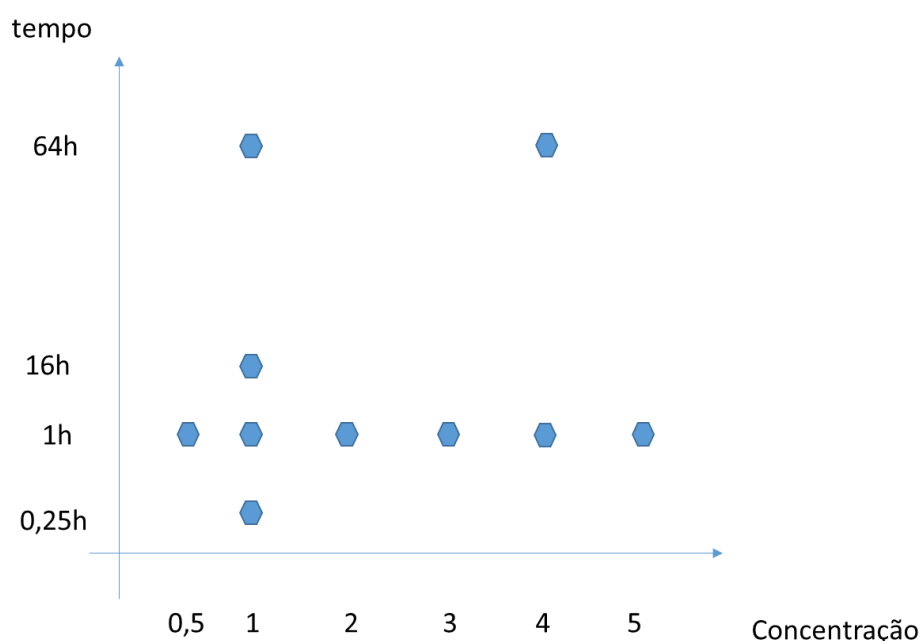


FIGURA 4.7-1 Esquema com as condições dos experimentos realizados para avaliação do crescimento dos nanocristais.

Após a etapa de síntese do conjunto de experimentos foram realizadas imagens de microscopia de transmissão para a observação dos nanocristais formados. O tratamento das imagens e contagem do tamanho dos nanocristais foi feito com o software imageJ. A contagem do tamanho dos nanocristais foi efetuada no sentido do comprimento e da largura, considerando o comprimento a maior dimensão do cristal no plano da imagem e a medida da largura realizada a partir do meio da linha de medida do comprimento formando um ângulo de 90° entre as linhas de medida. A figura 4.7-2 ilustra a forma adotada para padronizar a forma de medida

do comprimento e largura adotados e assim possibilitar a comparação de tamanho dos nanocristais.

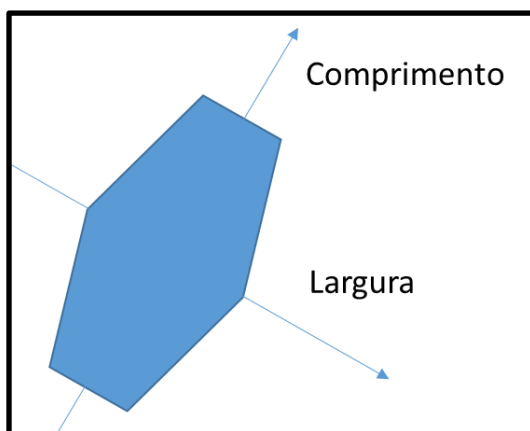


FIGURA 4.7-2 Esquema Demonstrando a padronização adotada para medida do comprimento e largura dos nanocristais.

4.8 CRESCIMENTO DOS NANOCRISTAIS FORA DO MEIO REACIONAL ORIGINAL DE SÍNTESE

A avaliação da possibilidade de realizar o crescimento dos nanocristais de TiO_2 após terem sido sintetizados de acordo com o procedimento de síntese descrito no item 4.3 utilizou tolueno como novo solvente do novo meio reacional.

Os nanocristais de TiO_2 escolhidos para serem utilizados nessa etapa foram os sintetizados com a concentração 4 e tempo de reação de 64h. Além do solvente e da solução contendo os nanocristais de TiO_2 foi adicionado ao meio reacional oleilamina como agente de desestabilização da capa orgânica de oleato dos nanocristais.

O meio reacional foi composto de 1,25 ml da solução de nanocristais de TiO_2 com concentração de 160 mg/g em tolueno, 0,94 ml de oleilamina e tolueno para completa o volume de 20 mL do meio reacional. A reação foi conduzida com temperatura de 100°C por 64h.

Nesta etapa além dos nanocristais de TiO_2 foi testado também o crescimento fora do meio reacional de síntese de nanocristais de ZrO_2 , que foram fornecidos pela empresa nChem.

A mistura reacional foi composta de 174mg de nanocristais de ZrO_2 dispersos em 10mL de tolueno, 0,94mL de oleilamina foi adicionado e avolumado o meio reacional até 20mL com tolueno.

A avaliação dos resultados foi realizada com o uso do MET para verificar se ocorreu ou não o crescimento dos nanocristais fora do meio reacional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados a seguir divididos em blocos no objetivo de facilitar a leitura e o entendimento do trabalho realizado. A discussão relativa a cada conjunto de resultados é apresentada em cada tópico.

5.1 COMPARAÇÃO DE PRECURSORES

Conforme descrito no item 4.3, a síntese adotada nesse trabalho foi uma síntese solvotermal controlada pelo solvente. Na literatura diversos procedimentos de síntese para nanocristais de TiO_2 são encontrados usando diferentes tipos de precursores alcóxido^(53,58–61). Os alcóxidos de titânio são os principais tipos de precursores para fabricação de nanocristais de TiO_2 , particularmente no método sol-gel⁽⁶¹⁾. Dentre estes, os mais empregados são o isopropóxido de titânio e butóxido de titânio⁽⁶¹⁾, a figura 5.1.1 apresenta a fórmula molecular destes precursores.

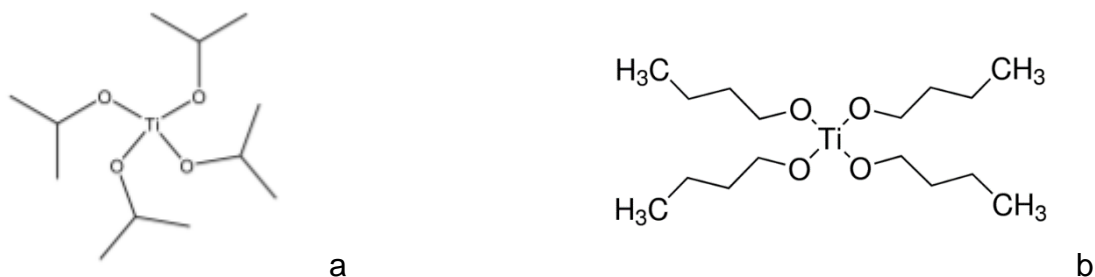


FIGURA 5.1-1 – Estrutura molecular dos alcóxidos de titânio utilizados para avaliar a influência dos precursores nas estruturas dos nanocristais. a) o isopropóxido de titânio e b) butóxido de titânio.

Apesar da quantidade de trabalhos encontrados na literatura utilizando precursores alcóxidos de titânio em sínteses de nanocristais de TiO_2 pela rota solvotermal, não foi encontrado durante a revisão bibliográfica realizada nenhum trabalho de síntese solvotermal que estudasse a diferença na morfologia dos nanocristais de TiO_2 comparando diferentes tipos de precursores alcóxidos. Alguns trabalhos encontrados na literatura avaliam rotas de síntese utilizando diferentes

precursores, inclusive os alcóxidos, ou fazem a análise da influência do tipo de precursor utilizado na síntese do material e sua influência em uma determinada aplicação⁽⁶²⁾. Estes trabalhos não comparam a influência na morfologia dos nanocristais.

KARKARE⁽⁶³⁾ compara os mesmos precursores utilizados neste trabalho em uma síntese hidrotermal onde conclui que a morfologia das partículas e a distribuição do tamanho mostraram uniformidade, independentemente dos precursores utilizados para a preparação da amostra. Porém amostras preparadas com isopropóxido de titânio apresentaram estruturas semelhantes a filmes, enquanto as amostras preparadas com butóxido de titânio mostraram grânulos esféricos.

Já BEHZADNIA et al⁽⁶⁴⁾, também em uma rota de síntese diferente da aplicada aqui neste trabalho, avaliando a aplicação nanoestruturas de TiO₂ em fibras de tecido observou uma maior atividade catalítica das nanoestruturas sintetizadas a partir do butTi(IV) em relação ao isopTi(IV).

Além disso foi preciso definir qual precursor de titânio seria adotado ao longo do desenvolvimento dos vários experimentos deste trabalho.

Então no objetivo de avaliar se ocorreria diferenças na morfologia dos nanocristais de TiO₂ devido ao uso de diferentes precursores alcóxidos foi realizado um conjunto de sínteses como descrito no item 4.3 variando o tempo de síntese e o tipo de precursor. Foi adotado os tempos de 1h e 64h e os precursores foram o butóxido de titânio (IV) e o isopropóxido de titânio (IV).

Estes dois precursores apresentam uma diferença entre esses conjuntos de compostos. O butTi(IV) como a maioria dos alcóxidos de titânio não é um monômero, mas existe como um aglomerado⁽⁶⁵⁾. De outro forma, o isopTi(IV) com grupos alquil volumosos, existe como um monômero com um ambiente tetraédrico ao redor do centro do Ti. Esse menor grau de coordenação com o centro de metal é atribuído ao volume estérico dos ligantes, o que serve para evitar interações de ponte entre os centros de metal⁽⁶⁶⁾.

Os nanocristais formados foram avaliados com relação a estrutura cristalina, quantidade de capa orgânica e a morfologia com a intenção de atestar se ocorreu ou não diferença devido a utilização de diferentes precursores de titânio.

Na figura 5.1.2 são apresentados os difratogramas dos resultados das quatro sínteses realizadas. Fica evidente pela comparação com a ficha cristalográfica, PDF21-1272, indicada entre parêntese na figura, que as quatro sínteses produziram

nanocristais de TiO_2 indexados com a fase cristalina anatase. Deixando claro que a diferença de precursor não apresentou diferença quanto a fase cristalina dos nanocristais formados.

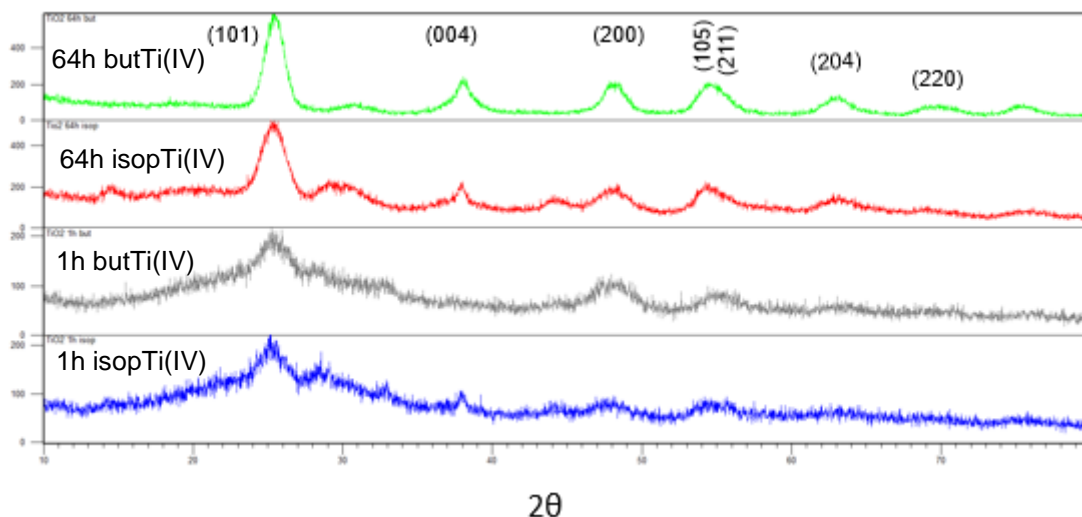


FIGURA 5.1-2 – Difractograma dos nanocristais de TiO_2 das sínteses dos dois precursores nos tempos de síntese de 1h e 64h.

Já na figura 5.1.3 são apresentados os resultados de termogravimetria para o mesmo conjunto de 4 sínteses. Observa-se que independente do precursor as sínteses com tempo de 1h tem perda de massa de 10% maior que os nanocristais da síntese de 64h. Ou seja, o conjunto de nanocristais formados com tempo maior de síntese apresenta uma quantidade menor de capa orgânica.

Na comparação entre as sínteses com os mesmos tempos de reação é observado uma diferença de 3% no teor da capa orgânica entre os nanocristais de TiO_2 em relação aos diferentes compostos de origem. O precursor de ButTi(IV) apresenta perda de massa maior nos tempos de síntese de 41% e 31% respectivamente aos tempos de 1h e 64h. Já os nanocristais sintetizados a partir do IsopTi(IV) apresentaram perda de massa de 39% e 29%.

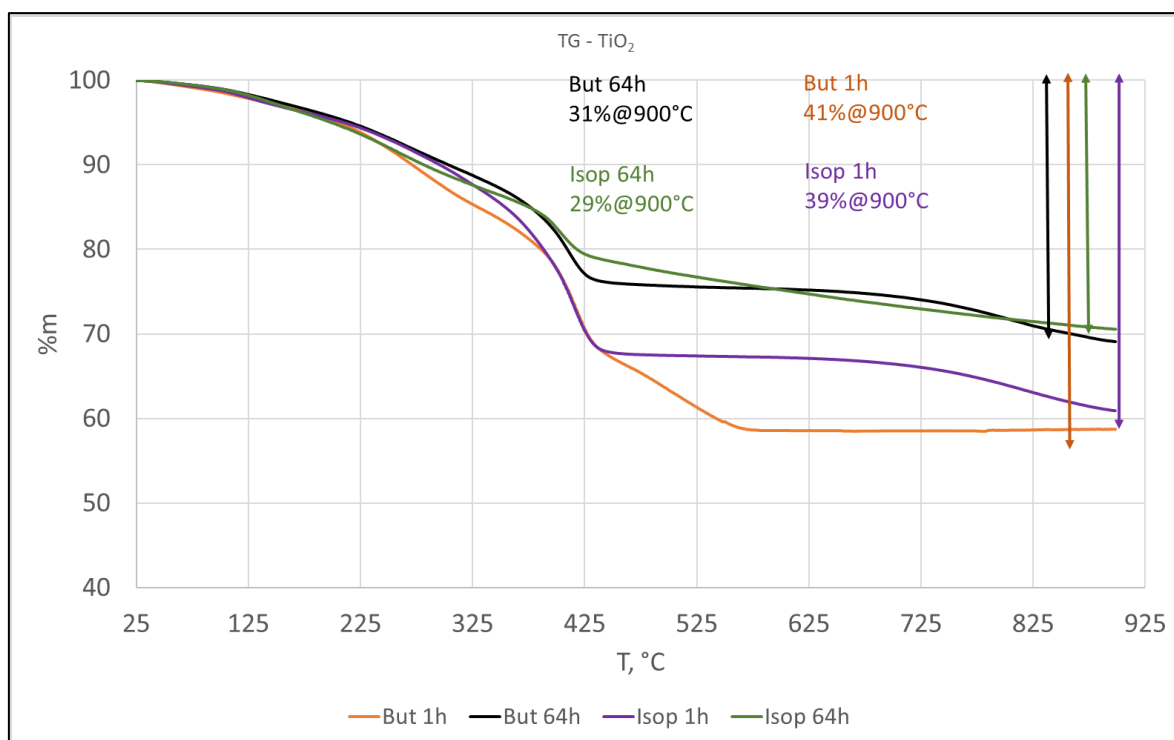


FIGURA 5.1-3 - TG dos nanocristais de TiO₂ das sínteses dos dois precursores nos tempos de síntese de 1h e 64h.

É importante ressaltar que na técnica de TG vários fatores podem influenciar na perda de massa observada, variações na granulometria da amostra, compactação, fluxo do gás de análise e material do cadinho. Sendo prática adotar uma variação maior de 5% entre os resultados como sendo uma diferença significativa⁽⁶⁷⁾. Importante registrar a diferença de regime de perda de massa observado. No entanto, a comparação foi realizada pelo valor final da perda de massa.

Por outro lado, a diferença de perda de massa observada nos diferentes tempos reacionais é significativa e indica que as sínteses com tempo menor apresentam uma massa de capa orgânica 10% maior.

Esse resultado está em consonância com o trabalho feito por DALMASCHIO e LEITE⁽²⁶⁾, que apresentou essa mesma tendência na perda de massa em tempos de síntese de 1h e 64h em procedimento de síntese similar utilizando butóxido de titânio(IV) como precursor. Adicionalmente eles realizaram a determinação da área superficial dos nanocristais encontrando resultados maiores de área superficial para os nanocristais TiO₂ sintetizados em tempos menores. A figura 5.1-4 apresenta o gráfico com os resultados da área superficial dos nanocristais deste trabalho, adicionalmente é apresentado também a massa orgânica por área específica.

Esse resultado da literatura ajuda a justificar a diferença da capa orgânica encontrada entre os tempos de síntese diferentes. O maior teor de capa orgânica nos nanocristais com tempo síntese menor está relacionado a uma maior área superficial nestes cristais

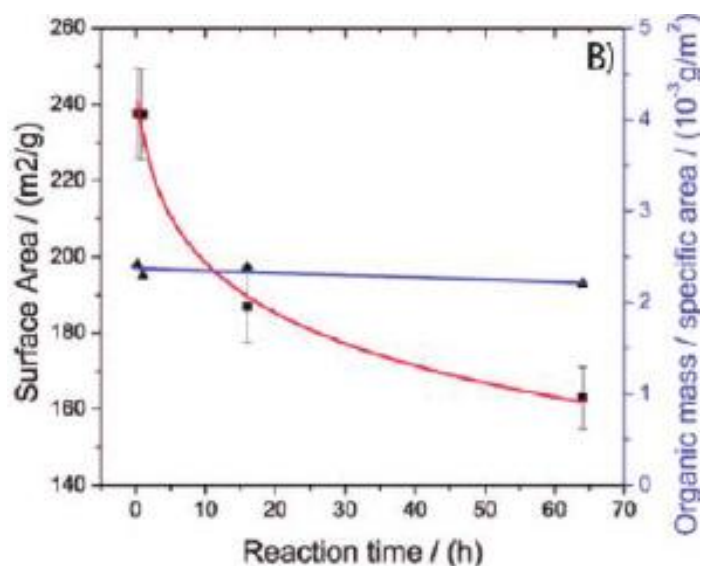


FIGURA 5.1-4 Gráfico com a área superficial e a massa orgânica específica de nanocristais de TiO₂ com tempos de síntese de 15min, 1h,16h e 64h retirado do trabalho de DALMASCHIO e LEITE⁽²⁶⁾.

Desta forma, podemos avaliar que a diferença de perda de massa entre o conjunto de resultados não é suficiente para afirmar que existe uma diferença significativa no teor de capa orgânica, oleato, nos nanocristais de TiO₂ causada pelo uso dos diferentes precursores. Observando, no entanto, que a tendência no teor da capa orgânica corresponde aos relatos da literatura, como exposto na figura 5.1-4, e tem a mesma tendência com o uso dos dois precursores.

Nas imagens de TEM das figuras 5.1-5 e 5.1-6 são apresentados os nanocristais com tempo de síntese de 64h e nas figuras 5.1-7 e 5.1-8 são apresentados no tempo de síntese de 1h dos precursores de butóxido de titânio (IV) e isopropóxido de titânio (IV).

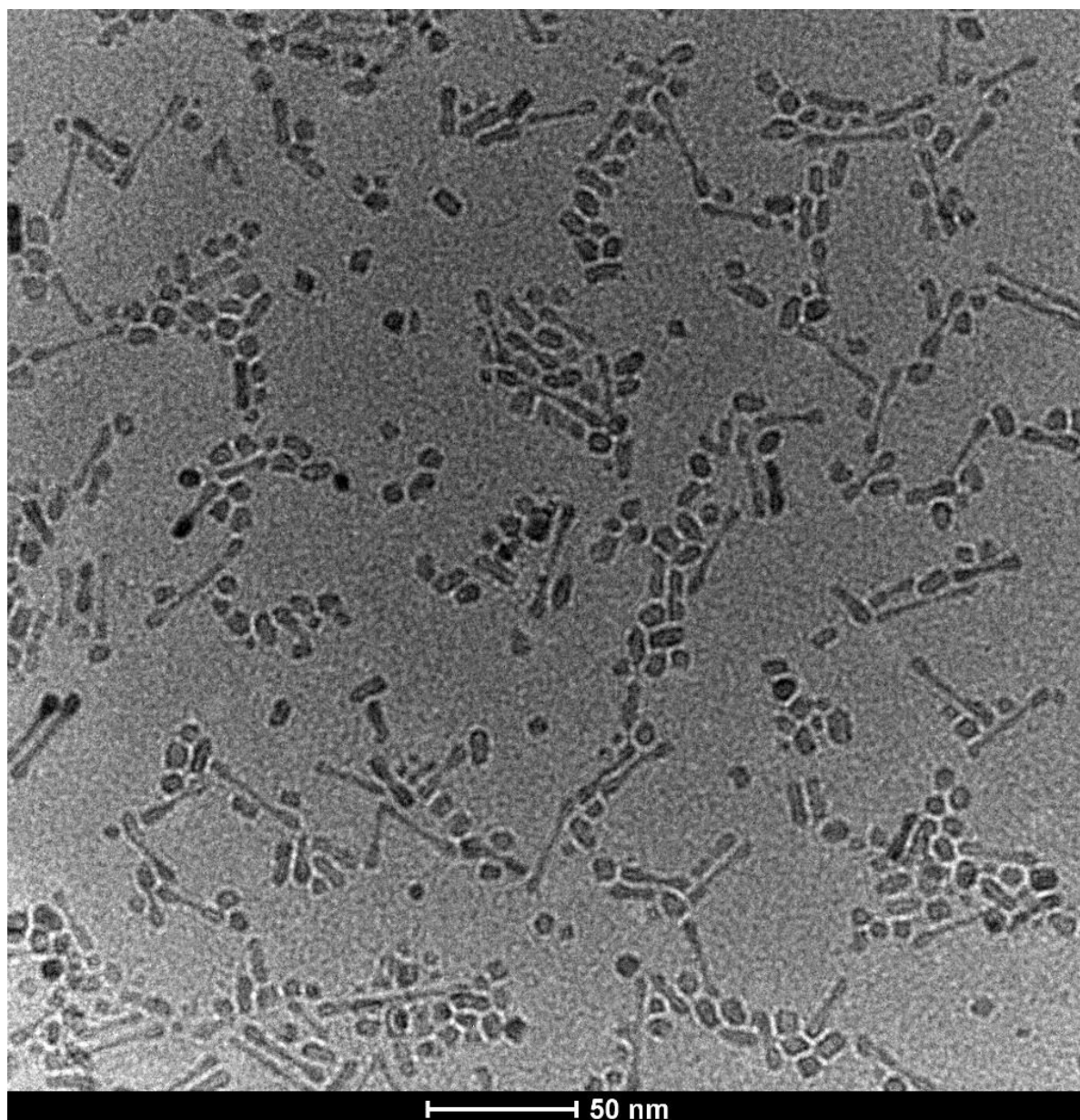


FIGURA 5.1-5 – Imagem de TEM dos nanocristais de TiO₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h.

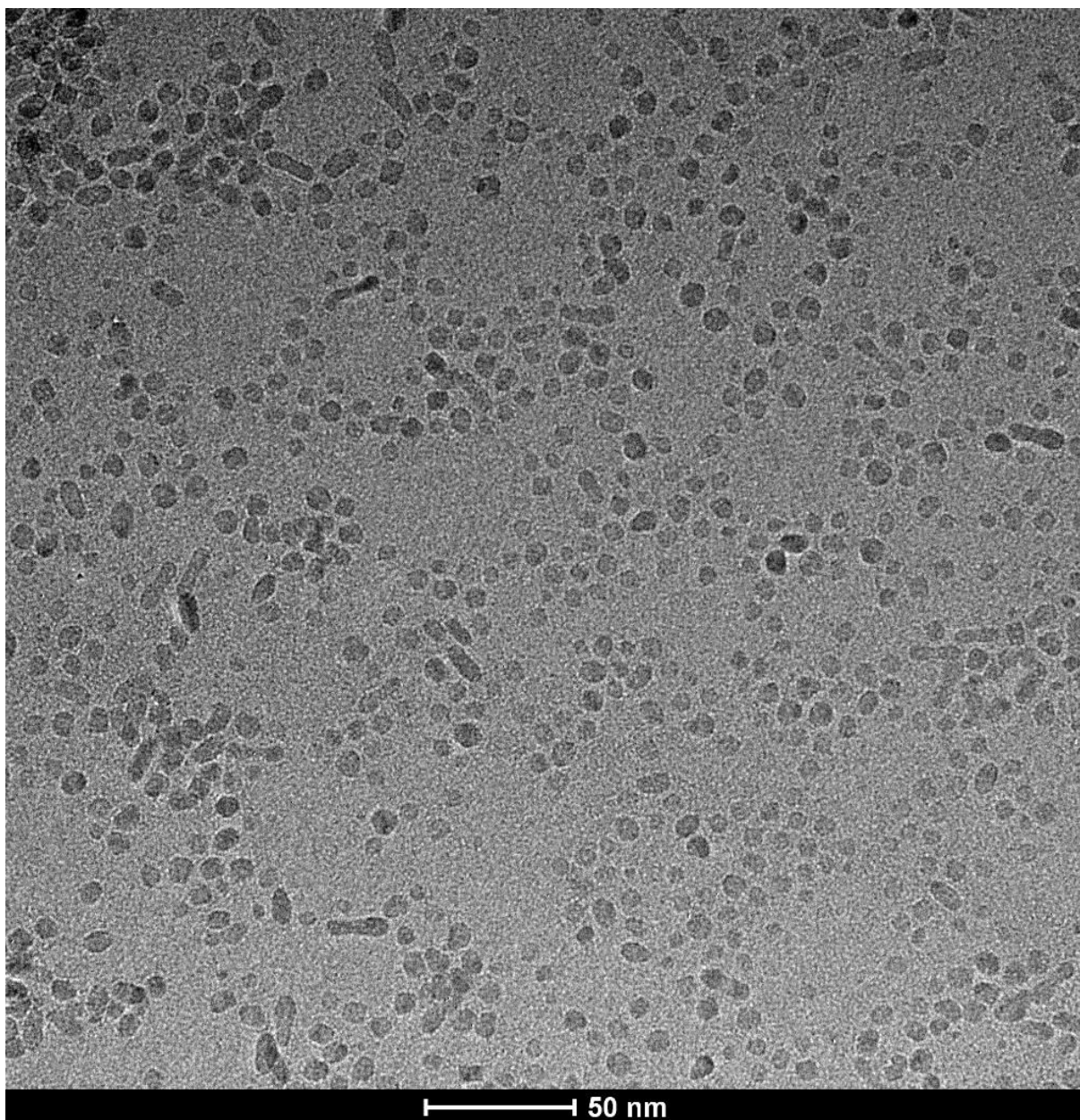


FIGURA 5.1-6 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO₂ utilizando precursor de isopropóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h.

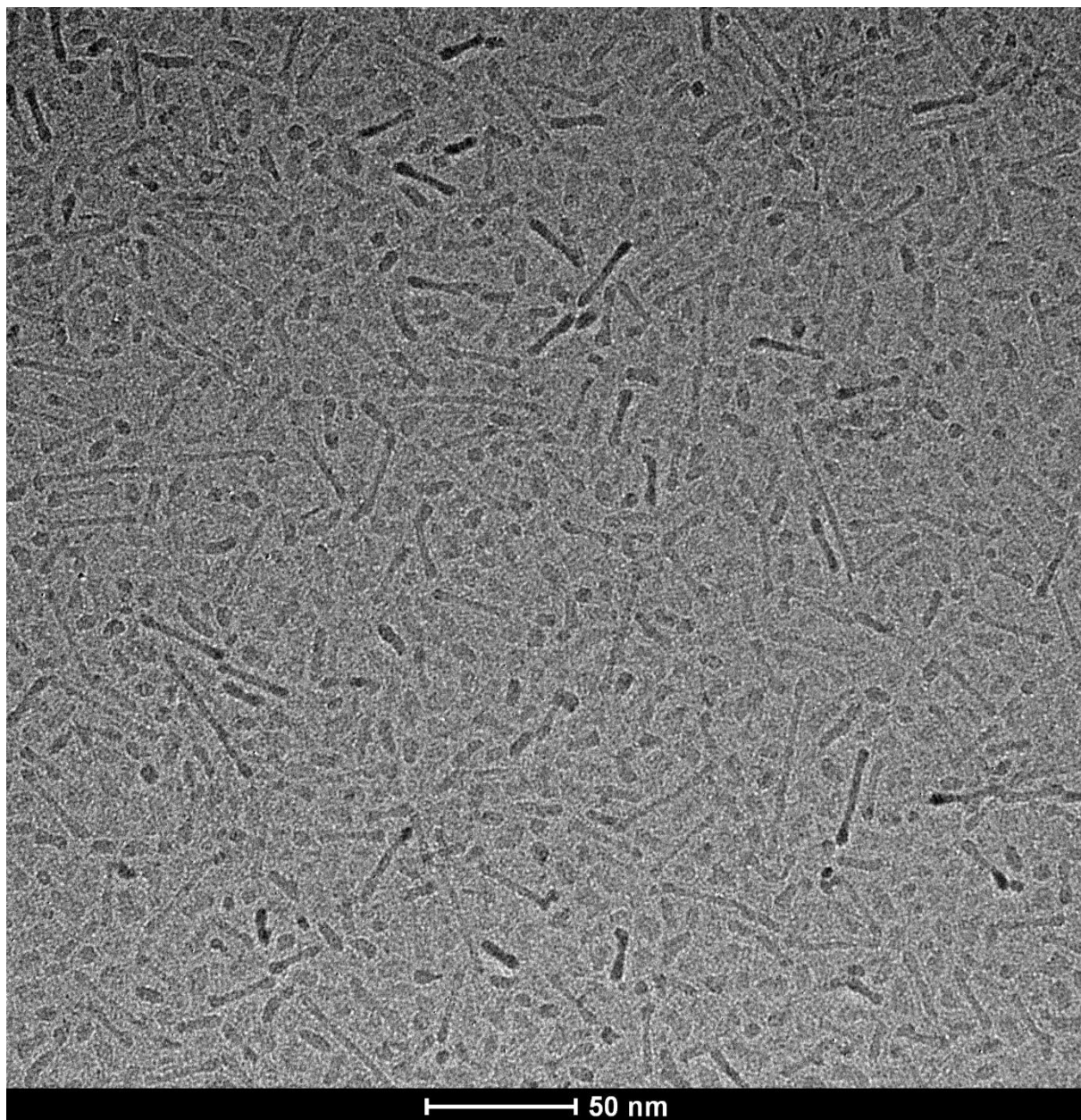


FIGURA 5.1-7 Imagem de TEM dos nanocristais de TiO₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 1h.

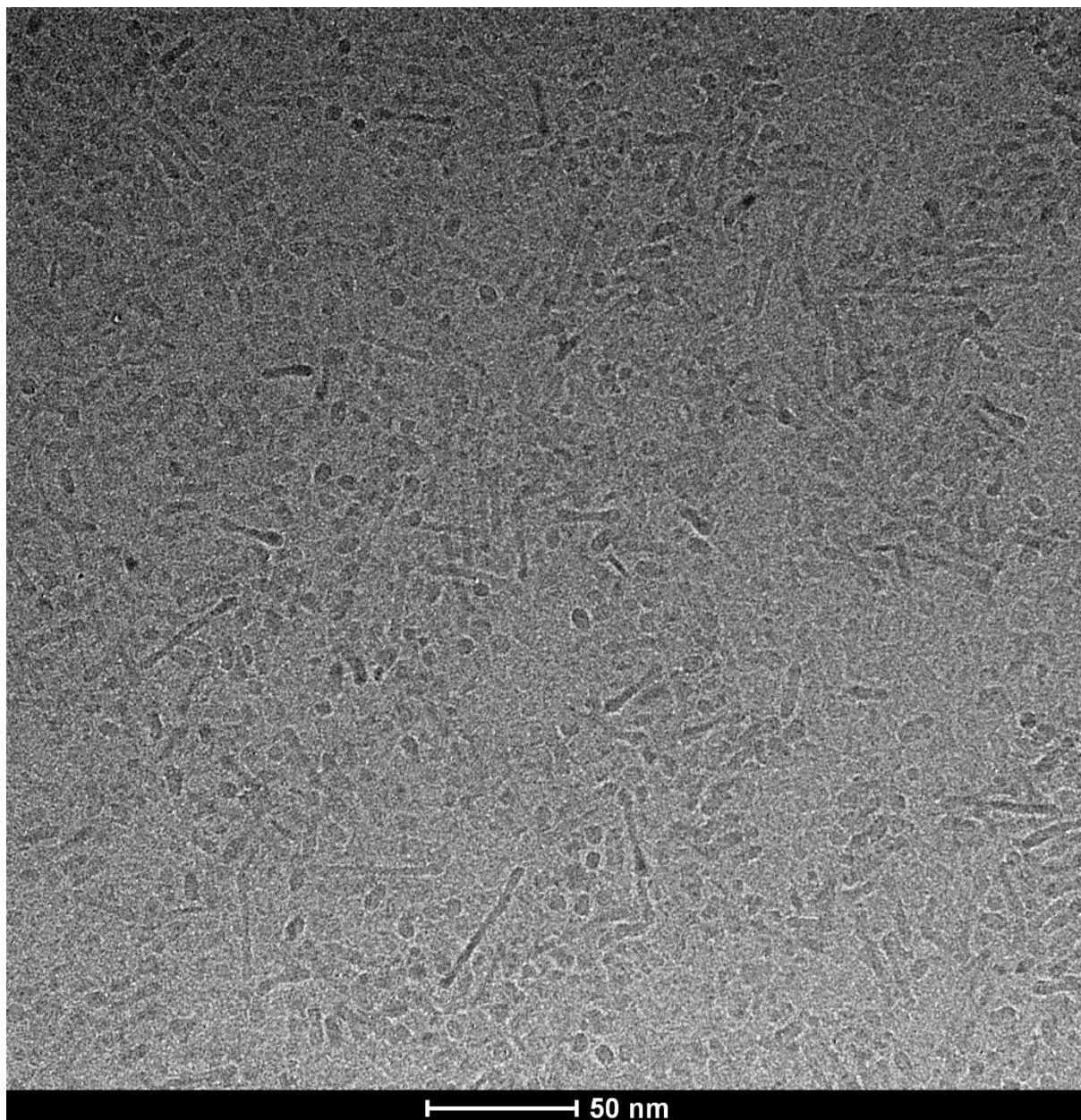


FIGURA 5.1-8 Imagem de MET dos nanocristais de TiO_2 utilizando precursor de isopropóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 1h.

Tanto do ponto de vista morfológico quanto de tamanho as imagens de TEM mostram que não ocorre diferença pelo uso dos diferentes precursores testados na morfologia dos nanocristais de TiO_2 . A figura 5.1-9 mostra as formas comumente observadas nas imagens HRTEM nos diferentes tempos de síntese com os dois precursores testados. A diferença ocorre apenas com a frequência da observação de estruturas de menor comprimento com o aumento do tempo reacional, resultado similar ao encontrado na literatura⁽²⁶⁾.

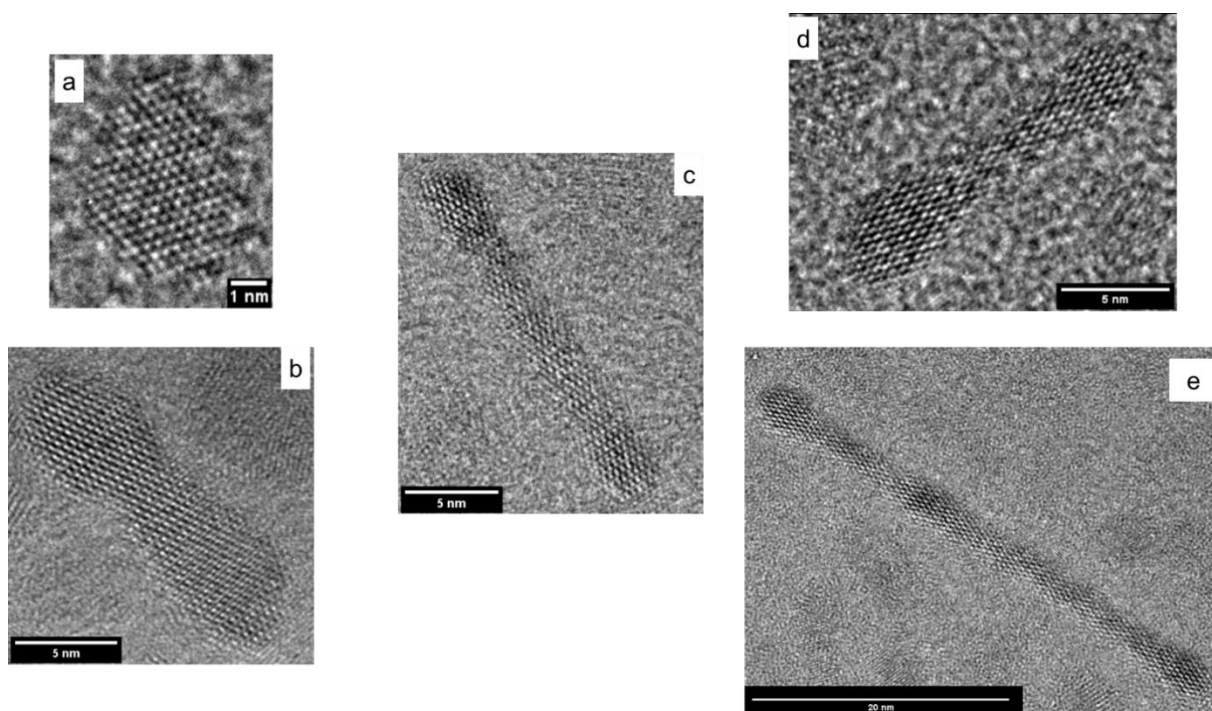


FIGURA 5.1-9 Imagem de TEM com detalhes das diferentes morfologias encontradas nas sínteses com os dois precursores, butóxido de titânio(IV) e isopropóxido de titânio(IV) com tempos de síntese de 1h e 64h. a) Nanocristal de TiO_2 na sua estrutura bipiramidal, escala 1nm, b) Attachment de duas estruturas bipiramidais no formato de halter, escala 5nm, c) um nanobastão, escala 5nm, d) Halter com estreitamento da região central, escala 5nm. e) Nanobastão com maior comprimento, escala 20nm.

Na figura 5.1-9 a, pode-se observar o nanocristal de TiO_2 com o formato similar ao previsto pelo modelo de Wulff com uma estrutura bipiramidal truncada. Nas demais imagens de HRTEM observa-se o crescimento dos nanocristais de forma anisotrópica pelo mecanismo de *oriented attachment*, OA, pelo acoplamento de estruturas menores. E como já mencionado com o decorrer do tempo de síntese ocorre uma instabilização da estrutura e o desacoplamento.

Com base em todos os resultados apresentados foi considerado que os dois precursores apresentaram similaridade quanto a fase cristalina, morfologia e teor de capa orgânica, neste último item é considerado que a diferença de 3% apresentada não representa uma diferença significativa.

Desta forma, foi definido continuar os experimentos somente com um precursor sendo escolhido o butóxido de titânio, principalmente por ser o precursor mais barato, apresentando custo cerca de 20% menor, uma vez comprovada que não ocorria diferença no uso entre eles. Exceção feita somente no próximo conjunto de

resultados onde ainda foi avaliado a comparação da estabilidade frente a radiação ultravioleta dos nanocristais derivados dos dois diferentes precursores.

5.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS DISPERSÕES DE NANOCRISTAIS TiO_2 EM EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

O dióxido de titânio é muito utilizado como agente para fotodegradação de compostos orgânicos, dentre os semicondutores se destaca por apresentar um *band gap* de 3,2 eV⁽²⁸⁾. Nesse conjunto de resultados foi avaliado se o núcleo do nanocristal de TiO_2 apresenta alguma ação de degradação na capa orgânica do nanocristal que possa comprometer até mesmo a estabilidade das dispersões em solventes orgânicos.

As figuras 5.2-1 e 5.2-2, mostram dois conjuntos de dispersões de nanocristais em tolueno, sendo quatro sínteses com butóxido de titânio(IV) nos tempos de 15min, 1h, 16h e 64h. E duas dispersões com o precursor de isopropóxido de titânio(IV) nos tempos de 1h e 64h. A primeira é a fotografia das dispersões sem exposição à radiação ultravioleta (UV) e a segunda fotografia é após duas semanas de exposição à radiação UV.

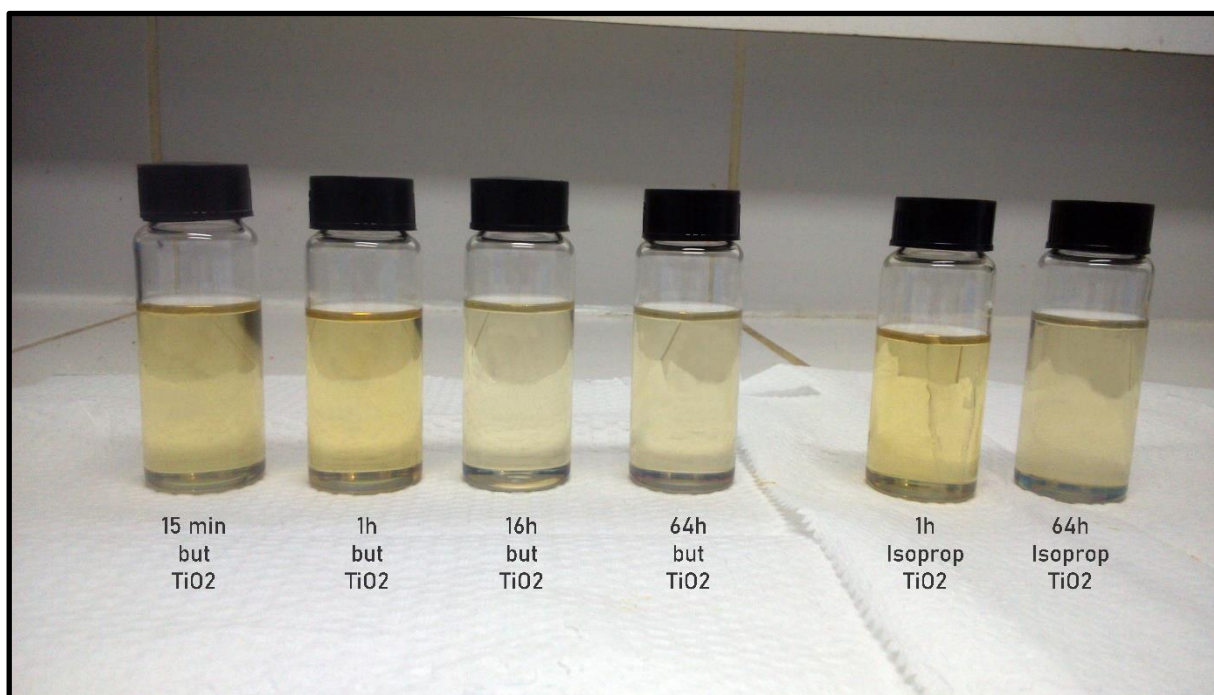


FIGURA 5.2-1 Dispersão dos nanocristais de TiO₂ em tolueno das sínteses de com precursor butóxido de titânio(IV) nos tempos de 15min, 1h,16h e 64h e com precursor de isopropóxido de titânio(IV) nos tempos de 1h e 64h, todos as dispersões sem exposição à radiação ultravioleta.

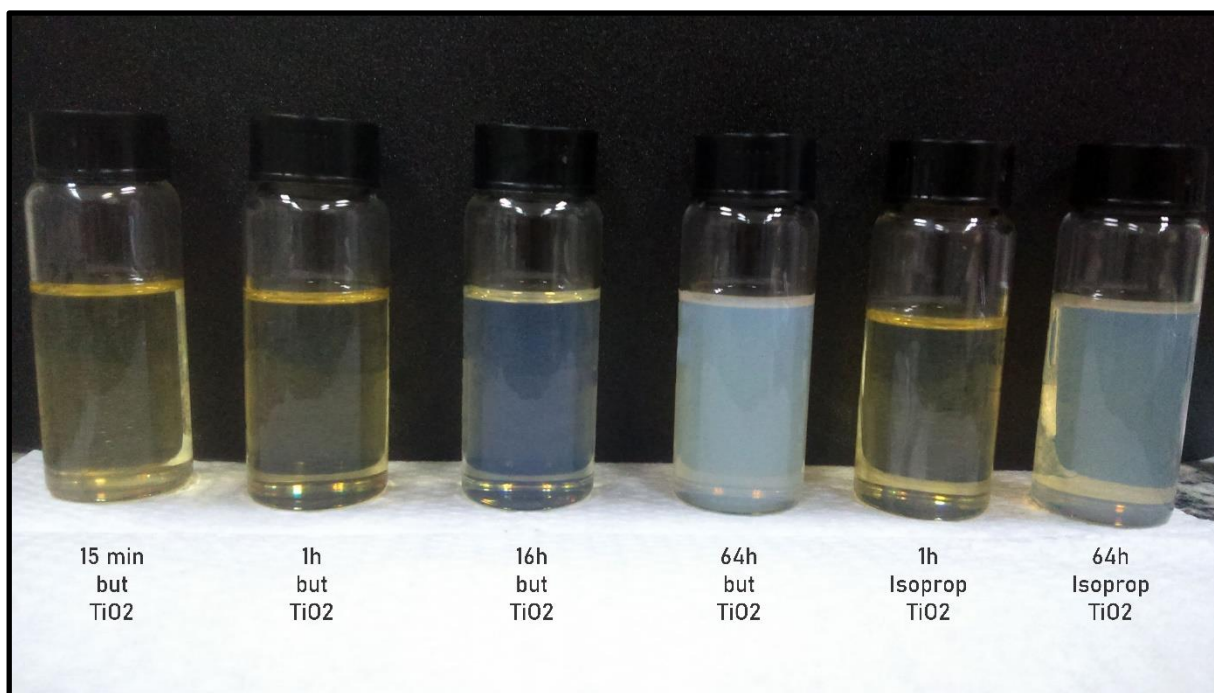


FIGURA 5.2-2 - Dispersão dos nanocristais de TiO₂ em tolueno das sínteses com precursor butóxido de titânio(IV) nos tempos de 15min, 1h,16h e 64h e do precursor de isopropóxido de titânio(IV) nos tempos de 1h e 64h, todas as dispersões após exposição à radiação ultravioleta.

Nota-se a turvação dos frascos contendo as dispersões de nanocristais de TiO_2 que contém as sínteses de maiores tempos reacionais, 16h e 64h dos dois precursores. Enquanto as dispersões com nanocristais com o menor tempo de síntese de 15min e 1h não apresentaram nenhuma variação na sua estabilidade pela exposição à radiação UV de forma perceptível. Uma duplicata de cada dispersão foi mantida ao abrigo da radiação UV, dentro do armário e protegido com papel alumínio, não foi observado nenhuma alteração nesse conjunto de dispersões.

Na figura 5.2-3 é apresentada os resultados da análise de TG nas dispersões com o tempo de reação de 64h, onde o processo de desestabilização dos nanocristais foi mais acentuado, antes e após a exposição à radiação UV para as dispersões de nanocristais dos dois precursores.

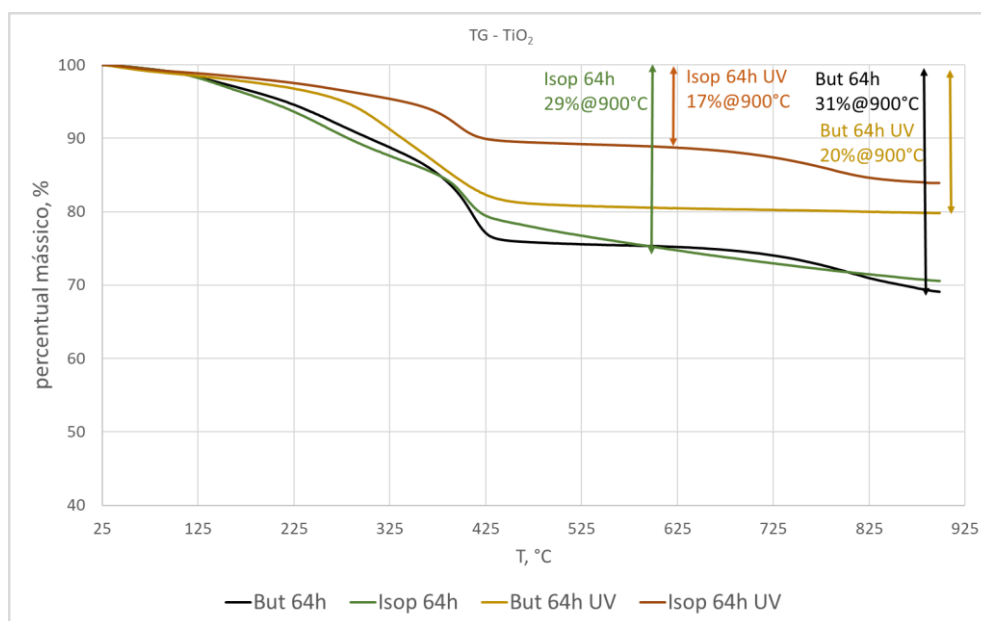


FIGURA 5.2-3 TG dos nanocristais de TiO_2 das sínteses com butóxido de titânio(IV) e isopropóxido de titânio(IV) no tempo de síntese 64h com e sem exposição à radiação UV.

Comparando o resultado das perdas de massa dos nanocristais expostos a radiação UV a primeira observação é que o comportamento dos nanocristais de TiO_2 expostos a radiação ultravioleta independe do precursor usado.

O que corrobora com a conclusão apresentada no item 5.1 de comparação dos precursores. Ou seja, além de não terem diferenças do ponto de vista da morfologia, fase cristalina e teor de capa orgânica, os nanocristais dos

diferentes precursores apresentam a mesma condição no comportamento de estabilidade quando submetidos a radiação UV.

Após duas semanas de exposição à radiação ultravioleta, a perda de massa observada demonstra que os nanocristais apresentaram a diminuição de mais de 10% de capa orgânica sendo essa claramente a causa da desestabilização dos nanocristais na solução em tolueno, uma vez que o núcleo inorgânico da nanoestrutura é mantido estável e disperso na solução de tolueno devido a capa orgânica^(10,59) formada pelo oleato presente no nanocristal.

As imagens de MET das figuras 5.2.4 e 5.2.5 ajudam a identificar o efeito da exposição do nanocristal a radiação UV, pode ser observado a formação de agregados na dispersão dos nanocristais do tempo de síntese de 64h após a exposição à radiação UV. Estes resultados confirmam a perda da capa orgânica e a consequente desestabilização dos nanocristais de TiO₂.

Os nanocristais antes da exposição à radiação UV apresentam-se distanciados entre si devido a presença da capa orgânica conforme evidenciado pela figura 5.2-4. Com a perda da capa orgânica não existe mais essa distância o que acarreta a formação dos aglomerados apresentados na figura 5.2-5. Com a exposição à radiação UV esse é um processo que vai se intensificando até chegar o momento que os aglomerados formados ficam tão instáveis no meio que precipitam.

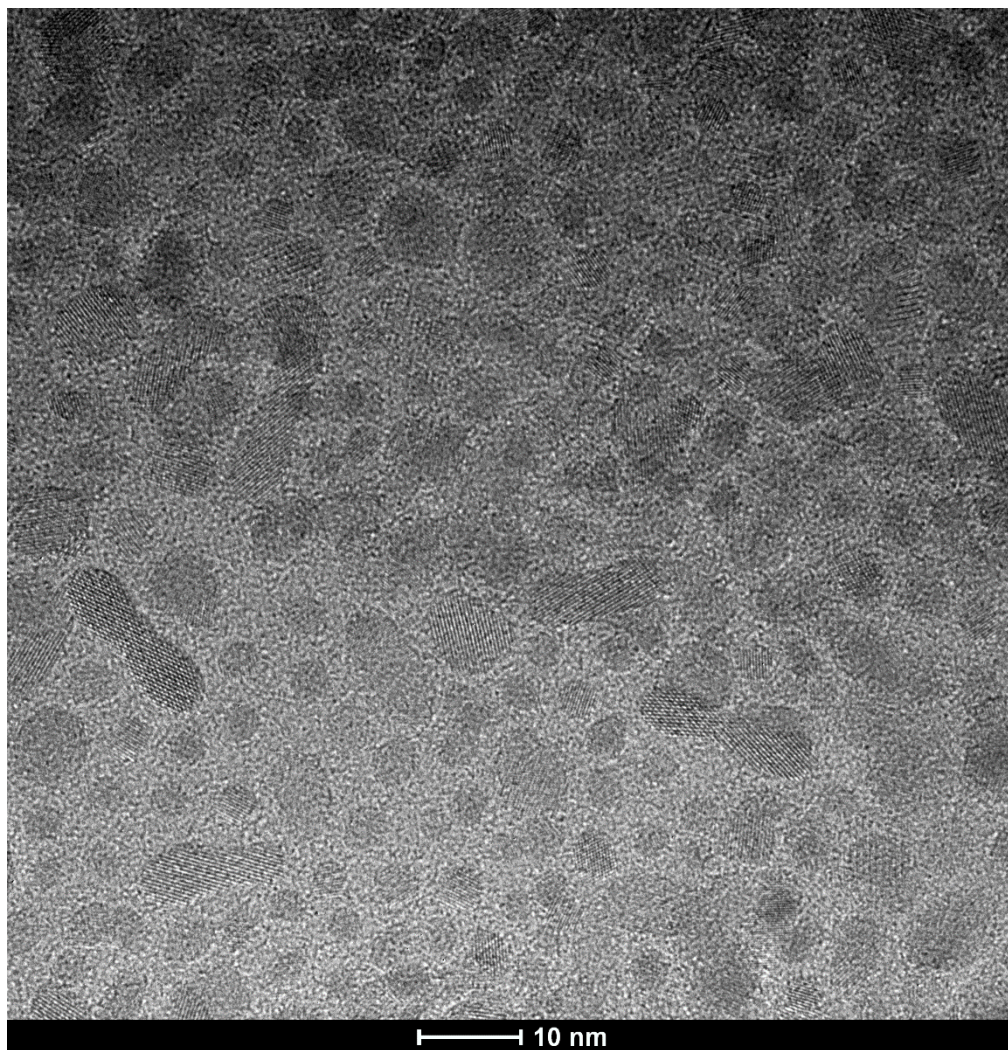


FIGURA 5.2-4 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h sem exposição à radiação UV.

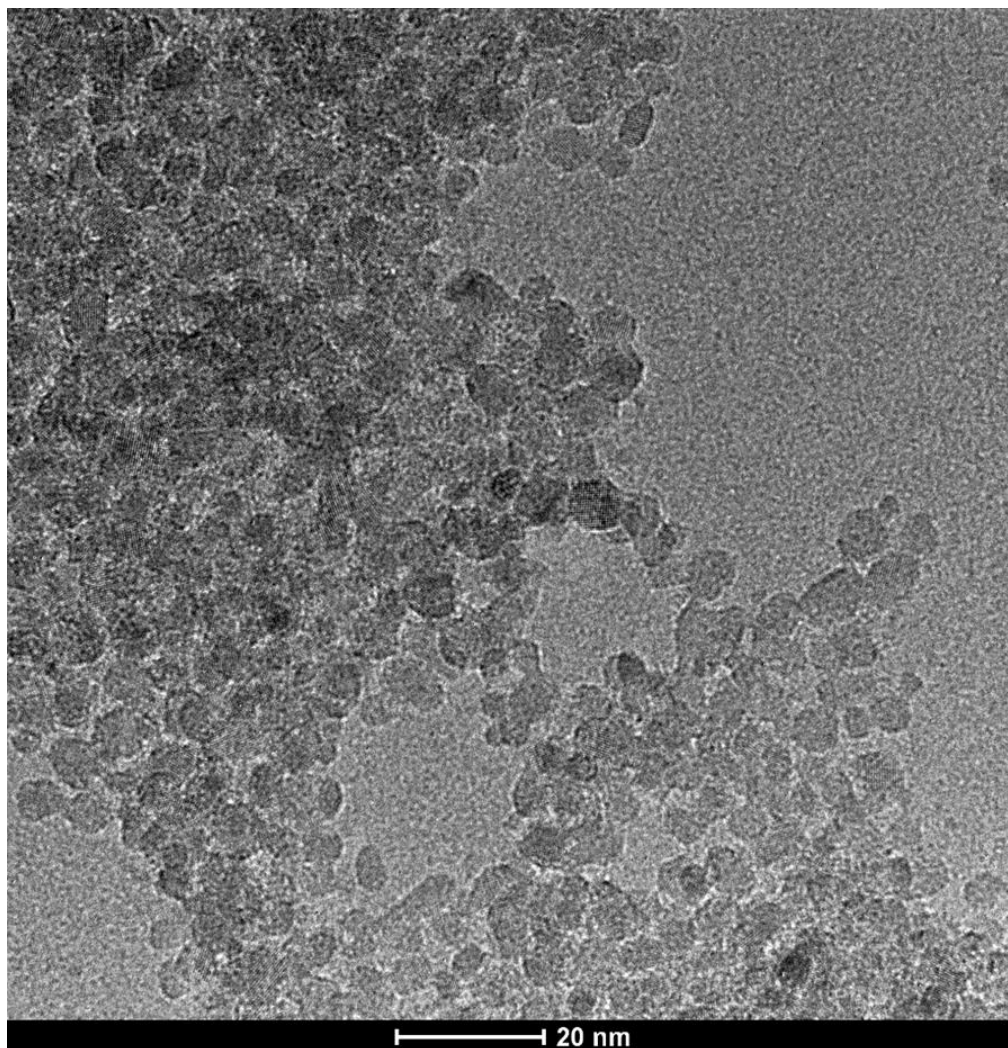


FIGURA 5.2-5 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h sem exposição à radiação UV.

Nas figuras 5.2-6 e 5.2-7 as imagens de HRTEM destacam os nanocristais de TiO_2 com detalhes da análise de FFT para os planos cristalinos do nanocristal onde os padrões típicos do TiO_2 anatase são identificados. Os detalhes das duas imagens mostram que apesar da agregação das nanoestruturas terem ocorrido com a perda da capa orgânica o núcleo inorgânico continua apresentando o padrão cristalino como observamos nos detalhes da imagem da figura 5.2-7.

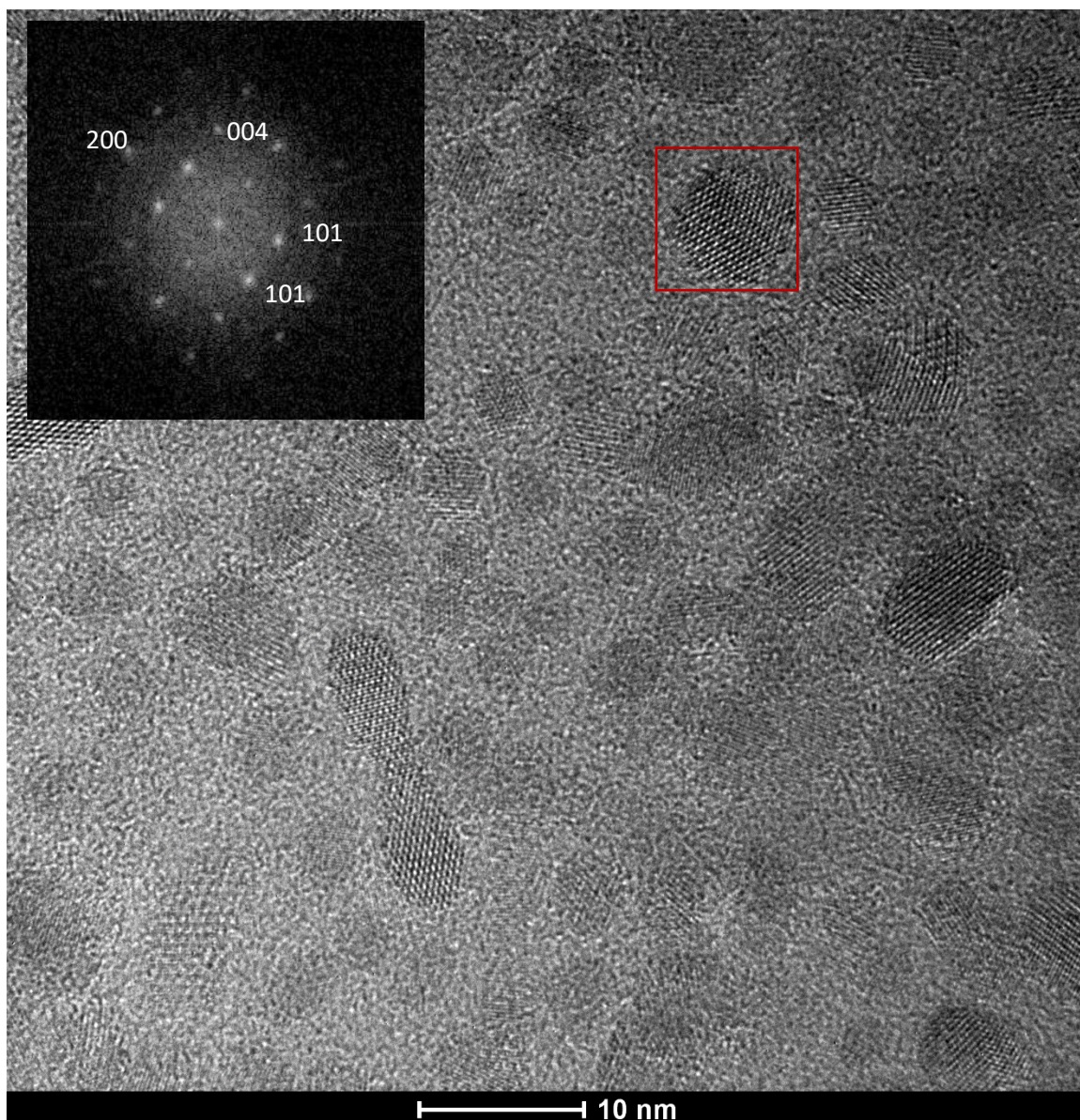


FIGURA 5.2-6 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO₂ utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h sem exposição à radiação UV.

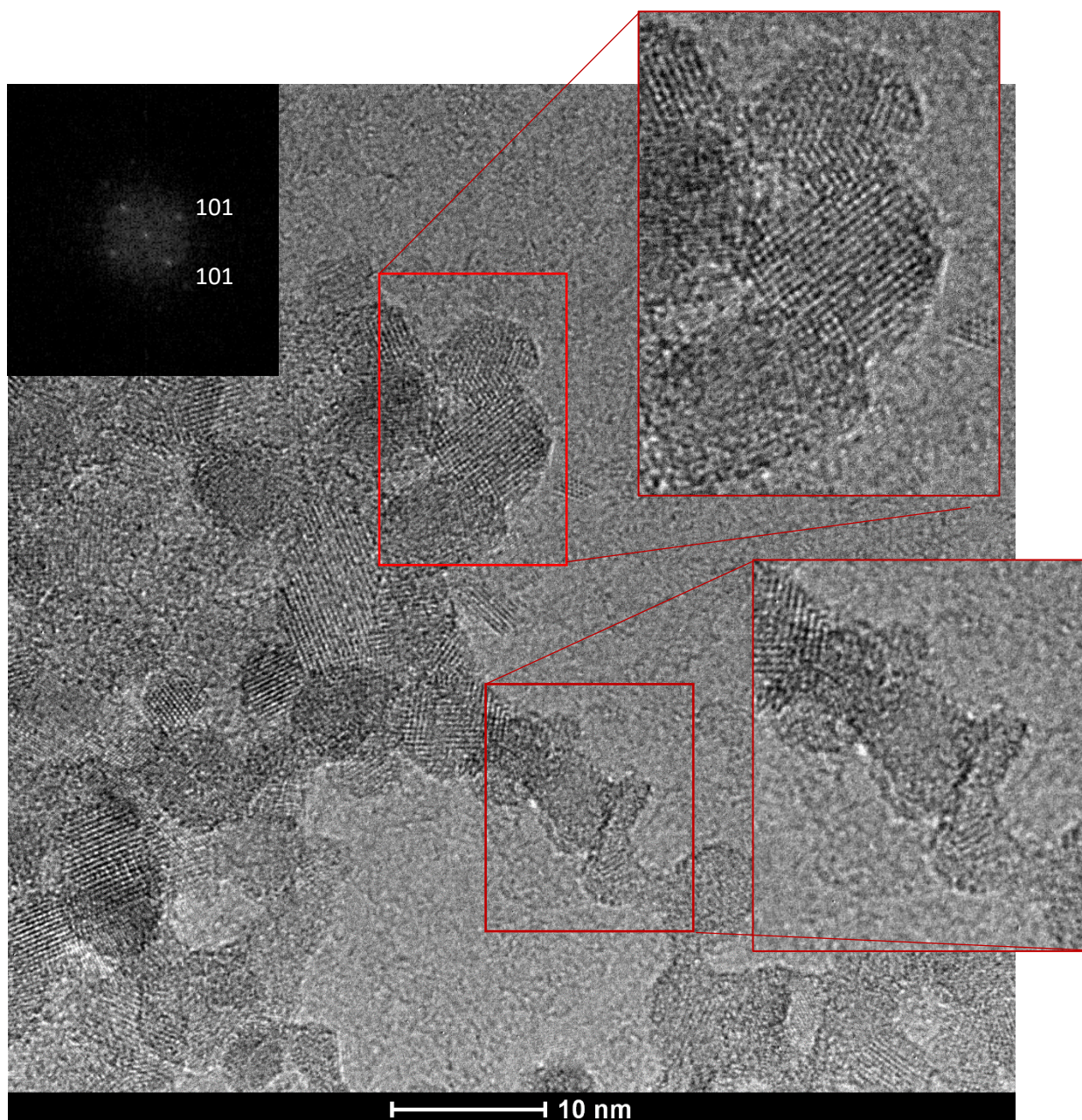


FIGURA 5.2-7- Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 utilizando precursor de butóxido de titânio(IV) com tempo reacional de 64h sem exposição à radiação UV. Detalhe com o FFT identificando os planos do nanocristal.

É possível afirmar com a observação da desestabilização dos nanocristais nas dispersões expostas a radiação UV e com os dados das caracterizações apresentados que o processo de desestabilização ocorre evidentemente em:

a) Nas dispersões dos nanocristais com o maior tempo de síntese, 16h e 64h.

b) A desestabilização ocorre pela perda de parte da capa orgânica dos nanocristais.

c) Não ocorre alteração na estrutura cristalina do núcleo inorgânico do nanocristal, continuando os nanocristais apresentando fases cristalinas do TiO_2 anatase.

d) Esse fenômeno de desestabilização é observado quando as dispersões são expostas a radiação UV.

O entendimento do fenômeno de desestabilização observado está associado a compreensão do modelo de Wulff para os nanocristais de TiO_2 anatase, as diferenças de energia superficial, γ , dos diferentes planos presentes nos nanocristais de TiO_2 e do processo de crescimento dos nanocristais de TiO_2 na rota de síntese usada neste trabalho.

A estrutura de Wulff do nanocristal de TiO_2 anatase é apresentada na figura 5.2-8, observa-se que apenas dois tipos de planos estão presentes, dois planos (001) e oito planos da família {101}. Lembremos que pelo modelo de Wulff o cristal cresce tentando minimizar sua energia através da diminuição das energias de suas faces pela diminuição das superfícies mais energéticas^(15,37). Segundo os dados da literatura^(26,37,39,68), através de cálculos teóricos e simulações, a sequência crescente da energia superficial dos planos cristalinos é $\{101\} < \{100\} < \{001\}$.

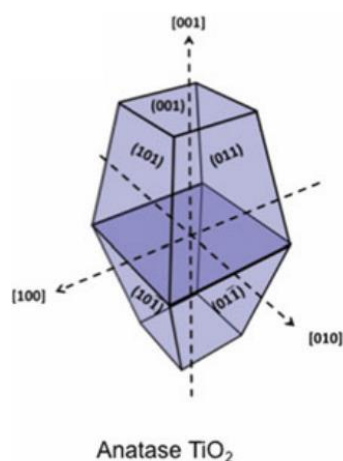


FIGURA 5.2-8 Estrutura de Wulff do nanocristal de TiO_2 anatase⁽¹⁵⁾.

Como já apresentado na figura 5.1-9 as estruturas dos nanocristais de TiO_2 obtidas através do método de síntese usado nesse trabalho apresentam a estrutura bipiramidal tetragonal similar a estrutura proposta por Wulff como estrutura básica, ou uma espécie de “monômero”, que através do mecanismo de crescimento

de OA formam outras nanoestruturas. Nesse método de síntese com o aumento do tempo reacional ocorre um processo de difusão superficial dos átomos e posterior desacoplamento formando estruturas menores bem facetadas, como apresentado por Dalmaschio e Leite⁽²⁶⁾ e apresentado no item 2.2

Desta forma, com o aumento do tempo reacional ocorre a formação de nanocristais menores devido ao desacoplamento e aumenta a presença dos planos (001) nas dispersões dos nanocristais com maior tempo de reação em relação as dispersões com menor tempo. Os planos (001) apresentam uma energia superficial maior que os planos da família {101}, sendo mais reativos, assim degradando com maior intensidade a capa orgânica dos nanocristais, interferindo na estabilidade destes nas dispersões em tolueno, o que justifica a turvação observada.

Na figura 5.2-9 apresenta o fenômeno descrito acima. No início da síntese os nanocristais são formados, segundo a estrutura de Wulff para anatase com dois planos (001), na figura sendo indicado pela seta na direção [001], com o crescimento pelo mecanismo de OA, ocorre a diminuição das faces (001) de maior energia pois são por elas que ocorrem o acoplamento. Com o andamento da síntese ocorre a desestabilização dos nanobastões e o desacoplamento voltando a expor um maior número de cristais com um maior percentual de faces (001), nas dispersões com os nanocristais de maior tempo de síntese. Quando exposto a radiação UV essas dispersões apresentam uma maior instabilidade com a precipitação dos nanocristais de TiO_2 devido a degradação de parte da capa orgânica que os mantinham estáveis.



FIGURA 5.2-9 – Esquema demonstrando o efeito do tempo de reação na forma dos nanocristais e a influência da maior exposição das faces dos planos (001) no aumento da degradação da capa orgânica e consequentemente resultando em maior instabilidade dos nanocristais, quando expostos a radiação UV.

5.3 CONTROLE DO CRESCIMENTO DOS NANOCRISTAIS.

Neste conjunto de resultados é apresentado a variação no tamanho e morfologia dos nanocristais de acordo com a variação do tempo de reação e da concentração do precursor. Estes experimentos foram conduzidos apenas com o precursor butóxido de titânio (IV), uma vez que foi comprovado nos dois conjuntos de resultados anteriores a equivalência dos nanocristais de TiO_2 formados a partir dos dois precursores testados.

Na figura 4.7-1 foram apresentadas as condições de testes realizados na matriz de experimento proposta para avaliação do crescimento dos nanocristais. Os resultados neste tópico serão agrupados para serem discutidos de modo a apresentar o efeito da variação do tempo de síntese, o efeito da variação da concentração e por último os resultados quando são combinados essas duas variáveis, tempo e concentração, em um planejamento de experimento fatorial 2^2 para indicar o efeito no tamanho dos nanocristais de TiO_2 .

5.3.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE

O tempo de síntese foi uma das variáveis estudadas para entender o crescimento dos nanocristais de TiO_2 e avaliar suas formas.

DALMASCHIO e LEITE⁽²⁶⁾ também avaliaram a influência do tempo de síntese no mecanismo de crescimento dos nanocristais de TiO_2 .

Desta forma, a avaliação do tempo de síntese neste trabalho, também tem o papel de avaliar se mesmo com as diferenças quanto aos equipamentos usados para realizar a reação de síntese, o método de síntese é robusto e apresenta os mesmos resultados descrito na literatura.

A figura 5.3.1-1 apresenta a contagem de tamanho de partículas das sínteses nos tempos de 1 hora e 64 horas e na figura 5.3.1-2 são apresentados os resultados da contagem de tamanho e distribuição dos cristais de TiO_2 para os tempos síntese de 1h e 64h encontrados por DALMASCHIO e LEITE⁽²⁶⁾.

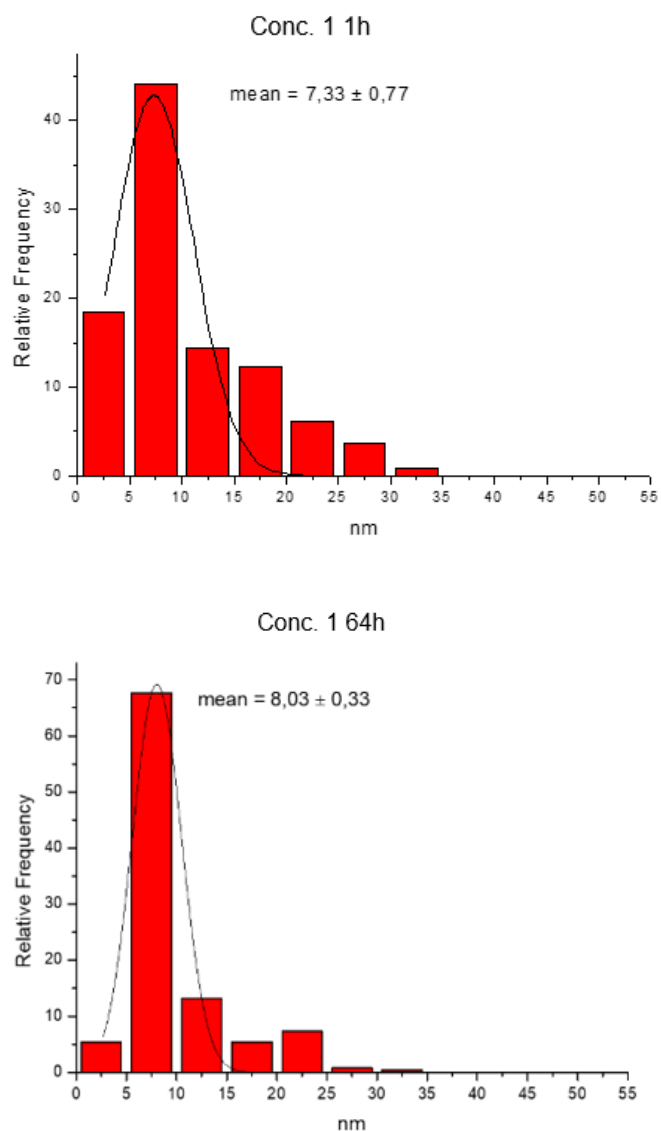


FIGURA 5.3.1-1 Contagem do tamanho de partícula dos cristais de TiO_2 nos tempos de síntese de 1h e 64h.

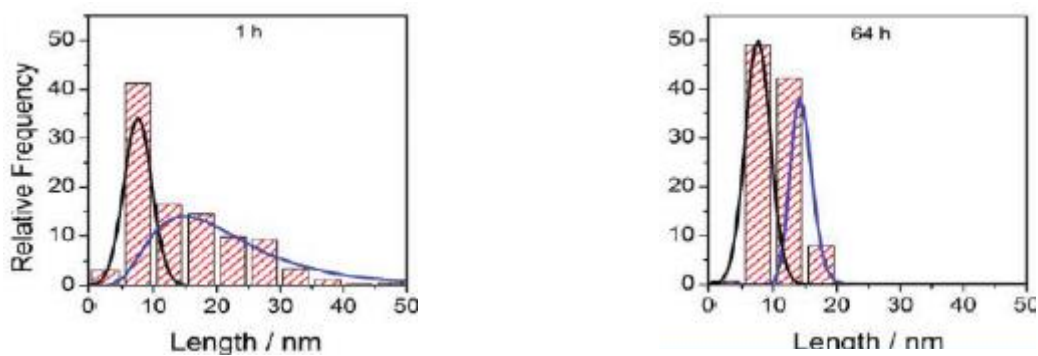


Figura 5.3.1-2 Contagem do tamanho dos nanocristais de TiO_2 nos tempos de 1h e 64h apresentados por Dalmaschio e Leite ⁽²⁶⁾.

É possível observar nos gráficos de contagem do tamanho de partícula o mesmo comportamento dos nanocristais de TiO_2 sintetizados relatado na literatura⁽²⁶⁾. Isto é, com o aumento do tempo de síntese ocorre um deslocamento da curva de distribuição para valores menores de tamanho. O mecanismo que descreve esse fenômeno já foi apresentado no item 2.2.

Os valores médios do tamanho dos nanocristais de TiO_2 determinados foram de $7,33 \pm 0,77$ e $8,03 \pm 0,33$ para os tempos de 1h e 64h respectivamente. Considerando o valor do desvio apresentado pela medida, os valores médios são equivalentes. No entanto, com o tempo maior de síntese ocorre o desaparecimento dos nanobastões com maior comprimento.

A comparação dos gráficos de distribuição do tamanho dos nanocristais das figuras 5.3.1-1 e 5.3.1-2 indicam que o método de síntese usado apresentou resultados similares ao procedimento descrito na literatura e usado como base desse trabalho, tanto pelos valores de tamanho e distribuição de tamanho, pela similaridade da fase cristalina anatase dos nanocristais de TiO_2 formada, como já apresentado nos difratogramas na figura 5.1-3 e também pela morfologia encontrada nas nanoestruturas como podem ser visto nas imagens de HRTEM das figuras 5.3.1-3

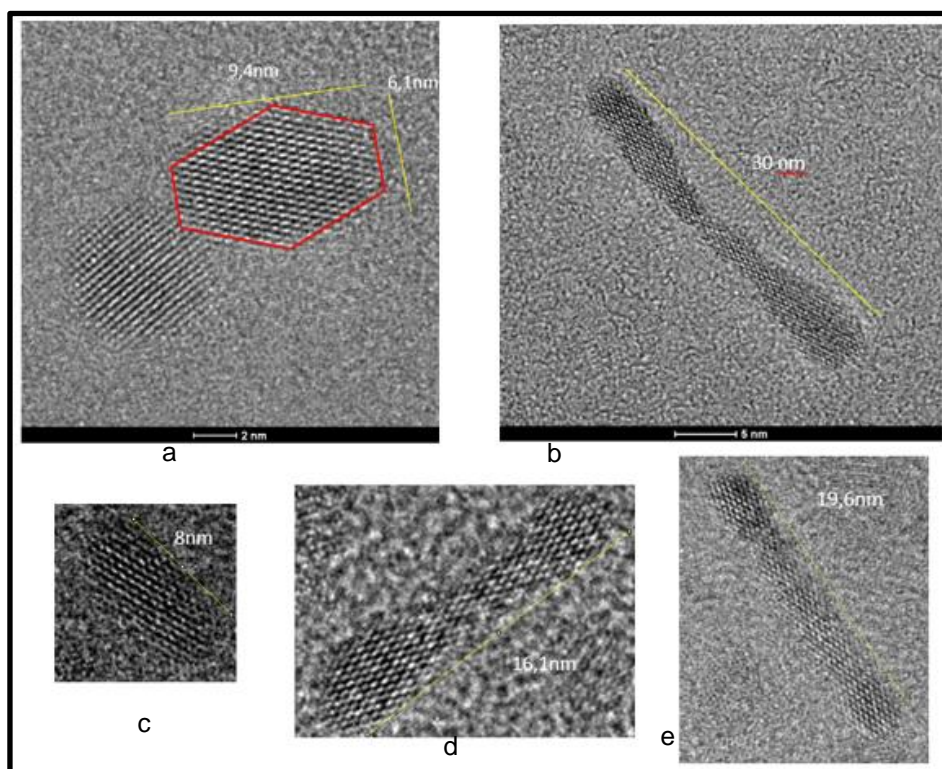


FIGURA 5.3.1-3 Imagem de HRTEM de nanocristais de TiO_2 encontrados nos diferentes tempos de sínteses. (a) Estrutura similar a estrutura de Wulff para o TiO_2 anatase. (b) Nanobastão após difusão superficial dos átomos e prestes a ocorrer a fragmentação, (c) Nanocristal menor sem uma maior definição de forma, (d) Nanohalter e (e) Nanobastão.

Outra discussão importante de ser colocada nos resultados encontrados com a variação do tempo de síntese é referente a forma dos nanocristais sintetizados. É amplamente citado na literatura a importância da forma dos nanocristais na performance de aplicação desses materiais^(8,9,32,41,53,60,69).

Na figura 5.3.1-3 e ao longo das imagens apresentadas neste trabalho várias formas diferentes de nanocristais de TiO_2 são apresentadas, nanobastões, halteres, estruturas bem facetadas com a forma de bipirâmide tetragonal, bastões com aumento do volume das extremidades e várias formas intermediárias entre essas.

Toda essa variedade apresentada foi sintetizada somente usando o precursor e solvente e variando os parâmetros de síntese, tempo e concentração. Algumas estruturas apresentadas neste trabalho para os nanocristais de TiO_2 também são relatadas na literatura, porém com o uso de surfactantes para alcançar tal controle na morfologia. LIU et al⁽⁶⁰⁾ apresentam em seu trabalho uma síntese solvotermal, onde também utilizam ácido oleico como solvente, para controle de formas dos nanocristais

de TiO_2 e associam a variação dos nanocristais a uma variação no *band gap* entre 3,29 eV a 3,53 eV. No entanto, para controlar a morfologia dos nanocristais foi utilizado fluoreto como surfactante, NH_4F e NaF , em tempo de síntese de 18h. A figura 5.3.1-4 apresenta as diferentes morfologias encontradas com a variação dos compostos de fluoreto.

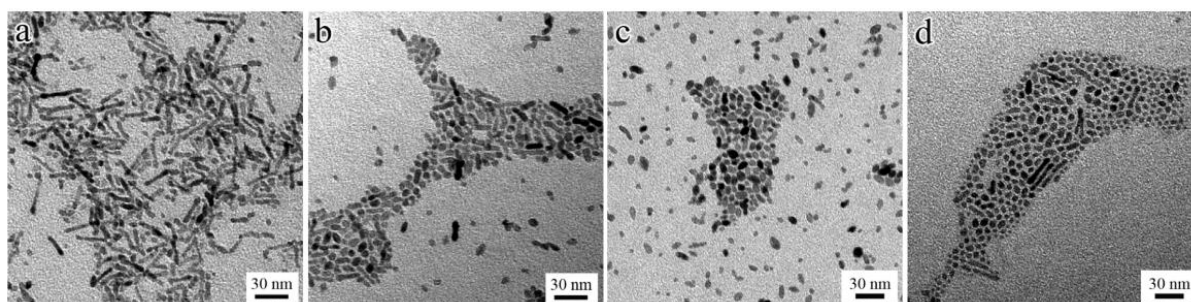


FIGURA 5.3.1-4 Imagens de TEM de diferentes morfologias de nanocristais de TiO_2 sintetizados com: (a) sem NaF ; (b) 0,2mmol NaF ; (c) 0.5 mmol NaF e (d) 0.5 mmol NH_4F ⁽⁶⁰⁾.

Apresentamos neste trabalho o controle na morfologia dos nanocristais de TiO_2 de forma similar ao apresentado por LIU et al⁽⁶⁰⁾, mas sem o uso do surfactante na figura 5.3.1-5.

O que configura uma vantagem por produzir nanocristais mais limpos, algumas vezes conferindo menor toxicidade, dependendo do surfactante usado. Além disso, a interação do surfactante com a superfície do nanocristal pode ser tão forte que impossibilita certos tipos de aplicação⁽¹⁷⁾. Em seu trabalho LIU et al⁽⁶⁰⁾ reportam este problema, pois a presença do fluoreto nos nanocristais sintetizados apresentam interferência na aplicação avaliada.

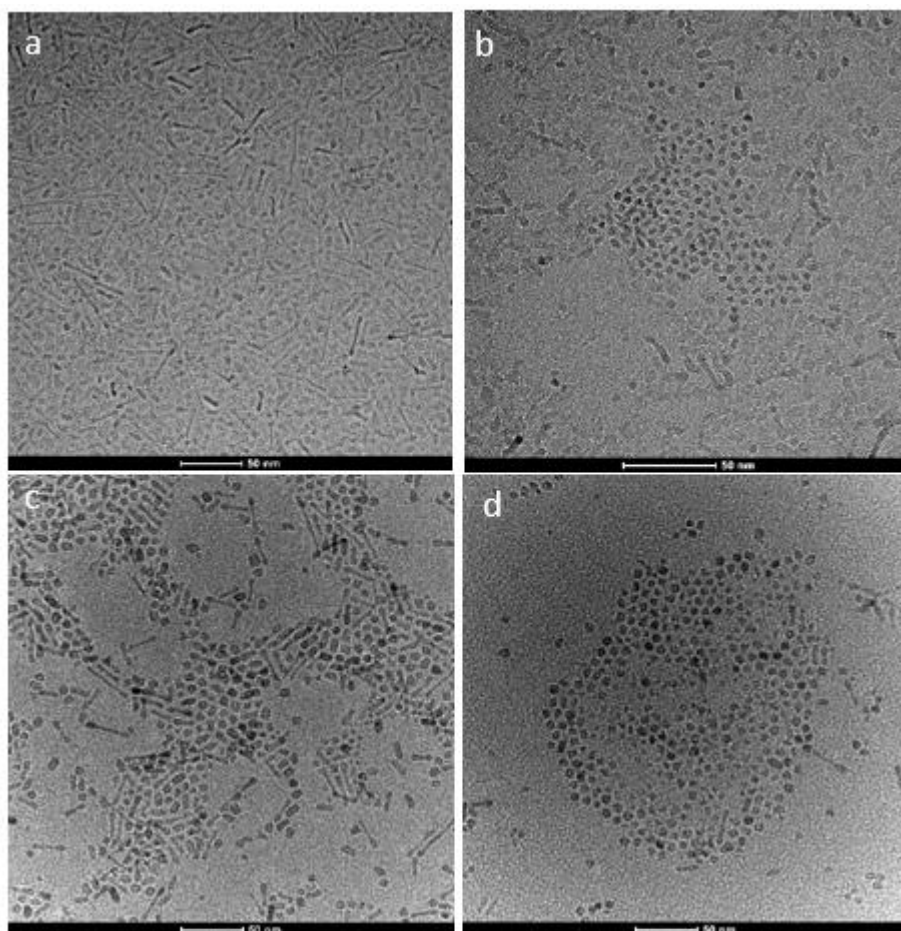


FIGURA 5.3.1-5 Imagens de TEM de diferentes morfologias de nanocristais de TiO_2 sintetizados com: (a, b) tempo de síntese de 1h e (c, d) tempo de síntese de 64h.

5.3.2 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO PRECURSOR

Com a rota de síntese solvotermal controlada por solvente, utilizada neste trabalho, o meio reacional tem apenas dois componentes o precursor de titânio e o solvente. O solvente tem o papel de ser o meio onde ocorre a reação e de exercer o controle na estabilização dos cristais que são formados controlando o processo de crescimento e sendo responsável pela forma e tamanho dos nanocristais.

Desta forma, o aumento da concentração de precursor significa obrigatoriamente uma diminuição na quantidade de solvente no meio reacional

As concentrações serão descritas de acordo com a tabela 4.3-1.

O primeiro resultado observado com a variação do tempo de síntese é mostrado na imagem de MET da figura 5.3.2-1. Esta é a imagem do produto da síntese

com tempo de 1h e concentração 5. É observado um grande aglomerado já na faixa de tamanho de micrometros.

Logo após o término do procedimento de desestabilização e lavagem do produto da síntese com concentração 5 foi observado um comportamento diferente de todas as sínteses realizadas com as outras concentrações. O material formado não apresentava uma dispersão estável em tolueno. Apresentando grandes aglomerados brancos que se depositavam no fundo do frasco.

No entanto, como mostrado na figura 5.3.2-2 é possível observar a presença de cristais em escala nanométrica no meio da massa de TiO_2 sintetizado. Podemos comprovar a formação de cristais de TiO_2 anatase ao analisar o difratograma com os nanocristais das sínteses das diferentes concentrações de butTi(IV) apresentadas na figura 5.3.2-3

Como a síntese utilizada é uma rota controlada pelo solvente. É constatado que o aumento da concentração do precursor e consequente diminuição relativa da proporção de solvente na razão precursor / solvente, na concentração 5 extrapolou a condição que o solvente presente no meio reacional tem quantidade suficiente para atuar como um estabilizador no crescimento dos nanocristais de TiO_2 .

Assim como, com a alta concentração de precursor é formado uma alta densidade de nanopartículas primárias, a frequência de colisão é alta e muitas nanopartículas podem se agregar simultaneamente como no processo chamado por YOU e FANG⁽⁴¹⁾ de "*burst aggregation*", explosão de agregação, descrito no item 2.3.

Como na concentração 4 o comportamento dos nanocristais apresentaram uma dispersão estável em tolueno, em conformidade com todas as outras concentrações testadas, pode-se afirmar que o limite da razão precursor/solvente necessária para produzir nanocristais de TiO_2 que apresentem estabilidade quando disperso em tolueno está entre valores de precursor de 0,92 a 1,15 mol.L⁻¹.

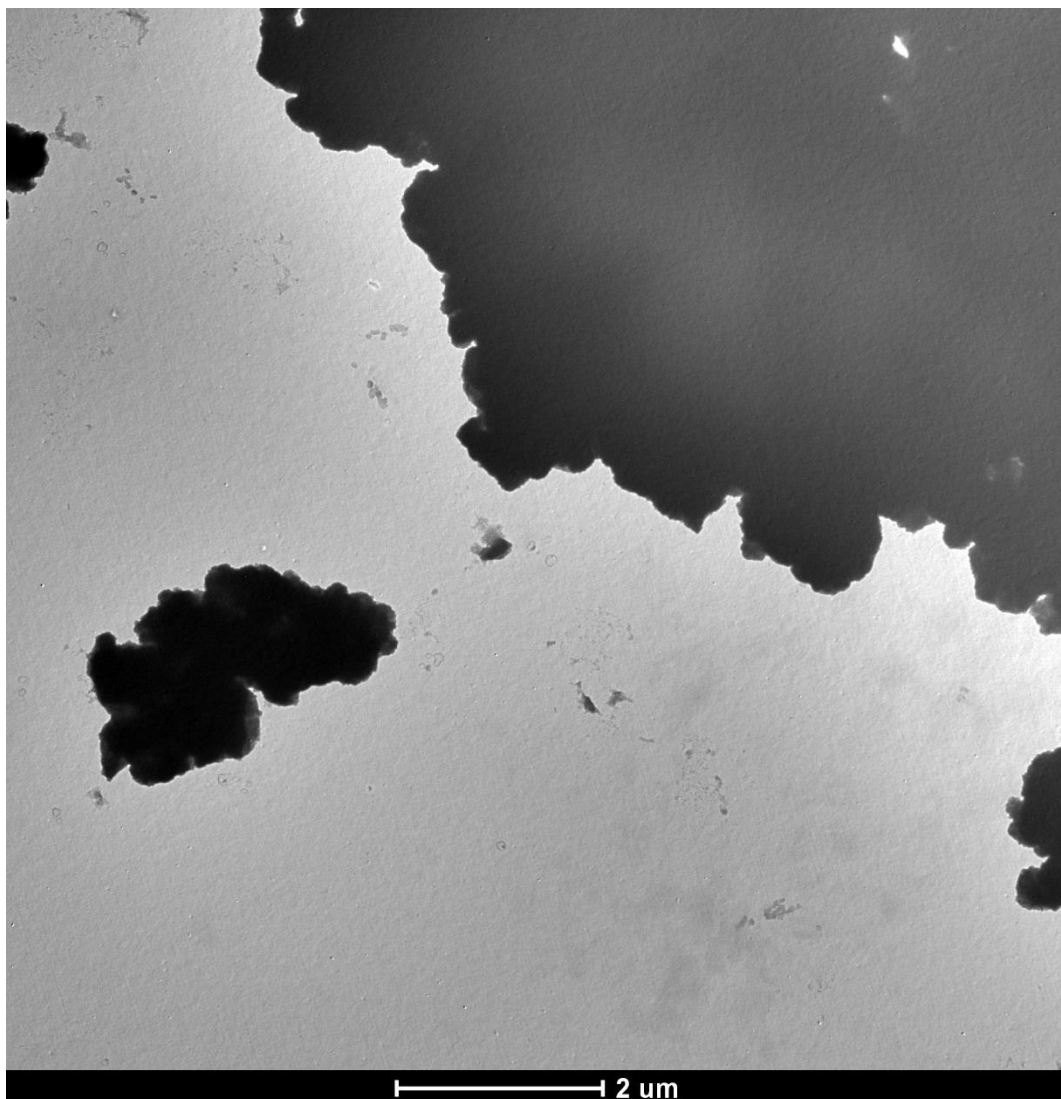


FIGURA 5.3.2-1 – Imagem de TEM das nanocristais de TiO_2 no tempo reacional de 1h e concentração 5.

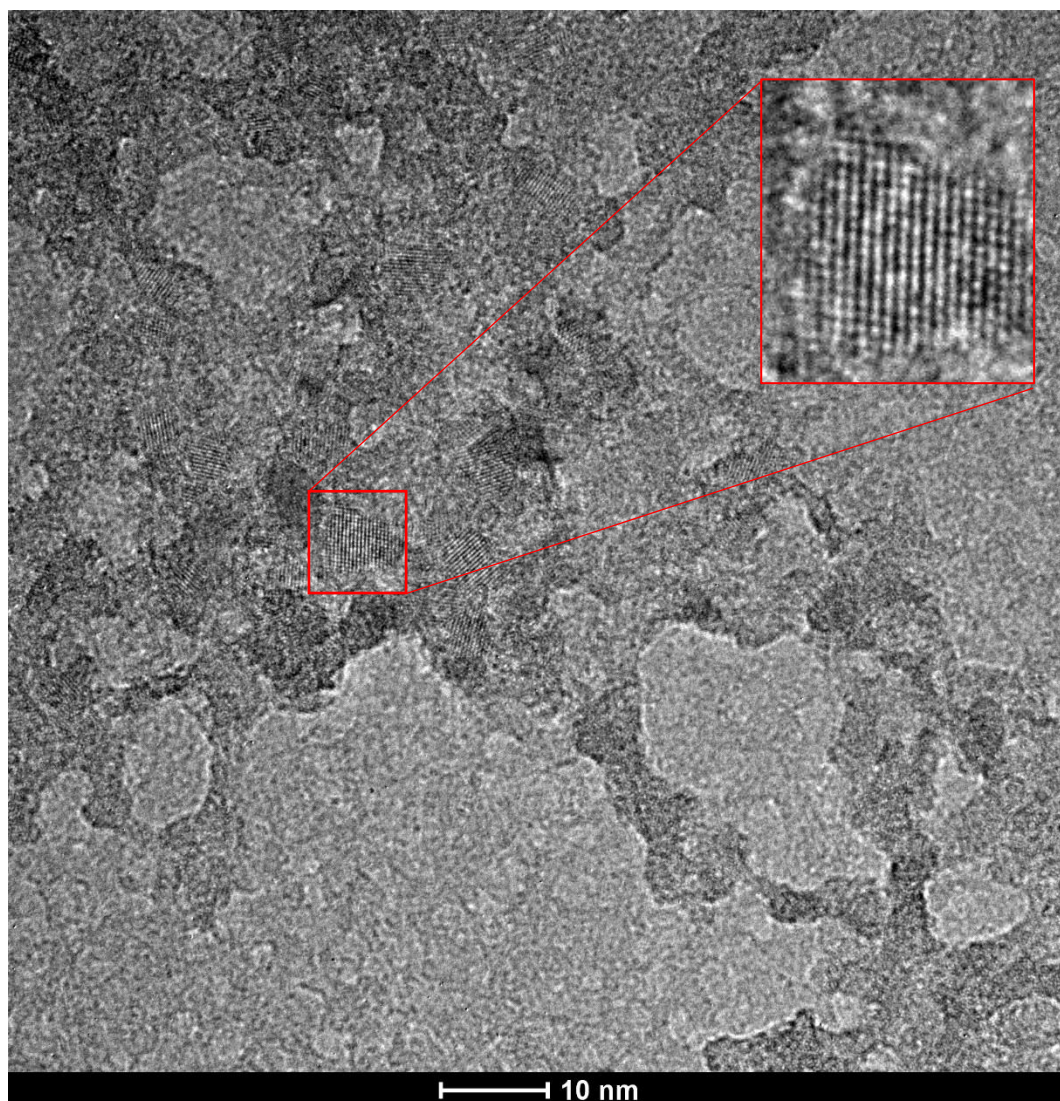


FIGURA 5.3.2-2 – Imagem de TEM das nanocristais de TiO_2 no tempo reacional de 1h e concentração 5 – detalhe das estruturas cristalinas no meio do aglomerado da nanoestrutura de TiO_2 .

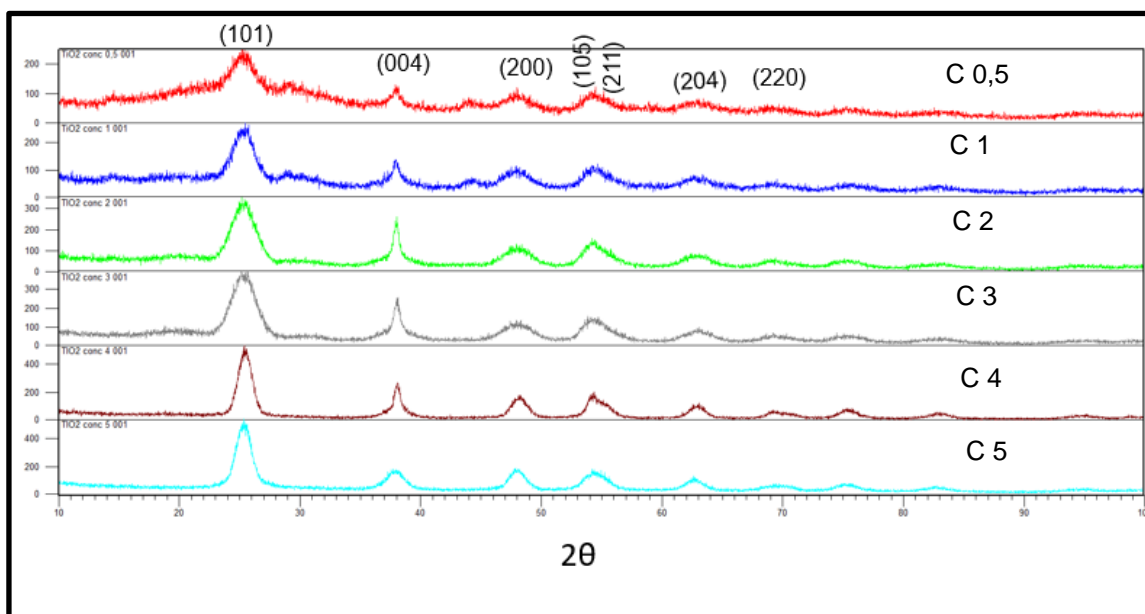


FIGURA 5.3.2-3 Difratoogramas dos cristais de TiO_2 das sínteses de diferentes concentrações de 0,5 a 5.

Nas figuras 5.3.2-4 e 5.3.2-5 são apresentados os gráficos de coluna com a distribuição do tamanho dos nanocristais de TiO_2 nos tempos de síntese de 1h com as concentrações de 0,5; 1; 2; 3; 4. Também é apresentado uma figura demonstrando como foi o critério adotado para medir o comprimento e a largura dos nanocristais.

Foi adotado esse critério de medida do comprimento e da largura dos nanocristais, pois nas observações das imagens de MET foi percebido que com a variação da concentração do butTi(IV) variações nas larguras dos nanocristais além das variações no comprimento que já haviam sido notadas quando da variação do tempo de síntese. A distribuição do tamanho dos nanocristais foi ajustada com o emprego do modelo de curva gaussiana utilizando o software Origin®.

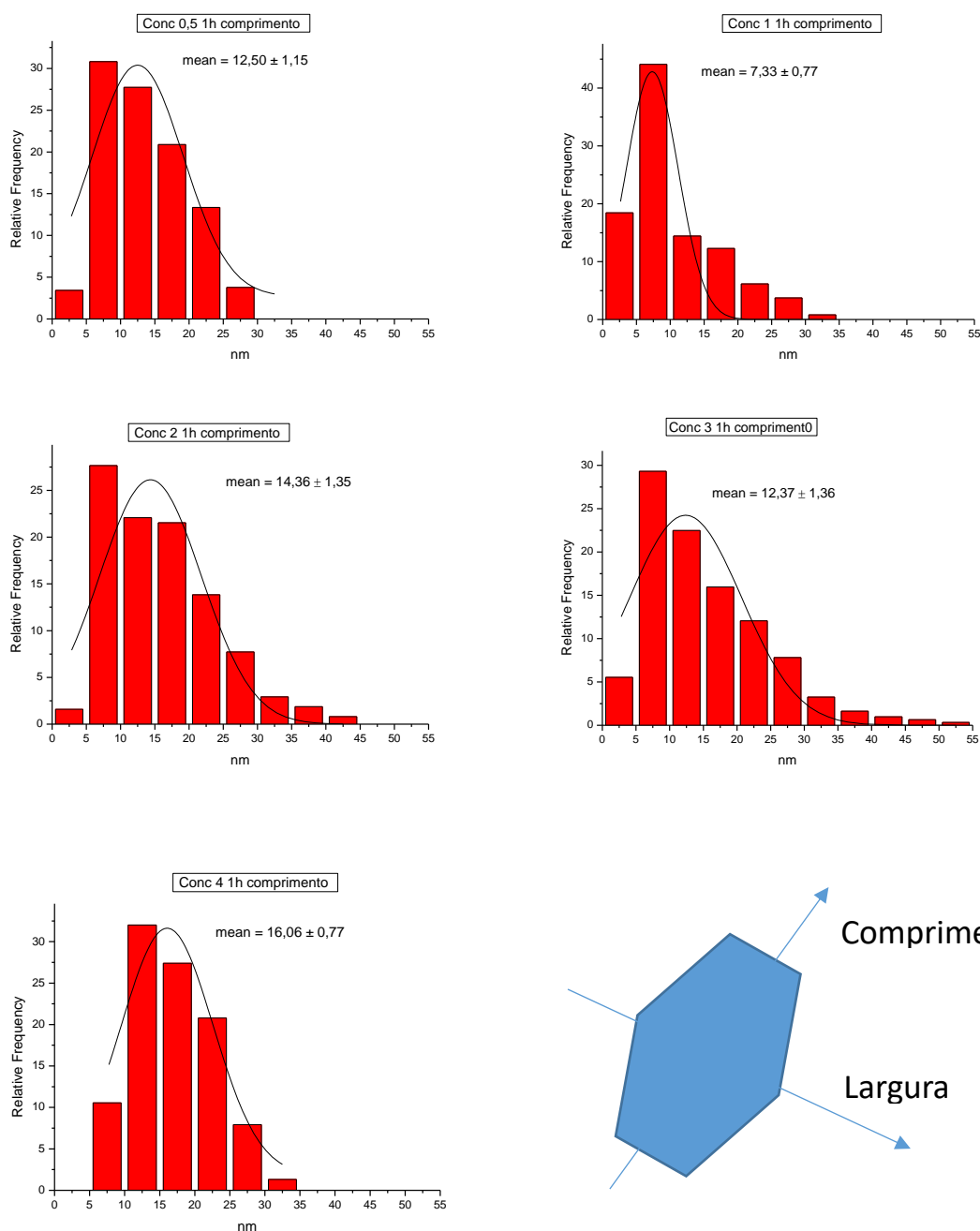


FIGURA 5.3.2-4 – Gráficos de barra da contagem do tamanho do comprimento dos nanocristais de TiO₂ em diferentes concentrações de 0,5 – 4 , no tempo reacional de 1h.

Podemos notar que ocorre um espalhamento da distribuição do tamanho do comprimento dos nanocristais com o aumento da concentração do precursor até a concentração 3. Na concentração 4 a distribuição torna-se mais estreita em torno do valor médio de $16\text{nm} \pm 0,77$, que é o maior valor médio pelo ajuste da curva gaussiana para as sínteses das cinco diferentes concentrações. Os valores médios e seus desvios estão apresentados na tabela 5.3.2-1.

TABELA 5.3.2-1 Valor médio do comprimento dos nanocristais de TiO_2 nas sínteses com variação da concentração do precursor butTi(IV)

Concentração	Valor do comprimento médio, nm
0,5	12,50 \pm 1,15
1	7,33 \pm 0,77
2	14,36 \pm 1,35
3	12,37 \pm 1,36
4	16,06 \pm 0,77

Considerando os valores de cada valor médio calculado é possível destacar os nanocristais da síntese de concentração 1 que apresentam um valor médio menor e significativamente diferente dos comprimentos dos nanocristais das outras concentrações. E a síntese de concentração 4 que apresenta junto com os nanocristais da síntese 1 os menores valores de desvio padrão, indicando uma menor dispersão na distribuição.

Nas sínteses de concentração 0,5; 2 e 3 não é possível afirmar que ocorre diferença quanto ao comprimento dos nanocristais de TiO_2 sintetizados avaliando o valor médio e o desvio padrão calculado.

Na figura 5.3.2-5 os gráficos de distribuição de tamanho da largura dos nanocristais TiO_2 sintetizados com concentração diferentes de precursores estão apresentados.

Em relação às medidas de comprimento os valores de desvios padrão são menores, indicando um melhor ajuste das medidas da largura dos nanocristais ao modelo de curva gaussiana utilizado.

O ponto que mais se destaca ao analisar o conjunto de gráficos de distribuição do tamanho da largura dos nanocristais sintetizados utilizando concentração diferentes do precursor é na concentração 4 onde ocorre um deslocamento da distribuição de tamanho para um valor médio de largura de 5,28nm, valor este de quase o dobro da largura observada para as outras concentrações, como apresentado na tabela 5.3.2-2

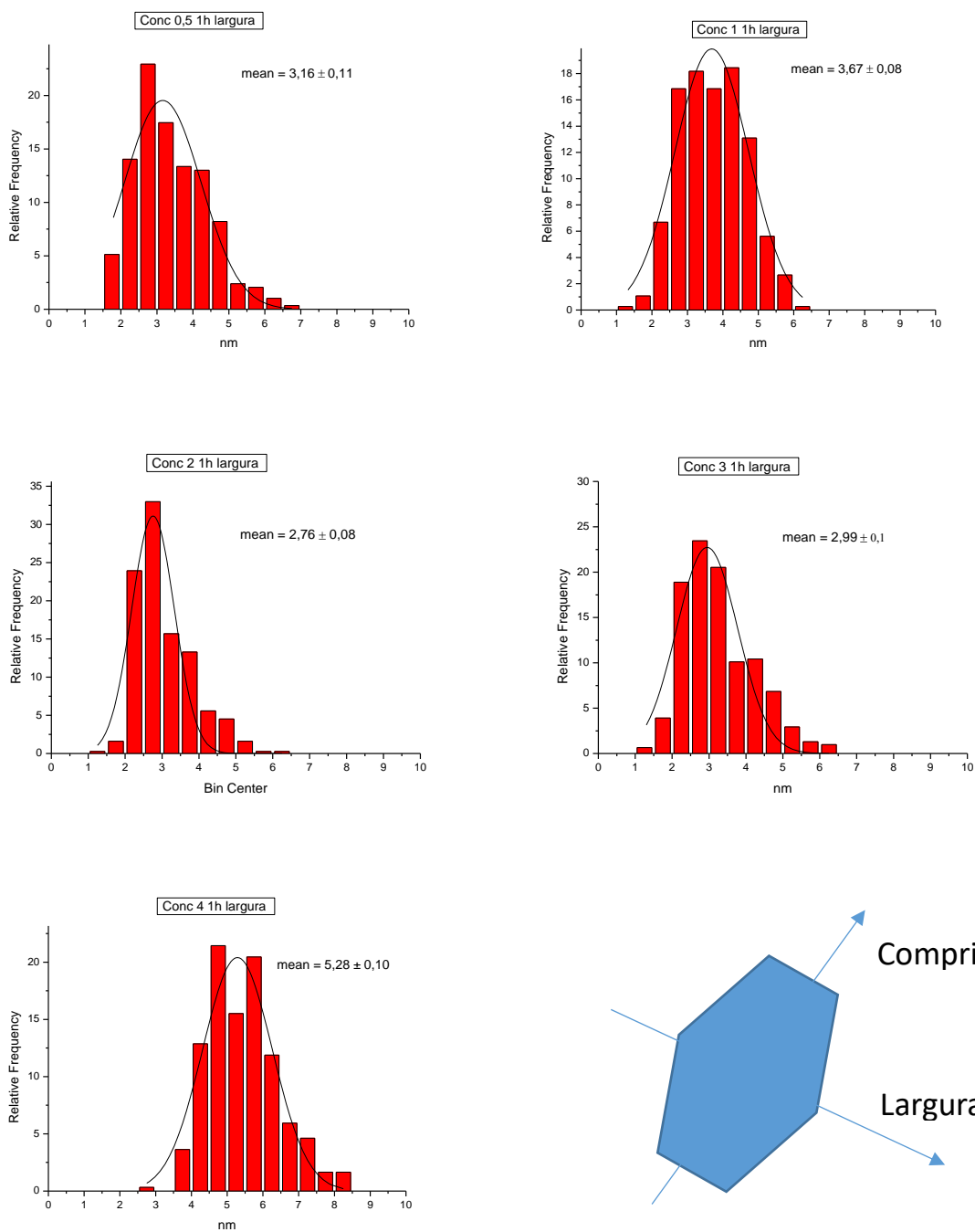


FIGURA 5.3.2-5 – Gráficos de barra da contagem do tamanho da largura dos nanocristais de TiO_2 em diferentes concentrações de 0,5 – 4 , no tempo reacional de 1h.

TABELA 5.3.2-2 Valor médio da largura dos nanocristais de TiO₂ nas sínteses com variação da concentração do precursor butTi(IV)

Concentração	Valor da largura média, nm
0,5	3,16 ± 0,11
1	3,67 ± 0,08
2	2,76 ± 0,08
3	2,99 ± 0,1
4	5,28 ± 0,10

De uma forma geral, os dados observados para os valores de largura e comprimento reforçam o que já mencionado aqui neste trabalho, e descrito na literatura, que o crescimento dos nanocristais de TiO₂ ocorre por um mecanismo de *oriented attachment* onde observamos um crescimento anisotrópico pelo acoplamento dos cristais, inicialmente nucleados e estabilizados. Onde o *attachment* entre as faces de maior energia do cristal ocorre para minimizar a energia da nanoestrutura. Pois observamos um aumento anisotrópico no sentido do comprimento.

No entanto, os dados de valor médio de largura dos nanocristais na concentração 4 indicam que também está ocorrendo um crescimento bidimensional.

Na figura 5.3.2-6 é observado as imagens de MET dos nanocristais de TiO₂ da síntese de concentração 4, a formação de nanocristais com uma largura maior é notada em toda a imagem. No destaque é identificado um *attachment* lateral, que na literatura é muitas vezes mencionado com o termo *side-by-side*. Nas imagens de MET apresentadas nas figuras 5.3.2-7, 5.3.2-8 e 5.3.2-9 são mostradas em detalhes esses *attachment side-by-side*.

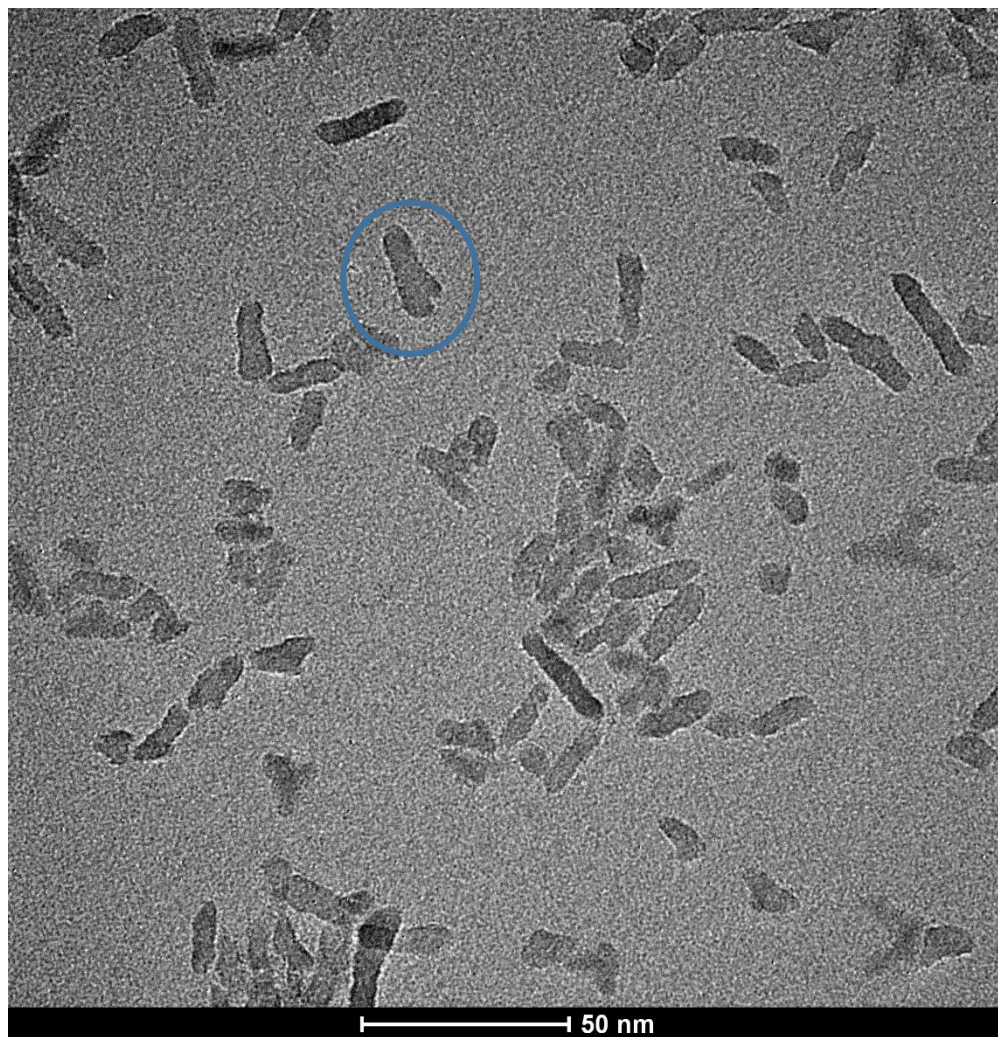


FIGURA 5.3.2-6 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 na concentração 4 no tempo reacional de 1h, com destaque mostrando um attachment side by side.

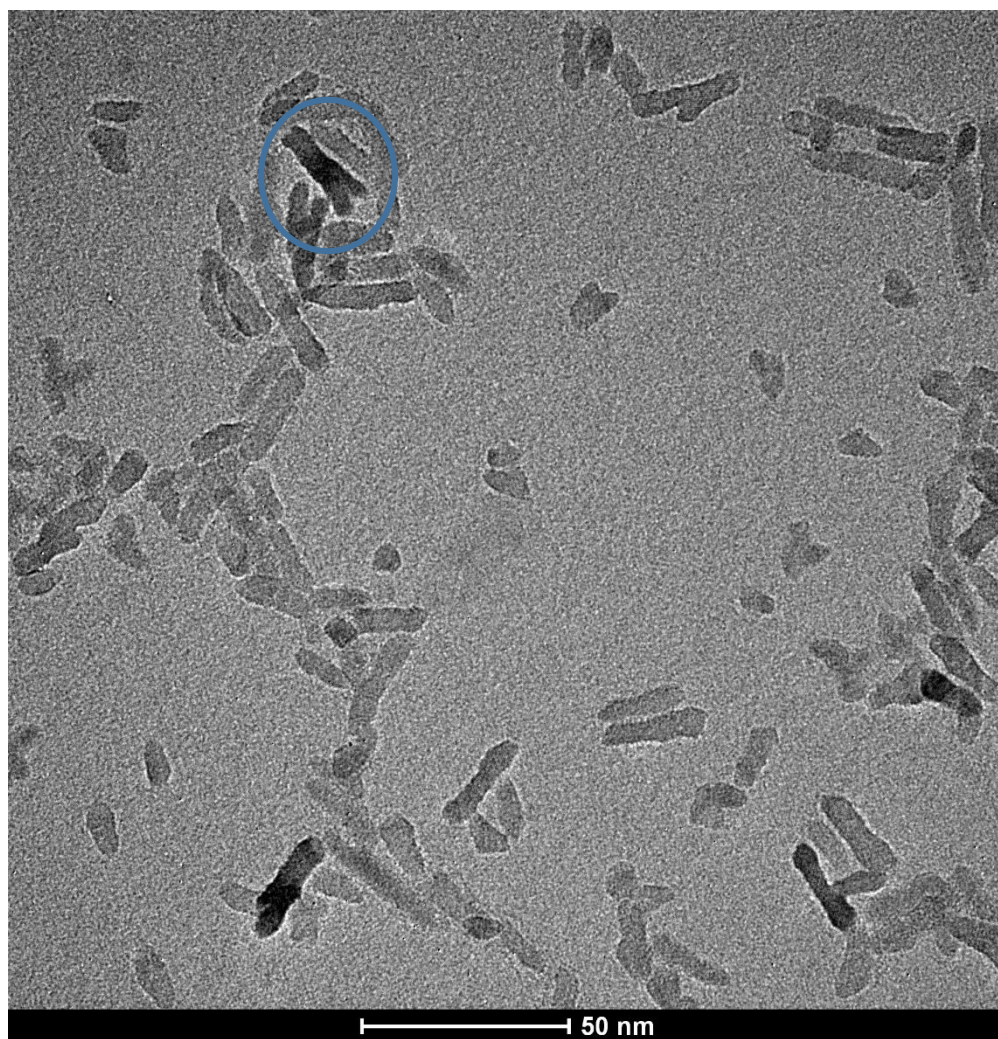


FIGURA 5.3.2-7- Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 na concentração 4 no tempo reacional de 1h, com destaque mostrando um *attachment side-by-side*.

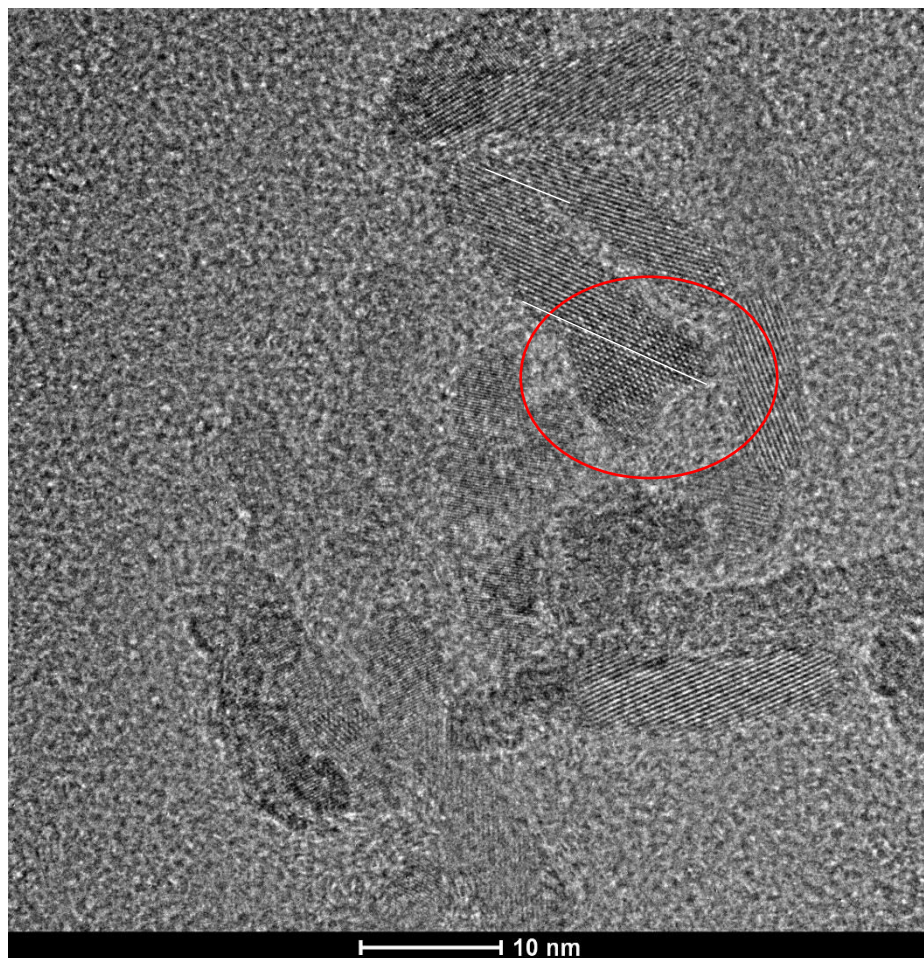


FIGURA 5.3.2-8 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 na concentração 4 no tempo reacional de 1h, com destaque mostrando um attachment side-by-side e linha identificando o alinhamento dos átomos.

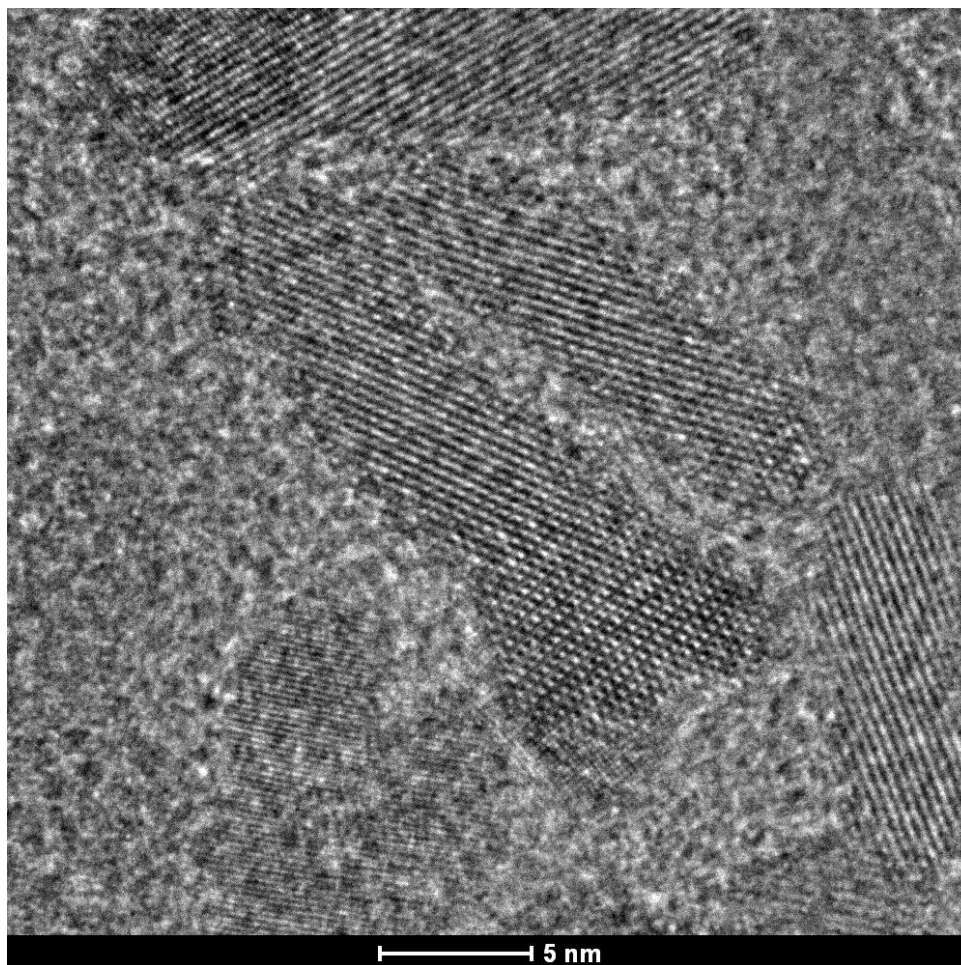


FIGURA 5.3.2-9 - Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 na concentração 4 no tempo reacional de 1h, com destaque mostrando um attachment side-by-side

Existem trabalhos na literatura apresentando sínteses de crescimento por *oriented attachment side-by-side*^(70,71).

Não foi encontrado na literatura referência ao controle de crescimento por acoplamento lateral de nanocristais pela variação da concentração de precursor, controlando a razão precursor/solvente. Esse tipo de crescimento controlado pode ser interessante para processos de automontagem e crescimento controlado de hierarquias maiores de nanocristais visando os ganhos da escala nanométrica em aplicações diversas.

5.3.3 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE E DA CONCENTRAÇÃO DO PRECURSOR

Com os resultados até aqui apresentados foi possível perceber a influência da variação do tempo de síntese e da variação da concentração no crescimento dos nanocristais de TiO₂. Associar vários fenômenos descritos na literatura com os resultados observados, tais como: *oriented attachment*, difusão superficial dos átomos, influência da concentração do precursor, desestabilização e desacoplamento dos nanocristais, formação de cristais com a forma prevista pelo modelo de Wulff e importância da capa orgânica na estabilização dos nanocristais. E relatar novas observações, influência da razão precursor/solvente proporcionando o *attachement side-by-side*, controle de diferentes formas de nanocristais sem auxílio de surfactantes e estabelecimento de limite de concentração de precursor para obtenção de nanocristais estáveis em dispersão.

No entanto é desejável além de entender e identificar estes fenômenos é importante conseguir controlar as condições de síntese para estabelecer protocolos e métodos de produzir nanocristais com a forma e tamanho desejado. No intuito de caminhar nesse processo de controle é que foi utilizado a ferramenta de planejamento de experimento.

Foi aplicado um planejamento de experimento fatorial 2², dois níveis e duas variáveis e análise por superfície de resposta. A figura 5.3.3-1 apresenta as variáveis e os níveis adotados no planejamento.

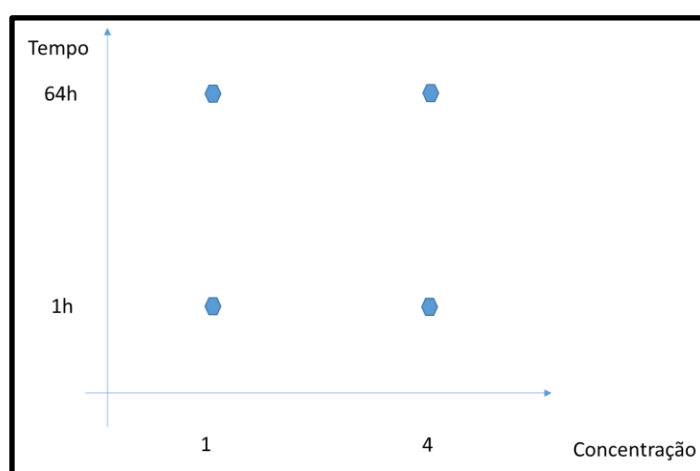


FIGURA 5.3.3-1 Planejamento de experimento fatorial 2² apresentando os dois fatores e os valores dos níveis adotados.

O apêndice I apresenta os gráficos de distribuição de tamanho das condições de síntese adotadas no planejamento de experimento.

A figura 5.3.3-2 apresenta a superfície de resposta da matriz de testes realizada no planejamento de experimento executada para o crescimento e a largura dos nanocristais de TiO_2 .

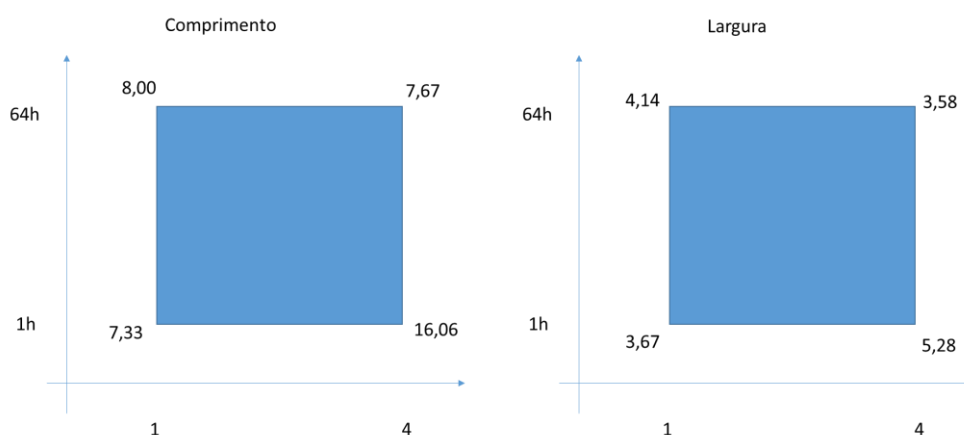


FIGURA 5.3.3-2 – Superfície de resposta dos experimentos de controle de crescimento com a variação do tempo e concentração do precursor com resposta dos valores de comprimento e largura dos nanocristais.

A resposta mais significativa do planejamento adotado foi indicar que com a concentração 4 e um tempo de síntese de 1h temos os nanocristais com maior largura e comprimento.

De forma geral as outras direções da superfície de resposta não apresentam grandes diferenças quanto a largura e comprimento dos nanocristais.

Com informação da superfície de resposta também podemos indicar que para sintetizar nanocristais com tamanho médio entre 7 e 8 nm de comprimento e largura média entre 3,5 e 4,2nm podemos usar o menor tempo de síntese e a concentração maior se o interesse for aumentar a produção por exemplo.

A figura 5.3.3-3 apresenta em uma escala de 1nm:1cm um esquema com os tamanhos dos nanocristais indicados pela superfície de resposta apenas com o intuito de facilitar a compreensão e percepção do tamanho médio do comprimento e da largura indicados pelo resultado do planejamento utilizado.

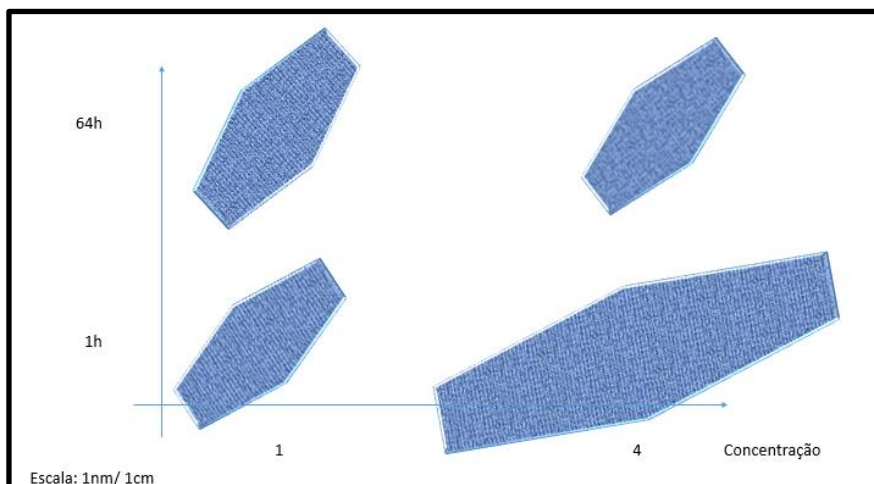


FIGURA 5.3.3-3 Esquema em escala 1nm:1cm, ilustrando a diferença de tamanho entre os nanocristais de TiO_2 de acordo com o caminho adotado na síntese.

5.4 CRESCIMENTO DOS NANOCRISTAIS FORA DO MEIO REACIONAL ORIGINAL DE SÍNTESE

O controle do crescimento dos nanocristais é objeto de interesse em nanociência. Ter métodos que proporcionem direcionar a forma, tamanho, distribuição de tamanho possibilita também controlar as propriedades e assim desenvolver materiais de acordo com o objetivo de aplicação.

Nesse sentido é igualmente necessário o conhecimento e possibilidade de controle dos processos de automontagem. Assim, podemos usar nanoestruturas como blocos iniciais em processo de construções de estruturas maiores que mantenham as propriedades diferenciadas da escala nanométrica.

Este tópico apresenta os resultados encontrados nos experimentos realizados para avaliar a possibilidade de realizar o crescimento das nanoestruturas fora do meio reacional original, ou seja, este conjunto de resultados testa a hipótese desta tese.

As figuras 5.4-1, 5.4-2 e 5.4-3 apresentam imagens de MET dos resultados encontrados no crescimento dos nanocristais de TiO_2 num meio reacional diferente do utilizado na síntese dos nanocristais.

A condição do novo meio reacional foi descrita no item 4.8 em detalhes, foi usado tolueno como solvente, oleilamina como agente de desestabilização da capa orgânica de oleato presente nos nanocristais e nanocristais produzidos com síntese

de concentração 4 e tempo de 64h. A escolha deste grupo de nanocristais nesta condição de síntese foi devido aos cristais com tempo de síntese de 64h apresentar estruturas com as faces mais definidas e a condição de concentração permitia ter mais material para realizar os experimentos de crescimento fora do meio reacional.

A síntese foi conduzida em temperatura de 100°C em reator semelhante ao usado para a síntese dos nanocristais de TiO_2 .

Os resultados encontrados são apresentados nas figuras de 5.4-1 a 5.4-3. Na primeira imagem de MET um nanobastão com mais de 90 nm é identificado. O aumento no comprimento do nanobastão não é acompanhado por aumento na largura que permanece com tamanho de cerca de 3nm dos nanocristais iniciais usados, reforçando o mecanismo de crescimento por attachment e na direção [001]. É possível observar ainda que o nanobastão é formado por vários nanocristais de tamanhos menores.

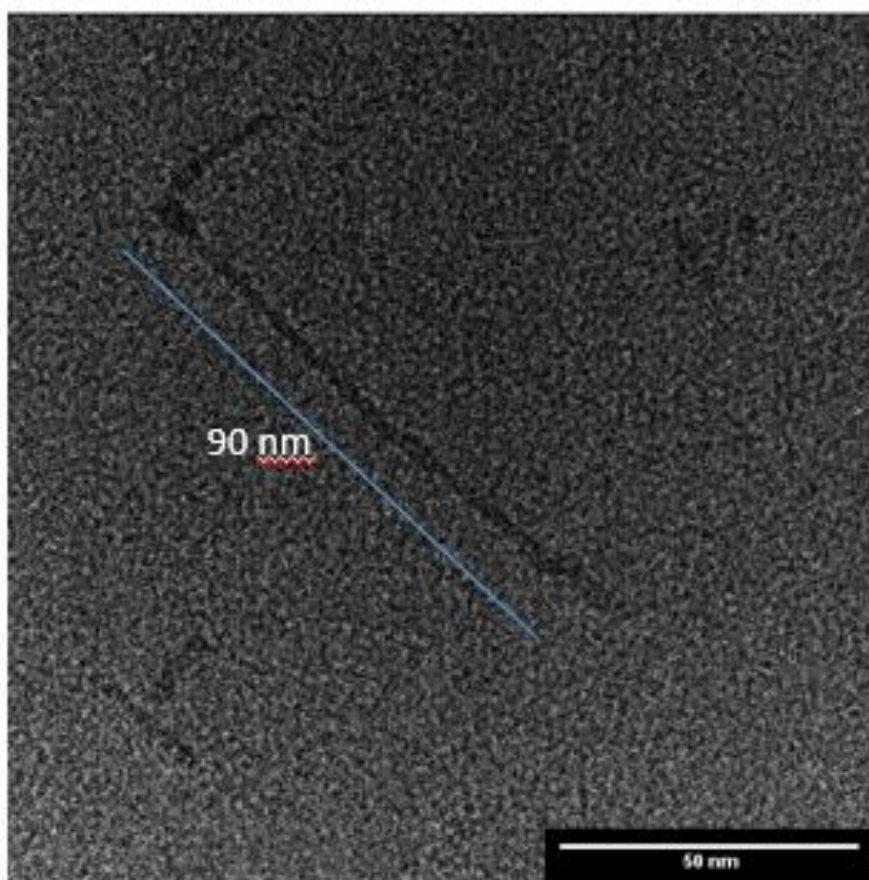


FIGURA 5.4-1 Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 sintetizados fora do meio reacional original mostrando o crescimento do nanocristal de forma anisotrópica.

Na figura 5.4-2 outro nanocristal com comprimento de cerca de 100nm é mostrado com destaque para a identificação de vários nanocristais de tamanhos menores fazendo o crescimento do nanobastão. Detalhe que nessa imagem alguns *attachment* que parecem não ocorrerem de frente, mas sim em uma posição inclinada. No entanto, a imagem sugere que átomos continuam se organizando, em processo de alinhamento dos planos cristalinos e difusão superficial em um crescimento no sentido do comprimento sem alteração na largura.

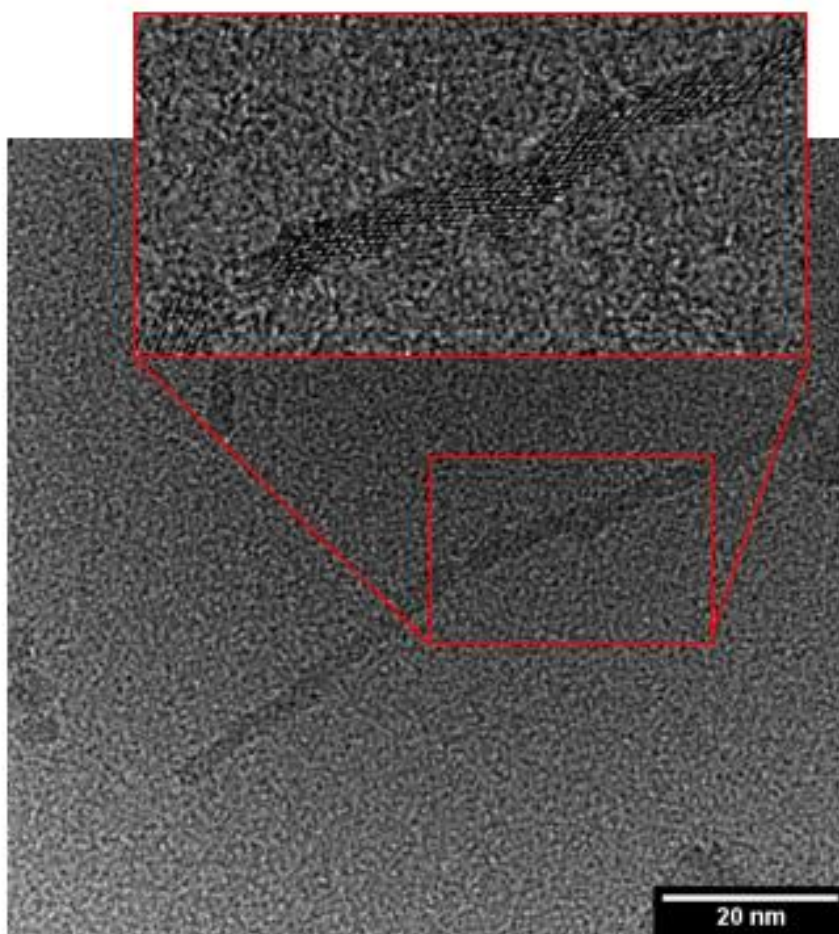


FIGURA 5.4-2 Imagem de TEM dos nanocristais de TiO_2 sintetizados fora do meio reacional original mostrando o crescimento do nanocristal de forma anisotrópica, destaque para acoplamento de nanocristais de tamanhos diferentes se acoplando.

Alguns outros exemplos de *attachment* observados nas imagens de MET são apresentadas na figura 5.4-3.

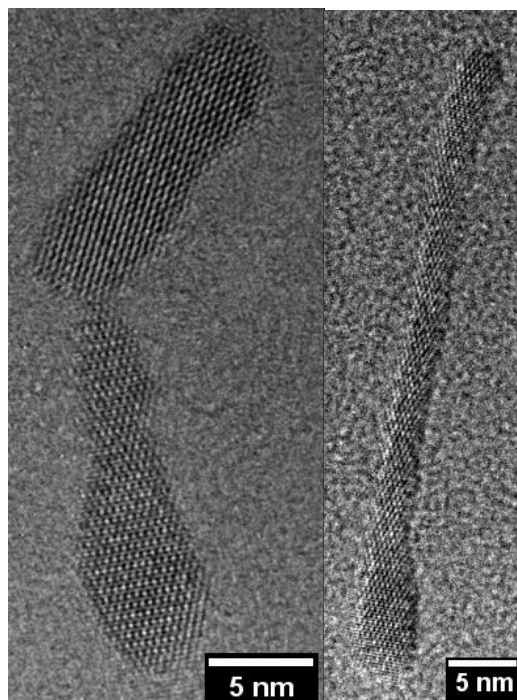


FIGURA 5.4-3 Imagem de TEM em alta resolução dos nanocristais de TiO_2 sintetizados fora do meio reacional original mostrando o crescimento do nanocristal com diferentes *attachment*.

Essas imagens de MET apresentando nanocristais com tamanhos de 90nm e 100nm comprovam que ocorreu o crescimento dos nanocristais de TiO_2 fora do meio reacional. É importante ressaltar aqui que o crescimento nessas condições continua acontecendo pelo mecanismo *oriented attachment* não causando nenhuma alteração na morfologia original dos nanocristais de TiO_2 a não ser o aumento de tamanho no sentido do comprimento.

Na literatura, alguns termos como: *particle-mediated growth process*⁽⁴¹⁾ e *Seed-Mediated Growth*⁽⁵³⁾, são usados para descrever mecanismos de crescimento que podem à primeira vista parecerem iguais ao fenômeno de crescimento aqui observado.

Porém, o termo *particle-mediated growth process* descreve mecanismos de crescimentos de nanocristais por *oriented attachment* de diversas formas, mas no meio de síntese original. Entretanto, o crescimento dos nanocristais de TiO_2 observados nesta etapa do trabalho ocorreu fora do meio original de síntese.

O *Seed-Mediated Growth*, a princípio descreve um processo de crescimento mais similar ao que foi apresentado nesta etapa do trabalho. O processo de crescimento mediado por semente é uma das formas mais eficientes de separar o processo de nucleação do processo de crescimento dos nanocristais E assim, formar

nanoestruturas com distribuição de tamanho bem estreita. No entanto ainda é usado precursor na etapa de crescimento⁽¹⁷⁾.

LIU et al⁽⁵³⁾, realizaram crescimento mediado por semente de nanocristais de TiO₂ anatase e produziram estrutura cristalina com um núcleo e antenas de TiO₂, ou seja, o crescimento alterou a forma dos nanocristais, como mostrado na figura 5.4- 4. Nesse trabalho também foi realizado o crescimento de nanobastões de TiO₂. Porém no processo de crescimento foi utilizado o mesmo solvente da síntese das sementes de TiO₂, ácido oleico, mas foi realizado injeção a quente de precursor. Além disso, foi utilizado surfactante e fluoreto para a síntese dos nanocristais de TiO₂ usados como semente.

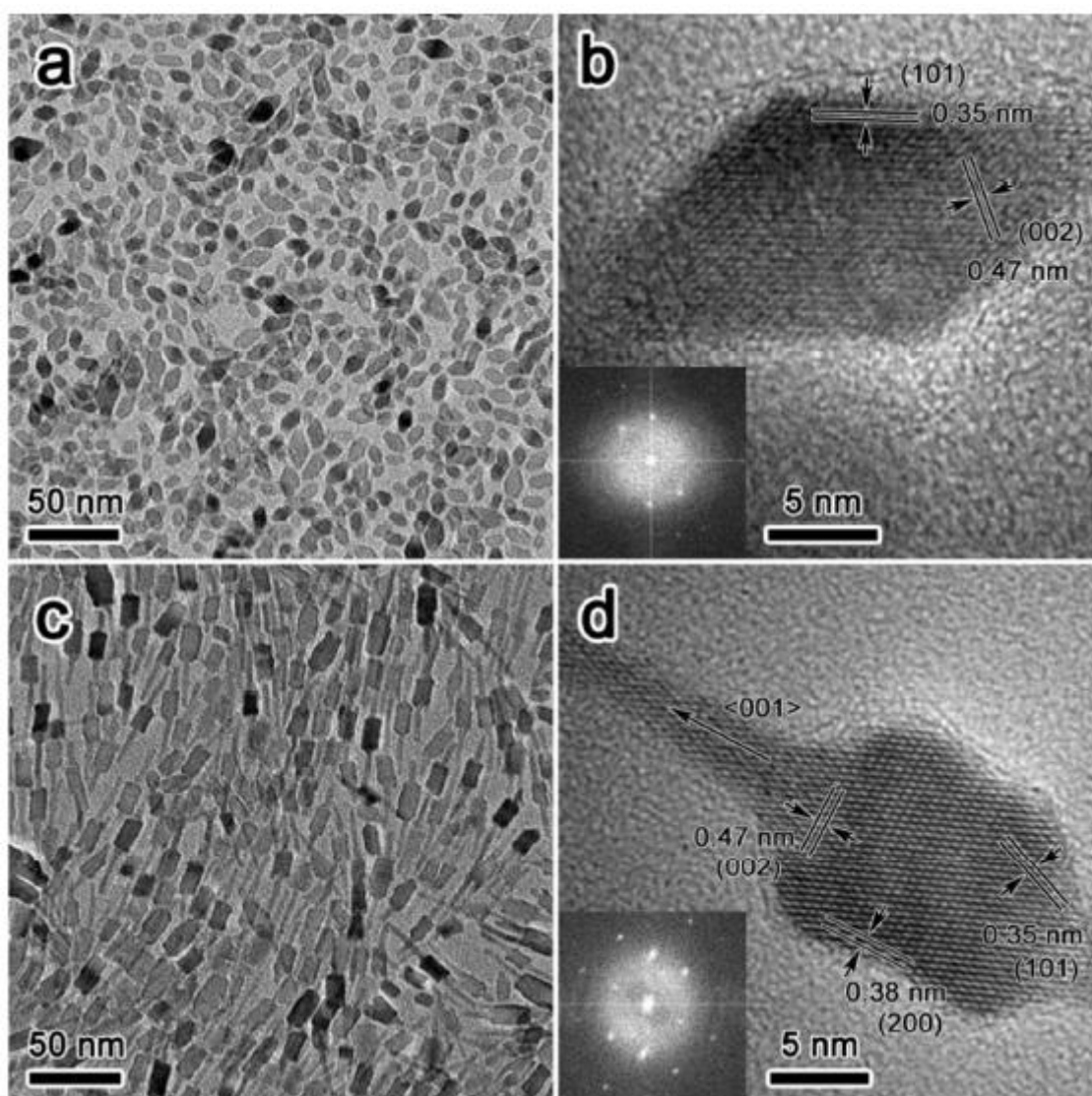


FIGURA 5.4-4 Imagens de MET para o crescimento de nanocristais de TiO₂ com um núcleo e antenas⁽⁵³⁾.

É possível realizar o crescimento de nanocristais fora do meio reacional a partir de nanocristais anteriormente sintetizados sem adição de mais precursores e sem o uso de surfactante, usando os nanocristais como blocos de montagem?

Esta foi a principal pergunta que esse trabalho se propôs a responder. Com os resultados obtidos, podemos afirmar que é possível este tipo de crescimento.

Não foi encontrado na literatura trabalhos que abordem processos de crescimento com as características aqui apresentadas: Síntese solvotermal controlada pelo solvente, solvente de síntese dos nanocristais diferente do solvente usado na reação de crescimento, mecanismo de crescimento similar entre a primeira reação e a segunda reação.

O trabalho de LIU et al⁽⁵³⁾, foi o que apresentou maior similaridade com a proposta aqui abordada. Se pela adição de surfactante na etapa de síntese da semente de TiO₂ ele conseguiu obter maior homogeneidade dos nanocristais, o que ajuda na etapa de crescimento. Tem a desvantagem de usar duas sínteses com mais etapas e devido ao uso do surfactante pode ter maior impureza no produto final.

O trabalho aqui desenvolvido tem tanto na etapa de síntese quanto na de crescimento a reação realizada em uma única etapa, sem uso de surfactante.

Para verificar se o processo de crescimento fora do meio reacional poderia também ser aplicado em outro tipo de material, realizou-se um experimento com nanocristais de ZrO₂ fornecidos pela empresa nChemi, e foi utilizada a mesma condição de síntese empregada nos nanocristais de TiO₂ com os detalhes descritos no item 4.8.

As figuras 5.4-5, 5.4-6, apresentam imagens de MET dos nanocristais de ZrO₂ utilizados. Já nas figuras 5.4-7 e 5.4-8 são imagens de MET após a reação ter sido realizada. Pode-se observar que também para os nanocristais de ZrO₂ foi possível realizar o crescimento em meio reacional diferente do original da síntese.

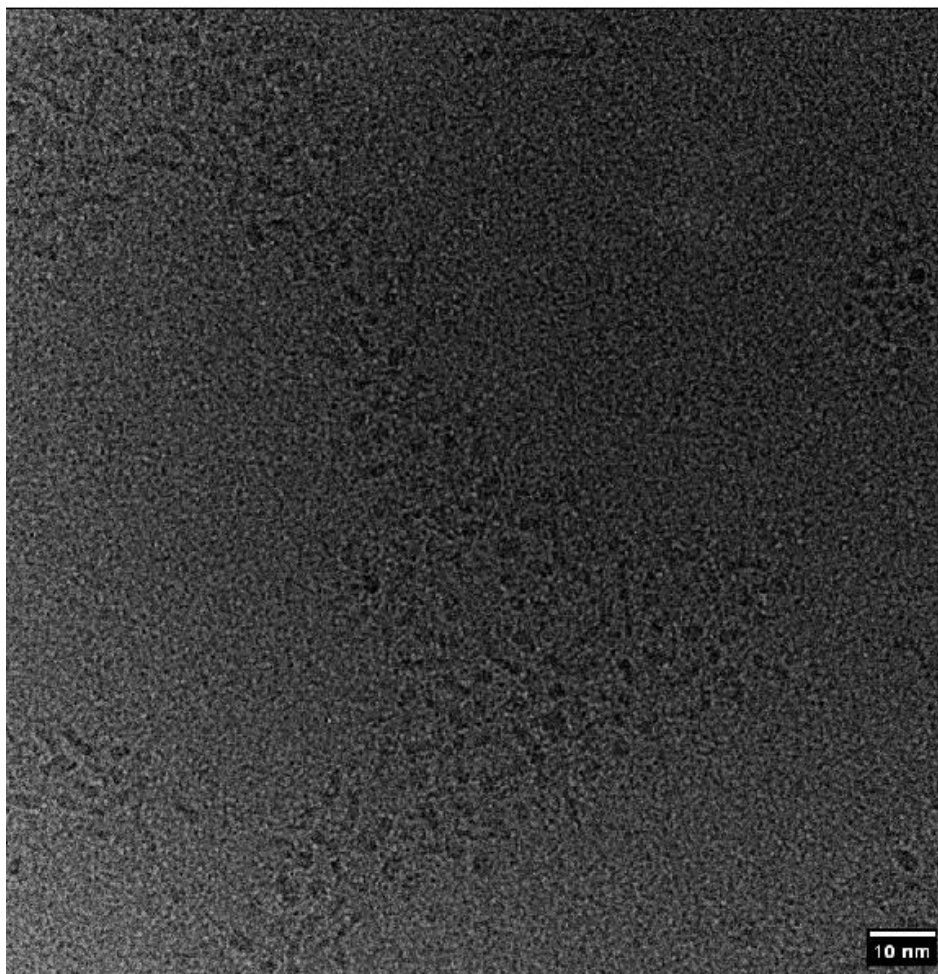


FIGURA 5.4-5 Imagem de TEM dos nanocristais de ZrO₂ como recebidos, dispersos em tolueno.

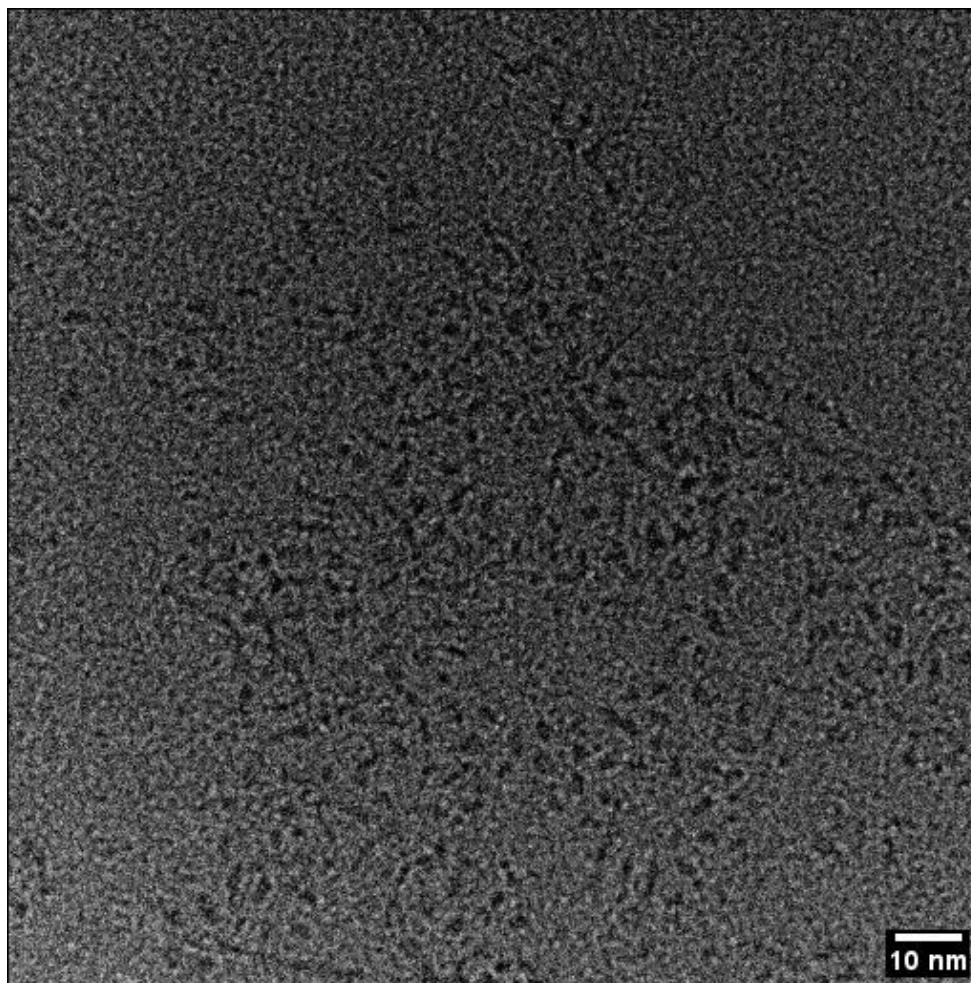


FIGURA 5.4-6 - Imagem de TEM dos nanocristais de ZrO₂ como recebidos, dispersos em tolueno.

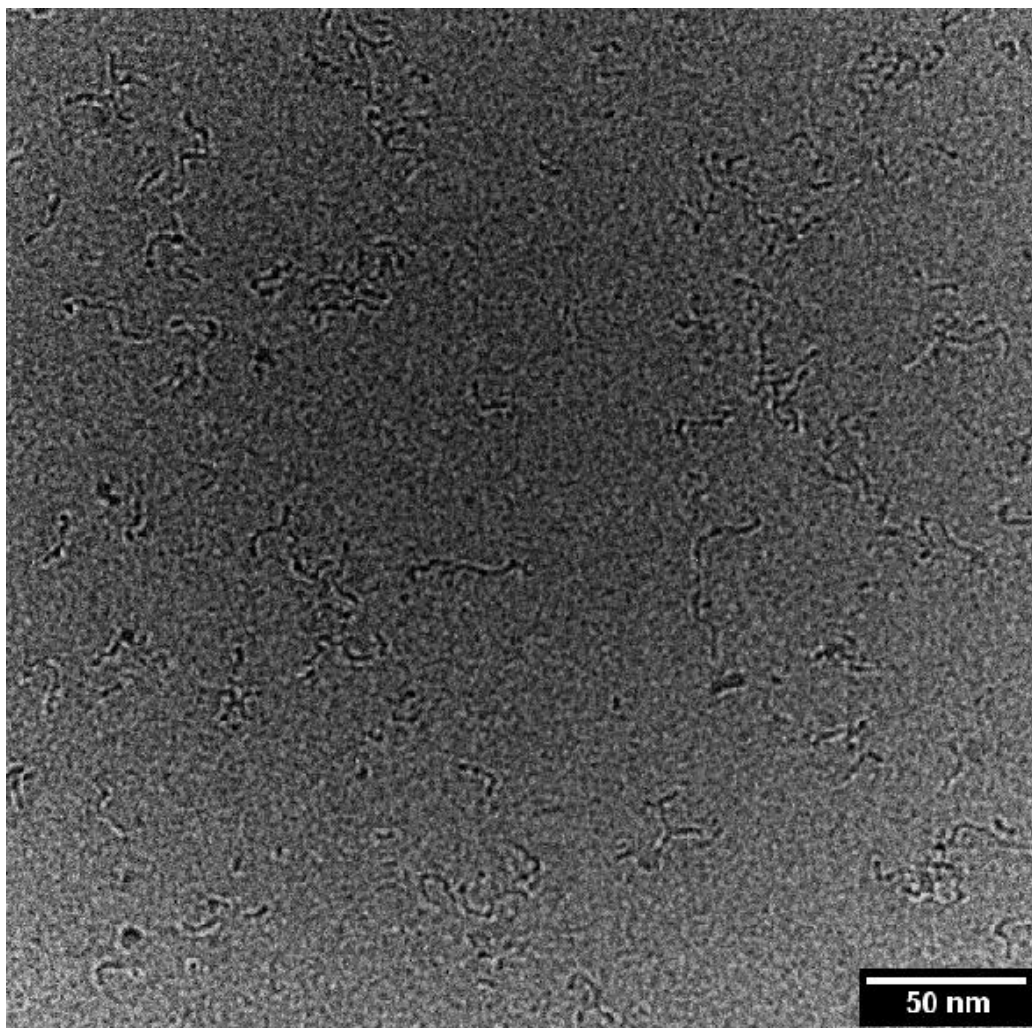


FIGURA 5.4-7 - Imagem de TEM dos nanocristais de ZrO_2 após a etapa de crescimento fora do meio reacional demonstrando um crescimento de nanocristais tipo vermes (*worm-like*).

O crescimento observado nos nanocristais de TiO_2 foi de alongamento dos nanobastões, já os nanocristais de ZrO_2 apresentaram crescimento diferente formando estruturas citadas na literatura como *worm-like*^(41,72), ou *vermes*.

A figura 5.4-8 apresenta em detalhe uma das típicas nanoestruturas de ZrO_2 encontradas após a etapa de crescimento fora do meio reacional. Pode-se afirmar pela comparação das imagens de MET dos nanocristais de ZrO_2 antes e após a etapa de síntese conduzida que também ocorreu o crescimento nos nanocristais.

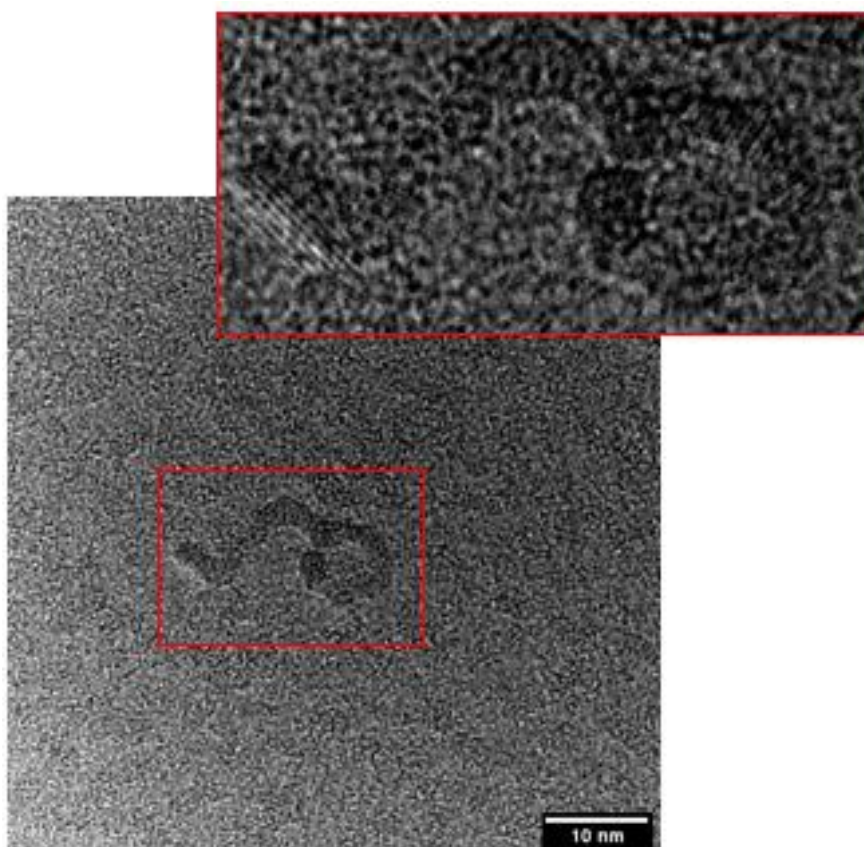


FIGURA 5.4-8 Imagem de TEM dos nanocristais de ZrO_2 após a etapa de crescimento fora do meio reacional demonstrando um crescimento de nanocristais tipo vermes (*worm-like*). Destaque para a imagem em alta resolução.

A possibilidade de realizar o crescimento de nanoestruturas fora do meio reacional original de síntese vai de encontro a ideia de utilizar nanocristais como bloco de construções de estruturas mais complexas mantendo as características da escala nanométrica.

A diferença entre realizar sínteses variando os parâmetros para controlar a forma dos nanocristais para atender a certas características desejadas para uma aplicação específica e realizar o crescimento fora do meio reacional a partir de nanocristais como sendo blocos de construção são duas formas diferentes de usar procedimentos de síntese para construir as estruturas desejadas.

E pode se comparar ao uso de tijolos como bloco de construção para levantar paredes e residências. Podemos levar os tijolos e com eles construir o que desejamos ou poderíamos atuar nas condições de produção da olaria para o fornecimento das paredes já montadas.

Espera-se que os resultados aqui apresentados possam contribuir tanto para o controle dos parâmetros de síntese de forma a produzir nanocristais com morfologia e tamanho desejados quanto para o emprego de nanocristais como bloco de construções de estruturas mais complexas que atendam as demandas tecnológicas desejadas.

6 CONCLUSÃO

Foi Observado o crescimento dos nanocristais de TiO_2 e ZrO_2 , pelo mecanismo de *oriented attachment*, fora do meio reacional original. Em uma síntese solvotermal controlada por solvente.

As dispersões dos nanocristais de TiO_2 apresentam variação na sua estabilidade, quando expostas a radiação UV, dependendo da forma e das faces expostas dos nanocristais.

Foi observado a ocorrência de *attachment side by side* nos nanocristais de TiO_2 sintetizados na concentração de precursor butóxido de titânio(IV) de $0,920\text{mol.L}^{-1}$

O limite para a produção de nanocristais com boa dispersão e estáveis está entre a faixa de $0,920\text{ mol.L}^{-1}$ e $1,15\text{ mol.L}^{-1}$ de butóxido de titânio(IV). Após esse valor ocorre a formação de aglomerado como produto da síntese.

Os precursores butóxido de titânio (IV) e isopropóxido de titânio (IV) são equivalentes para síntese de nanocristais de TiO_2 nas condições de síntese deste trabalho.

Não foi observado diferença significativa no teor de capa orgânica, estrutura cristalina, forma e tamanho dos nanocristais de TiO_2 devido ao uso dos precursores butóxido de titânio (IV) e isopropóxido de titânio (IV).

As formas dos nanocristais sintetizados com controle do tempo e concentração são similares as apresentadas na literatura, porém com a vantagem de não usar surfactantes na etapa de síntese.

A resposta mais significativa do planejamento de experimento adotado, foi indicar que com a concentração $0,920\text{ mol.L}^{-1}$ de precursor e um tempo de síntese de 1h, formam-se os nanocristais com maior largura e comprimento.

Para sintetizar nanocristais com tamanho médio entre 7 e 8 nm de comprimento e largura média entre 3,5 e 4,1 nm podemos usar o tempo de síntese de 1h e a maior concentração adotada no planejamento $0,92\text{ mol.L}^{-1}$ de precursor, pois o aumento do tempo para 64h e diminuição da concentração não alteraram o tamanho dos nanocristais de TiO_2 . Esse resultado é interessante para estudos de aumento de produção de nanocristais de TiO_2 .

7 TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o efeito da temperatura no controle do crescimento dos nanocristais. Com um planejamento de experimento com 3 variáveis.

Aprofundar o estudo no crescimento de nanoestruturas fora do meio de síntese original, utilizando a ideia de blocos de construção.

Empregar a radiação UV em síntese de nanoestruturas e avaliar seus efeitos no controle do crescimento.

Avaliar a aplicação de ferramentas de *bigdata* e *learn machine* em futuros trabalhos para escolha de métodos de síntese e *design* de nanoestruturas. Com o grande desenvolvimento de trabalhos na área de síntese de nanoestruturas ao longo de quase 3 décadas, o uso destas novas ferramentas de ciência de dados tem potencial de acelerar os avanços e melhorar os resultados no desenvolvimento de sínteses para alcançar as características desejadas da nanoestrutura.

8 REFERÊNCIAS

1. Assis M, Robeldo T, Foggi CC, Kubo AM, Mínguez-Vega G, Condoncillo E, et al. Ag Nanoparticles/ α -Ag₂WO₄ Composite Formed by Electron Beam and Femtosecond Irradiation as Potent Antifungal and Antitumor Agents. *Sci Rep*. 2019 Dec 1;9(1).
2. Zhang T, Ge J, Hu Y, Yin Y. A general approach for transferring hydrophobic nanocrystals into water. *Nano Lett*. 2007;7(10):3203–7.
3. SPE 138241 Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry-An Overview of the Recent Progress. 2010.
4. Park H, Ou HH, Colussi AJ, Hoffmann MR. Artificial photosynthesis of C₁-C₃ hydrocarbons from water and CO₂ on titanate nanotubes decorated with nanoparticle elemental copper and CdS quantum dots. *J Phys Chem A*. 2015 May 14;119(19):4658–66.
5. Duncan T V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *J Colloid Interface Sci*. 2011 Nov 1;363(1):1–24.
6. Duncan T V. Journal of Colloid and Interface Science Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials , antimicrobials and sensors. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2014;363(1):1–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.017>
7. Qu X, Alvarez PJJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res* [Internet]. 2013;47(12):3931–46. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>
8. Lee J, Yang J, Kwon SG, Hyeon T. Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. Vol. 1, *Nature Reviews Materials*. Nature Publishing Group; 2016.
9. Niu WHKWY. Nanocrystals from Oriented-Attachment for Energy Applications. 2018. 77 p.
10. Xue X, Penn RL, Leite ER, Huang F, Lin Z. Crystal growth by oriented attachment: Kinetic models and control factors. *CrystEngComm*. 2014 Feb 28;16(8):1419–29.
11. Jos C. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. 2010;2336–45.

12. Penn, R.L, Banfield JF. Oriented attachment and growth , twinning , polytypism , and formation of metastable phases : Insights from nanocrystalline TiO₂. *Am Mineral*. 1998;83:1077–82.
13. Soc JAC, Whitesides GM, Grzybowski B. Self-Assembly at All Scales. 2002;295(March).
14. Cordeiro M AL, Leite ER, Stach EA. Controlling the formation and structure of nanoparticle superlattices through surface ligand behavior.
15. Leite, Edson R.; Ribeiro C. *Crystallization and Growth of Colloidal Nanocrystals*. 2012. 95 p.
16. Niederberger M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles. Vol. 40, *Accounts of Chemical Research*. 2007. p. 793–800.
17. Niederberger MNP. *Metal Oxide nanoparticles in Organic Solvents*. 2009. 230 p.
18. Cordeiro M.A.L, Weng W, Stroppa DG, Kiely CJ, Leite ER. High resolution electron microscopy study of nanocubes and polyhedral nanocrystals of cerium(IV) oxide. *Chem Mater*. 2013;25(10):2028–34.
19. Piccinno F, Gottschalk F, Seeger S, Nowack B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *J Nanoparticle Res*. 2012;14(9).
20. Han X, Kuang Q, Jin M, Xie Z, Zheng L. Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties. *J Am Chem Soc*. 2009 Mar 11;131(9):3152–3.
21. Shen GX, Chen YC, Lin L, Lin CJ, Scantlebury D. Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals. In: *Electrochimica Acta*. 2005. p. 5083–9.
22. Gupta SM, Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles. Vol. 56, *Chinese Science Bulletin*. 2011. p. 1639–57.
23. MacWan DP, Dave PN, Chaturvedi S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. Vol. 46, *Journal of Materials Science*. 2011. p. 3669–86.
24. Geologia S DE, Fontana dos Santos J. *Perfil do Titânio*. 2010.
25. Santos JF. *Perfil do Titânio*. Ministério minas e Energ MME [Internet]. 2010;2010(versão 04):1–29. Available from: http://www.mme.gov.br/portalmme/opencms/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf

26. Dalmaschio CJ, Leite ER. Detachment induced by rayleigh-instability in metal oxide nanorods: Insights from TiO₂. *Cryst Growth Des.* 2012 Jul 3;12(7):3668–74.
27. Haggerty JES, Schelhas LT, Kitchaev DA, Mang JS, Lauren M, Sun W, et al. High-fraction brookite films from amorphous precursors. 2017;(October):1–11.
28. Gupta SM, Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci Bull.* 2011;56(16):1639–57.
29. Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, Hristovski K, Von Goetz N. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ Sci Technol.* 2012 Feb 21;46(4):2242–50.
30. Guo Z, Martucci NJ, Moreno-Olivas F, Tako E, Mahler GJ. Titanium dioxide nanoparticle ingestion alters nutrient absorption in an in vitro model of the small intestine. *NanoImpact* [Internet]. 2017;5:70–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.impact.2017.01.002>
31. Banerjee S, Dionysiou DD, Pillai SC. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. Vols. 176–177, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V.; 2015. p. 396–428.
32. Leong KH, Monash P, Ibrahim S, Saravanan P. Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolitic sol-gel method. *Sol Energy.* 2014 Mar;101:321–32.
33. Ali I, Suhail M, Alothman ZA, Alwarthan A. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC Adv.* 2018;8(53):30125–47.
34. Brauser EM, Hull TD, McLennan JD, Siy JT, Bartl MH. Experimental Evaluation of Kinetic and Thermodynamic Reaction Parameters of Colloidal Nanocrystals. *Chem Mater.* 2016;28(11):3831–8.
35. Larson RB. *The physics of star formation.* 1929;
36. Dalmaschio CJ. Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais. *Univ Fed São Carlos.* 2012;163.
37. Lazzeri M, Vittadini A, National I, Selloni A. Structure and Energetics of Stoichiometric TiO₂ Anatase Surfaces Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. 2001;(March).
38. Van Westen T, Groot RD. Effect of Temperature Cycling on Ostwald Ripening. *Cryst Growth Des.* 2018 Sep 5;18(9):4952–62.

39. Silva Santos U. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS “ESTUDO COMPUTACIONAL DAS INTERAÇÕES ENTRE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE COALESCÊNCIA ORIENTADA.”
40. Koziej D, Lauria A, Niederberger M. 25th Anniversary article: Metal oxide particles in materials science: Addressing all length scales. Vol. 26, *Advanced Materials*. 2014. p. 235–57.
41. You H, Fang J. Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve. *Nano Today* [Internet]. 2016;11(2):145–67. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2016.04.003>
42. Banerjee S, Dionysiou DD, Pillai SC. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2015;176–177:396–428. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>
43. Ali I, Suhail M, Alothman ZA, Alwarthan A. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. *RSC Adv*. 2018;8(53):30125–47.
44. Das D, Kar T, Das PK. Gel-nanocomposites: Materials with promising applications. *Soft Matter*. 2012;8(8):2348–65.
45. Vioux A. *Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides*. 1997.
46. Niederberger M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles. *Acc Chem Res*. 2007;40(9):793–800.
47. Niederberger M, Garnweitner G. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. *Chem - A Eur J*. 2006;12(28):7282–302.
48. Goncalves RH, Cardoso CA, Leite ER. Synthesis of colloidal magnetite nanocrystals using high molecular weight solvent. *J Mater Chem*. 2010;20(6):1167–72.
49. Rafael O, Gonçalves RH, Stroppa DG, Ramirez AJ. Synthesis of recrystallized anatase TiO₂ mesocrystal with Wulff shape assisted by oriented attachment. :2–3.
50. Cordeiro MAL, Weng W, Stroppa DG, Kiely CJ, Leite ER. High resolution electron microscopy study of nanocubes and polyhedral nanocrystals of cerium(IV) oxide. *Chem Mater*. 2013 May 28;25(10):2028–34.

51. Conti TG, Chiquito AJ, Da Silva RO, Longo E, Leite ER. Electrical properties of highly conducting SnO₂: Sb nanocrystals synthesized using a nonaqueous sol-gel method. *J Am Ceram Soc.* 2010 Nov;93(11):3862–6.
52. Pinna N, Neri G, Antonietti M, Niederberger M. *Zuschriften.* 2004;4445–9.
53. Liu Y, Tang A, Zhang Q, Yin Y. Seed-Mediated Growth of Anatase TiO₂ Nanocrystals with Core-Antenna Structures for Enhanced Photocatalytic Activity. *J Am Chem Soc.* 2015;137(35):11327–39.
54. Ramos De Lima BH, Carlos S. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS Nanopartículas de Fe₃O₄ Funcionalizadas e Nanocompósitos de Base Epóxi. 2015.
55. Cordeiro MAL, Leite ER, Stach EA. Controlling the Formation and Structure of Nanoparticle Superlattices through Surface Ligand Behavior. *Langmuir.* 2016;32(44):11606–14.
56. Gonçalves RH, Lima BHR, Leite ER. Magnetite colloidal nanocrystals: A facile pathway to prepare mesoporous hematite thin films for photoelectrochemical water splitting. *J Am Chem Soc.* 2011;133(15):6012–9.
57. Joo J, Kwon SG, Yu T, Cho M, Lee J, Yoon J. Large-Scale synthesis of TiO₂ nanorods via ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli*. *J Phys Chem B.* 2005;15297–302.
58. Kim CS, Moon BK, Park JH, Choi BC, Seo HJ. Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant. *J Cryst Growth.* 2003;257(3–4):309–15.
59. Dalmaschio CJ, Da Silveira Firmiano EG, Pinheiro AN, Sobrinho DG, Farias De Moura A, Leite ER. Nanocrystals self-assembled in superlattices directed by the solvent-organic capping interaction. *Nanoscale.* 2013 Jun 21;5(12):5602–10.
60. Liu ZM, Peng L, Tang AW. Fluoride-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with tunable shape and band gap via a solvothermal approach. *Chinese Chem Lett [Internet].* 2016;27(12):1801–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.04.016>
61. Cargnello M, Gordon TR, Murray CB. Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals. *Chem Rev.* 2014;114(19):9319–45.
62. Natasha Vieira Sievers. Síntese e caracterização de filmes fotocatalíticos de TiO₂ e Ag/TiO₂ suportados em vidro. 2014;

63. Karkare MM. Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO₂ nanoparticles but affecting morphology under broader view. 2014;
64. Behzadnia A, Montazer M, Rashidi A, Rad MM. Sonosynthesis of Nano TiO₂ on Wool Using Titanium Isopropoxide or Butoxide in Acidic Media Producing Multifunctional Fabric. *Ultrason Sonochem* [Internet]. 2014; Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.009>
65. Wright. The crystal and molecular structure of titanium tetramethoxide. 1968;
66. Ghosh R, Nethaji M, Samuelson AG. Reversible double insertion of aryl isocyanates into the Ti – O bond of titanium (IV) isopropoxide. 2005;690:1282–93.
67. Principles G. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry 1. 2014;08(Reapproved):1–6.
68. Hanaor DAH, Assadi MHN, Li S, Yu A, Sorrell CC. Ab initio study of phase stability in doped TiO₂. *Comput Mech*. 2012;50(2):185–94.
69. Jun YW, Casula MF, Sim JH, Kim SY, Cheon J, Alivisatos AP. Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals. *J Am Chem Soc*. 2003;125(51):15981–5.
70. Lv W, Huo W, Niu Y, Zhu Y, Xie Y, Guo X, et al. Oriented-attachment dimensionality build-up via van der Waals interaction. *CrystEngComm*. 2015 Jan 28;17(4):729–33.
71. Takasaki M, Oaki Y, Imai H. Oriented Attachment of Calcite Nanocrystals: Formation of Single-Crystalline Configurations as 3D Bundles via Lateral Stacking of 1D Chains. *Langmuir*. 2017;33(6):1516–20.
72. Nanowires PS. Composition-Dependent Formation of. 2010;4(3):1501–10.

APÊNDICE I Gráficos de distribuição do tamanho dos nanocristais de TiO₂.

