

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

**“Novas rotas para a síntese hidrotérmica de  
nanoestruturas de óxidos de titânio”**

**Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão\***

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

**Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira**

**\*bolsista FAPESP**

**São Carlos – SP**

**2012**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M929nr

Mourão, Henrique Aparecido de Jesus Loures.  
Novas rotas para a síntese hidrotérmica de  
nanoestruturas de óxidos de titânio / Henrique Aparecido de  
Jesus Loures Mourão. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
131 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2012.

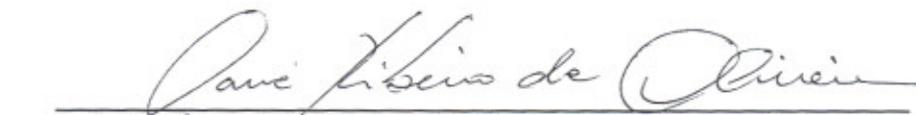
1. Físico-química. 2. Síntese hidrotérmica. 3.  
Peroxocomplexo de titânio. 4. Óxido de titânio. 5. Titanato  
lamelar. 6. Catalisadores. I. Título.

CDD: 541 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

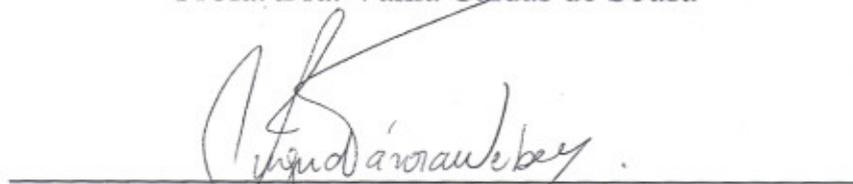
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado do candidato **Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão**, realizada em 28 de fevereiro de 2012:*

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Koiti Araki

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Ingrid Távora Weber

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo

Dedico este trabalho à minha família,  
em especial aos meus pais Geraldo e  
Maria de Fátima. A Deus, pela vida,  
saúde e paz.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Dr. Caue Ribeiro, pela amizade, apoio, orientação, discussões e sugestões que possibilitaram a realização deste trabalho;

Aos professores do DQ, Dr. Emerson, Dr. Alejandro, Dr. Caio e Dr. Luis Gomide pelas sugestões durante a qualificação e o seminário do PPGQ;

A todos os membros da banca de defesa por aceitarem o convite e também pelas sugestões e críticas que serão dadas;

À UFSCar, em especial a PPGQ/DQ e ao LIEC. À EMBRAPA/CNPDI, que forneceu a estrutura para desenvolvimento deste trabalho;

Aos Laboratórios GQA (DQ/UFSCar), LCE (DEMa/UFSCar), CAQI/IQSC e LNLS de Campinas pelo auxílio em algumas análises;

Eu gostaria de agradecer especialmente à FAPESP pela bolsa concedida. Com ela foi possível o desenvolvimento da parte experimental e também a participação em eventos científicos que contribuíram muito com a minha formação profissional e pessoal;

Ao pessoal de suporte à pesquisa da Embrapa Instrumentação. Em especial aos técnicos Mattêo, Adriana, Renê, Silviane e Viviane.

A todos os colegas da Embrapa, em especial a todos do nosso grupo de pesquisa;

Aos colegas Cleocir, Vagner, Waldir, Juliano e Edney que contribuíram muito para a realização deste trabalho;

À Andréa, pela ajuda, compreensão e apoio nas horas mais difíceis;

À minha família: aos meus pais Maria de Fátima e Geraldo e ao meu irmão Carlos Augusto, pelo grande apoio em todos os momentos da minha vida.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	x
RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xii
PUBLICAÇÕES.....	xiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Considerações iniciais .....	1
1.2. Novos materiais: grande potencial dos semicondutores nanoestruturados	3
1.3. Materiais contendo mais de uma fase.....	6
1.4. Materiais lamelares.....	8
1.5. Precursores alternativos para obtenção de estruturas do tipo titanatos ....	13
1.6. Mecanismos de formação de partículas e métodos de síntese de nanoestruturas .....	17
1.6.1. Método Sol-Gel Hidrolítico .....	24
1.6.2. Método dos Precursores Poliméricos .....	25
1.6.3. Método Hidrotérmico.....	26
1.6.4. Método Solvotérmico.....	28
1.6.5. Comparativo entre os métodos de síntese e justificativa para o método utilizado .....	29
1.7. Comentários gerais .....	30
2. OBJETIVOS.....	32
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	33
3.1. Tratamentos Hidrotérmicos .....	33

3.2. Co-precipitação de fases associadas de óxidos de Ti e Sn. ....	35
3.3. Síntese de nanoestruturas de óxidos de Ti: avaliação do precursor. ....	37
3.3.1. Síntese do peroxocomplexo de Ti pela decomposição de $Ti^0$ (Ti/PTC) .....	38
3.3.2. Síntese do peroxocomplexo de Ti pela decomposição do isopropóxido de Ti (Iso/PTC).....	39
3.3.3. Síntese hidrotérmica das nanoestruturas de óxidos de Ti .....	40
3.4. Temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico .....	41
3.5. Avaliação do potencial fotocatalítico .....	42
3.6. Revisão sobre os principais métodos de caracterização utilizados .....	45
3.6.1. Difração de raios X.....	45
3.6.2. Espectroscopia vibracional: espectroscopia Raman e NIR.....	46
3.6.3. Caracterização Textural: medidas de área superficial.....	48
3.6.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	49
3.6.5. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)..	50
3.6.6. Espectroscopia de Absorção de raios X.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
4.1. Co-precipitação de fases associadas de óxidos de Ti e Sn. ....	54
4.1.1. Caracterização estrutural das nanoestruturas sintetizadas .....	55
4.1.2. Avaliação do potencial fotocatalítico das amostras sintetizadas T e TS .....	69
4.1.3. Sumário do capítulo .....	75
4.2. Síntese de nanoestruturas de óxidos de Ti: avaliação do precursor .....	76
4.2.1. Caracterização estrutural dos precursores e das nanoestruturas sintetizadas .....	77

4.2.2. Hipótese para o mecanismo de formação das nanoestruturas.....	96
4.2.3. Avaliação do potencial fotocatalítico das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas.....	101
4.2.4. Sumário do capítulo .....	108
4.3. Temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico .....	109
4.3.1. Temperatura de tratamento hidrotérmico.....	110
4.3.2. Tempo de tratamento hidrotérmico.....	116
4.3.3. Sumário do capítulo .....	122
5. CONCLUSÃO .....	123
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	124
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	126

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Ilustração de estrutura composta pela associação de dois materiais distintos A e B com interface em comum. ....	7
<b>Figura 1.2.</b> Ilustração do mecanismo fotocatalítico de estruturas de $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ .	8
<b>Figura 1.3.</b> Ilustrações de estruturas lamelares. (a) lamelas (placas) espaçadas por uma distância ‘d’; (b) lamelas intercaladas por espécies químicas; (c) estruturas lamelares de tubos em multicamadas e placas empilhadas.....	9
<b>Figura 1.4.</b> Ilustração do diagrama de fase morfológico apresentando as condições de síntese e as morfologias resultantes. ....	12
<b>Figura 1.5.</b> Condições de pH onde cada fase foi formada a partir de precursores do tipo PTC. ....	14
<b>Figura 1.6.</b> Formas não hidratada e hidratada de estruturas do tipo PTC.....	16
<b>Figura 1.7.</b> Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de formação de uma partícula com o seu raio (r). Partículas que possuem tamanho abaixo de $r^*$ (ponto 1) são instáveis e tendem a dissolver. Por outro lado, as partículas que possuem tamanho acima de $r^*$ (ponto 2) são estáveis e deverão crescer. ....	18
<b>Figura 1.8.</b> Mecanismo de crescimento de partículas por <i>Ostwald ripening</i> . ...	19
<b>Figura 1.9.</b> Mecanismo de crescimento de partículas por <i>oriented attachment</i> .	22
<b>Figura 1.10.</b> Representação da evolução da concentração do soluto com o tempo durante a nucleação e crescimento das partículas. ....	23
<b>Figura 3.1.</b> Célula hidrotérmica utilizada na síntese das nanoestruturas. ....	34
<b>Figura 3.2.</b> Fluxograma com as principais etapas de síntese das nanoestruturas. ....	35
<b>Figura 3.3.</b> Fluxograma com as principais etapas de síntese do precursor Ti/PTC. ....	39
<b>Figura 3.4.</b> Fluxograma com as principais etapas de síntese do precursor Iso/PTC.....	40
<b>Figura 3.5.</b> Esquema do fotoreator usado nos ensaios fotocatalíticos. ....	45

<b>Figura 3.6.</b> Variação do coeficiente de absorção de raios X na borda K do cobre com o aumento da energia do feixe incidente.....	52
<b>Figura 4.1.</b> Difractogramas de raios X das amostras T e TS. Os picos identificados com seus respectivos hkl em ‘TS2’ são relativos à fase TiO <sub>2</sub> anatase, em ‘T4’ relativos ao titanato de potássio. Os picos relativos à fase de óxidos de Sn também estão identificados (*)......	56
<b>Figura 4.2.</b> Espectro de absorção UV das suspensões das amostras S1–S4 (esquerda) e os difratogramas de raios X dos pós de S1 e S2 (direita).....	60
<b>Figura 4.3.</b> Espectros XANES na borda K do Ti. (a) espectros XANES de T2 e TS2; (b) vista expandida na região da pré-borda dos espectros de T2 e TS2; (c) espectros XANES de T4 e TS4; (d) vista expandida na região da pré-borda dos espectros de T4 e TS4. Todos os espectros estão comparados com o espectro do composto de referência de TiO <sub>2</sub> anatase. ....	62
<b>Figura 4.4.</b> Imagens obtidas por MEV/FEG das amostras sintetizadas T e TS. ....	64
<b>Figura 4.5.</b> Imagens representativas obtidas por MET das amostras sintetizadas TS1, TS3 e TS4. ....	65
<b>Figura 4.6.</b> Espectros de EDX (esquerda) e as imagens obtidas por STEM (direita) de TS1 e TS2. Em cada imagem, estão marcadas as regiões onde os espectros foram adquiridos. ....	67
<b>Figura 4.7.</b> Ilustração com as sínteses das amostras T e TS e os materiais obtidos em cada uma das condições estudadas. ....	68
<b>Figura 4.8.</b> Curvas de fotodegradação da Rho-B com as amostras sintetizadas T e TS.....	69
<b>Figura 4.9.</b> Espectros NIR das amostras sintetizadas T e TS. ....	73
<b>Figura 4.10.</b> Difractogramas de raios X das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Os precursores usados nas sínteses estão apresentados na parte superior de cada gráfico. Os picos identificados com seus respectivos hkl em ‘TiO <sub>2</sub> comercial – 0,01 mol. L <sup>-1</sup> ’ são relativos à fase TiO <sub>2</sub> anatase, e em ‘Iso/PTC – 1 mol. L <sup>-1</sup> ’ relativos ao titanato de potássio. ....	78

- Figura 4.11.** Espectros Raman das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Os precursores usados nas sínteses estão apresentados na parte superior de cada gráfico. Os picos identificados com os deslocamentos Raman em ‘TiO<sub>2</sub> – 0,01 mol. L<sup>-1</sup>’ são relativos à fase TiO<sub>2</sub> anatase, e em ‘Ti/PTC – 1 mol. L<sup>-1</sup>’ são relativos ao titanato de potássio. .... 79
- Figura 4.12.** Difractogramas de raios X (superior) e espectros Raman (inferior) dos quatro precursores utilizados para síntese hidrotérmica das nanoestruturas de óxidos de Ti. No difratograma e espectro Raman do TiO<sub>2</sub> estão apresentados, respectivamente, os hkl e os deslocamentos Raman atribuídos a fase TiO<sub>2</sub> anatase. No espectro Raman do Iso/PTC estão os deslocamentos Raman atribuídos ao PTC..... 81
- Figura 4.13.** Espectros NIR das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. .. 85
- Figura 4.14.** Espectros NIR dos quatro precursores utilizados para a síntese hidrotérmica das nanoestruturas de óxidos de Ti..... 86
- Figura 4.15.** Termogramas normais (direita) e diferenciais (esquerda) das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. .... 88
- Figura 4.16.** Termogramas normais (superior) e diferenciais (inferior) dos quatro precursores utilizados para síntese hidrotérmica das nanoestruturas de óxidos de Ti. .... 90
- Figura 4.17.** Imagens obtidas por MEV/FEG das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Na parte superior estão indicados os precursores e à esquerda as concentrações de KOH usadas nas sínteses. ‘A’ e ‘T’ referem-se às fases TiO<sub>2</sub> Anatase e Titanato de potássio, respectivamente, que foram identificadas por DRX e espectroscopia Raman. .... 92
- Figura 4.18.** Imagens de MET em alta resolução das nanoestruturas obtidas do TiO<sub>2</sub> comercial a 0,01 (A) e 1 mol.L<sup>-1</sup> (B). .... 93
- Figura 4.19.** Imagens de MET das nanoestruturas obtidas do Isopropóxido de Ti com KOH a 0,01 (A) e 1 mol.L<sup>-1</sup> (B) e também das nanoestruturas obtidas do Ti/PTC a 0,01 (C) e 1 mol.L<sup>-1</sup> (D). .... 94

<b>Figura 4.20.</b> Imagens de MET das nanoestruturas obtidas do Iso/PTC com KOH a 0,01 (A e B) e 1 mol.L <sup>-1</sup> (C e D). As imagens em alta resolução na parte inferior foram obtidas do material Iso/PTC 1 mol. L <sup>-1</sup> nas inclinações de 0° e 10°.	96
<b>Figura 4.21.</b> Imagens obtidas por MEV/FEG dos precursores Iso/PTC (A) e Ti/PTC (B). Imagens obtidas por MET do precursor Iso/PTC (C e D) e a transformada de Fourier ( <i>Fast Fourier transform</i> , FFT) obtida da imagem em alta resolução, D.	98
<b>Figura 4.22.</b> Mecanismo proposto para a formação de algumas nanoestruturas a partir dos precursores de PTC. ‘A’ refere-se a um processo que inicia-se de uma única lamela e ‘B’ refere-se a um processo que inicia-se de várias lamelas empilhadas.	99
<b>Figura 4.23.</b> Curvas de fotodegradação da Rho-B com as nanoestruturas de óxido de Ti sintetizadas. Na parte superior, estão as curvas relativas aos testes efetuados com a massa e na parte inferior os testes com a mesma área superficial de fotocatalisador. A, B, C e D referem-se às nanoestruturas obtidas do TiO <sub>2</sub> comercial, Ti/PTC, isopropóxido de Ti e Iso/PTC.	102
<b>Figura 4.24.</b> Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico. Na amostra obtida a 250 °C estão identificados os conjuntos de planos relativos à fase TiO <sub>2</sub> anatase.	111
<b>Figura 4.25.</b> Espectros Raman das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico. No espectro do material obtido a 250 °C estão identificados os picos com os deslocamentos Raman da fase TiO <sub>2</sub> anatase.	112
<b>Figura 4.26.</b> Imagens obtidas por MEV/FEG das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico.	113
<b>Figura 4.27.</b> Imagens obtidas por MET da amostra sintetizada a 150 °C.	114
<b>Figura 4.28.</b> Imagens obtidas por MET das amostras sintetizadas a 175 e 250 °C.	115

- Figura 4.29.** Difratoogramas de raios X das amostras sintetizadas em diferentes tempos (em horas) de tratamento hidrotérmico. Os picos identificados com os seus respectivos hkl são relativos à fase  $\text{TiO}_2$  anatase..... 117
- Figura 4.30.** Espectros Raman das amostras sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. No espectro da amostra obtida com 16 horas de tratamento hidrotérmico estão identificados os picos com os deslocamentos Raman da fase  $\text{TiO}_2$  anatase..... 118
- Figura 4.31.** Imagens obtidas por MEV/FEG das amostras sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico..... 119
- Figura 4.32.** Imagens obtidas por MET das amostras sintetizadas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora, 4 e 16 horas de tratamento hidrotérmico..... 120

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Precursores e as concentrações de KOH utilizadas para sínteses das amostras T, S e TS.....	36
<b>Tabela 3.2.</b> Área superficial específica (A. S.) e quantidades em massa (m) utilizadas nos ensaios de fotocatalise padronizados por área superficial de catalisador.....	44
<b>Tabela 4.1.</b> Proporções molares relativas de K, Ti e Sn dos pós de algumas amostras sintetizadas, obtidas por EDX.....	58
<b>Tabela 4.2.</b> Quantidades de Sn nos sobrenadantes das amostras TS, determinadas por espectroscopia de absorção atômica.....	59
<b>Tabela 4.3.</b> Valores de área superficial específica (A. S.), constantes de velocidade ( $k'$ ) e as fases identificadas por DRX. A, C e T referem-se a TiO <sub>2</sub> Anatase, SnO <sub>2</sub> Cassiterita e Titanato de potássio, respectivamente. ....	71
<b>Tabela 4.4.</b> Proporções molares relativas obtidas por EDX de K e Ti nos pós de algumas nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Na última coluna estão os valores das razões Ti/K. ....	83
<b>Tabela 4.5.</b> Valores de área superficial específica (A. S.), $k'$ (testes padronizados por área superficial) e $k_p$ (testes padronizados por massa) para a fotodegradação da Rho-B com as nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Após os valores de A. S., 'A' e 'T' referem-se às fases TiO <sub>2</sub> Anatase e Titanato, respectivamente.....	105

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DRX: Difração de raios X;

NIR: *Near-infrared*;

TGA: Thermogravimetry analysis;

EDX: Energia dispersiva de raios X;

MET: Microscopia eletrônica de transmissão;

MEV/FEG: Microscopia eletrônica de varredura com canhão *field emission gun*;

STEM: *Scanning transmission electron microscopy*;

HRTEM: *High-resolution transmission electron microscopy*;

FFT: *Fast Fourier transform*;

XAFS: *X-ray absorption fine structure*;

XAS: *X-ray absorption spectroscopy*;

XANES: *X-ray absorption near-edge structure*;

EXAFS: Extended X- Ray absorption fine structure;

Rho-B: Rodamina B;

BV: Banda de valência;

BC: Banda de condução;

PTC: *Peroxytitanium complex* (peroxocomplexo de Ti);

Ti/PTC: Peroxocomplexo de Ti obtido do Ti metálico;

Iso/PTC: Peroxocomplexo de Ti obtido do Isopropóxido de Ti;

$r^*$ : Raio crítico;

$C_s$ : Concentração de saturação;

$C_{ss}$ : Concentração de supersaturação;

A. S.: Área superficial específica;

$k'$ : Constante de velocidade de primeira ordem;

$k_p$ : Constante de velocidade de pseudo-zero ordem.

## RESUMO

NOVAS ROTAS PARA A SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDOS DE TITÂNIO: O desenvolvimento de novos materiais tem sido um dos principais focos da ciência moderna. Para a obtenção de materiais com características desejadas são necessários estudos que permitam o conhecimento dos processos de suas sínteses. Assim, na busca de novos materiais que possam ser utilizados como fotocatalisadores heterogêneos, um dos desafios é justamente compreender os processos de obtenção pela investigação das variáveis de síntese. Desta forma, este trabalho propôs-se à síntese de nanoestruturas de óxidos de Ti (puras ou associadas com óxido de Sn) pelo método hidrotérmico em meio alcalino, variando-se aspectos como precursor, concentração de base, temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico. Nas sínteses de materiais com fases co-precipitadas de óxidos de Ti e Sn, a formação do óxido de Sn ocorreu somente em condições alcalinas moderadas, visto que condições mais alcalinas provocaram a dissolução do Sn. Na avaliação do tipo de precursor, os precursores do tipo peroxocomplexo de Ti (PTC) foram bons para a obtenção de titanatos em condições alcalinas mais brandas, sendo observado que o processo de formação dos titanatos a partir destes ocorreu sem a perda total da estrutura inicial do PTC. No estudo das variáveis temperatura e tempo de síntese, a temperatura de tratamento hidrotérmico foi o parâmetro mais importante. Quanto a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados, a fase cristalina foi o fator mais importante. Os titanatos apresentaram alta área superficial específica e grande quantidade de grupos hidroxilas, no entanto, as piores fotoatividades. A baixa fotoatividade dos titanatos foi atribuída à presença, em maior proporção, de Ti penta-coordenado ( $\text{TiO}_5$ ), sendo que no presente estudo, o Ti hexa-coordenado ( $\text{TiO}_6$ ) foi considerado o principal sítio ativo nos processos fotocatalíticos.

## ABSTRACT

NEW ROUTES FOR THE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURES OF TITANIUM OXIDES: The development of new materials has been a major focus of modern science. In order to obtain materials with desired features, studies about synthesis are necessary for a better understanding of their synthetic processes. In this light and in search for new materials in heterogeneous photocatalysis, a challenge is to understand the synthetic processes by the investigation of synthesis variables. Thus, this thesis presents the synthesis of Ti oxide nanostructures (pure or associated with Sn oxide) through the alkaline hydrothermal method. Some variables such as precursor, base concentration, temperature and time of hydrothermal treatment were studied. In the syntheses of co-precipitated Ti and Sn oxides, the formation of Sn oxide occurred only under mild alkaline conditions, since high alkalinity caused the Sn dissolution. In the evaluation of precursor type, peroxytitanium complexes (PTCs) showed excellent characteristics to obtain titanate phases in mild alkaline conditions, since the process of titanate formation from PTC occurred without the complete degradation of its initial structure. In the study about temperature and time of synthesis, the temperature of hydrothermal treatment was the most important synthetic parameter. With respect to the photocatalytic tests of synthesized materials, the crystalline phase was the most important factor. The titanates showed higher specific surface area and higher concentration of hydroxyl groups, whereas the photoactivities were lower. The low photoactivities of titanates were attributed to the majority presence of five-coordinated titanium species ( $\text{TiO}_5$ ). In this study, the hexa-coordinated titanium ( $\text{TiO}_6$ ) was considered the main active site for photocatalytic processes.

## PUBLICAÇÕES

### Capítulo de Livro:

1. **MOURÃO, H. A. J. L.**; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; Nanostructured Semiconductors for Photocatalytic Applications. Encyclopedia of Semiconductor Nanotechnology. 1<sup>a</sup> ed. Valencia, California, USA: *American Scientific Publishers* **2012**, v. 5, p. 1-22.

### Artigos:

2. Mendonça, V. R.; **MOURÃO, H. A. J. L.**; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; Influence of photocatalyst and contaminant concentrations on the photodegradation: a kinetic study of the TiO<sub>2</sub> - Rhodamine B system. Submetido para “*Catalysis Science & Technology*”.

3. **MOURÃO, H. A. J. L.**; Avansi Jr, W.; Oliveira, Juliano E.; Firmiano, E. G. S.; Ribeiro, C.; A study of the precursors and photoactivity of nanostructures of Ti oxides synthesized by the alkaline hydrothermal method. Submetido para ‘*Physical Chemistry Chemical Physics*’.

4. **MOURÃO, H. A. J. L.**; Avansi Jr, W.; Ribeiro, C.; Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B. Submetido para ‘*Materials Chemistry and Physics*’.

5. **MOURÃO, H. A. J. L.**; Malagutti, A. R.; Mendonça, V. R.; Ribeiro, C.; Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim. Nova*, **2009**, 32, 2181-2190.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações iniciais

Fotocatalisadores nanoestruturados vêm sendo estudados e aplicados em processos fotocatalíticos em escala de laboratório e também em processos reais de descontaminação de águas por compostos orgânicos. Por se tratar de um processo de catálise heterogênea, uma das principais motivações para uso de nanoestruturas é a elevada área superficial específica que estes materiais geralmente possuem. Nesta mesma linha de raciocínio, os materiais lamelares podem ser considerados promissores, pois também apresentam como uma das suas principais características a elevada área superficial específica.

Nanotubos de titanato obtidos por rota hidrotérmica e estruturas similares de titanato são materiais em escala nanométrica e geralmente lamelares o que proporciona a estes valores elevados de área superficial específica.

Uma das maneiras de se obter estruturas de óxidos de Ti em diferentes fases é através da rota hidrotérmica. No entanto, a metodologia de síntese das estruturas de titanato é repetitiva, visto que usualmente consiste no uso de  $\text{TiO}_2$  particulado como precursor e são necessárias concentrações altíssimas de bases fortes (ex: KOH, NaOH a  $10 \text{ mol. L}^{-1}$ ), resultando em meios altamente alcalinos. Como consequência do meio de síntese, a superfície dos materiais obtidos fica contaminada com uma quantidade excessiva de íons resultantes do processo de dissociação da base. Esta contaminação pode ser prejudicial à eficiência do processo fotocatalítico devido à obstrução de sítios ativos. Assim, novos estudos são necessários no intuito de se desenvolver metodologias de síntese de estruturas de titanato em condições menos agressivas.

Outro ponto importante a se destacar é que estruturas obtidas pela associação de diferentes óxidos (como por exemplo, óxidos de Ti e Sn) têm se mostrado eficientes em processos fotocatalíticos. No entanto, a maioria dos

estudos se concentra na aplicação e não no processo de síntese destes materiais. Quando se considera a síntese hidrotérmica de estruturas de óxidos de Ti com óxidos de Sn em meio alcalino, a quantidade de trabalhos é bem limitada indicando que o assunto ainda está aberto para investigações.

Assim, o desenvolvimento do presente trabalho consiste no estudo de síntese hidrotérmica em meio alcalino de nanoestruturas de óxidos de Ti puras ou associadas com óxidos de Sn. Com relação à fase de Ti, o principal foco foi na obtenção de estruturas de titanato com características lamelares em condições de base mais suaves.

## **1.2. Novos materiais: grande potencial dos semicondutores nanoestruturados**

Há uma busca crescente por novos materiais com melhores propriedades. Neste sentido, os semicondutores tem sido um dos materiais mais estudados no intuito de se melhorar as propriedades destes materiais para atender o rápido avanço tecnológico. O aprimoramento de materiais baseados em semicondutores para conversão de energia solar em elétrica, como também em processos fotocatalíticos para descontaminação de sistemas aquosos, são alguns exemplos da importância atual dos semicondutores [1,2,3].

Uma importante característica dos materiais sólidos é que as suas propriedades dependem da sua microestrutura, da composição química, do arranjo de seus átomos (estrutura atômica) e da dimensão das partículas. Em outras palavras, se um ou mais destes parâmetros variarem, a propriedade do material também irá variar. Um dos exemplos mais conhecidos que correlaciona a estrutura atômica com a propriedade do material é a grande variação na dureza da estrutura composta por carbono quando ocorre a transformação de diamante para grafite. Outro exemplo é a mudança de cor de cristais (ex: cristais de CdS) quando ocorre a variação do seu tamanho [4].

Por estas razões, a síntese de materiais e/ou dispositivos com novas propriedades por meio da manipulação controlada de suas microestruturas em nível atômico tem se tornado uma das mais importantes áreas de estudo da ciência dos materiais.

As nanoestruturas vêm sendo utilizadas no sentido de se trabalhar com materiais em dimensões cada vez menores. Estas são definidas como sendo estruturas que possuem ao menos uma das dimensões entre 1 e 100 nm e tem recebido atenção especial devido à suas propriedades peculiares em relação aos materiais de dimensões superiores. Estas estruturas podem ser partículas pequenas, fios pequenos, ou filmes finos. As propriedades físicas diferenciadas das nanoestruturas, comparadas com as do material sólido de

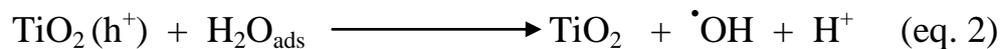
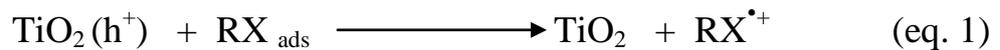
maior dimensão, são atribuídas a fatores tais como maior quantidade de átomos na superfície do material, confinamento dos elétrons em um comprimento ou volume menor, entre outras diferenças na estrutura [5].

Um exemplo da importância atual das nanoestruturas pode ser observado pelos materiais microeletrônicos, onde o tamanho menor significa melhor desempenho, mais componentes por chips e processo de operação mais rápido [6]. Em processos fotocatalíticos também é conhecido que semicondutores nanoestruturados possuem tendência a serem mais fotoativos do que os mesmos materiais em dimensões maiores, principalmente devido à maior área superficial específica e à menor recombinação dos pares elétron-buraco [3]. Por estas razões, semicondutores nanoestruturados já estão sendo empregados em tratamentos de água contaminada com compostos orgânicos, que é uma das possíveis aplicações para os materiais sintetizados no presente trabalho [7].

Semicondutores podem ser utilizados como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrônicas serem caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando um fóton incide sobre a superfície do semicondutor com energia  $h\nu$ , igual ou maior à energia de "band gap" ( $E_{bg}$ ) do semicondutor, um elétron ( $e^-$ ) é promovido da BV para BC, deixando um buraco ( $h^+$ ) na BV. Na ausência de "aceptores" apropriados para os buracos e elétrons, pode ocorrer a recombinação destas cargas (inibindo o processo); ou se um "acceptor" consegue prender o elétron ou o buraco, a recombinação é prevenida e reações redox podem ocorrer [2,3]. Em outras palavras o processo fotocatalítico irá ocorrer se as cargas não se encontrarem pelo processo de recombinação, por isto é necessário a separação destas cargas de alguma forma, que no caso foi explicado como o uso de 'acceptor' de elétrons.

Na BV, duas reações de oxidação podem ser observadas: a transferência eletrônica direta do substrato orgânico (molécula do contaminante) a ser degradado RX (onde RX é um composto orgânico) para o buraco ( $h^+$ ) (eq.

1) ou a transferência eletrônica das espécies ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ) adsorvidas para o buraco (eq. 2 e eq. 3) formando os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que são espécies oxidantes altamente reativas que atacam as moléculas promovendo sua fotodegradação. As reações de formação de  $\cdot\text{OH}$  são as de maior relevância no processo de degradação oxidativa, devido à alta concentração de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas na superfície do semicondutor [2,3].



A origem das bandas dos semicondutores está relacionada com os orbitais dos seus átomos constituintes. Desconsiderando as interações elétron-elétron em um átomo isolado, os seus elétrons irão interagir somente com o núcleo do respectivo átomo e estarão localizados nos orbitais atômicos. No caso de dois átomos idênticos ligados, cada um destes orbitais atômicos irá se subdividir em dois orbitais, sendo que a separação em energia será tanto maior quanto for a separação entre os orbitais atômicos [8]. Se considerarmos um cristal, que consiste de um número elevado de átomos, cada nível atômico subdivide-se em tantos sub-níveis quantos forem os átomos que formam o cristal. Estes sub-níveis estarão muito próximos em termos energéticos e criarão bandas de energias permitidas. Por outro lado, entre cada conjunto de sub-níveis existe a região não permitida [8].

Em termos matemáticos, a estrutura em bandas de um semicondutor cristalino pode ser explicada pelo modelo do elétron quase-livre em que considera-se somente as perturbações devidas ao potencial periódico dos íons centrais do cristal. Desta maneira, a equação de Schrödinger independente do tempo para os elétrons em um cristal poderia ser representada da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_k(r)+V(r)\varphi_k(r)=E\varphi_k(r) \quad (\text{eq. 4})$$

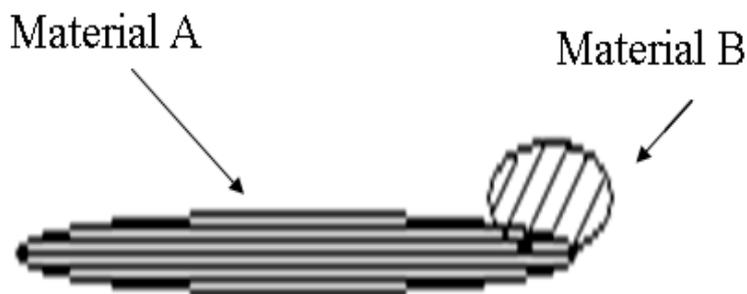
Onde  $V(r)$  é uma função relacionada com periodicidade dos átomos na rede cristalina. De acordo com o teorema de Bloch [5], as soluções da equação de Schrödinger acima devem ter a forma da eq. 5.

$$\varphi_k(r) = e^{ikr} \cdot \mu_k(r) \quad (\text{eq. 5})$$

Onde o termo  $e^{ikr}$  é a solução para o caso de um elétron livre e  $\mu_k(r)$  é uma função relacionada com a periodicidade do cristal. A função de onda  $\varphi_k(r)$  apresenta regiões permitidas e proibidas, que em termos de energia, darão origem aos *gaps* do material [5].

### 1.3. Materiais contendo mais de uma fase

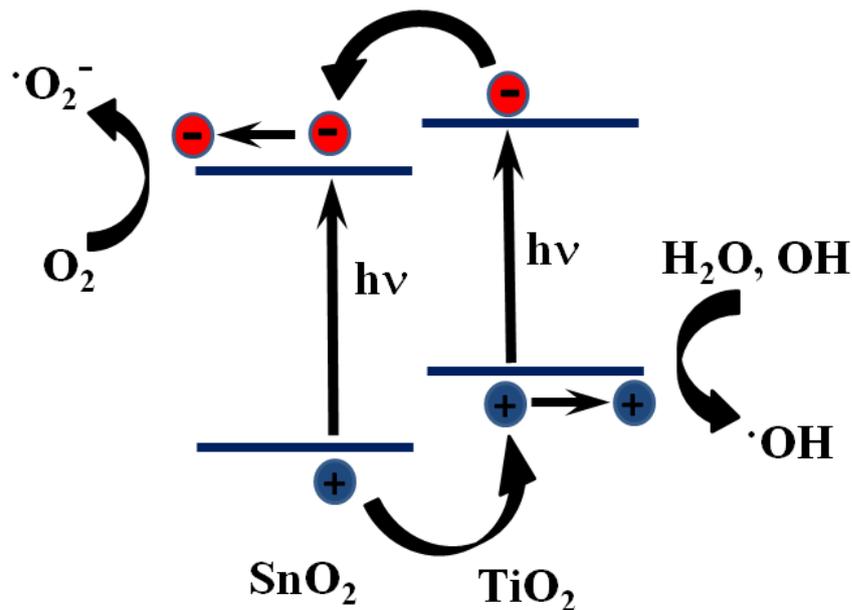
A utilização de materiais baseados na associação de dois ou mais compostos é uma das mais importantes abordagens no desenvolvimento de novos materiais. Atualmente, diversos tipos de estruturas mistas vêm sendo sintetizadas, como por exemplo, materiais compostos por  $V_2O_5$ - $TiO_2$  [9],  $WO_3/TiO_2$  [10], entre outras [11]. A Figura 1.1 apresenta a ilustração de uma estrutura composta por dois materiais distintos A e B com uma interface (em nível atômico) em comum, denominada heterojunção, onde processos de transferência de cargas entre estes dois materiais podem ocorrer.



**Figura 1.1.** Ilustração de estrutura composta pela associação de dois materiais distintos A e B com interface em comum.

Estes materiais mistos são projetados no intuito de se melhorar uma determinada propriedade a partir da associação de compostos que podem ter composição e propriedades diferentes. Dentre várias aplicações, eles podem ser utilizados para se obter materiais com menor recombinação das cargas elétron-buraco durante o processo fotocatalítico. Esta associação permitiria uma melhor separação de cargas, visto que as cargas negativas e positivas se concentrariam em direções opostas, ou seja, os elétrons poderiam se concentrar no material A enquanto os buracos ficariam no material B.

Embora existam outros tipos de estruturas, a mais estudada em processos fotocatalíticos é a composta pelos materiais semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  associados [12]. A Figura 1.2 apresenta uma ilustração para o possível mecanismo fotocatalítico de estruturas  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  onde os elétrons tendem a se concentrar na BC do  $\text{SnO}_2$  enquanto os buracos se concentram na BV do  $\text{TiO}_2$  e participam de reações de oxidação de grupos adsorvidos à superfície do  $\text{TiO}_2$ , de acordo com as reações representadas nas equações 1, 2 e 3.



**Figura 1.2.** Ilustração do mecanismo fotocatalítico de estruturas de  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ .

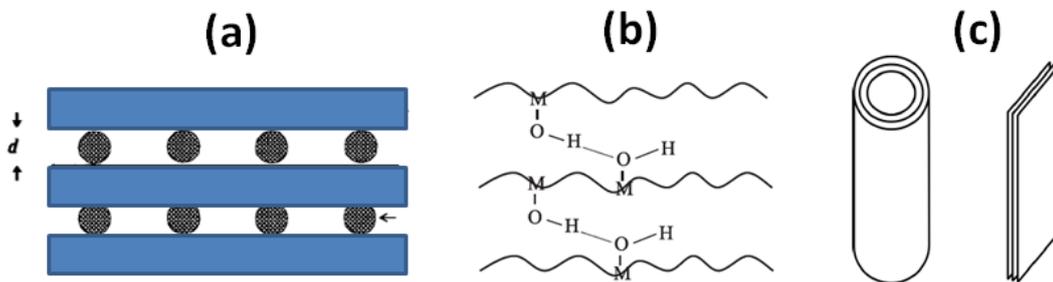
Este tipo de estrutura ( $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ) já foi bem estudada, no entanto, ainda existem alguns assuntos relacionados que merecem melhor investigação. Por exemplo, o método de síntese hidrotérmico em meio alcalino ainda foi pouco explorado para a síntese destes materiais. Além disso, estruturas do tipo titanato/ $\text{SnO}_2$  ainda não foram exploradas e merecem especial atenção.

#### 1.4. Materiais lamelares.

Uma das maneiras de se aumentar a eficiência de um processo de superfície (ex: processo fotocatalítico) é por meio do aumento da área superficial específica do material que pode ser conseguida por meio da diminuição do tamanho do fotocatalisador pelo uso de nanoestruturas. Além disso, a superfície ativa por massa de material também pode ser aumentada utilizando-se materiais que apresentem regiões acessíveis e elevada porosidade. Os materiais lamelares possuem estas características e conseqüentemente apresentam elevada área superficial específica [13].

A Figura 1.3 apresenta algumas ilustrações de estruturas lamelares. Um composto lamelar é um material cristalino em que os átomos nas lamelas (ex: placas ou folhas) estão ligados por ligações químicas, enquanto os átomos

de lamelas adjacentes interagem por forças físicas. Um composto lamelar possui padrão de difração de raios X bem definido apresentando pico de difração na região de baixos ângulos. A distância entre duas lamelas adjacentes,  $d$ , é denominada distância interlamelar e os seus valores dependem do tipo de composto lamelar. A região entre duas lamelas adjacentes é conhecida como região interlamelar, também chamada de galeria, que geralmente é uma região porosa [14].



**Figura 1.3.** Ilustrações de estruturas lamelares. (a) lamelas (placas) espaçadas por uma distância ‘ $d$ ’; (b) lamelas intercaladas por espécies químicas; (c) estruturas lamelares de tubos em multicamadas e placas empilhadas.

Uma característica importante dos materiais lamelares é a possibilidade de inserção de espécies (ex: moléculas, íons, etc) na região interlamelar, processo denominado de intercalação. Não há restrição quanto à natureza da espécie química intercalada ou do mecanismo de intercalação [14].

Existem diversos tipos de materiais lamelares, como por exemplo, a classe das argilas que abrange uma grande variedade de compostos lamelares [13]. Outra importante classe de estruturas lamelares são as que abrangem as nanoestruturas tubulares compostas por multicamadas igualmente espaçadas (Figura 1.3c) [15]. A obtenção de estruturas tubulares foi apresentada pela primeira vez por IJIMA [16], onde foi apresentada a síntese de nanotubos de carbono. A partir deste estudo, têm surgido diversas pesquisas de síntese de nanotubos de outros materiais. Alguns anos depois (KASUGA, 1998) foi apresentada também a síntese de nanotubos de óxido de Ti por rota

hidrotérmica. Neste estudo, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com elevada área superficial específica de aproximadamente  $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  foram obtidos por síntese hidrotérmica em meio alcalino [17].

A metodologia de síntese utilizada desde o primeiro trabalho de KASUGA [17], consistiu no tratamento hidrotérmico de  $\text{TiO}_2$  particulado em solução aquosa altamente alcalina utilizando-se base forte extremamente concentrada ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  a  $5\text{-}10 \text{ mol. L}^{-1}$ ). Os novos trabalhos apresentaram rotas de síntese semelhantes com pequenas variações. Com o passar do tempo foram surgindo fortes evidências de que as nanoestruturas tubulares não seriam formadas por  $\text{TiO}_2$  e sim por titanatos. Desta forma, o procedimento de síntese tipicamente utilizado (tratamento hidrotérmico de  $\text{TiO}_2$  em solução altamente alcalina) não resultaria somente na mudança da morfologia, mas também na mudança de fase cristalina do material, de  $\text{TiO}_2$  para titanato [18,19].

Outros trabalhos apresentaram a síntese destes materiais utilizando o mesmo método. Desta forma, nanotubos de titanato constituídos por lâminas (placas ou folhas) de titanatos do tipo  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ou  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  foram sintetizados através do tratamento hidrotérmico de  $\text{TiO}_2$  em solução aquosa de  $\text{NaOH}$  concentrada ( $10 \text{ mol. L}^{-1}$ ) e posterior lavagem com  $\text{HCl}$  diluído e água destilada. Como provável mecanismo de formação, foi sugerido que lamelas de titanato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) foram inicialmente formadas no estágio do tratamento hidrotérmico e posteriormente, com as lavagens com  $\text{HCl}$  e água, ocorreu a substituição dos íons  $\text{Na}^+$  pelos  $\text{H}^+$  na estrutura dos titanatos. Estas substituições ocasionaram a formação de  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e provocou o enrolamento das lamelas para formação dos nanotubos de titanato [20]. Este processo de troca iônica entre  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  também foi sugerido por outro trabalho [21].

Além dos nanotubos, a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de titanato em meio alcalino pode resultar na formação de materiais com outras formas. Por exemplo, titanatos de sódio e outros de metais alcalinos ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  e  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ ) com diferentes morfologias foram sintetizados utilizando-

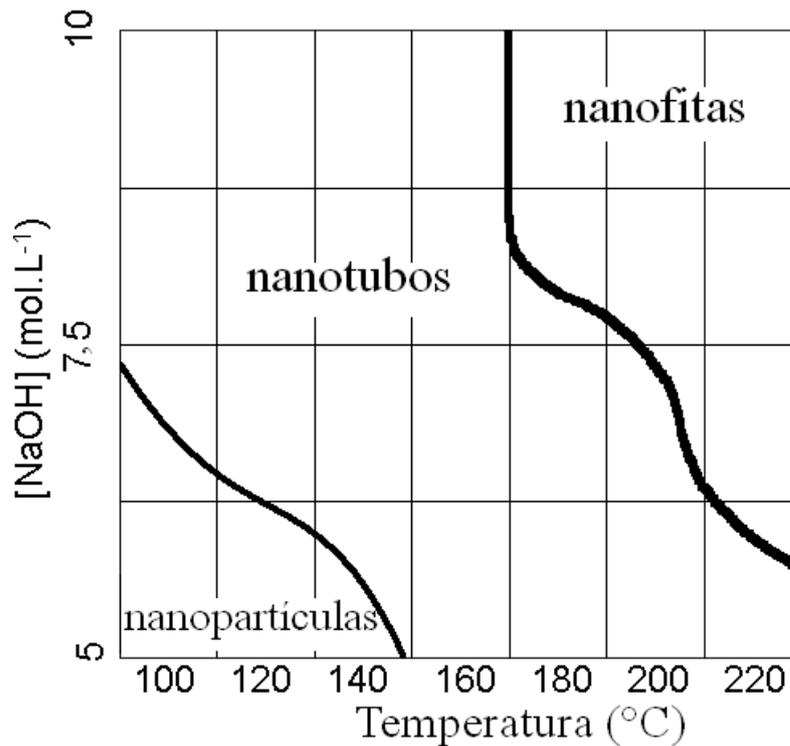
se o método hidrotérmico. Os resultados indicaram que os titanatos de metais alcalinos sintetizados apresentaram atividade fotocatalítica na degradação de clorofórmio, sob radiação UV. Foi apresentada também elevada eficiência fotocatalítica do titanato de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , sob radiação visível, quando associado com o co-catalisador NiO [22]. Este efeito de aumento da eficiência fotocatalítica dos materiais (como também de outras propriedades) quando se tem diferentes fases associadas é uma característica muito importante e que atualmente tem demandado grande atenção dos pesquisadores na área de desenvolvimento de novos materiais.

Apesar do trabalho discutido anteriormente apresentar elevada atividade fotocatalítica para o titanato, ainda há controvérsias quanto à eficiência destes materiais. Recentemente tem-se considerado que os titanatos puros (sem dopagem ou associação com outro material) e sem qualquer pós-tratamento possuem baixa fotoatividade. No entanto, o motivo da baixa eficiência destes materiais não é bem estabelecido [23,24].

Do exposto até o momento fica claro que a maioria dos trabalhos sobre titanatos obtidos por método hidrotérmico (incluindo nanotubos de titanato) utilizou da mesma metodologia apresentada primeiramente por KASUGA [17]. Além disso, o foco principal destes trabalhos citados foi na aplicação fotocatalítica e não no processo de síntese. No entanto, é conhecido que uma forma eficiente de se obter uma determinada estrutura com características que permitam grandes propriedades é controlando suas características estruturais através do conhecimento do processo de sua obtenção e controle das variáveis (ou fatores) de síntese.

De maneira geral, seguindo nesta linha de raciocínio, as variáveis de síntese hidrotérmica concentração da base ( $5\text{-}10 \text{ mol. L}^{-1}$ ) e temperatura de síntese ( $100\text{-}220 \text{ }^\circ\text{C}$ ) foram avaliadas em um estudo de obtenção de nanoestruturas de óxidos de Ti utilizando o  $\text{TiO}_2$  (produto comercial Degussa P25) como precursor. Os dois fatores avaliados influenciaram na morfologia dos

materiais obtidos, sendo que a temperatura apresentou o maior efeito. Em geral, condições de temperatura mais alta e concentração da base maior favoreceram as transições morfológicas no sentido de nanopartículas-nanotubos-nanofitas [25]. A Figura 1.4 apresenta uma ilustração do diagrama de fase morfológico apresentado no trabalho de MORGAN e colaboradores [25].



**Figura 1.4.** Ilustração do diagrama de fase morfológico apresentando as condições de síntese e as morfologias resultantes [25].

As nanopartículas foram compostas por TiO<sub>2</sub> anatase. Os nanotubos e as nanofitas apresentaram-se como titanatos com características lamelares, como foi sugerido pelos seus difratogramas de raios X, onde ambos os materiais compostos por titanato apresentaram um pico em 2θ entre 7 e 10°, típico de materiais lamelares [25]. Interessante mencionar também, que as estruturas de titanato (nanotubos e nanofitas) apresentaram outra diferença estrutural significativa. Os nanotubos apresentaram uma área superficial específica de 300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, enquanto que para as nanofitas este valor ficou na faixa entre 30 e 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [25]. As diferenças de forma, tamanho e área superficial entre estes

materiais demonstram a importância de estudos de variáveis de síntese tais como temperatura e também o pH de síntese.

### **1.5. Precursores alternativos para obtenção de estruturas do tipo titanatos**

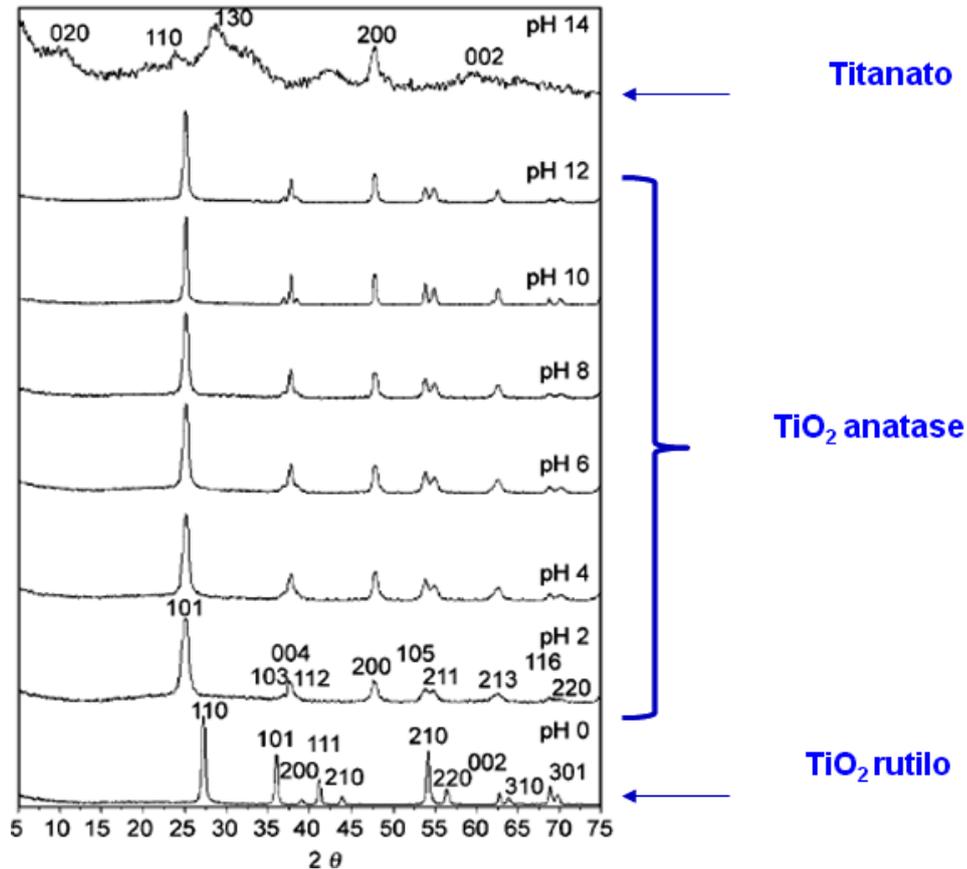
Como apresentado na seção anterior, a síntese hidrotérmica de titanatos (em especial os nanotubos) é feita em meio reacional extremamente alcalino utilizando-se de bases fortes com concentrações entre 5 – 10 mol. L<sup>-1</sup>. Além do fato deste ambiente de síntese ser muito agressivo, há o problema devido à enorme quantidade de íons resultantes da dissociação da base que podem contaminar a superfície dos produtos da síntese. Se considerarmos que uma das mais estudadas aplicações destes materiais é como fotocatalisadores, tal contaminação é prejudicial à eficiência do processo pelo fato de sítios ativos do catalisador serem obstruídos e inutilizados.

Além disso, por se tratar de meios extremamente básicos são necessários processos de neutralização e limpeza da superfície destes materiais, que muitas vezes podem ser dispendiosos de custo e tempo. Isto acontece porque caso esta limpeza não seja feita de maneira satisfatória, os materiais sintetizados para serem utilizados na descontaminação de águas, por exemplo, podem provocar a mudança de pH da água a ser tratada.

Os estudos discutidos até o momento sobre a síntese hidrotérmica de estruturas compostas por titanatos apresentaram o uso exclusivo de TiO<sub>2</sub> particulado como precursor.

Neste sentido, RIBEIRO e colaboradores apresentaram a síntese hidrotérmica de várias fases de óxidos de titânio utilizando um precursor do tipo peroxocomplexo de Ti (*peroxytitanium complex*, PTC) obtido pela dissolução de Ti metálico com uma mistura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH. Foram obtidas as fases TiO<sub>2</sub> rutilo em meio ácido, TiO<sub>2</sub> anatase em valores de pH intermediários (pH de 2 a 12) e titanato em meio de síntese em pH 14 (KOH 1 mol. L<sup>-1</sup>). No entanto, os

autores discutiram em detalhes a síntese de anatase e rutilo, considerando neste trabalho a síntese do titanato como preliminar. A Figura 1.5 apresenta os difratogramas de raios X com as respectivas fases obtidas, em diferentes valores de pH de síntese, partindo-se do precursor de PTC [26].



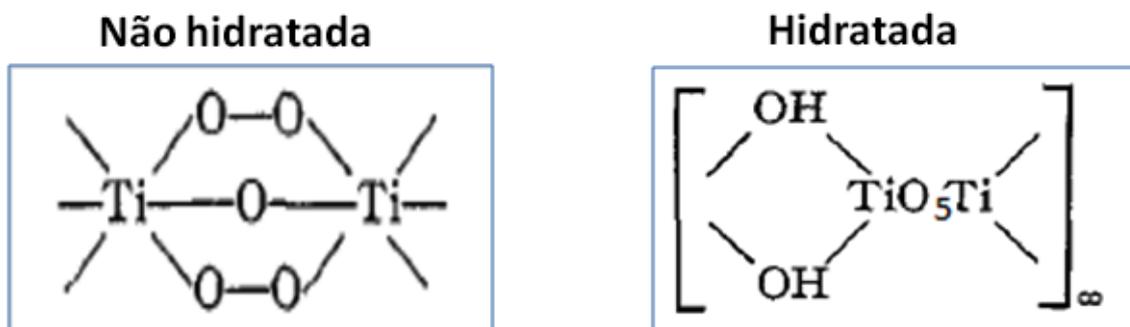
**Figura 1.5.** Condições de pH onde cada fase foi formada a partir de precursores do tipo PTC (adaptado de RIBEIRO e colaboradores) [26].

Embora tenha sido usado ambiente básico para obtenção de titanato, o meio reacional usado é menos agressivo do que quando se usa o  $\text{TiO}_2$  como precursor (bases fortes a 5 – 10 mol.  $\text{L}^{-1}$ ). Neste mesmo sentido, MENDONÇA e RIBEIRO também apresentaram a síntese de titanato por rota hidrotérmica utilizando o precursor PTC (obtido do Ti metálico) usando  $\text{KOH}$  1 mol.  $\text{L}^{-1}$  [24]. Porém, da mesma forma que no trabalho anteriormente citado, a síntese foi considerada acidental, não sendo considerada no foco do trabalho e portanto, pouco investigada.

Estruturas do tipo PTC também podem ser obtidas pela decomposição de Isopropóxido de Ti por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como já estudado no trabalho de RIBEIRO e colaboradores [27]. No referido trabalho, os autores discutiram a síntese de nanocristais de óxido de Ti, especialmente nanobastões de  $\text{TiO}_2$  rutilo, pelo tratamento hidrotérmico em meio ácido (pH 3) do PTC obtido do Isopropóxido de Ti, sendo estudado o efeito do tempo de tratamento (1 – 48 h) sobre as características dos nanocristais obtidos [26].

Foi observado que o tempo de tratamento pode influenciar na fase obtida, visto que misturas com diferentes proporções das fases  $\text{TiO}_2$  anatase e rutilo foram obtidas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. O caminho de cristalização observado foi: material amorfo – anatase – rutilo, sendo que esta última fase foi a mais estável com o aumento do tempo nas condições de síntese estudadas. Análises obtidas por espectroscopia XANES (*X-ray absorption near-edge structure*) demonstraram a presença majoritária de Ti penta-coordenado ( $\text{TiO}_5$ ) no precursor PTC e também nas amostras amorfas. Por outro lado, Ti hexa-coordenado ( $\text{TiO}_6$ ) foi observado em amostras cristalinas de  $\text{TiO}_2$  anatase e rutilo, usadas de forma comparativa. Estes resultados indicam que não houve efeito de ‘memória’ do precursor PTC para a formação das fases de  $\text{TiO}_2$  anatase e rutilo, visto que as unidades formadoras possuem coordenação diferente [27].

A estrutura de compostos do tipo PTC, que foi usado como precursor nas sínteses dos trabalhos anteriores, é considerada como sendo binuclear. Estes compostos são formados por grupos ou unidades  $[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2\text{O}]^{2+}$ , o que sugere que os átomos do metal Ti estejam conectados por um oxigênio e dois grupos peróxidos. As estruturas prováveis do PTC, na forma não hidratada (SCHWARZENBACH, 1970), hexa-coordenada, e na forma hidratada (MUHLEBACH et al., 1970), penta-coordenada, estão apresentadas na Figura 1.6. Na forma hidratada, as unidades de  $[\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2\text{O}]^{2+}$  estão interconectadas por ligações de hidrogênio e este arranjo pode se repetir várias vezes formando uma lamela (ou placa) [28,29]. Correlacionando os trabalhos discutidos anteriormente pode-se sugerir que a forma mais provável para a estrutura do PTC em condições normais é a forma hidratada que apresenta Ti penta-coordenado.



**Figura 1. 6.** Formas não hidratada e hidratada de estruturas do tipo PTC [28,29].

É aceitável que o PTC possa apresentar lamelas empilhadas e entre tais lamelas possa ocorrer a intercalação de espécies químicas, tais como íons, moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , entre outras. A presença de grupos hidroxilas interconectando as unidades ou até mesmo água na região interlamelar sugere que duas lamelas adjacentes poderiam interagir por ligações de hidrogênios, o que provocaria a estabilização da estrutura empilhada.

Ainda não é conhecido porque tais estruturas de PTC são mais adequadas à obtenção de titanatos em condições menos agressivas de

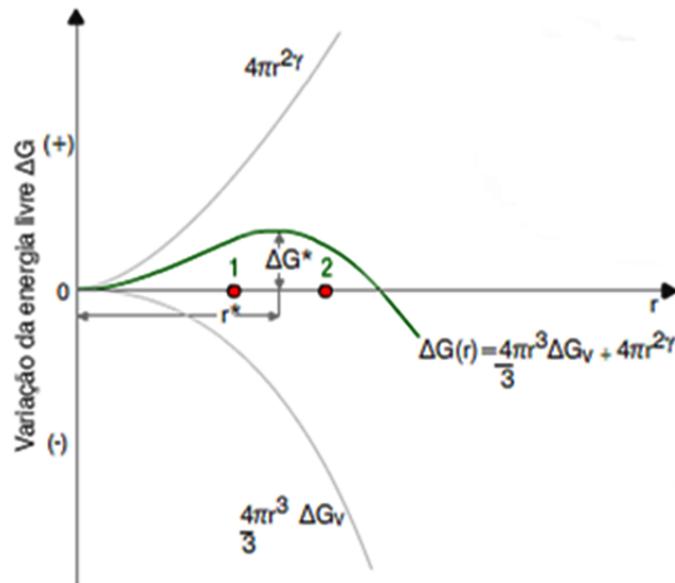
basicidade. O tipo de coordenação e também as suas características lamelares podem contribuir para a formação dos titanatos em condições mais brandas. Desta maneira, surgiu a motivação para um estudo sobre o uso de precursores do tipo PTC e também de outros precursores para a síntese de titanatos por tratamento hidrotérmico. Este será um dos principais assuntos discutidos no presente trabalho.

## **1.6. Mecanismos de formação de partículas e métodos de síntese de nanoestruturas**

Nesta seção, serão discutidos sucintamente os mecanismos de formação de partículas e também quais os principais métodos de síntese de nanoestruturas.

No processo de formação de partículas duas etapas sucessivas são distinguíveis: a nucleação, que consiste na primeira associação instável de espécies para formar o núcleo; e o crescimento, que corresponde ao aumento do tamanho do núcleo de forma estável [30]. A nucleação é determinada pelo equilíbrio entre a energia de Gibbs de formação e pela energia livre de superfície da partícula, como indicado na eq. 6:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v \quad (\text{Eq. 6})$$

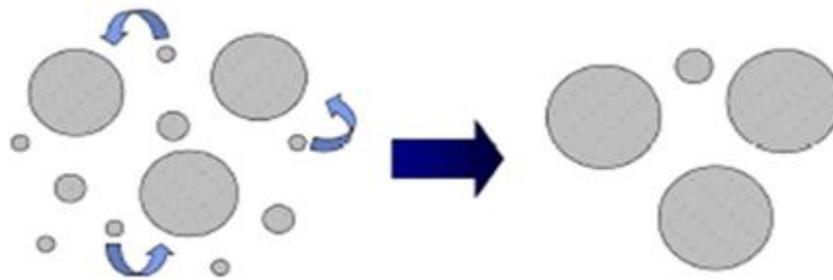


**Figura 1.7.** Variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de formação de uma partícula com o seu raio ( $r$ ). Partículas que possuírem tamanho abaixo de  $r^*$  (ponto 1) são instáveis e tendem a dissolver. Por outro lado, as partículas que possuírem tamanho acima de  $r^*$  (ponto 2) são estáveis e deverão crescer [31].

O primeiro termo, que é positivo, é a contribuição devida à formação da superfície com energia por unidade de área,  $\gamma$ . O segundo termo, que é negativo, é a energia livre de formação do sólido por unidade de volume. Este fator favorece a estabilidade da partícula por tornar a variação total da energia mais negativa. Como pode ser observado na Figura 1.7, a variação da energia livre aumenta com o raio da partícula em um primeiro estágio e alcança o seu valor máximo no raio crítico ( $r^*$ ). O valor de  $r^*$  pode ser obtido simplesmente igualando a derivada da expressão a zero,  $d(\Delta G)/dr=0$ . A partir deste tamanho crítico, a variação da energia diminui [30,31]. Isto indica que antes de  $r^*$  as partículas tendem a se formar e redissolver e acima de  $r^*$  estas tendem a se estabilizar.

Ao fim do processo de crescimento, ou seja, quando não há mais material em solução no meio e o equilíbrio é atingido, o processo de empilhamento atômico termina, porém outros mecanismos de crescimento podem começar a atuar, como o mecanismo clássico de crescimento de

partículas no equilíbrio denominado *Ostwald ripening* [32]. A Figura 1.8 ilustra o mecanismo de crescimento por *Ostwald ripening*, onde se observa a dissolução das partículas menores para a nucleação do seu material na superfície das partículas maiores, gerando prioritariamente estruturas cristalinas isotrópicas.



**Figura 1.8.** Mecanismo de crescimento de partículas por *Ostwald ripening*.

A eq. 6 apresenta uma boa interpretação do mecanismo de crescimento das partículas, mas é válida somente para o caso específico de uma partícula esférica e desconsidera vários pontos importantes. Um tratamento completo da energia livre de uma partícula deve incluir as contribuições do volume (*bulk*) e superfície da partícula, mas também as bordas (*edges*) e esquinas/cantos (*corners*) [33,34].

Desta maneira, para uma partícula de material em uma fase  $x$ , a energia livre pode ser expressa como uma soma de contribuições do volume, superfície, bordas e cantos, de acordo com a equação abaixo [33,34]:

$$G_x = G_x^{\text{volume}} + G_x^{\text{superfície}} + G_x^{\text{bordas}} + G_x^{\text{cantos}} \quad (\text{eq. 7})$$

O primeiro termo,  $G_x^{\text{volume}}$ , é definido como a energia livre de formação padrão por unidade de volume que é dependente da temperatura  $T$

( $G_x^{volume} = \Delta_f G_v^\circ(T)$ ). O segundo termo,  $G_x^{superfície}$ , pode ser expresso em termos da energia livre de superfície,  $\gamma_x$ , área superficial total por mol (A.S./n) A [que pode ser escrita em termos da massa molar M (m/n) e densidade  $\rho_x$  (m/V) do material em uma fase x] e a razão superfície/volume (A. S./V), q. [33,34]:

$$G_x^{superfície} = A\gamma_x(T) = \frac{M}{\rho_x} q \sum_i f_i \gamma_{xi}(T) \quad (\text{eq. 8})$$

Onde  $\gamma_{xi}(T)$  é a energia livre de superfície da faceta i, e  $f_i$  é um fator peso para cada faceta que é definido tal que  $\sum_i f_i = 1$ . Desta forma, a energia livre de superfície depende explicitamente da orientação cristalográficas da superfície, e também das propriedades de x [33,34].

Usando a mesma abordagem, a energia associada às bordas ( $G_x^{bordas}$ ) pode ser expressa em termos da energia livre de borda  $\lambda_x$ , do comprimento total L da borda j, e da razão borda (L) por volume, p (eq. 9). Nesta equação o fator peso é  $g_j$  ( $\sum_j g_j = \sum_j \frac{l_j}{L} = 1$ ), onde  $l_j$  é o comprimento de cada borda j [34,33].

$$G_x^{bordas} = L\lambda_x(T) = \frac{M}{\rho_x} p \sum_j g_j \lambda_{xj}(T) \quad (\text{eq. 9})$$

De maneira similar, a energia dos cantos ( $G_x^{cantos}$ ) pode ser expressa em termos da energia livre de canto,  $\varepsilon_x$ , e o número total de cantos (W), de acordo com a eq. 10. Nesta equação, w é a razão de cantos por volume e  $h_k$  é o fator peso de cada canto k [33,34].

$$G_x^{cantos} = W\varepsilon_x(T) = \frac{M}{\rho_x} w \sum_k h_k \varepsilon_{xk}(T) \quad (\text{eq. 10})$$

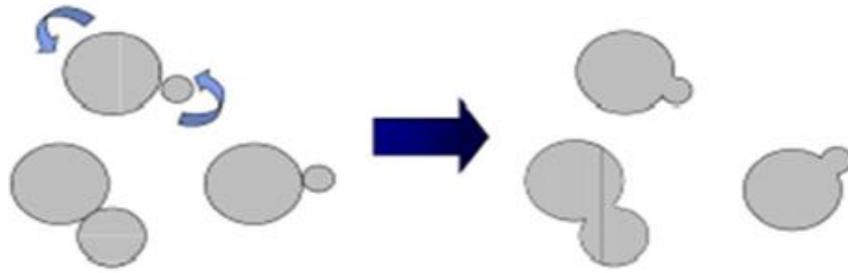
Substituindo todos os termos obtidos na eq. 7, chega-se na equação 11:

$$G_x = \Delta_f G_v^\circ(T) + \frac{M}{\rho_x} \left[ q \sum_i f_i \gamma_{xi}(T) + p \sum_j g_j \lambda_{xj}(T) + w \sum_k h_k \varepsilon_{xk}(T) \right] \quad (\text{eq. 11})$$

A equação 11 apresenta as principais contribuições para a energia livre de uma partícula em uma fase x com densidade  $\rho_x$  e que podem influenciar no processo de formação deste material. Os termos relativos às energias de cada faceta da superfície, das bordas e dos cantos dependem da orientação cristalográfica das superfícies e também de outras características do material, como a densidade e massa molar [33,34].

A diferença entre as energias de determinadas faces cristalinas é o princípio do mecanismo de crescimento orientado ou *Oriented attachment*. Nestes processos, as partículas crescem pelo alinhamento cristalográfico e coalescência de partículas vizinhas, eliminando a interface comum. Este mecanismo está relacionado à obtenção de estruturas cristalinas anisotrópicas [35,36].

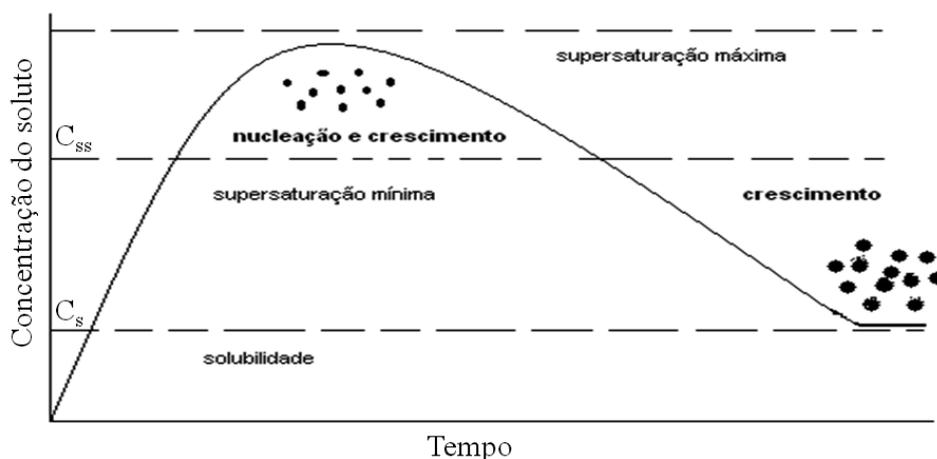
A Figura 1.9 apresenta uma ilustração deste mecanismo, onde o crescimento ocorre preferencialmente em determinadas direções ditadas pelo ambiente de síntese e características superficiais do material, favorecendo assim a formação de partículas com características anisotrópicas. A estabilização da fase acontece pela minimização da energia total de superfície, que pode ocorrer pela coalescência orientada de partículas ou também pela estabilização de alguma superfície com contra-íons ou surfactantes [27,35].



**Figura 1. 9.** Mecanismo de crescimento de partículas por *oriented attachment*.

O processo de nucleação e crescimento partindo-se de um soluto em solução (ou de um precursor sólido dissolvido) pode ser explicado através da variação da concentração do soluto ( $C$ ) com o tempo, como representado na Figura 1.10. Se  $C$  estiver entre os valores de solubilidade (concentração de saturação,  $C_s$ ) e de um valor de supersaturação ( $C_{ss}$ ) não haverá nucleação. O processo de nucleação ocorre somente quando  $C$  estiver acima de  $C_{ss}$  [30].

Após os núcleos serem formados, eles podem crescer quando  $C$  estiver entre  $C_s$  e  $C_{ss}$  e também acima de  $C_{ss}$ . Se  $C$  for mantida acima de  $C_{ss}$  por muito tempo ocorrerão simultaneamente novas nucleações e crescimento, o que resultaria na formação de partículas com grande dispersão de tamanho, ou seja, uma polidispersão. Por outro lado, se logo após a nucleação,  $C$  for abaixo de  $C_s$ , somente o processo de crescimento ocorrerá sem a formação de novos núcleos, o que resultaria na formação de uma monodispersão [30].



**Figura 1. 10.** Representação da evolução da concentração do soluto com o tempo durante a nucleação e crescimento das partículas.

Os tipos de crescimento de partículas apresentados podem ocorrer em meio reacional em condições específicas. Contudo, a grande importância relativa ao conhecimento destes tipos de mecanismos é o fato de que as condições de síntese podem ser controladas de forma a prevalecer um destes, de acordo com as características desejadas. Esforços têm sido despendidos no intuito de se desenvolver métodos de síntese eficazes que possibilitem o controle do processo de formação das partículas e a obtenção de partículas em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlada. Estes fatores são determinantes para que um material possua eficiência em uma aplicação desejada.

Desta maneira, alguns dos principais métodos utilizados em sínteses de nanoestruturas serão discutidos brevemente a seguir: os métodos sol-gel hidrolítico (seção 1.6.1); precursores poliméricos (seção 1.6.2); hidrotérmico (seção 1.6.3) e solvotérmico (seção 1.6.4). No final desta seção (seção 1.6.5), será apresentada uma comparação entre os métodos e a justificativa pela escolha do método hidrotérmico para a síntese das nanoestruturas no presente trabalho.

### 1.6.1. Método Sol-Gel Hidrolítico

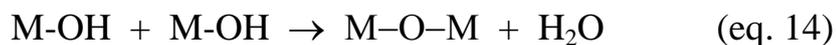
O termo “sol-gel” compreende diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (“sol”) que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas (“gel”). Essa definição ampla aplica-se a vários métodos, porém, o termo é frequentemente associado ao processo hidrolítico de um precursor anidro em meio aquoso.

As espécies formadas dependem das condições de síntese, como por exemplo, o tipo de precursor, relação água/precursor, temperatura, pH, entre outras.

No caso de um precursor orgânico não ionizado, a hidrólise envolve a ligação de grupos contendo oxigênio (ex: H<sub>2</sub>O, OH) ao metal proveniente do precursor em uma reação que pode ser representada da seguinte maneira [37]:



Onde M representa um metal e R é um ligante orgânico. Um metal parcialmente hidrolisado pode reagir com o próprio precursor não hidrolisado (eq. 13) ou com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação (eq. 14):



Este tipo de reação leva à formação de um polímero inorgânico, ou uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos [37,38]. Há distinção entre precursores ionizados e não ionizados no processo de hidrólise. No caso de precursores ionizados, os cátions de um metal M atraem as moléculas de água dipolares (ou hidroxilas) resultando em unidades hidrolisadas do tipo  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$

ou  $M(OH)_n^{z-n}$  (onde 'n' é o número de unidades de coordenação e 'z' a carga da espécie hidrolisada) que posteriormente polimerizam [30].

Este processo de síntese permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Neste último caso, é necessária uma etapa de cristalização dos óxidos formados, que pode ser através de calcinação ou por tratamento hidrotérmico [37].

### ***1.6.2. Método dos Precursores Poliméricos***

O método dos precursores poliméricos é uma variante do processo sol-gel, no qual a reação de formação é não hidrolítica e gera um polímero, o qual, após a eliminação do material orgânico, forma-se o óxido de interesse [39,40].

Este método consiste primeiramente na formação de um complexo entre um ácido hidroxipolicarboxílico, usualmente o ácido cítrico, e cátions dissolvidos como sais em uma solução aquosa. O complexo formado é misturado a um poliálcool que age como agente polimerizante, mediante aquecimento entre 80 e 110°C. Um novo aquecimento (150-250°C) causa a reação de condensação com formação de moléculas de água. Ao se persistir com aquecimento, acontece a poliesterificação e o excesso de água é removido resultando em uma resina polimérica [41].

A idéia central do método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica. Um tratamento térmico (calcinação) em temperaturas mais altas (a partir de 400°C) causa a liberação da matéria orgânica e a formação do material cristalino [41].

Este método é recomendado quando se deseja a obtenção de materiais com alta cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina. A principal desvantagem é o fato de que o aquecimento necessário para liberação de toda matéria orgânica pode ocasionar o crescimento

pela sinterização parcial das partículas, contudo este parâmetro pode ser satisfatoriamente controlado pela relação metal : material orgânico.

Ambos os métodos acima, apresentam o problema da necessidade de um tratamento térmico posterior a síntese, para se ter um produto cristalino. O método sol-gel não necessariamente requer tratamento térmico, mas diversos materiais necessitam de um pós-tratamento para a obtenção do material cristalino, já o método dos precursores poliméricos tem como essência o tratamento térmico para eliminação da matéria orgânica e cristalização.

Uma alternativa para cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas e evitar o crescimento das partículas é o uso de condições hidrotérmicas e solvotérmicas.

### ***1.6.3. Método Hidrotérmico***

O método hidrotérmico vem sendo muito utilizado para a síntese de óxidos, especialmente na obtenção de materiais nanoestruturados. Um sistema hidrotérmico trabalha em pressões elevadas o que permite que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas maiores do que a do seu ponto de ebulição. Desta forma, há um aumento considerável da solubilidade do precursor, principalmente quando ainda amorfo. Outra característica das sínteses hidrotérmicas é que a cristalização ocorre normalmente em temperaturas mais baixas do que as típicas de cristalização por calcinação, o que permite o melhor controle do processo de formação das partículas [42,43].

Além disso, o aumento da solubilidade das partículas pode favorecer processos de crescimento por *Ostwald ripening* dependentes da difusão dos íons em solução [32 ,44]. Por outro lado, trabalhos mais recentes têm demonstrado também a ocorrência do fenômeno de coalescência orientada (*oriented attachment*) no crescimento de partículas em síntese hidrotérmica devido ao aumento de eventos de colisão interpartículas, mostrando que este fenômeno também deve ser considerado neste processo [45,46,47]. Na síntese

de óxidos de Ti, também já foi observado que precursores com estruturas lamelares podem não se dissolverem completamente em condições hidrotérmicas e se transformarem em nanotubos através do processo do seu enrolamento [48].

O aparato normalmente utilizado em ensaios hidrotérmicos consiste de um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), para minimização de efeitos de ataque químico por parte da solução, o qual é aquecido externamente por uma resistência elétrica diretamente ligada a um controlador de potência, que funciona acoplado a uma sonda interna de temperatura. Esta sonda interna de temperatura junto com uma sonda de pressão mantém o controle do sistema, que pode assim operar em temperatura constante, a uma pressão de até 40 atm, por longos períodos de tempo. Maiores detalhes sobre a célula hidrotérmica estão apresentados na Figura 3.1.

O tratamento hidrotérmico já foi muito utilizado na síntese de nanoestruturas de semicondutores. Pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (temperatura e tempo de tratamento, pH, concentração do precursor, entre outros) podem causar substanciais mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas.

A concentração do precursor no reator hidrotérmico possui um papel importante na fase e morfologia obtida. Isto acontece, pois a concentração é um fator chave na cinética reacional, influenciando na mobilidade das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos. Através de um estudo detalhado, utilizando o tratamento hidrotérmico de solução de  $\text{TiCl}_4$  e variando-se condições de concentração, tempo e temperatura de tratamento, foi obtida uma relação matemática que relaciona o tamanho de cristalito com a concentração do precursor em solução, a partir da teoria clássica de nucleação e crescimento de *Ostwald ripening* [49].

Vale ressaltar que para o estudo da influência do pH durante o processo de crescimento sob condições hidrotérmicas, é importante a escolha

exata do regulador do pH de síntese, pois contra-íons presentes no meio reacional interferem tanto na evolução morfológica quanto na formação da fase. Para este fim, estudos mostram que o KOH tem sido bem adequado para sínteses em meio alcalino, uma vez que o cátion potássio é grande o bastante para não intercalar na rede cristalina do produto final e pode ser facilmente retirado da superfície do material obtido após o processo de síntese [24,26].

#### ***1.6.4. Método Solvotérmico***

Uma variante do método hidrotérmico é a reação em meio não aquoso que normalmente é chamada de método solvotérmico. A síntese de nanopartículas de óxidos de metais em solventes orgânicos sem a presença de água fornece a possibilidade de melhor entendimento e controle de etapas da reação em nível molecular o que possibilita a síntese de nanomateriais com alta cristalinidade e com partículas com morfologias bem definidas e uniformes. Os componentes orgânicos influenciam fortemente na composição, tamanho, forma e outras propriedades o que torna o método solvotérmico uma ferramenta importante para o desenvolvimento planejado de novos materiais [50,51].

De uma forma geral, o método consiste na dissolução de um precursor metálico em um solvente orgânico (ex: álcool benzílico anidro). Posteriormente, a mistura é solvothermalizada na temperatura e tempo de interesse. Nestas condições, a hidroxila presente no solvente (ex: álcool) liga-se parcialmente ao íon metálico, iniciando uma reação de policondensação na qual o grupo orgânico é participante. O impedimento estérico exercido pelo maior volume do grupo orgânico age controlando a formação das nanopartículas, que tendem a se estabilizar em tamanhos menores e em dispersões de tamanhos mais estreita que as obtidas em outros processos em meio aquoso [51,52].

O solvente utilizado possui grande influência na estabilização de uma determinada fase. Nanocristais de  $\text{TiO}_2$  podem ser sintetizados em suas três estruturas cristalinas, variando-se unicamente o solvente utilizado. Exemplo

interessante é a síntese da fase rutilo em metanol sob condições básicas [53]. Como já discutido, pelo método hidrotérmico (ambiente aquoso) a fase de  $\text{TiO}_2$  rutilo é obtida somente em valores de pH extremamente ácidos [27].

O método solvotémico é uma importante rota para o desenvolvimento de materiais orientados. Com o objetivo de se induzir o crescimento em uma determinada direção, é comum a utilização de surfactantes que interajam preferencialmente com determinada família de planos. Neste caso, a direção de crescimento é ditada tanto pela energia superficial quanto pelo efeito estérico gerado pelo surfactante adsorvido. Esta metodologia de síntese aplicada ao  $\text{TiO}_2$  permite a obtenção de cristais em morfologias que vão desde nanoesferas a nanofios, em meio não aquoso, com condições de síntese constante, unicamente por tratamentos com surfactantes [54].

A estratégia solvotérmica, apesar de demonstrar grandes vantagens no controle da síntese, apresenta como principal problema a possibilidade da presença de grupos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas formadas, o que poderia envenenar sítios catalíticos.

#### ***1.6.5. Comparativo entre os métodos de síntese e justificativa para o método utilizado***

Percebe-se que cada método de síntese possui sua peculiaridade e deve-se avaliar qual a característica do material desejado para a escolha de qual método de síntese utilizar. No caso de nanoestruturas, para evitar o crescimento das partículas é muito importante que o método escolhido não utilize temperaturas elevadas. Para este caso, o método sol-gel hidrolítico é superior aos precursores poliméricos, no entanto, a dificuldade em se obter materiais cristalinos, utilizando-se esse método, limita bastante sua aplicação.

Os métodos hidrotérmicos e solvotérmicos contornam este problema, pois condições de pressões altas permitem a cristalização em temperaturas menores. O método solvotérmico possibilita a obtenção de

materiais com dimensão e distribuição de tamanhos menores, devido ao impedimento estérico do solvente utilizado. No entanto, este mesmo solvente pode provocar a contaminação da superfície do material com grupos orgânicos, que é prejudicial em algumas aplicações, como por exemplo, em fotocatalise.

Em especial, quando se trata da síntese de nanoestruturas lamelares de óxidos de titânio (ex: nanotubos de óxido de Ti) o método hidrotérmico tem se mostrado bastante adequado. Além disso, os sítios ativos destes materiais não são contaminados por espécies orgânicas, pois a reação se processa em meio aquoso. Assim, o meio reacional fornece um ambiente favorável à obtenção de materiais com grande quantidade de grupos hidroxilas e isentos de contaminação com grupos orgânicos na superfície.

## **1.7. Comentários gerais**

De acordo com o que foi apresentado nas primeiras seções deste texto, pode-se perceber um grande potencial de aplicações para estruturas de titanatos lamelares. No entanto, estas estruturas são normalmente sintetizadas em meio altamente alcalino, e poucos trabalhos descrevem detalhadamente o processo de formação destas estruturas lamelares. Embora o método hidrotérmico não resulte na contaminação da superfície dos materiais sintetizados por produtos orgânicos, por se processar em meio aquoso, a alta concentração da base pode provocar a contaminação de sítios ativos por espécies iônicas. Por este motivo, é necessário compreender a influência de parâmetros de síntese na formação de estruturas lamelares de óxidos de titânio, para o desenvolvimento de metodologias de síntese hidrotérmica menos agressivas.

Alguns estudos demonstraram preliminarmente a obtenção de titanatos lamelares em condições menos alcalinas através do uso de precursores do tipo peroxocomplexo de Ti, o que demonstra a importância de estudos sobre a avaliação de precursores para a síntese de titanato, como também de outros parâmetros de síntese hidrotérmica que podem influenciar nas estabilidades dos

óxidos durante os processos de síntese. No entanto, até o momento nenhum estudo detalhado foi feito acerca da influência destes novos precursores, inclusive quanto a seu comportamento frente às demais variáveis de síntese.

Por fim, outro assunto que também merece ser melhor investigado é a síntese hidrotérmica alcalina de heteroestruturas de óxidos de Ti associados a outros óxidos, incluindo as heteroestruturas de titanatos lamelares. Entre as combinações de materiais de potencial interesse, o processo de síntese hidrotérmica em meio alcalino de estruturas de óxidos de Ti associados a óxidos de Sn foi pouco estudado até o momento, e necessita de maiores investigações para detalhamento das particularidades de sua síntese.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é sintetizar nanoestruturas de óxidos de Ti por método hidrotérmico em condições brandas de alcalinidade.

Como objetivos específicos podem ser relacionados:

- Sintetizar estruturas de óxidos de Ti associados com óxidos de Sn por método hidrotérmico em meio alcalino;
- Avaliar a influência de precursores na síntese hidrotérmica de óxidos de Ti, objetivando a obtenção de estruturas de titanato em condições menos alcalinas;
- Avaliar outros parâmetros de síntese de óxidos de Ti, tais como temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico.

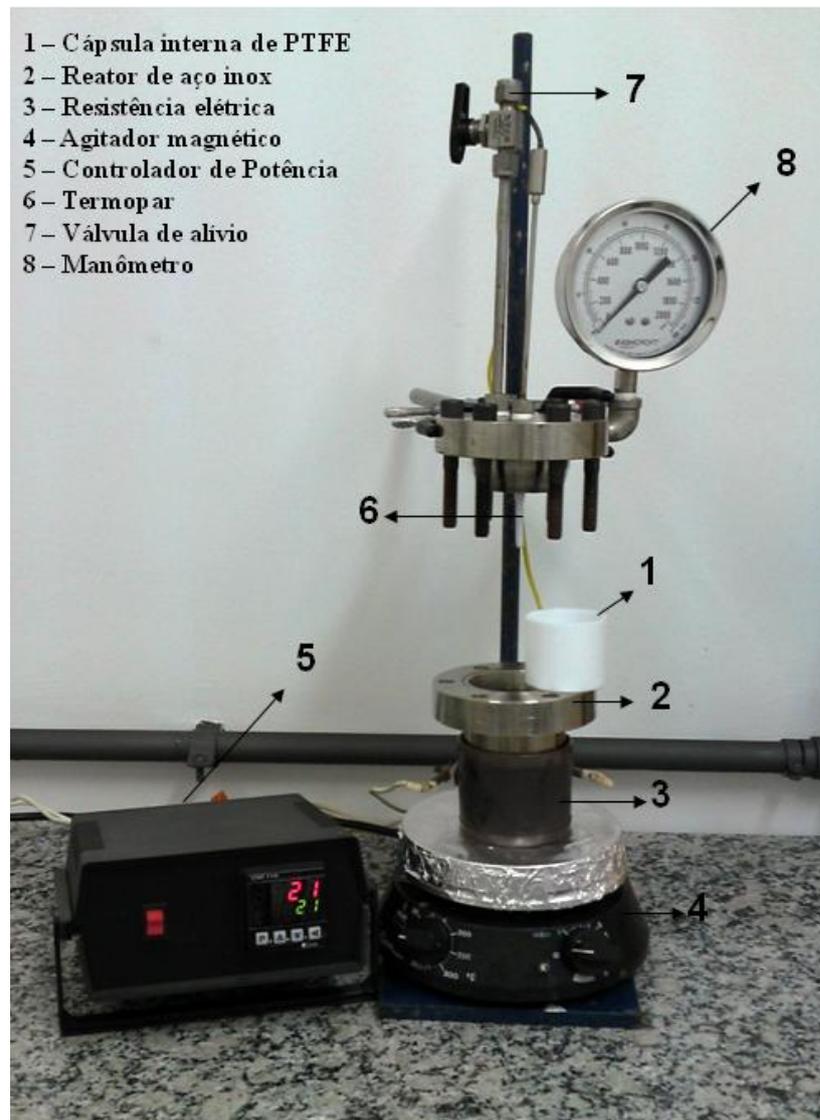
### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

Na seção 3.1, estão apresentados os detalhes da célula hidrotérmica utilizada para as sínteses das nanoestruturas. Em seguida, as seções 3.2, 3.3 e 3.4 apresentam as metodologias de síntese utilizadas no estudo de co-precipitação de fases associadas de óxidos de Ti e Sn, na avaliação do tipo de precursor na síntese de nanoestruturas de óxidos de Ti, e na avaliação da influência da temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico, respectivamente.

Na seção 3.5 estão apresentados os detalhes dos testes fotocatalíticos. Além disso, uma revisão sobre os principais métodos de caracterização utilizados está apresentada na seção 3.6.

#### **3.1. Tratamentos Hidrotérmicos**

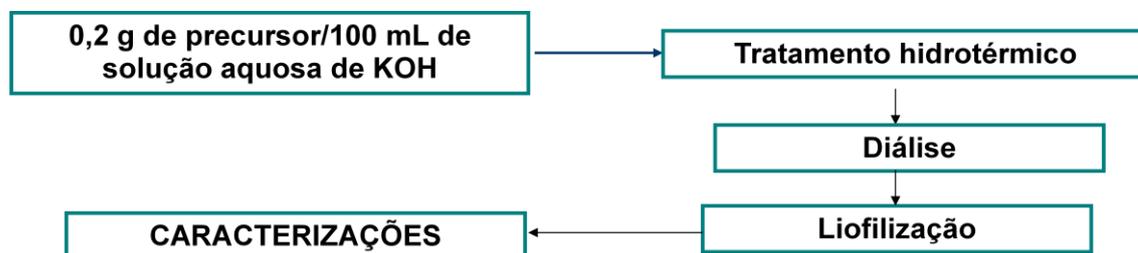
Todas as sínteses foram feitas por rota hidrotérmica e a célula hidrotérmica utilizada nas sínteses está apresentada na Figura 3.1. O aparelho consiste basicamente de um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE) onde é colocado o material submetido ao tratamento hidrotérmico. O sistema é aquecido externamente por uma resistência elétrica diretamente ligada a um controlador de potência, que funciona acoplado a uma sonda interna de temperatura (termopar). O termopar e o manômetro mantêm o controle do sistema, que pode assim operar em temperatura constante a pressões elevadas, por longos períodos de tempo. Geralmente um agitador magnético é utilizado para favorecer as colisões entre as partículas.



**Figura 3.1.** Célula hidrotérmica utilizada na síntese das nanoestruturas.

Todas as sínteses foram feitas utilizando-se 0,20 g do material precursor (que serão especificados a seguir) dispersos em 100 mL de solução de KOH na concentração de base desejada. Cada uma das suspensões resultantes foi colocada no copo de Teflon e levada à célula hidrotérmica na temperatura e tempo desejados. Para todas as amostras sintetizadas, após o tratamento hidrotérmico, foi feita a limpeza do material por diálise. Na limpeza por diálise, foi monitorado o pH da água externa às membranas de diálise até que o pH da água alcançava a faixa de 6-7. Posteriormente, a suspensão foi congelada e liofilizada obtendo-se como produto final um pó, utilizado para posteriores

caracterizações. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma com as principais etapas de síntese.



**Figura 3.2.** Fluxograma com as principais etapas de síntese das nanoestruturas.

Vale a pena mencionar que as condições de síntese iniciais utilizadas (quantidade de precursor por volume de solução, temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico, entre outras) foram escolhidas de acordo com trabalhos anteriores do grupo de pesquisa [24,26].

### 3.2. Co-precipitação de fases associadas de óxidos de Ti e Sn.

Foi feito um estudo sobre a co-precipitação de fases associadas de óxidos de Ti e Sn por rota hidrotérmica. As sínteses destes materiais foram feitas utilizando-se de uma mistura de  $\text{TiO}_2$  comercial (nano pó 99,7%, Aldrich) e  $\text{SnCl}_2$  ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 98 %, Synth) como precursores em uma proporção molar de 1/9:Sn/Ti, que foram denominadas amostras TS. Esta proporção foi escolhida de acordo com um trabalho da literatura onde nesta proporção foi possível observar os picos do  $\text{SnO}_2$  por DRX e também o material apresentou aumento da fotoatividade [12].

Para comparação, tratamentos hidrotérmicos também foram feitos usando-se somente os precursores  $\text{TiO}_2$  comercial (amostras T) ou somente o  $\text{SnCl}_2$  (amostras S), conforme apresentado na Tabela 3.1. As sínteses foram feitas utilizando-se soluções aquosas de KOH (85 %, Synth) nas concentrações de  $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$ , 1 e 5  $\text{mol.L}^{-1}$ . Todos os tratamentos hidrotérmicos deste estudo foram feitos a 200°C por 2 h.

**Tabela 3.1.** Precursores e as concentrações de KOH utilizadas para sínteses das amostras T, S e TS.

Precursor\ [KOH]	$10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup>	$10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	5 mol.L <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub>	T1	T2	T3	T4
TiO <sub>2</sub> + SnCl <sub>2</sub>	TS1	TS2	TS3	TS4
SnCl <sub>2</sub>	S1	S2	S3	S4

Após o tratamento hidrotérmico, foi feita a diálise do material e em seguida a suspensão obtida foi congelada e liofilizada para obtenção dos pós que foram utilizados nas caracterizações.

As amostras T, S e TS foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para avaliação da fase cristalina, usando um equipamento Shimadzu XRD 6000 com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å) em uma velocidade de varredura de  $0,06^\circ \text{ min}^{-1}$ . A área superficial específica de todas as amostras T e TS foram determinadas utilizando-se um equipamento ASAP 2020. As amostras T e TS também foram caracterizadas por espectroscopia NIR (*near infrared spectroscopy*), utilizando-se um equipamento Spectrum 100 N. Adicionalmente, as amostras S foram caracterizadas por absorção UV-vis em um espectrômetro Shimadzu UV-1601 PC. As quantidades de Ti, Sn e K das amostras T e TS foram determinadas por espectroscopia de dispersão de energia na região de raios-X (EDX) analisado por um detector de raios X Isis System Series 200, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO 440.

As morfologias das amostras T e TS foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando canhão FEG (*field emission gun*) em um microscópio Zeiss Supra 35 operando a 4 KV e por microscopia eletrônica de transmissão (MET), incluindo algumas imagens em alta resolução (*high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM*), em um microscópio FEI Tecnai G2F20.

Algumas amostras selecionadas T e TS (T2 e TS2; T4 e TS4) foram analisadas por espectroscopia de absorção de raios-X (*X-ray absorption*

*spectroscopy*, XAS) para avaliar o ambiente químico (vizinhança) do titânio nestas amostras. Os espectros XANES (*X-ray absorption near-edge structure*) foram obtidos na borda K do titânio.

Para se estudar a formação das fases de Sn, os sobrenadantes das amostras TS foram caracterizados por espectroscopia de absorção atômica. Para isso, as amostras TS foram centrifugadas e os seus sobrenadantes foram analisados por espectroscopia de absorção atômica em equipamento AA240FS (GQA/UFScar). Foi feita uma curva de calibração representada pela regressão linear com equação  $y = 0,00168.x + 0,00752$  (onde  $y$  é absorbância e  $x$  a concentração de Sn no sobrenadante em  $\text{mg.L}^{-1}$ ), com valor de  $R^2=0.99811$ . O limite de detecção (LD) destas análises foi de  $1,1 \text{ mg. L}^{-1}$ , calculado a partir da regressão linear obtida da curva analítica.

Foi feita também a avaliação do potencial fotocatalítico das amostras T (T1-T4) e TS (TS1-TS4) através de testes de fotodegradação do corante rodamina B (Rho-B). Maiores detalhes sobre os testes fotocatalíticos e também sobre as técnicas de caracterização utilizadas estão apresentados nas seções 3.5 e 3.6.

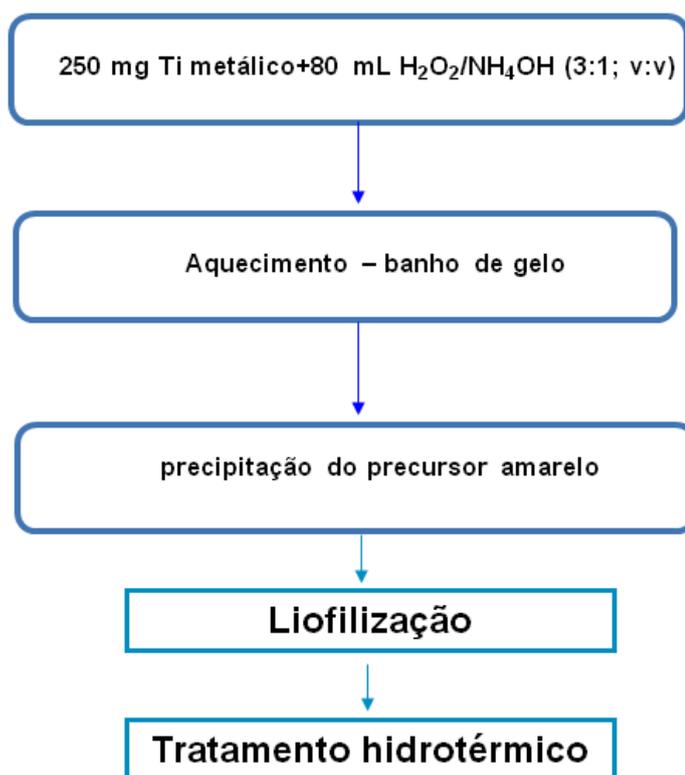
### **3.3. Síntese de nanoestruturas de óxidos de Ti: avaliação do precursor.**

Foi feito um estudo sobre a influência do tipo de precursor na formação de nanoestruturas de óxidos de Ti por rota hidrotérmica. Foram selecionados quatro precursores para as sínteses, sendo dois comerciais ( $\text{TiO}_2$  comercial e isopropóxido de Ti) e dois precursores sintetizados de peroxocomplexos de titânio (PTC) obtidos através da decomposição do Ti metálico e do isopropóxido de Ti por  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### ***3.3.1. Síntese do peroxocomplexo de Ti pela decomposição de Ti<sup>0</sup> (Ti/PTC)***

Baseando-se em um procedimento de síntese já apresentado na literatura [26], 250 mg de Ti metálico (99.7%, Aldrich) foram adicionados a 80 mL de uma solução 3:1 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ NH<sub>4</sub>OH (ambos 29.0%, Synth). Esta solução foi deixada em banho de gelo até a dissolução completa do metal, resultando em um complexo com coloração amarela transparente. Para obter o precursor sólido, o complexo da solução anterior foi precipitado pelo rápido aquecimento até ebulição seguido de imersão em banho de gelo. Este procedimento foi repetido por várias vezes até a precipitação do material sólido. O precipitado resultante foi mantido sob agitação por 12 horas para liberação de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>.

Em seguida, o material resultante foi congelado e liofilizado para obtenção de um pó amarelo de PTC utilizado como um dos precursores para a síntese das nanoestruturas por tratamento hidrotérmico. Este precursor foi denominado Ti/PTC, onde o 'Ti' antes da barra refere-se ao fato deste composto ter sido obtido do Ti metálico. A Figura 3.3 apresenta um fluxograma com as principais etapas de síntese do Ti/PTC.



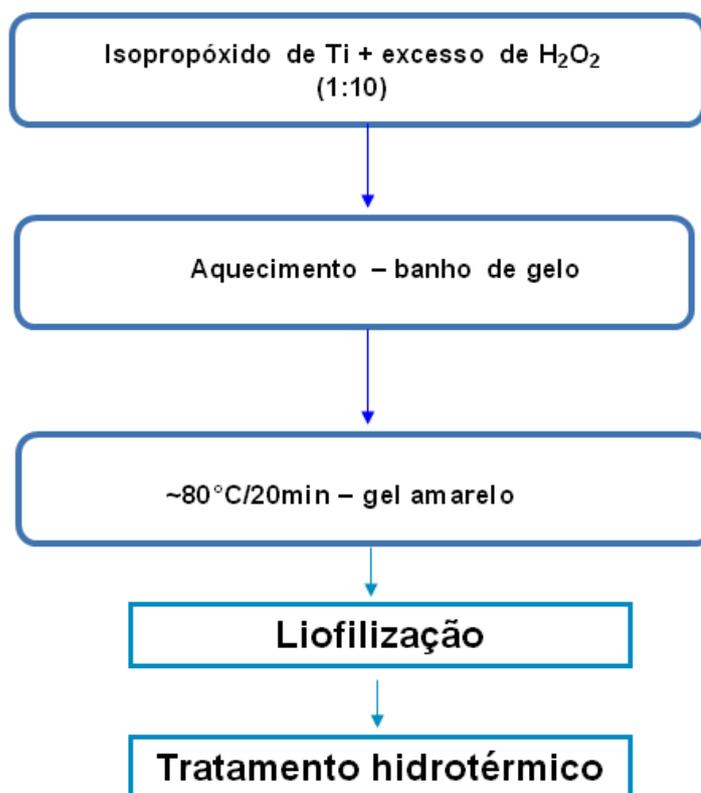
**Figura 3.3.** Fluxograma com as principais etapas de síntese do precursor Ti/PTC.

### ***3.3.2. Síntese do peroxocomplexo de Ti pela decomposição do isopropóxido de Ti (Iso/PTC)***

Baseando-se em outro procedimento de síntese [27], 10,2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> P.A. Mallinckrodt Baker, 30%) foram adicionados lentamente a 2,8 g de isopropóxido de Ti (99.999%, (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, Aldrich) em um frasco de erlenmeyer (resultando em uma proporção de 10:1 mol % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ti) e mantidos em banho de gelo para prevenir a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta mistura foi mantida sob forte agitação até a completa dissolução do isopropóxido de Ti hidrolisado, resultando em uma solução amarela escura. Em seguida, o volume foi completado para 100 mL com água destilada e a solução resultante foi aquecida a aproximadamente 80 °C, evitando-se a fervura da solução, até o aparecimento de um gel amarelo.

O gel obtido foi congelado e liofilizado para obtenção de um pó amarelo de peroxocomplexo de Ti, também utilizado como um dos precursores nas sínteses hidrotérmicas das nanoestruturas. Este precursor foi denominado

Iso/PTC, onde o ‘Iso’ antes da barra refere-se ao fato deste composto ter sido obtido do isopropóxido de Ti. A Figura 3.4 apresenta um fluxograma com as principais etapas de síntese do Iso/PTC.



**Figura 3.4.** Fluxograma com as principais etapas de síntese do precursor Iso/PTC.

### ***3.3.3. Síntese hidrotérmica das nanoestruturas de óxidos de Ti***

Foram utilizados quatro precursores distintos nos tratamentos hidrotérmicos. Os precursores comerciais TiO<sub>2</sub> (nano pó 99,7% Aldrich) e Isopropóxido de Ti (99,999%, (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, Aldrich) e os precursores previamente sintetizados Ti/PTC e Iso/PTC. As concentrações de KOH (P.A. Synth) utilizadas foram de 1, 0,1 e 0,01 mol. L<sup>-1</sup>, implicando em valores de pH aproximados de 14, 13, 12, respectivamente. Estas concentrações foram escolhidas a partir de estudos prévios do grupo [24]. Desta maneira, foram realizadas 12 sínteses (3 para cada precursor) a 200 °C por 2 h sendo que o

material obtido foi submetido à diálise, congelado e liofilizado para obtenção dos pós utilizado nas caracterizações posteriores.

Os materiais foram caracterizados por DRX usando no equipamento Shimadzu XRD 6000 com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å) em uma velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , área superficial específica utilizando-se um equipamento ASAP 2020. Os materiais também foram caracterizados por espectroscopia NIR utilizando-se um equipamento Spectrum 100 N e espectroscopia Raman utilizando-se um equipamento FT Raman-Bruker RFS 100/S, usando laser YAG a 1063 nm. Análises termogravimétricas foram feitas em ar sintético a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{C/min}$  em um equipamento TGA Q 500. As quantidades de Ti e K de algumas nanoestruturas sintetizadas foram determinadas por EDX, analisado por um detector de raios X Isis System Series 200, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura LEO 440.

As morfologias foram examinadas por MEV/FEG em um microscópio Zeiss Supra 35 operando a 4 kV e por MET, incluindo algumas imagens em alta resolução em um microscópio FEI Tecnai G2F20.

Foi feita também a avaliação do potencial fotocatalítico das nanoestruturas de óxidos de Ti frente a fotodegradação do corante Rho-B, como apresentado com maiores detalhes na seção 3.5.

### **3.4. Temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico**

Foi feito também um estudo sobre a influência dos parâmetros de síntese temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico. Para este estudo, optou-se por um dos precursores (Iso/PTC) que foi tratado hidrotérmicamente em solução de KOH na concentração de  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$  em diferentes temperaturas e tempo. O precursor Iso/PTC foi selecionado por ter apresentado maiores diferenças morfológicas com o uso de diferentes concentrações de KOH, de acordo com estudo da seção anterior. Já a concentração de  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$  foi escolhida pelo fato de que nesta concentração o material obtido do Iso/PTC apresentou uma mistura de Titanato/TiO<sub>2</sub> anatase.

Os tratamentos hidrotérmicos do Iso/PTC em KOH 0,01 mol. L<sup>-1</sup> foram feitos nas temperaturas de 125, 150, 175, 200, 225 e 250 °C ( todos por 2h) para estudo sobre o efeito da temperatura e nos tempos de 1 hora, 2h, 4h, 8h e 16 horas (todos a 200 °C) para o estudo sobre o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico.

Da mesma maneira que foi apresentado para as outras sínteses, estes materiais foram limpos por diálise, congelados e liofilizados para obtenção dos pós que foram utilizados nas caracterizações.

Foi feita uma avaliação da evolução das fases por DRX e espectroscopia Raman, utilizando os aparelhos Shimadzu XRD 6000 em uma velocidade de varredura de 1° min<sup>-1</sup>, e FT Raman-Bruker RFS 100/S, respectivamente.

A avaliação da morfologia destes materiais foi feita por MEV/FEG e por MET, usando os equipamentos JEOL JSM – 6701F e FEI CM120 operando a 120 kV, respectivamente.

### **3.5. Avaliação do potencial fotocatalítico**

Todos os testes fotocatalíticos foram feitos pela avaliação da fotodegradação do corante Rho-B. Este composto é muito utilizado para se avaliar a eficiência dos fotocatalisadores devido principalmente à facilidade de se acompanhar a sua cinética de fotodegradação por espectroscopia UV-vis, visto que seu espectro não apresenta superposição de picos de produtos de fotodegradação com o pico principal [55].

O mais comum nos testes fotocatalíticos é padronizar todas as amostras (ou fotocatalisadores a serem testados) em termos de mesma massa de material. Os testes fotocatalíticos com mesma massa apresentados neste trabalho foram feitos usando 0,0020 g de material fotocatalisador para 20 mL de solução de Rho-B a 5 mg. L<sup>-1</sup>, resultando em uma concentração da suspensão de 100 mg. L<sup>-1</sup>.

Em alguns casos é importante ‘desconsiderar’ o efeito da área superficial dos materiais por meio de testes utilizando-se a mesma área superficial de fotocatalisador. Em outras palavras, se dois catalisadores A e B forem diferentes somente pelo valor de área superficial, quando se padroniza com testes utilizando-se a mesma área superficial, (e conseqüentemente diferentes massas) eles devem apresentar a mesma fotoatividade.

Pensando nisto, para as nanoestruturas de óxidos de Ti obtidas no estudo sobre o tipo de precursor (seções 3.3 e 4.2) foram feitos dois testes fotocatalíticos. Além do teste padronizando todos os materiais em termos de mesma massa, foi feito também outro teste padronizando em termos de mesma quantidade de área superficial. Os testes padronizados por área foram feitos utilizando-se quantidades de fotocatalisador que foram calculadas baseando-se nas suas áreas superficiais experimentais, sendo usado em todos os ensaios 0,55 m<sup>2</sup> de cada material fotocatalisador por 20 mL de solução. A Tabela 3.2 apresenta os valores experimentais de área superficial específica e as quantidades em massa utilizadas nos ensaios fotocatalíticos padronizados por área superficial, para todas as nanoestruturas de óxido de Ti sintetizadas.

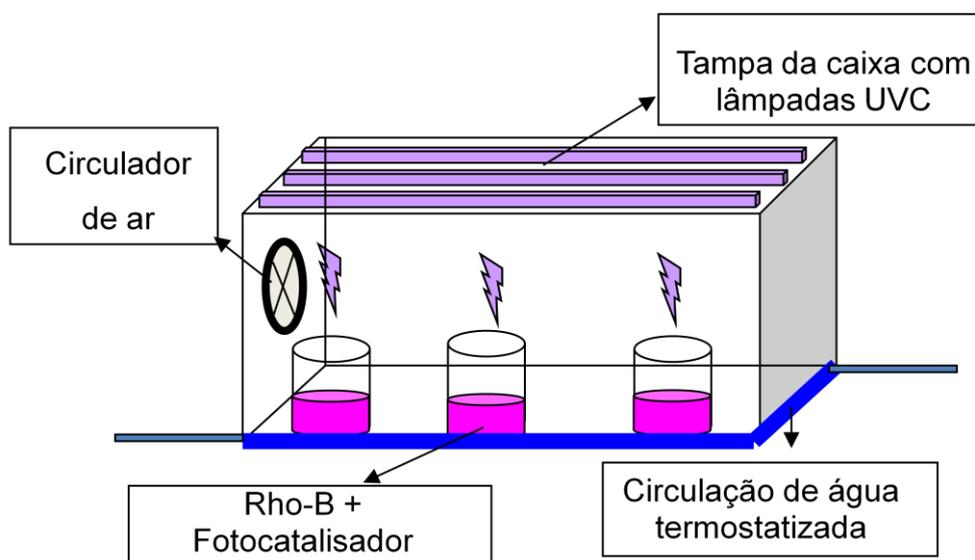
**Tabela 3.2.** Área superficial específica (A. S.) e quantidades em massa (m) utilizadas nos ensaios de fotocatalise padronizados por área superficial de catalisador.

<b>Amostra</b>	<b>A. S. (m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup>)</b>	<b>m (g)</b>
<b>TiO<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	103	0,0053
<b>TiO<sub>2</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup></b>	41	0,0135
<b>TiO<sub>2</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	114	0,0049
<b>Ti/PTC 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	47	0,0118
<b>Ti/PTC 0,1 mol.L<sup>-1</sup></b>	346	0,0016
<b>Ti/PTC 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	303	0,0018
<b>Isopropóxido de Ti 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	45	0,0124
<b>Isopropóxido de Ti 0,1 mol.L<sup>-1</sup></b>	232	0,0024
<b>Isopropóxido de Ti 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	288	0,0019
<b>Iso/PTC 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	79	0,0069
<b>Iso/PTC D 0,1 mol.L<sup>-1</sup></b>	258	0,0021
<b>Iso/PTC 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	329	0,0017

Tanto para os testes com mesma massa quanto para os testes com mesma área superficial, as suspensões (fotocatalisador/Rho-B) obtidas foram mantidas por 30 min no escuro para garantir o equilíbrio de adsorção das moléculas de Rho-B à superfície do fotocatalisador e em seguida foram irradiadas por radiação UVC (máximo de emissão entre 200 a 280 nm) à aproximadamente 20 °C.

A Figura 3.6 apresenta uma ilustração do fotoreator usado para os ensaios fotocatalíticos. O fotoreator consiste de uma caixa de madeira com 6 lâmpadas de 15W conectadas na parte superior. A temperatura do sistema é controlada através da circulação de ar na lateral e também através da circulação

de água termostatzada na parte inferior da caixa em uma espécie de serpentina de alumínio que fica em contato com béqueres de 50 mL contendo as soluções de Rho-B e os fotocatalisadores.



**Figura 3. 5.** Esquema do fotoreator usado nos ensaios fotocatalíticos.

Alíquotas foram retiradas em determinados intervalos de tempo de irradiação e a diminuição da concentração de Rho-B foi avaliada espectrofotometricamente a 554 nm (Shimadzu-UV-1601 PC spectrophotometer). Com os resultados obtidos, foram calculadas as constantes de velocidade de fotodegradação utilizando o modelo mais adequado para as curvas fotocatalíticas experimentais.

## 3.6. Revisão sobre os principais métodos de caracterização utilizados

### 3.6.1. Difração de raios X

A **difração de raios X (DRX)** baseia-se no espalhamento da radiação por um cristal, no qual os elétrons de seus átomos atuam como fontes secundárias reemitindo a radiação incidente em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras de acordo com a Lei de Bragg. Esta técnica permite primeiramente

determinar as fases formadas nos processos de síntese, e acompanhar processos de cristalização. Também é possível estimar o tamanho de cristalito de materiais em escala nanométrica através da equação de Scherrer, além de outras informações [56,57].

Neste trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para a identificação das fases cristalinas obtidas. As análises foram feitas em um equipamento Shimadzu XRD 6000 com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å), disponível na Embrapa Instrumentação de São Carlos.

### ***3.6.2. Espectroscopia vibracional: espectroscopia Raman e NIR***

A espectroscopia vibracional envolve um conjunto de técnicas tais como **espectroscopia Raman** e **espectroscopia no infravermelho**. Ambas envolvem espectroscopia vibracional, mas existem algumas diferenças entre estas técnicas. Por exemplo, enquanto a espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza do espalhamento da radiação, a espectroscopia no infravermelho envolve a absorção de radiação. Outra diferença importante é com relação às espécies que podem ser analisadas em cada técnica [58].

O efeito Raman ocorre quando a luz incide sobre uma molécula, interage com a nuvem eletrônica das ligações químicas, levando os elétrons para um estado excitado virtual. Uma variação da polarizabilidade da molécula, ou seja, uma quantidade de deformação da nuvem eletrônica em relação à coordenada vibracional é requerida para a molécula exibir efeito Raman. A dimensão da mudança da polarizabilidade determinará a intensidade do espalhamento Raman, visto que o deslocamento Raman relaciona-se ao nível vibracional envolvido [58].

Este espalhamento é característico da estrutura do material e assim a espectroscopia Raman foi utilizada para identificar as fases existentes nas nanoestruturas sintetizadas, complementarmente à difração de Raios X. A espectroscopia Raman tem se mostrado uma excelente ferramenta no

acompanhamento da formação de fases de óxidos de Ti, tais como  $\text{TiO}_2$  e titanatos [59].

As análises por Espectroscopia Raman foram feitas utilizando-se um equipamento FT Raman-Bruker RFS 100/S, usando laser YAG a 1063 nm, disponível no LIEC/UFSCar.

A região espectral do **infravermelho** (*infrared, IR*) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas ( $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ). Em especial, a região do infravermelho próximo (*near-infrared, NIR*) situa-se entre  $4000$  e  $12500 \text{ cm}^{-1}$  ( $2500\text{-}800 \text{ nm}$ ) [60,61].

Entre outras coisas, a frequência de vibração de uma ligação química depende diretamente da força de ligação e inversamente das massas relativas dos átomos (massa reduzida) envolvidos na ligação. Quando ocorre a incidência de radiação sobre uma molécula, irá ocorrer a absorção somente se a radiação possuir energia suficiente para promover a mudança de estado correspondente. Contudo, nem todas as ligações de uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo que a energia da radiação seja exatamente igual à do movimento vibracional. Apenas as ligações que possuem um momento de dipolo são capazes de absorver radiação no infravermelho e este dipolo elétrico deve mudar na mesma frequência da radiação que está sendo absorvida. Por este motivo, ligações simétricas, como  $\text{H}_2$  e  $\text{Cl}_2$ , não absorvem radiação no infravermelho [62].

Radiações na faixa do infravermelho médio, que é mais usada em química, correspondem à faixa que engloba frequências vibracionais fundamentais ( $\nu$ ) de estiramento (*stretching*) e dobramento/flexão (*bending*) entre outras. No caso específico da radiação NIR, o espectro resultante da absorção de radiação nesta faixa corresponde a bandas relativas às transições de sobre-níveis (*overtones*)  $2\nu$ ,  $3\nu$ , etc, ou seja, transições do nível fundamental para o segundo, terceiro nível excitado, etc. Além dos sobre-níveis, os espectros

NIR também podem surgir de bandas de combinação originárias de outras bandas fundamentais, geralmente encontradas para outras regiões do infravermelho médio [62].

Devido a estas características, a **Espectroscopia NIR** ou **Espectroscopia no infravermelho próximo** pode ser usada principalmente para análise de ligações X–H (especialmente C–H, O–H e N–H). De fato, uma das principais aplicações do NIR é no estudo de grupos hidroxilas, particularmente no estudo de ligações de hidrogênio. Isto acontece devido a características instrumentais (tais como facilidade de análise direta de sólidos) e principalmente devido a maior separação dos picos relativos a estes grupos usando espectroscopia NIR. Por exemplo, pode-se avaliar o aumento da existência de ligações de hidrogênio através do alargamento dos picos e também o deslocamento das frequências de absorção. Pode se determinar também se o grupo hidroxila (ou os grupos) não está estabelecendo ligações de hidrogênio, se estabelece ligações de hidrogênio intramolecular ou intermolecular [62].

Desta maneira, a espectroscopia NIR foi usada neste trabalho para avaliação qualitativa e quantitativa dos grupos hidroxilas dos materiais sintetizados utilizando-se um equipamento Spectrum 100 N, disponível na Embrapa Instrumentação São Carlos. Para a obtenção destes espectros, 0,0100 g de cada amostra foi colocado no dessecador por três dias antes da análise para assegurar a mesma condição para todas as amostras.

### ***3.6.3. Caracterização Textural: medidas de área superficial***

A textura de um sólido é definida pelas disposições e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes. No caso de materiais porosos, a determinação da textura do sólido envolve normalmente medidas de área específica, distribuição de tamanhos e forma de poros e de partículas. Esses parâmetros são de fundamental importância em vários processos, como por exemplo, em catálise. A forma dos poros pode ser estimada a partir da análise

das isotermas de adsorção e dessorção, possibilitando a determinação precisa da distribuição de tamanho de poros e área superficial específica [63].

Ao colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento da massa do sólido. Esse fenômeno, denominado adsorção, resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos na superfície do sólido. Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas. Brunauer, Emmett e Teller (BET) propuseram em 1938 um modelo para determinação da área específica de sólidos a partir de isotermas de adsorção. Esta expressão relaciona o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido como uma camada monomolecular [63].

Este modelo foi usado para a determinação da área superficial específica dos materiais sintetizados. As análises de área superficial deste trabalho foram feitas em um equipamento ASAP 2020 utilizando isoterma BET, disponível na Embrapa Instrumentação São Carlos.

#### ***3.6.4. Análise Termogravimétrica (TGA)***

Análises térmicas envolvem a medida de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada. Dentre os métodos térmicos existentes incluem-se a **termogravimetria (TGA – thermogravimetry analysis)** e a **calorimetria exploratória diferencial (DSC – differential scanning calorimetry)** [64].

Em uma **TGA**, a massa de uma amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra é aumentada. Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo ou temperatura é chamado termograma ou curva de decomposição térmica. As informações obtidas por

**TGA** são relativas a reações de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção.

Desta forma, TGA foi utilizada neste trabalho para avaliar a estabilidade térmica de alguns materiais sintetizados, com especial atenção ao estudo da degradação das estruturas dos precursores de PTC e também para a quantidade de grupos hidroxilas presente nos materiais. Análises termogravimétricas foram feitas em ar sintético a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente, em um equipamento Q 500 TA Instruments disponível na Embrapa Instrumentação São Carlos.

### ***3.6.5. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)***

A **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)** fornece informações morfológicas de alto nível associadas às informações químicas (por meio do acoplamento a um detector do tipo EDS - *energy dispersion spectroscopy* ou WDS - *wavelength dispersion spectroscopy*, técnica que é denominada espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS ou EDX). Maiores ampliações com boas resoluções podem ser conseguidas utilizando-se MEV com canhão de elétrons do tipo FEG (*field emission gun*) que permite melhor análise morfológica, técnica aqui denominado MEV/FEG.

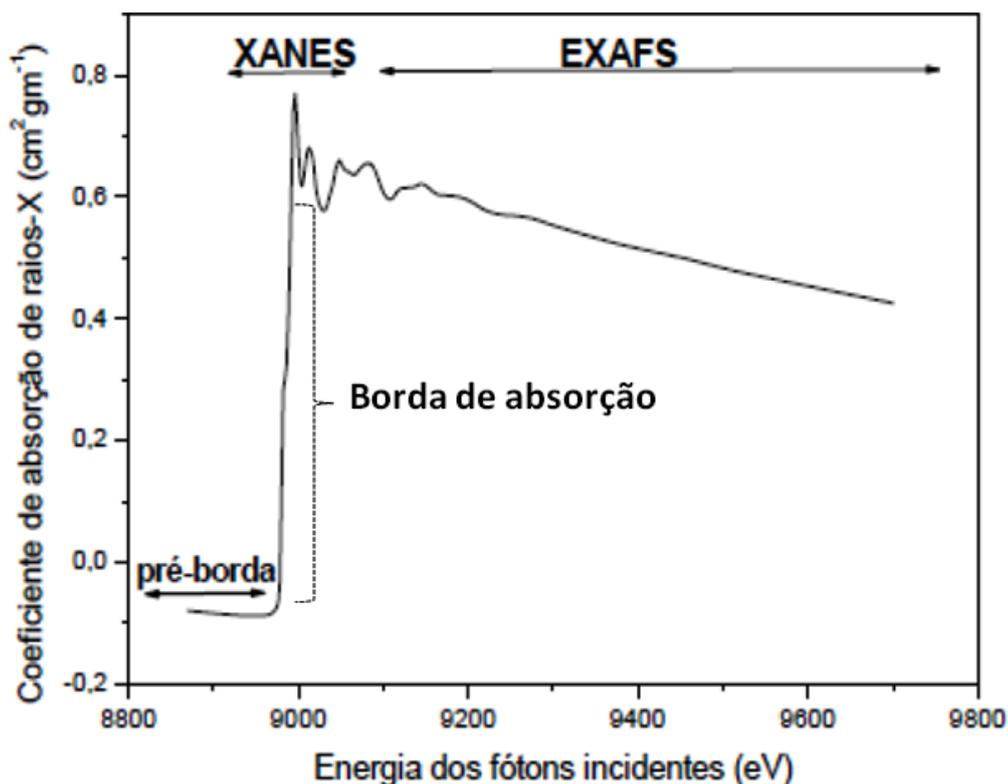
Em geral, para nanopartículas de tamanhos inferiores, a **Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)** é mais adequada. Neste caso, há a vantagem da obtenção de informações estruturais localizadas – obtidas pela difração de elétrons – e da informação química, pelo acoplamento de detectores de EDX. Utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM*) pode-se fazer observações da material próximo à escala atômica, além da observação de defeitos cristalinos, determinação da fase cristalina, entre outras avaliações.

Desta maneira, MEV/FEG foi utilizada para avaliação da morfologia dos materiais sintetizados, sendo utilizado também, EDX para avaliação da composição química elementar das nanoestruturas sintetizadas. MET foi utilizada para avaliação de tamanho e forma. Além disso, imagens em alta resolução foram utilizadas para determinação de fases cristalinas, assim como informações localizadas quanto a fases associadas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ .

As análises por EDX foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO 440 com detector Isis System Series 200, disponível no CAQI/IQSC. As morfologias das amostras foram examinadas por MEV/FEG em um microscópio Zeiss Supra 35 operando a 4 kV (LIEC/UFSCar). As imagens por MET foram obtidas em um equipamento FEI CM 120, sendo que algumas imagens em alta resolução foram obtidas em um microscópio FEI Tecnai G2F20, ambos disponíveis no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE - DEMa/UFSCar).

### ***3.6.6. Espectroscopia de Absorção de raios X***

Na **espectroscopia de absorção de raios X** (*X-ray absorption fine structure spectroscopy, XAFS spectroscopy*) um fóton com energia selecionada atinge a amostra e é absorvido por efeito fotoelétrico. Quando a energia desse fóton é suficiente para excitar um elétron de camadas mais internas, a taxa de absorção aumenta abruptamente (borda de absorção), como pode ser observado na Figura 3.7. O espectro de absorção é dividido em três regiões: a região da pré-borda, a região próxima a borda denominada **XANES** (*X-ray absorption near edge structure*) e a região a partir de aproximadamente 30 eV da borda de absorção que é denominada **EXAFS** (*extended X-Ray absorption fine structure*) [65].



**Figura 3.6.** Variação do coeficiente de absorção de raios X na borda K do cobre com o aumento da energia do feixe incidente [65].

Quando o elétron é excitado do nível 1, chamamos de borda de absorção K e quando é excitado do nível 2 chamamos de borda L e assim sucessivamente. Para fótons com energia maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado terá uma energia cinética podendo se deslocar pelo material e interagir com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo, surgem as oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima a borda, as oscilações chamadas de EXAFS, onde é possível avaliar o arranjo atômico em torno do átomo absorvedor [65].

Por meio da espectroscopia XAFS pode-se obter informações sobre a estrutura local de um material, como por exemplo, estado de oxidação do átomo absorvedor, arranjo espacial dos átomos e coordenação, entre outras. Os espectros são obtidos em torno da borda de absorção de um dos elementos da amostra. Como cada elemento possui bordas de absorção em energias diferentes, a técnica XAFS é sensível ao elemento analisado. Outra característica desta

técnica é que não é necessário que a amostra seja cristalina (ordenada), visto que os resultados obtidos são uma média a curto alcance da região iluminada da amostra [57].

Neste trabalho, a técnica XAFS foi utilizada para a determinação da estrutura do Ti em algumas amostras T e TS (seções 3.2 e 4.1) no intuito de se avaliar o ambiente químico (vizinhança) do titânio nestas amostras. Os espectros XANES foram obtidos na borda K do titânio. Para isso, as amostras foram depositadas em membrana polimérica e os espectros de XANES foram coletados no modo transmissão na temperatura ambiente. Estas análises foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron de Campinas (LNLS, Campinas).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Co-precipitação de fases associadas de óxidos de Ti e Sn.

Nesta seção, estão apresentados os resultados e as discussões sobre a síntese de fases co-precipitadas de óxidos de Ti e Sn por rota hidrotérmica em meio alcalino.

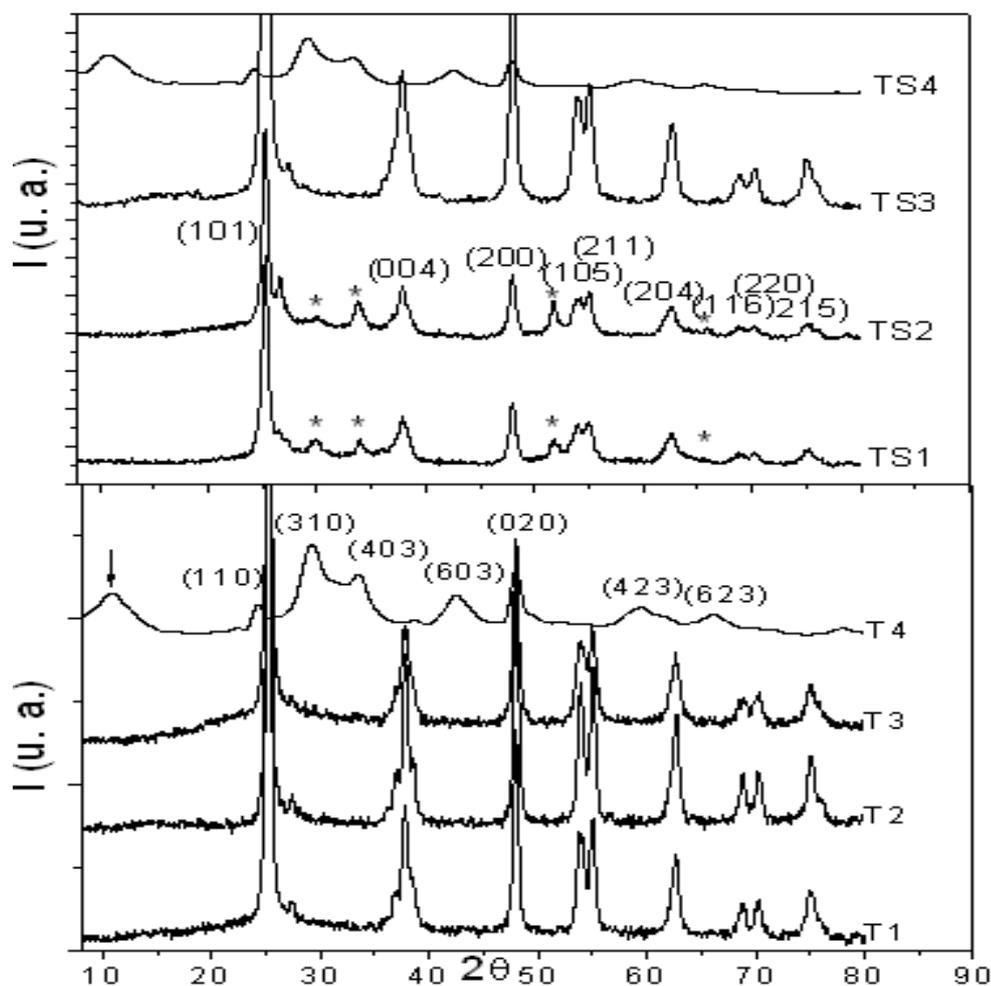
Nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ , materiais associados de  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  e titanato de potássio foram obtidas pelo tratamento hidrotérmico do precursor  $\text{TiO}_2$  comercial em  $\text{KOH}$   $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$ , 1 e 5 mol.  $\text{L}^{-1}$ . Estes materiais foram caracterizados por DRX, EDX, área de superfície específica, espectroscopia XAFS, MEV/FEG, MET, espectroscopia NIR e fotoatividade.

Nanotubos de titanato de potássio com elevada área superficial foram obtidos em  $\text{KOH}$  5 mol.  $\text{L}^{-1}$  (amostras T4 e TS4). Nas sínteses objetivando os co-precipitados (amostras TS), foram observadas nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  associadas a nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  quando as sínteses foram feitas em  $\text{KOH}$  a  $10^{-4}$  (TS1) e  $10^{-2}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  (TS2). No entanto, em  $\text{KOH}$  1 e 5 mol.  $\text{L}^{-1}$  (TS3 e TS4), o Sn permaneceu dissolvido em solução durante o processo sintético e somente nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram identificadas no produto final.

Quanto as fotoatividades, os materiais co-precipitados de  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  (TS1 e TS2) foram mais ativos do que os materiais sem  $\text{SnO}_2$  (T1 e T2), preparados nas mesmas concentrações de  $\text{KOH}$ . Além disso, embora os nanotubos de titanato tenham apresentado elevada área superficial e maior quantidade de grupos hidroxilas, suas fotoatividades foram menores do que as dos materiais compostos por  $\text{TiO}_2$  anatase, constituída de Ti hexa-coordenado ( $\text{TiO}_6$ ). A baixa fotoatividade dos titanatos foi atribuída à presença majoritária de Ti penta-coordenado ( $\text{TiO}_5$ ).

#### ***4.1.1. Caracterização estrutural das nanoestruturas sintetizadas***

Todas as amostras sintetizadas T e TS foram caracterizadas por DRX e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.1. Os difratogramas das amostras de denominação T estão apresentados na parte inferior e os das amostras TS na parte superior. Como pode ser observado, foi identificada a presença de TiO<sub>2</sub> anatase (de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1272) para todas as amostras obtidas no intervalo de concentração de KOH entre 10<sup>-4</sup> a 1 mol. L<sup>-1</sup> (T1-T3 e TS1-TS3). O pequeno pico a  $2\theta \approx 27^\circ$ , que aparece em alguns difratogramas, pode estar relacionado com a presença também de uma pequena quantidade de TiO<sub>2</sub> rutilo (JCPDS 21-1276) remanescente ou re-precipitado do precursor TiO<sub>2</sub> comercial, que apresenta uma pequena quantidade de TiO<sub>2</sub> rutilo.



**Figura 4. 1.** Difratogramas de raios X das amostras T e TS. Os picos identificados com seus respectivos hkl em ‘TS2’ são relativos à fase  $\text{TiO}_2$  anatase, em ‘T4’ relativos ao titanato de potássio. Os picos relativos à fase de óxidos de Sn também estão identificados (\*).

Analisando-se os difratogramas das amostras TS1 e TS2, observa-se também a presença de picos de fases de óxidos de Sn, provavelmente devido a fase  $\text{SnO}_2$  cassiterita (JCPDS 41-1445), embora o pequeno pico a  $2\theta \approx 30^\circ$  possa indicar também a presença de  $\text{SnO}$  [66]. A fase do óxido de Sn não pôde ser determinada com certeza através dos difratogramas da Figura 4.1, por causa da baixa intensidade dos seus picos. Por outro lado, não foram observados picos de óxido de Sn para as amostras TS3 e TS4 indicando a ausência de óxido de Sn cristalino nesta amostras, embora tenha sido usado  $\text{SnCl}_2$  durante as suas sínteses.

Nos difratogramas relativos às amostras obtidas a 5 mol. L<sup>-1</sup> (T4 e TS4) foi identificada a presença da fase titanato de potássio. Embora seja difícil afirmar qual é a estrutura exata do titanato de potássio por DRX, em termos de proporção de seus constituintes, os difratogramas de T4 e TS4 são similares ao padrão apresentado por um estudo anterior que sugere a fase K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub> (JCPDS 84-2057) [22]. As análises por DRX das amostras T4 e TS4 revelaram também a presença do pico em  $2\theta \approx 10^\circ$  (pico indicado por uma seta) que está relacionado com a difração entre camadas lamelares, e que no caso, refere-se provavelmente à difração entre as multicamadas dos nanotubos de titanato de potássio [15,25].

Algumas amostras foram analisadas por EDX para se avaliar a presença de estanho (Sn) e também as proporções dos constituintes potássio (K) e titânio (Ti). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1. Observa-se que os teores de K e Sn variam com as concentrações de KOH utilizada. O teor de K nas amostras T1 – T3 e TS1 – TS3 (compostas por anatase) é pequeno e desprezível em comparação às amostras T4 e TS4 (titanato). Isto é mais um indicativo da presença de titanato de potássio em T4 e TS4. O valor elevado (26 % em mol) indica que este potássio está na estrutura, provavelmente na região interlamelar dos titanatos.

Se avaliarmos as proporções molares entre Ti e K em T4 e TS4 observa-se uma razão molar média de Ti/K em torno de 2,8 o que sugere uma quantidade de Ti 3 vezes maior do que K. Se estes resultados de EDX forem correlacionados com outro trabalho da literatura é possível sugerir que os titanatos obtidos possuem estrutura que poderia ser representada por K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> [67]. No entanto, não se pode afirmar qual é a exata estequiometria do titanato em T4 e TS4, mas está claro que estas amostras são compostas por titanato de potássio.

**Tabela 4.1.** Proporções molares relativas de K, Ti e Sn dos pós de algumas amostras sintetizadas, obtidas por EDX.

<b>Amostra</b>	<b>K (% mol)</b>	<b>Ti (% mol)</b>	<b>Sn (% mol)</b>
<b>TS1 (10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup>)</b>	5	81	<b>14</b>
<b>T2 (10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup>)</b>	0	100	0
<b>TS2 (10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup>)</b>	5	82	<b>13</b>
<b>T3 (1 mol. L<sup>-1</sup>)</b>	4	96	0
<b>TS3 (1 mol. L<sup>-1</sup>)</b>	1	97	2
<b>T4 (5 mol. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>26</b>	74	0
<b>TS4 (5 mol. L<sup>-1</sup>)</b>	<b>26</b>	73	1

Quanto ao teor de Sn, grandes diferenças também foram observadas entre os materiais obtidos em concentrações de KOH diferentes. Foram observadas grandes quantidades de Sn em TS1 e TS2, no entanto, não foram observadas quantidades consideráveis em TS3 e TS4. Estes resultados complementam o que já tinha sido sugerido por DRX, e indicam que não há Sn nestas amostras, nem mesmo como material amorfo.

No intuito de se entender o destino do Sn, os sobrenadantes das amostras TS foram caracterizados por absorção atômica para se determinar a quantidade de Sn remanescente em solução após as sínteses. Os resultados demonstraram quantidades abaixo do LD nos sobrenadantes de TS1 e TS2 e os valores de 280 e 274 mg. L<sup>-1</sup> de Sn nos sobrenadantes de TS3 e TS4, como apresentado na Tabela 4.2. De acordo com a quantidade Sn adicionada durante a síntese, a concentração de Sn seria aproximadamente 330 mg. L<sup>-1</sup>, o que indica que quase todo o Sn adicionado (na forma de SnCl<sub>2</sub>) ficou dissolvido nos sobrenadantes de TS3 e TS4, após as suas sínteses.

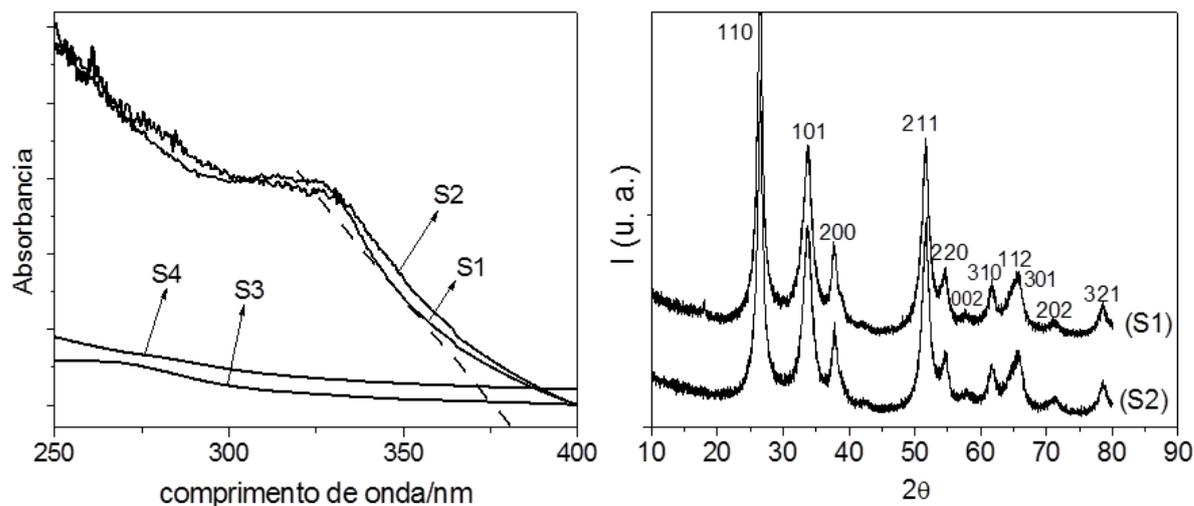
**Tabela 4.2.** Quantidades de Sn nos sobrenadantes das amostras TS, determinadas por espectroscopia de absorção atômica.

<b>Amostras</b>	<b>[Sn]/mg. L<sup>-1</sup></b>
<b>TS1</b>	-
<b>TS2</b>	-
<b>TS3</b>	<b>280</b>
<b>TS4</b>	<b>274</b>

Estes resultados reforçam o que foi observado por EDX e DRX dos pós, onde foram identificadas grandes quantidades de Sn somente nas amostras TS1 e TS2, enquanto que nas amostras TS3 e TS4 não foi identificado Sn.

No intuito de se investigar o mecanismo de formação de fases de Sn, foi feito o tratamento hidrotérmico nas mesmas condições de síntese das nanoestruturas T e TS, mas usando somente SnCl<sub>2</sub> como precursor. Estas amostras foram denominadas S, conforme apresentado na Tabela 3.1.

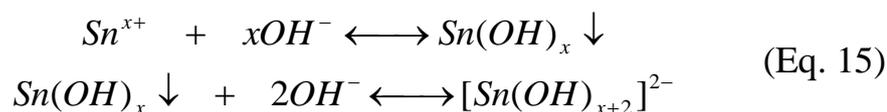
Após as sínteses, visualmente foi observada a presença de precipitado somente em S1 e S2, ou seja, para os produtos de síntese nas concentrações de 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-2</sup> mol. L<sup>-1</sup> de KOH. Nas amostras obtidas em concentrações de KOH maiores (S3 e S4) não foram visualizados precipitados. Os resultados obtidos por absorção UV das suspensões resultantes das sínteses destas amostras confirmaram a formação de precipitados somente em S1 e S2, visto que absorbância UV típica de semiconductor foi observada somente em S1 e S2. Isto pode ser observado na Figura 4.2 pela linha tracejada tangente a banda de absorção que intercepta a abscissa em torno de 380 nm [68,69].



**Figura 4.2.** Espectro de absorção UV das suspensões das amostras S1–S4 (esquerda) e os difratogramas de raios X dos pós de S1 e S2 (direita).

Além da caracterização dos sobrenadantes por absorção UV, os pós de S1 e S2 (obtidos após diálise e liofilização) foram caracterizados por DRX e os seus difratogramas estão apresentados também na Figura 4.2. Foi identificada a presença de SnO<sub>2</sub> cassiterita (JCPDC 41-1445) nestas duas amostras. Desta maneira, embora os difratogramas de TS1 e TS2 da Figura 4.1 tenham sugerido a possível presença de SnO nas respectivas amostras é razoável sugerir que a principal fase de Sn em TS1 e TS2 seja também SnO<sub>2</sub> cassiterita, semelhante as amostras S1 e S2.

Os resultados apresentados acima demonstraram a tendência do Sn precipitar como SnO<sub>2</sub> cassiterita em condições alcalinas mais suaves e dissolver em excesso de KOH. A equação química abaixo (eq. 15) ilustra o mecanismo para estas reações. Inicialmente, os íons Sn<sup>x+</sup>, originários do SnCl<sub>2</sub>, precipitam como Sn(OH)<sub>x</sub>(s) (onde x é a valência do Sn) em condições alcalinas pela reação com o OH<sup>-</sup> proveniente da solução aquosa de KOH. Contudo, com o excesso de base, o precipitado se dissolve para formar o complexo iônico ([Sn(OH)<sub>x+2</sub>]<sup>2-</sup>) [70].

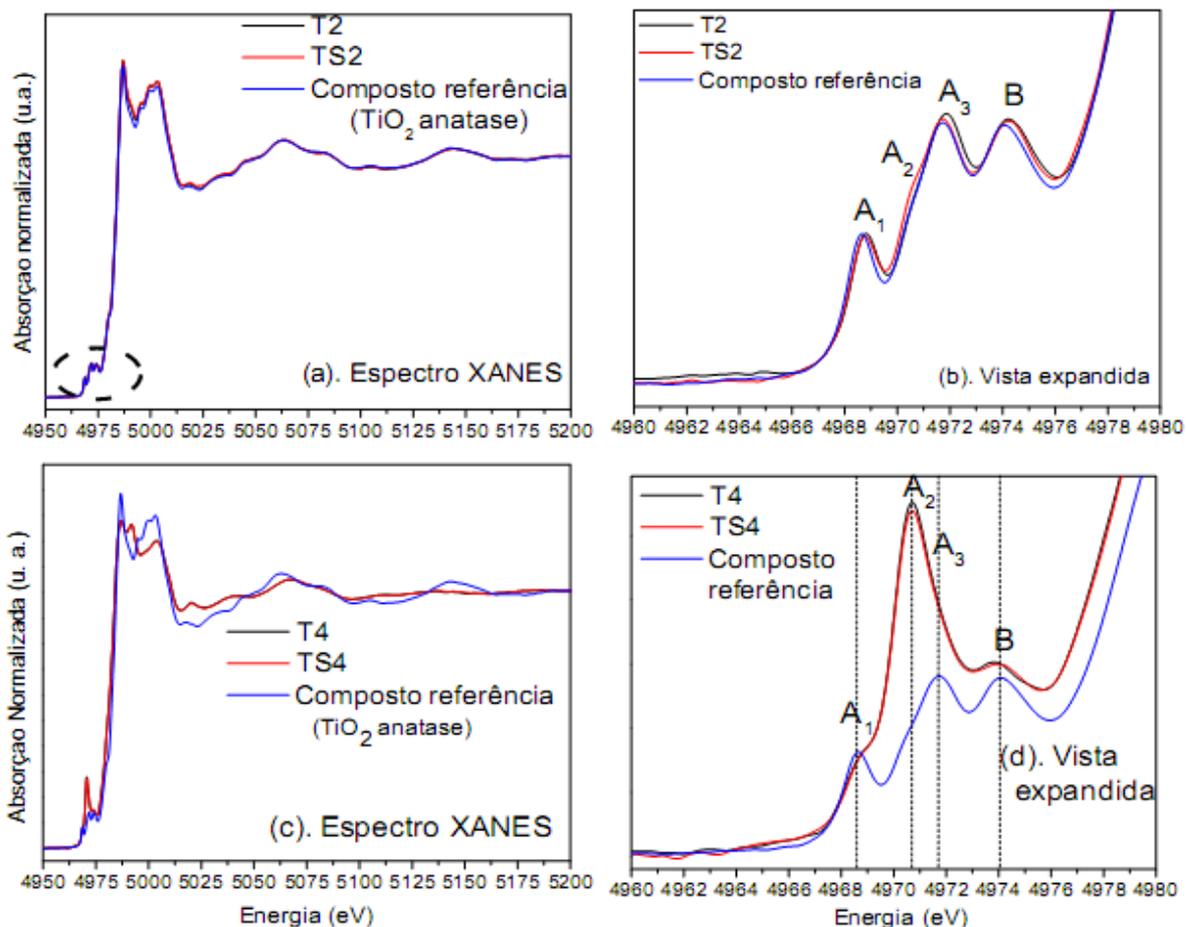


Esta tendência foi observada nas amostras S e TS. Assim, o uso de KOH nas concentrações na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup> promove a estabilização do Sn como precipitado. Por outro lado, o aumento da concentração de KOH para 1 – 5 mol. L<sup>-1</sup> provoca a dissolução do Sn.

Para se avaliar a vizinhança do Ti, principalmente com relação a presença de Sn, algumas amostras foram caracterizadas por espectroscopia XANES. A Figura 4.3 apresenta os espectros obtidos para as amostras T2, TS2, T4 e TS4. A Figura 4a apresenta os espectros normalizados na borda K do Ti de T2, TS2 e também de um composto de TiO<sub>2</sub> anatase, usado como referência. A Figura 4b apresenta uma vista expandida na região da pré-borda de absorção de T2 e TS2 e também do composto de referência de TiO<sub>2</sub> anatase.

Quatro picos principais podem ser observados na Figura 4b, denominados A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> e B. A origem do pico A<sub>1</sub> não é bem estabelecida na literatura e por isto esta transição não será considerada neste trabalho. Já as bandas A<sub>3</sub> e B são atribuídas a transição eletrônica 1s → 3d relativas às transições 1s → 2t<sub>2g</sub> e 1s → 3e<sub>g</sub> em um campo octaédrico, respectivamente, e indicam a presença de Ti hexa-coordenado (TiO<sub>6</sub>). Por outro lado, a transição relativa a A<sub>2</sub> é atribuída à espécies de Ti penta-coordenado, que aparecem em amostras com elevada área superficial específica [27,71].

O pico A<sub>2</sub> foi observado nos espectros em (b) como ‘ombros’ pequenos, que podem ser revelados somente por deconvolução do pico A<sub>3</sub>. Além disso, todos os espectros são semelhantes em (a) ou (b) indicando que T2, TS2 e o composto de referência (TiO<sub>2</sub> anatase) possuem um ambiente químico similar com predominância de Ti hexa-coordenado [27,71]. Estas análises descartaram a possibilidade de dopagem do Sn na estrutura do TiO<sub>2</sub>, visto que não houve mudança na banda de absorção do Ti em TS2 em relação a T2.



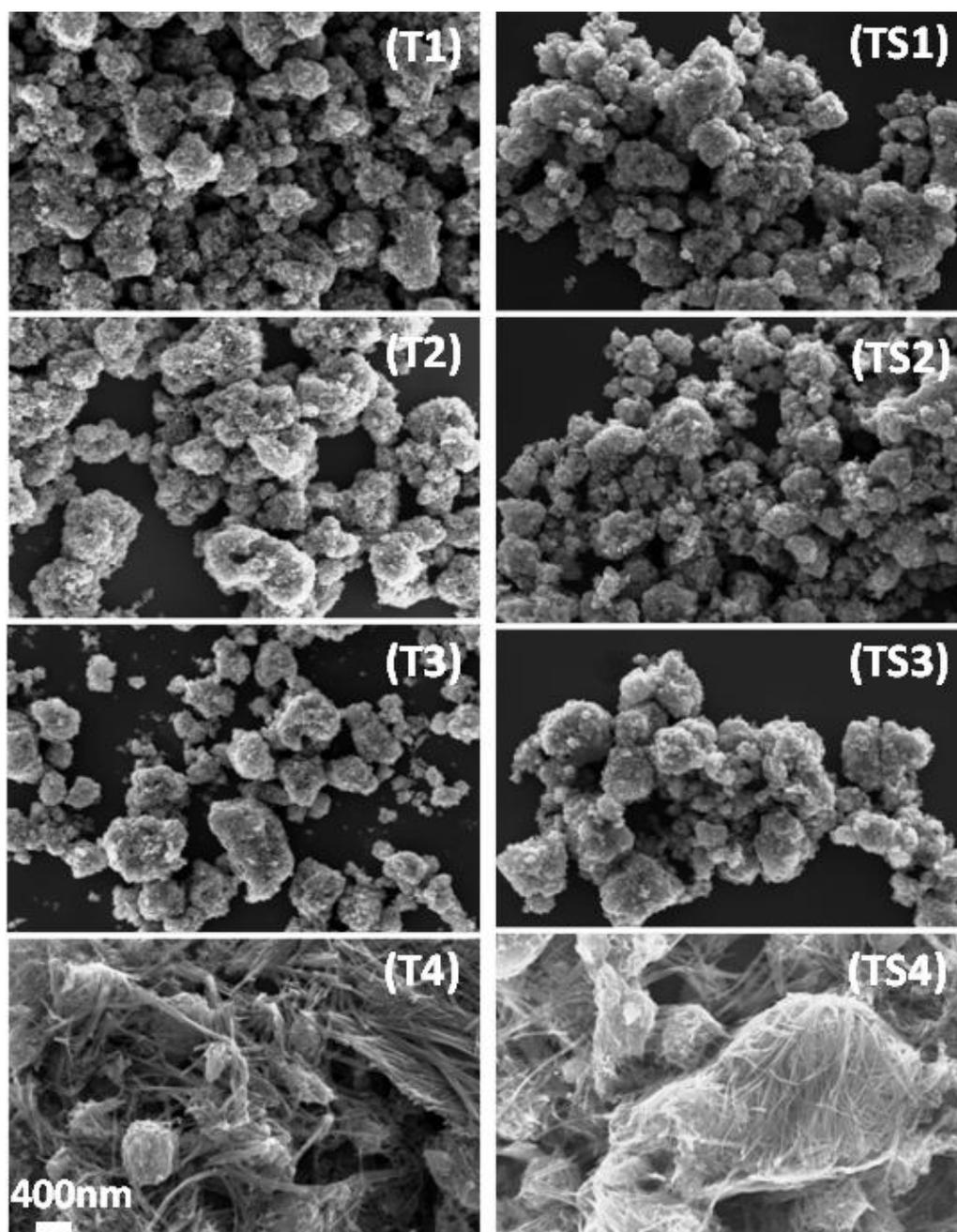
**Figura 4.3.** Espectros XANES na borda K do Ti. (a) espectros XANES de T2 e TS2; (b) vista expandida na região da pré-borda dos espectros de T2 e TS2; (c) espectros XANES de T4 e TS4; (d) vista expandida na região da pré-borda dos espectros de T4 e TS4. Todos os espectros estão comparados com o espectro do composto de referência de  $\text{TiO}_2$  anatase.

Na Figura 4c estão apresentados os espectros XANES de T4 e TS4 e do composto referência de  $\text{TiO}_2$  anatase. Em (d) estão as vistas expandidas das pré- bordas dos espectros apresentados em (c). Como pode ser observado, os espectros de T4 e TS4 são diferentes do espectro do composto de referência,  $\text{TiO}_2$  anatase. Este resultado está de acordo com os resultados de DRX que indicaram a presença da fase cristalina de titanato de potássio em T4 e TS4.

Da Figura 4d, nota-se que os picos  $A_2$  e  $A_3$  da pré-borda das T4 e TS4 possuem intensidades diferentes dos picos da fase anatase. De fato, a intensidade do pico  $A_2$  é bem maior do que no espectro da anatase, sugerindo Ti penta-coordenado nas amostras T4 e TS4. A presença de Ti penta-coordenado

(TiO<sub>5</sub>) já foi observada em estruturas tubulares devido à redução da coordenação média do Ti em materiais com elevada área superficial [27,72], o que é um outro indicativo da presença de nanotubos de titanato em T4 e TS4. Além disso, é importante notar que não há diferenças significativas entre os espectros das amostras T4 e TS4, indicando que os átomos de Ti estão em um ambiente similar também nestas duas amostras.

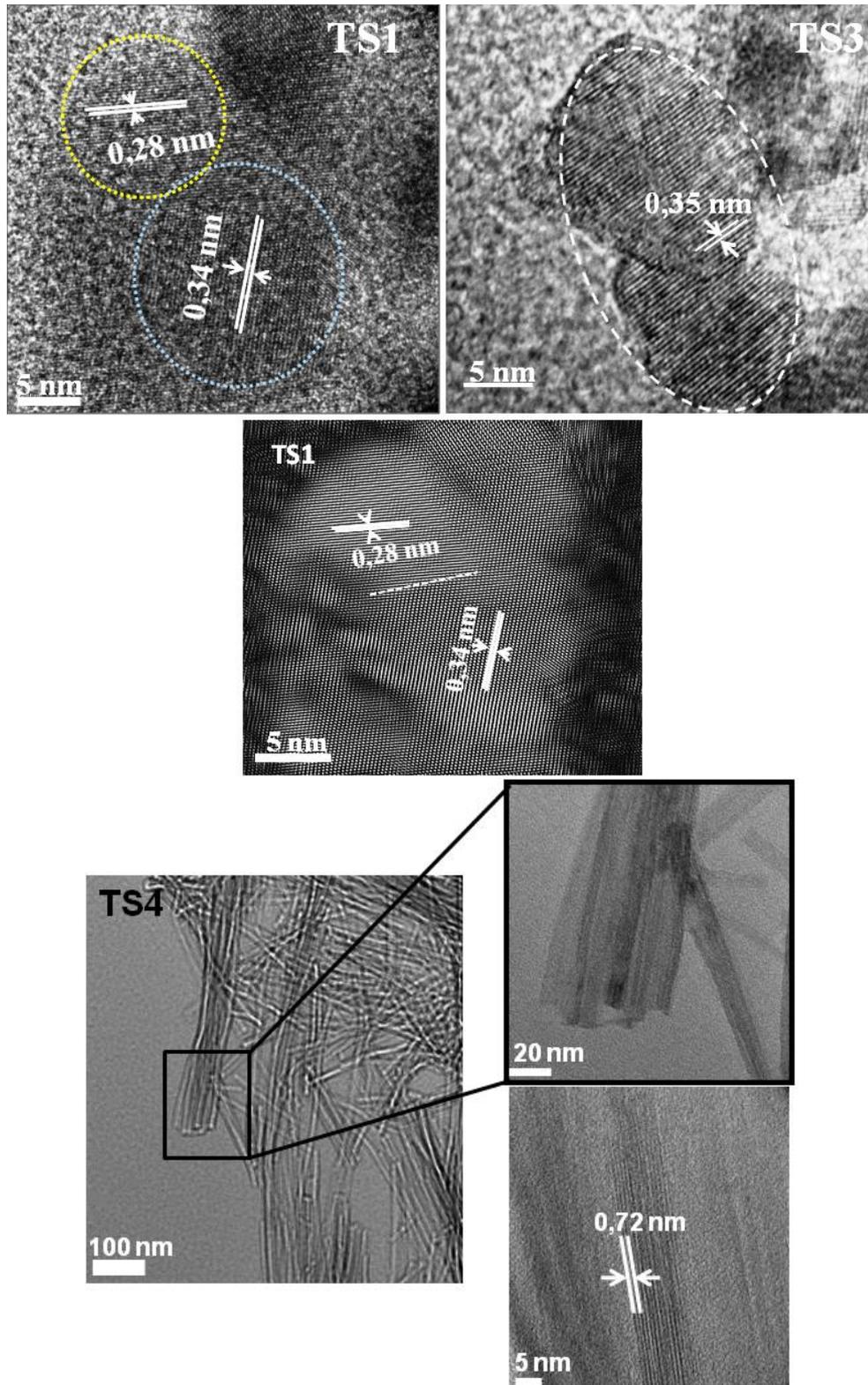
As nanoestruturas sintetizadas foram caracterizadas por MEV/FEG e algumas das imagens obtidas estão apresentadas na Figure 4.4. Observa-se que não há mudança substancial de morfologia entre as amostras obtidas a partir do tratamento hidrotérmico nas concentrações de 10<sup>-4</sup> a 1 mol.L<sup>-1</sup> (T1 – T3 e TS1 – TS3). Por outro lado, T4 e TS4 apresentaram-se com morfologia alongada (em forma de nanotubos ou nanofios) indicando que, além de diferentes fases cristalinas, estas amostras apresentaram também morfologia diferente das obtidas em concentrações de KOH inferiores. Outro ponto que deve ser destacado destas imagens, é que a morfologia das nanoestruturas T e TS são semelhantes, indicando que a presença de Sn nas sínteses, e também nos pós TS1 e TS2, não influenciou na morfologia dos materiais obtidos a ponto de ser perceptível por esta técnica.



**Figura 4.4.** Imagens obtidas por MEV/FEG das amostras sintetizadas T e TS.

Imagens representativas de MET (incluindo imagens em alta resolução) de algumas amostras sintetizadas estão apresentadas na Figura 4.5. Como pode ser observado, nanopartículas foram observadas em TS1 assim como em TS3, e nanotubos em TS4. A fase  $\text{TiO}_2$  anatase pode ser identificada pela presença do conjunto de planos (101) com distância interplanar de 0,34 nm (próximo a 0,352 nm, de acordo com a ficha JCPDS 21-1272). Em TS3 pode-se

observar uma partícula de  $\text{TiO}_2$  anatase (0,35 nm) com algumas dezenas de nanômetros e que provavelmente cresceu por coalescência orientada.

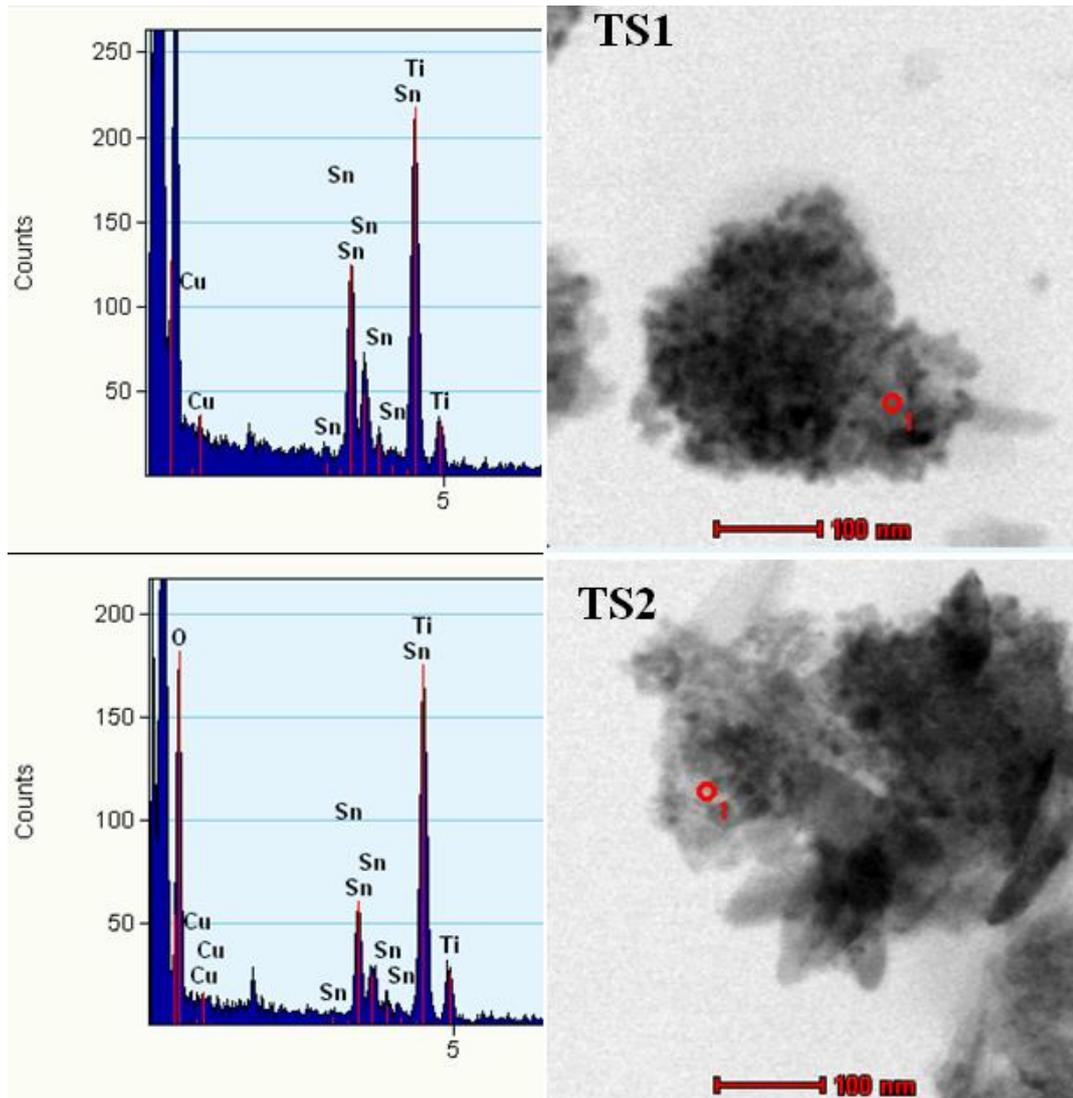


**Figura 4.5.** Imagens representativas obtidas por MET das amostras sintetizadas TS1, TS3 e TS4.

A imagem de TS1 indica a presença de SnO<sub>2</sub> cassiterita, identificada pelo conjunto de planos (101) com distância interplanar de 0,28 nm (próximo a 0,2642, de acordo com JCPDS 41-1445 ) desta fase. Nesta mesma imagem, pode-se observar também a presença de planos com distância interplanar de aproximadamente 0,34 nm (próximo a 0,353 nm) que indicaram a presença também de TiO<sub>2</sub> anatase. A imagem tratada de TS1 (TS1 inferior), que foi obtida por filtragem através de transformada de Fourier, indicou a presença de interface entre nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>.

Nas imagens de TS4, observa-se a presença de ‘feixes’ de nanotubos de titanato de potássio com diâmetro em torno de 10 nm. Imagens em alta resolução revelaram a presença de espaçamentos em torno de 0,72 nm. Este valor é idêntico ao valor tipicamente apresentado para separação entre as multicamadas dos nanotubos de titanato, sendo consistente com o pico a  $2\theta \approx 10^\circ$  nos difratogramas de raios X [15,25]. Além disso, planos cristalográficos relativos à fase SnO<sub>2</sub> cassiterita não foram observados nas imagens de TS4.

As amostras TS1 e TS2 foram caracterizadas também por STEM. O intuito destas análises foi obter as imagens por STEM e avaliar as quantidades de Sn e Ti por microanálise por EDX em regiões pequenas das amostras. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.6.



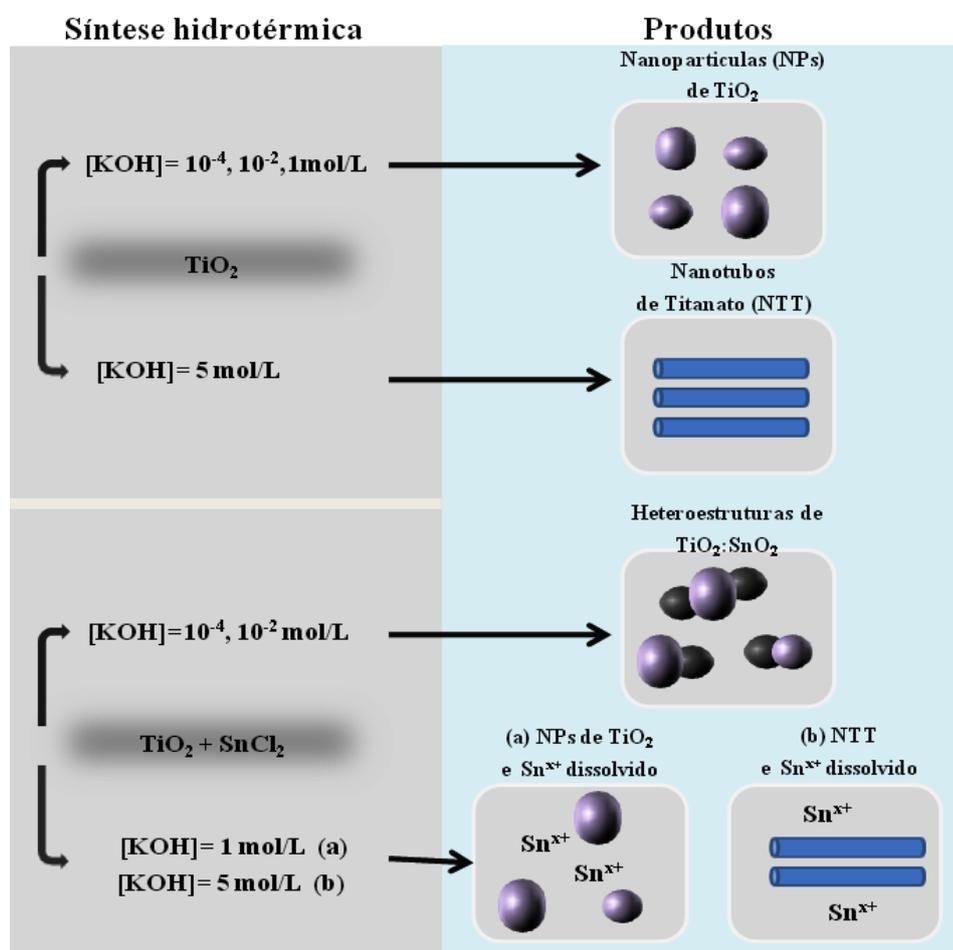
**Figura 4.6.** Espectros de EDX (esquerda) e as imagens obtidas por STEM (direita) de TS1 e TS2. Em cada imagem, estão marcadas as regiões onde os espectros foram adquiridos.

As imagens obtidas revelaram a presença de aglomerados na faixa de 200 – 400 nm. Para as duas amostras TS1 e TS2, as intensidades dos picos dos espectros de EDX indicaram a presença de quantidades consideráveis de Sn, juntamente com Ti, e em regiões localizadas (poucos nanômetros), o que demonstrou que as fases  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  estão muito próximas formando interfaces, como já indicado pelas imagens de MET em alta resolução. Este era o principal objetivo de síntese deste estudo, visto que a presença de interfaces entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  tende a favorecer a transferência de cargas entre estas fases associadas.

A transferência de cargas pode contribuir para o aumento da fotoatividade, assunto que será discutido na sequência deste texto (seção 4.1.2).

Vale ressaltar que as análises por EDX apresentadas na Figura 4.6 foram feitas em regiões bem localizadas e, portanto, as intensidades dos picos de Sn de TS1 e TS2 não podem ser comparadas para se dizer qual destas amostras apresenta maior quantidade de Sn ou Ti. Esta avaliação pode ser feita pelos resultados apresentados na Tabela 4.1.

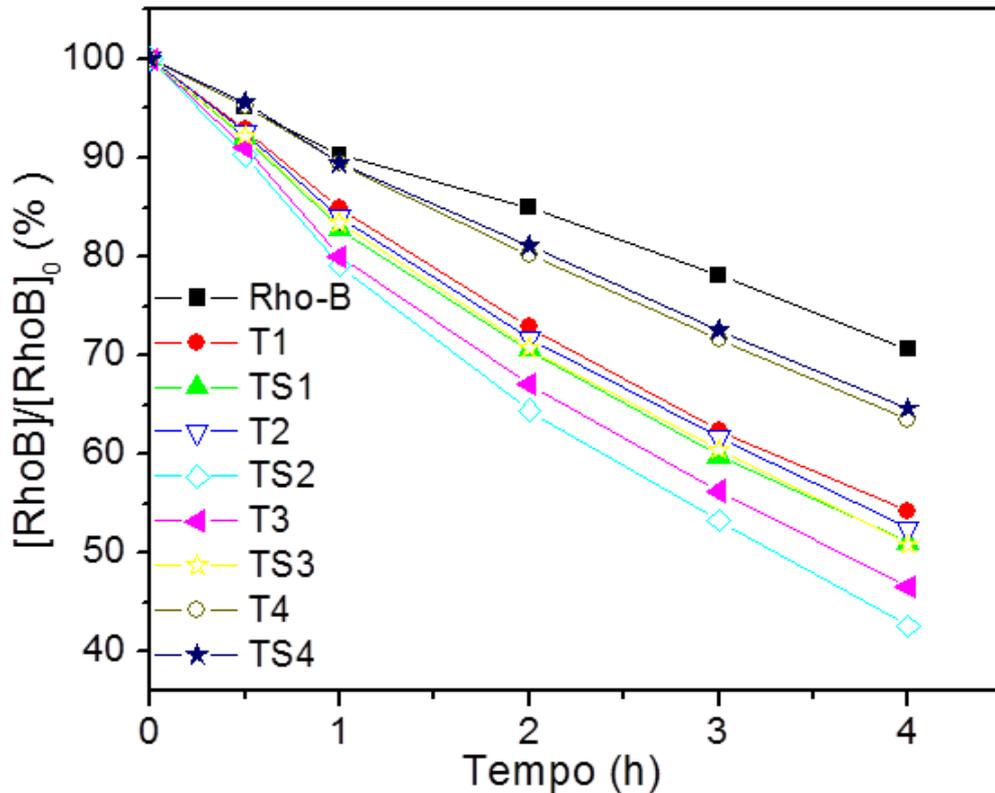
A Figura 4.7 apresenta um esquema com o resumo dos resultados obtidos sobre a síntese das amostras T e TS.



**Figura 4.7.** Ilustração com as sínteses das amostras T e TS e os materiais obtidos em cada uma das condições estudadas.

#### 4.1.2. Avaliação do potencial fotocatalítico das amostras sintetizadas T e TS

Foi avaliado o potencial fotocatalítico das amostras sintetizadas T (T1 – T4) e TS (TS1 – TS4) frente à fotodegradação do corante Rho-B. As curvas de fotodegradação obtidas estão apresentadas na Figura 4.8.



**Figura 4.8.** Curvas de fotodegradação da Rho-B com as amostras sintetizadas T e TS.

A avaliação dos resultados desta figura pode ser facilitada calculando-se as constantes de velocidades da reação de fotodegradação da Rho-B. O modelo mais adequado para estas curvas foi o modelo de reação de primeira ordem em relação à Rho-B, de acordo com as considerações apresentadas a seguir [73,74].

A lei de velocidade para reação de fotodegradação da Rho-B pode ser representada pela equação 16. Nesta equação, 'v' é a velocidade de fotodegradação de Rho-B, [S.A.] a concentração de sítios ativos do catalisador e k' é a constante de velocidade da reação de fotodegradação (k'=k.[S.A.]

considerando que a concentração de sítios ativos do catalisador [S.A.] é constante durante o processo fotocatalítico. Esta consideração é possível para as curvas da Figura 4.8, pois as quantidades de catalisador foram constantes durante todo o teste fotoacatalítico (0,002 g de cada material).

$$v = -\frac{d[RhoB]}{dt} = k.[S.A.].[RhoB] = k'[RhoB] \quad (\text{Eq. 16})$$

Denominando a concentração inicial de Rho-B como  $[RhoB]_0$  e integrando a Eq. 16 do tempo inicial 't<sub>0</sub>' (t<sub>0</sub>=0) até um tempo 't', a eq. 17 é obtida.

$$-\ln\left(\frac{[RhoB]}{[RhoB]_0}\right) = k't \quad (\text{Eq. 17})$$

De acordo com a equação acima, se um gráfico do negativo de  $\ln\{[RhoB]/[RhoB]_0\}$  em função de t for construído, uma reta será obtida cuja a inclinação k' é a constante da reação de fotodegradação que é de primeira ordem. A Tabela 4.3. apresenta os valores de k' obtidos por estes cálculos, os valores experimentais de área superficial específica (A. S.) e a identificação das fases cristalinas presentes em cada uma das amostras.

Os valores de A. S. de T1–T3 e TS1–TS3 (obtidas de 10<sup>-4</sup> a 1 mol.L<sup>-1</sup>) não apresentaram tendência definida. É observado somente que as suas áreas superficiais específicas são inferiores às de T4 e TS4 (5 mol.L<sup>-1</sup>), que apresentaram alta área superficial específica acima de 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Este valor alto de A.S. é característico de nanotubos de titanato obtidos por rota hidrotérmica, pois geralmente possuem estrutura lamelar porosa [15].

**Tabela 4.3.** Valores de área superficial específica (A. S.), constantes de velocidade ( $k'$ ) e as fases identificadas por DRX. A, C e T referem-se a  $\text{TiO}_2$  Anatase,  $\text{SnO}_2$  Cassiterita e Titanato de potássio, respectivamente.

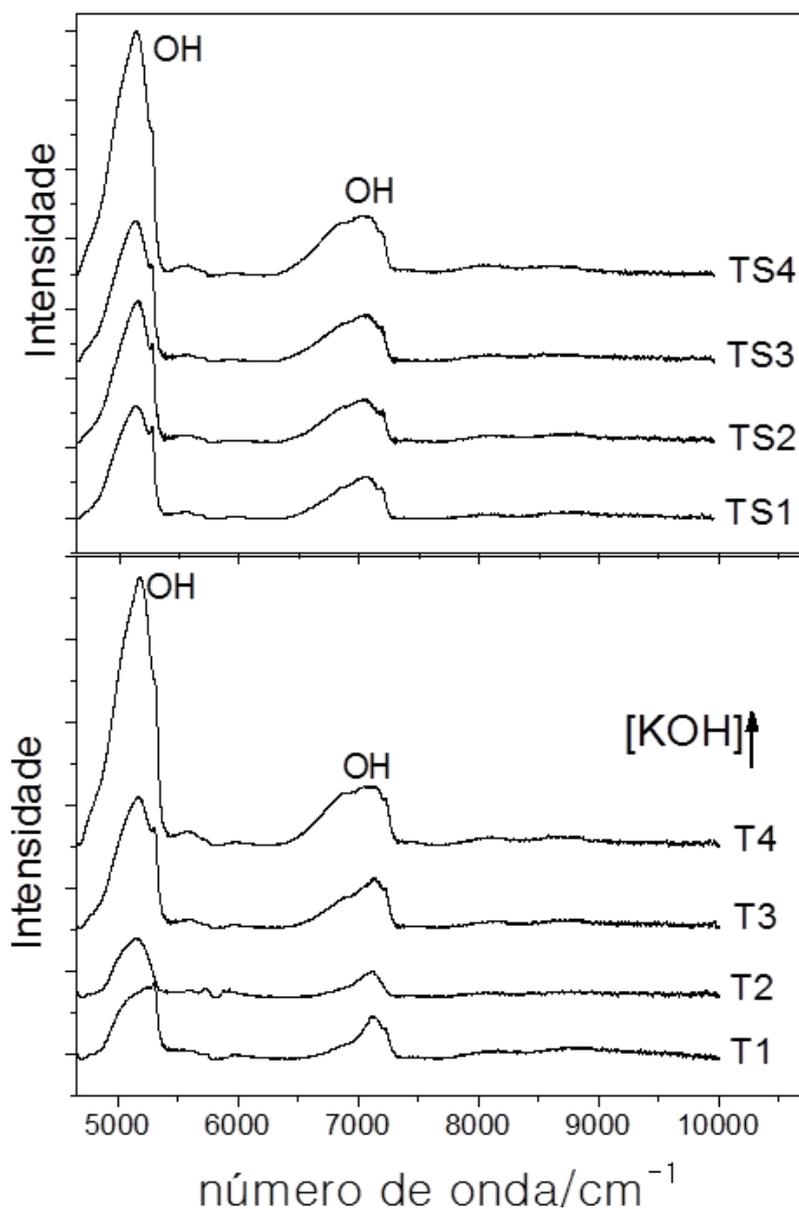
<b>Amostra</b>	<b>A. S. (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b><math>k'</math> (<math>10^{-2} \cdot \text{h}^{-1}</math>)</b>
<i>RhoB pura</i>	-	8
<i>T1</i>	157 (A)	15
<i>TS1</i>	99 (A+C)	<b>17</b>
<i>T2</i>	50 (A)	16
<i>TS2</i>	103 (A+C)	<b>21</b>
<i>T3</i>	114 (A)	19
<i>TS3</i>	113 (A)	17
<i>T4</i>	<b>275 (T)</b>	<b>11</b>
<i>TS4</i>	<b>254 (T)</b>	<b>11</b>

Por meio da análise das constantes de velocidade observa-se que apesar da elevada área superficial das amostras compostas por titanatos (T4 e TS4) estas foram menos eficientes do que as amostras compostas por anatase (T1-T3 e TS1-TS3).

Quando se avalia os valores das constantes de velocidade, comparando-se as amostras T e TS obtidas na mesma concentração de KOH, observa-se que TS1 ( $k'=17$ ) e TS2 ( $k'=21$ ) apresentaram valor maior de  $k'$  do

que T1 ( $k'=15$ ) e T2 ( $k'=16$ ), respectivamente. Isto pode ser explicado pelo fato de que TS1 e TS2 apresentaram SnO<sub>2</sub> em suas estruturas, sendo este provavelmente o fator responsável pela a melhor fotoatividade destas amostras. Por este motivo, TS3 e TS4 não foram mais eficientes do que as suas respectivas amostras T3 e T4.

A eficiência do processo fotocatalítico depende, entre outros fatores, da quantidade de grupos hidroxilas (OH) presentes na superfície do fotocatalisador. Os grupos OH adsorvidos podem formar radicais OH que são considerados os principais responsáveis pelo processo de oxidação e degradação da molécula do contaminante orgânico, de acordo com as equações 2 e 3 [11]. Desta maneira, é importante avaliar a quantidade de grupos hidroxilas presente nos fotocatalisadores. Com este objetivo, as amostras T e TS foram caracterizadas por espectroscopia NIR e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 4.9.



**Figura 4.9.** Espectros NIR das amostras sintetizadas T e TS.

Dois picos principais foram identificados nos espectros. O pico mais intenso com máximo a aproximadamente  $5200\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído à uma banda de combinação (estiramento e dobramento) de O–H e o pico alargado a aproximadamente  $7050\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído à transição do primeiro sobre-nível ( $2\nu$ ) de grupos hidroxilas livres (O–H sem ligação de hidrogênio) [62].

Analisando estes dois picos, pode-se observar que, em geral, o aumento da concentração de base durante a síntese ocasionou o aumento da quantidade de grupos hidroxilas nos produtos de síntese, exceto para o caso das

amostras T1 e T2 que apresentaram picos com intensidades semelhantes. De fato, as intensidades dos picos aumentam de T1 para T4 e de TS1 para TS4, sendo que as amostras T4 e TS4 apresentaram intensidades bem mais pronunciadas em relação às outras amostras.

Correlacionando estes resultados com o teste fotocatalítico pode-se inferir que a quantidade de grupos hidroxilas não é o fator determinante na eficiência das nanoestruturas sintetizadas. Além disso, o fator área superficial também não foi o fator determinante, visto que os nanotubos de titanato (T4 e TS4) apresentaram valores elevados de A. S. e também grandes quantidades de grupos hidroxilas, no entanto, apresentaram os menores valores de  $k'$ .

Como pode ser observado pelas análises obtidas por XANES da Figura 4.3, o titanato apresentou o Ti penta-coordenado ( $\text{TiO}_5$ ) como a principal unidade de coordenação. Já a fase  $\text{TiO}_2$  anatase apresentou o Ti hexa-coordenado ( $\text{TiO}_6$ ). Assim, dos resultados apresentados neste estudo, pode-se inferir que a eficiência do processo fotocatalítico está relacionada com a presença de unidades  $\text{TiO}_6$ , sendo razoável sugerir que o sítio ativo seja o Ti hexa-coordenado.

### ***4.1.3. Sumário do capítulo***

Um método hidrotérmico em meio alcalino para a síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , co-precipitados de  $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2$  e nanotubos de titanato de potássio foi apresentado. Quanto às fases de Ti, as amostras obtidas em concentrações de KOH mais baixas foram compostas de  $\text{TiO}_2$  anatase, enquanto que as obtidas com KOH a  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  foram compostas por nanotubos de titanato de potássio com elevada área superficial específica. Quanto às sínteses dos co-precipitados,  $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2$  foram obtidos em KOH a  $10^{-4}$  e  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Por outro lado, em concentrações maiores de KOH, o  $\text{SnO}_2$  não foi formado.

A investigação da fotoatividade das amostras T e TS apresentou que, apesar de menor área superficial específica e menor quantidade de grupos hidroxilas, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  anatase foram mais eficientes do que os nanotubos de titanato. Adicionalmente, os materiais mistos de  $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2$  foram mais eficientes do que os materiais de anatase obtidos na mesma concentração de KOH, demonstrando que a interface  $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2$  é um fator chave para a fotoatividade dos materiais. Os resultados também apresentaram novos e fortes indícios de que a eficiência dos processos fotocatalíticos depende da presença de Ti hexa-coordenado ( $\text{TiO}_6$ ), sendo esta a provável causa da baixa fotoatividade de fases de titanatos, que apresentaram majoritariamente Ti penta-coordenado ( $\text{TiO}_5$ ).

## 4.2. Síntese de nanoestruturas de óxidos de Ti: avaliação do precursor

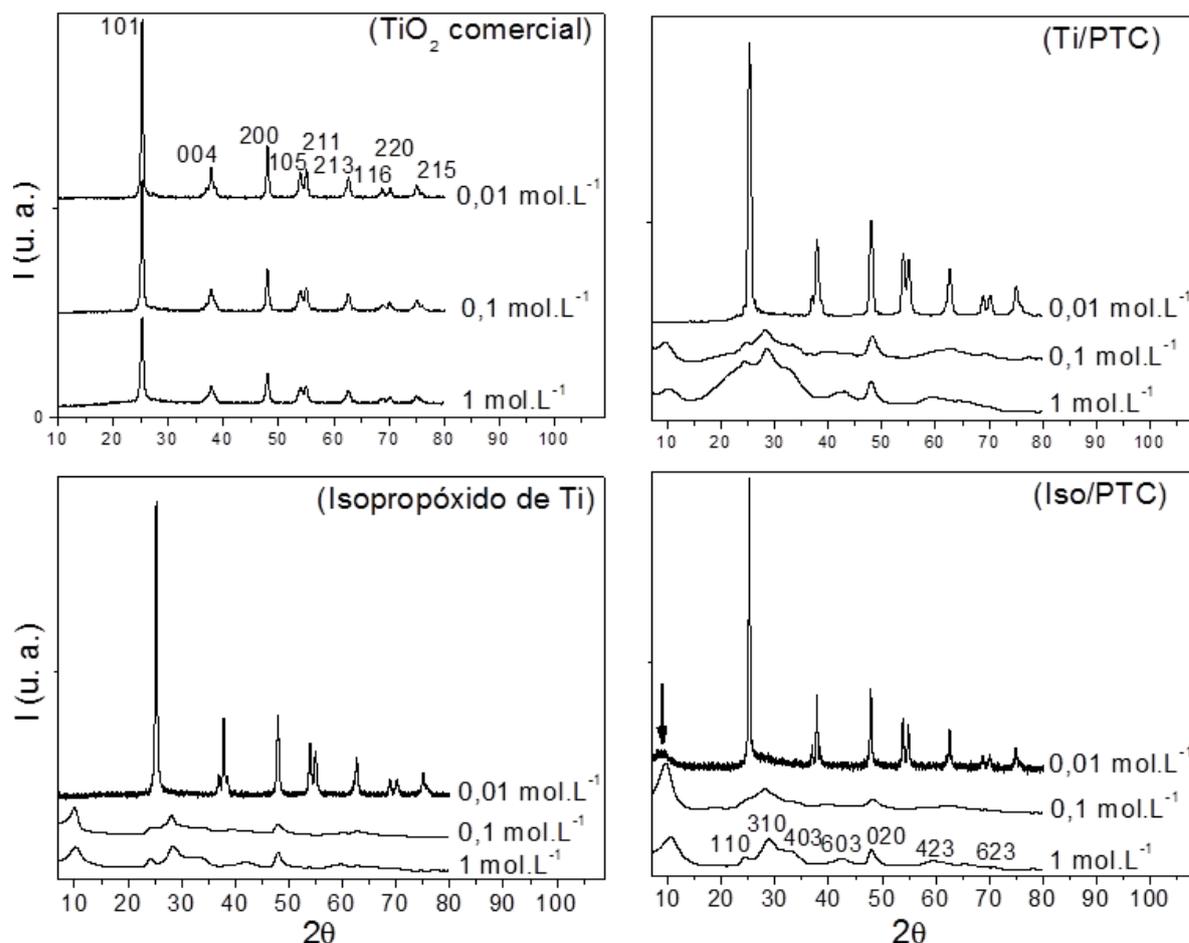
Nesta seção, serão apresentados os resultados e as discussões sobre o efeito do tipo de precursor na síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de Ti, de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.3.

Nanoestruturas de óxidos de Ti de diferentes morfologias e fases cristalinas foram sintetizadas a partir de 4 precursores em KOH a 0,01; 0,1 e 1 mol. L<sup>-1</sup>. Foram utilizados os precursores comerciais TiO<sub>2</sub> e isopropóxido de Ti e os sintetizados Ti/PTC e Iso/PTC. As nanoestruturas sintetizadas e os precursores foram caracterizados por DRX, espectroscopia Raman e NIR, termogravimetria, MEV e MET. O potencial fotocatalítico das nanoestruturas também foi avaliado.

As nanoestruturas obtidas do TiO<sub>2</sub> comercial apresentaram características similares. Já as obtidas dos precursores de PTC apresentaram grande dependência da concentração de KOH, especialmente o precursor Iso/PTC. A estrutura em lamelas do PTC foi determinante na formação de nanofitas, e também favorecem a formação de outras estruturas, pelo processo de enrolamento de suas lamelas, tais como nanobastões, nanofios e nanotubos. Semelhante ao estudo da seção 4.1, baixa fotoatividade foi observada para as nanoestruturas de titanatos, no entanto, o material com mistura das fases TiO<sub>2</sub>/titanato apresentou resultados promissores.

#### ***4.2.1. Caracterização estrutural dos precursores e das nanoestruturas sintetizadas***

Todas as nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas foram primeiramente caracterizadas por DRX e os difratogramas estão apresentados na Figura 4.10. Como pode ser observado, o tratamento hidrotérmico do precursor  $\text{TiO}_2$  comercial resultou na formação de  $\text{TiO}_2$  anatase (JCPDS 21-1272) em todas as três concentrações de KOH usadas (0,01; 0,1 e 1 mol.  $\text{L}^{-1}$ ). Em geral, dos difratogramas das nanoestruturas sintetizadas a partir dos outros precursores (Isopropóxido de Ti comercial, Ti/PTC e Iso/PTC) identificam-se a presença de  $\text{TiO}_2$  anatase nas nanoestruturas obtidas a 0,01 mol.  $\text{L}^{-1}$  e titanato de potássio nas obtidas a 0,1 e 1 mol.  $\text{L}^{-1}$ .

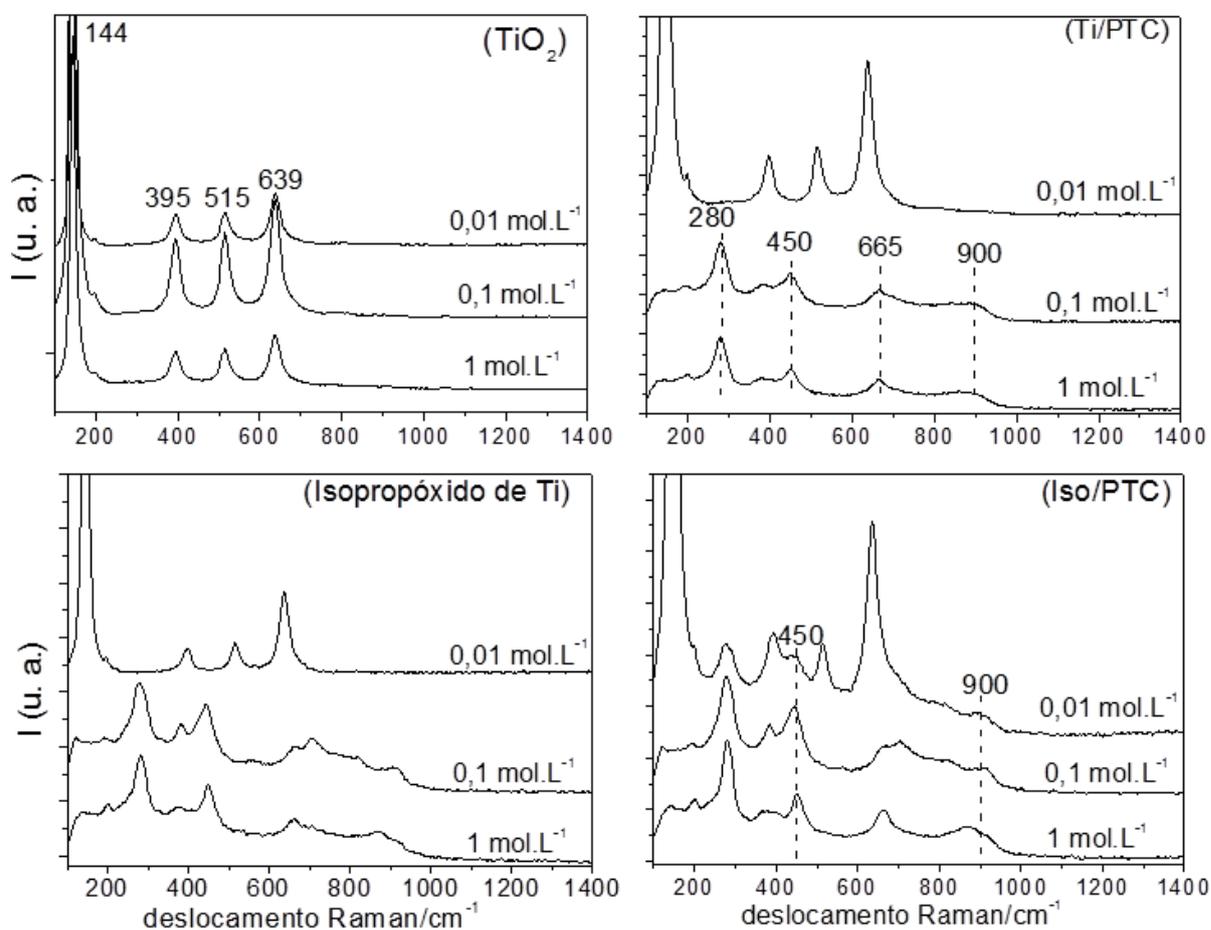


**Figura 4.10.** Difratoogramas de raios X das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Os precursores usados nas sínteses estão apresentados na parte superior de cada gráfico. Os picos identificados com seus respectivos hkl em ‘TiO<sub>2</sub> comercial – 0,01 mol. L<sup>-1</sup>’ são relativos à fase TiO<sub>2</sub> anatase, e em ‘Iso/PTC – 1 mol. L<sup>-1</sup>’ relativos ao titanato de potássio.

O pico alargado localizado a  $2\theta \approx 10^\circ$ , que está presente em alguns difratogramas, foi atribuído à difração devido ao espaçamento interlamelar das estruturas compostas por titanato [25]. Este pico aparece também no difratograma da nanoestrutura obtida do Iso/PTC em KOH a  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ , o que indica a presença de uma pequena quantidade de titanato neste material, além da fase TiO<sub>2</sub> anatase.

As nanoestruturas sintetizadas também foram caracterizadas por espectroscopia Raman para confirmar as fases obtidas. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 4.11. A fase TiO<sub>2</sub> anatase pode ser identificada pelos deslocamentos Raman a aproximadamente 144 (mais intenso), 395, 515 e

$639\text{ cm}^{-1}$  [75]. Estruturas de titanato podem ser identificadas pelos deslocamentos Raman com picos mais intensos a aproximadamente  $280$ ,  $450$ ,  $665$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , assim como os picos menos intensos próximos a  $140$ ,  $200$  e  $380\text{ cm}^{-1}$  [59,76,77]. Especialmente os picos a aproximadamente  $280$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos às ligações do tipo Ti–O–M (K, Na) [76], o que indicaria a presença de titanato de potássio nos materiais sintetizados no presente trabalho.



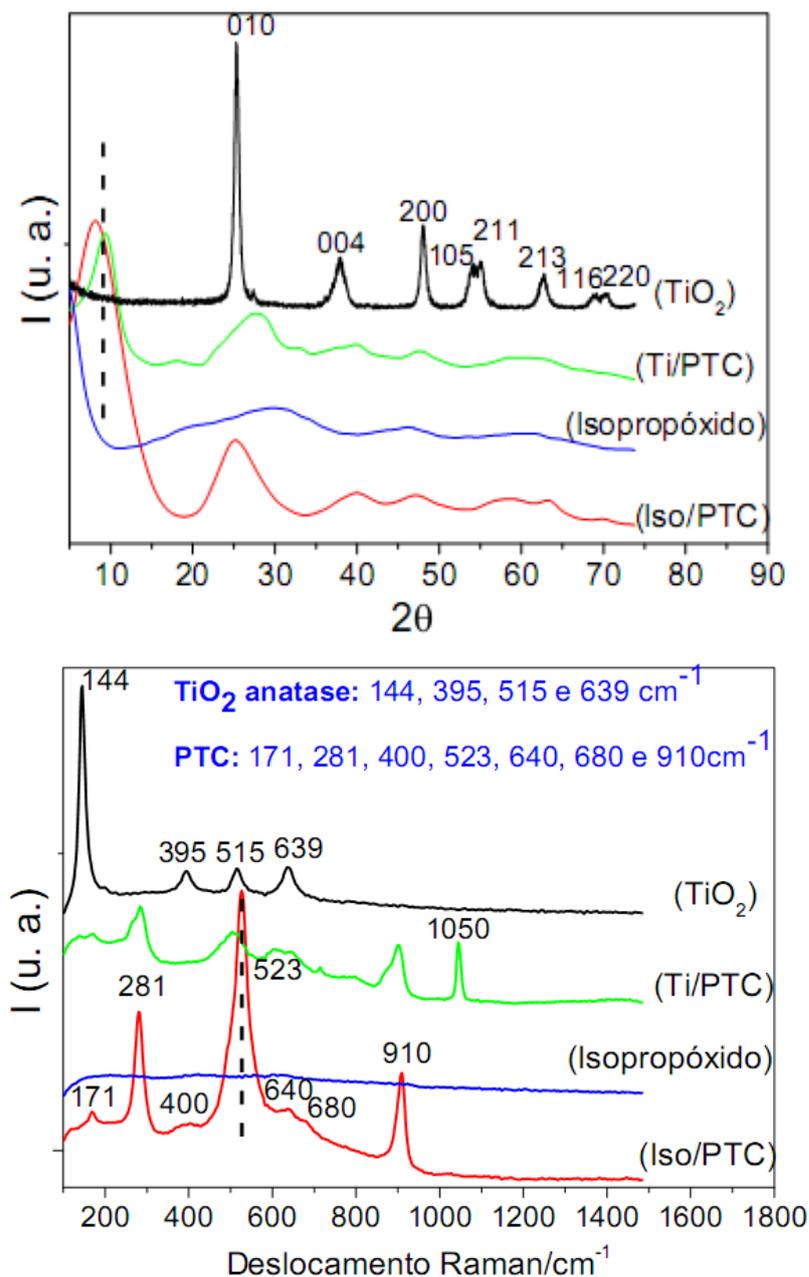
**Figura 4.11.** Espectros Raman das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Os precursores usados nas sínteses estão apresentados na parte superior de cada gráfico. Os picos identificados com os deslocamentos Raman em ‘TiO<sub>2</sub> – 0,01 mol. L<sup>-1</sup>’ são relativos à fase TiO<sub>2</sub> anatase, e em ‘Ti/PTC – 1 mol. L<sup>-1</sup>’ são relativos ao titanato de potássio.

De maneira similar aos resultados obtidos por DRX, somente TiO<sub>2</sub> anatase foi identificada nas amostras obtidas a partir do TiO<sub>2</sub> comercial. Dos outros precursores, TiO<sub>2</sub> anatase foi obtida somente com KOH a  $0,01\text{ mol. L}^{-1}$  e

titanato a 0,1 e 1 mol. L<sup>-1</sup>. Além disso, foram observados picos pequenos nas regiões relativas à fase de titanato (aproximadamente 450 e 900 cm<sup>-1</sup>) no espectro das nanoestruturas obtidas do Iso/PTC 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Embora a fase TiO<sub>2</sub> anatase seja majoritária neste material, estes picos sugerem também a presença de alguma quantidade de titanato, como já indicado por DRX.

Os quatro precursores também foram caracterizados por DRX e espectroscopia Raman, como apresentado na Figura 4.12. Os difratogramas do TiO<sub>2</sub> e isopropóxido de Ti, respectivamente, revelaram a presença de TiO<sub>2</sub> anatase e material amorfo. Os difratogramas dos precursores de PTC (Ti/PTC e Iso/PTC) são similares e apresentaram dois picos alargados (ou bandas) principais, observados a  $2\theta \approx 10^\circ$  (marcado pela linha tracejada) e  $2\theta \approx 25^\circ$ . O primeiro pico pode ser atribuído a difração entre as lamelas empilhadas indicando que estes precursores possuem características lamelares. Já o último pico não foi identificado neste estudo.

Se observarmos a Figura 4.10 veremos que o pico  $2\theta \approx 10^\circ$  também está presente nos difratogramas das amostras compostas por titanatos, o que sugere que os precursores de PTC, mesmo antes de qualquer tratamento hidrotérmico, apresentaram semelhanças estruturais com as estruturas de titanatos obtidas após o tratamento hidrotérmico. Além disso, estes picos ( $2\theta \approx 10^\circ$  e  $25^\circ$ ) indicam alguma organização estrutural para os precursores de PTC, e conseqüentemente, que não são completamente amorfos.



**Figura 4.12.** Difratomogramas de raios X (superior) e espectros Raman (inferior) dos quatro precursores utilizados para síntese hidrotérmica das nanoestruturas de óxidos de Ti. No difratograma e espectro Raman do  $\text{TiO}_2$  estão apresentados, respectivamente, os hkl e os deslocamentos Raman atribuídos a fase  $\text{TiO}_2$  anatase. No espectro Raman do Iso/PTC estão os deslocamentos Raman atribuídos ao PTC.

Os espectros Raman dos precursores da Figura 4.12 confirmaram a presença de  $\text{TiO}_2$  anatase no precursor  $\text{TiO}_2$ . Além disso, no espectro do isopropóxido de Ti não foi observado qualquer pico.

Já a identificação dos picos nos espectros Raman dos precursores é mais complexa. Um estudo anterior apresentou que o PTC pode ser identificado pelos deslocamentos próximos a 171, 281, 400, 523, 640, 680 e 910  $\text{cm}^{-1}$  [78]. O deslocamento a 910  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído a estiramentos  $\nu(\text{O} - \text{O})\nu_1$ , que é característico de espécies coordenadas de peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ). Os deslocamentos a 523 e 640  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos  $\nu(\text{Ti} - \text{O}_2)\nu_2$  e  $\nu(\text{Ti} - \text{O}_2)\nu_3$ , respectivamente, e revelam a presença de espécies  $\text{Ti(IV)O}_2^{2-}$ . Já o deslocamento a 281  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado à presença de espécies  $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$  [78]. Os precursores Ti/PTC e Iso/PTC utilizados no presente trabalho apresentaram picos nestas regiões relativas aos deslocamentos Raman atribuídos à estrutura do PTC. Além destes deslocamentos, um pico em aproximadamente 1050  $\text{cm}^{-1}$  foi observado somente no espectro do Ti/PTC. No entanto, não foi possível identificar a origem deste pico por espectroscopia Raman.

Além do pico a 1050  $\text{cm}^{-1}$ , os espectros Raman dos precursores Iso/PTC e Ti/PTC apresentaram outra diferença significativa. No primeiro, o pico mais intenso foi a 523  $\text{cm}^{-1}$  (relacionado às espécies de  $\text{Ti} - \text{O}_2 - \text{Ti}$ ). Já no segundo espectro, o pico mais intenso foi a 281  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ ). Portanto, pode-se inferir que o precursor Iso/PTC possui maior razão  $(\text{Ti}-\text{O}_2-\text{Ti})/(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti})$ , e conseqüentemente, uma concentração maior de peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$ ) do que o precursor Ti/PTC.

É importante enfatizar que tanto os difratogramas (Figura 4.10) quanto os espectros Raman (Figura 4.11) das fases de titanato possuem semelhanças com os difratogramas e espectros dos precursores de PTC (Figura 4.12), respectivamente. Embora na temperatura de síntese utilizada (200 °C) seja esperada a degradação total do precursor para a formação do óxido, a dificuldade na diferenciação dos picos do titanato e do precursor não nos permitiu concluir se o material obtido do Iso/PTC a 0,01 mol.  $\text{L}^{-1}$  é composto por uma mistura  $\text{TiO}_2$  anatase/titanato ou  $\text{TiO}_2$  anatase/precursor não degradado. Contudo, a ausência de pico a aproximadamente 523  $\text{cm}^{-1}$  (relativo ao peróxido

e que está presente no Iso/PTC) indica que provavelmente tenha uma mistura de  $\text{TiO}_2$  anatase/titanato neste material.

Para determinação elementar, algumas amostras sintetizadas foram caracterizadas por EDX. A Tabela 4.4 apresenta os resultados com as proporções molares relativas dos elementos K e Ti das nanoestruturas sintetizadas nas concentrações 0,01 e 1 mol.L<sup>-1</sup> de KOH. Como pode ser visto, o percentual de K nas nanoestruturas obtidas do  $\text{TiO}_2$  é baixo, sendo que na nanoestrutura obtida a 0,01 mol. L<sup>-1</sup> não foi encontrado K.

O conteúdo de K nas nanoestruturas obtidas dos outros precursores (Isopropóxido de Ti, Ti/PTC e Iso/PTC) foi dependente da concentração de KOH de síntese, sendo que concentrações mais elevadas implicaram em quantidades maiores de K. De maneira geral, a quantidade de K nas nanoestruturas obtidas a 0,01 mol. L<sup>-1</sup> foi pequena e nas nanoestruturas obtidas a 1 mol. L<sup>-1</sup> foi alta. Isto já era esperado, pois os resultados obtidos por DRX e Raman já indicaram a presença de titanato de potássio nas nanoestruturas obtidas a 1 mol.L<sup>-1</sup>.

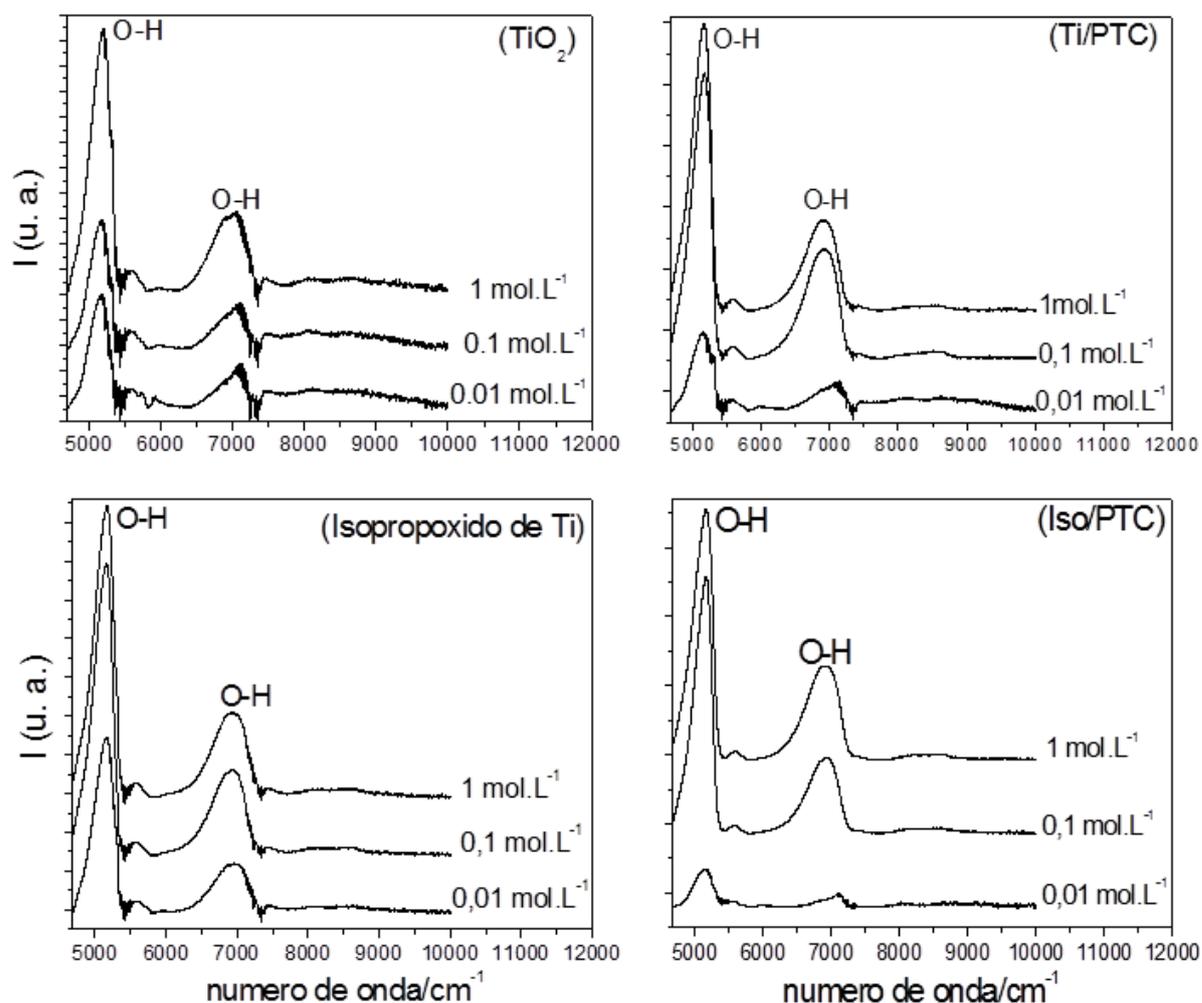
**Tabela 4.4.** Proporções molares relativas obtidas por EDX de K e Ti nos pós de algumas nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Na última coluna estão os valores das razões Ti/K.

<b>Amostras</b>	<b>K</b>	<b>Ti</b>	<b>Relação Ti/K</b>
<b>TiO<sub>2</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	4	96	24
<b>TiO<sub>2</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	0	100	-
<b>Ti/PTC 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>15</b>	85	<b>6</b>
<b>Ti/PTC 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	1	99	99
<b>Isopropóxido de Ti 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>20</b>	80	<b>4</b>
<b>Isopropóxido de Ti 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	1	99	99
<b>Iso/PTC 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>16</b>	84	<b>5</b>
<b>Iso/PTC 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	1	99	99

Por meio dos resultados obtidos por EDX, pode-se obter uma estimativa da razão molar entre Ti e K nas nanoestruturas sintetizadas. Por exemplo, para o material obtido do Isopropóxido de Ti a  $1 \text{ mol. L}^{-1}$  esta razão foi igual a 4. Este valor indicaria uma estrutura do tipo  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ , já mencionada na seção 4.1 como uma possível estrutura do titanato de potássio.

No entanto, por meio do estudo apresentado nesta seção fica claro que não podemos estabelecer a estrutura exata destes materiais de titanato de potássio pelos resultados de DRX, espectroscopia Raman e EDX. Se observarmos as figuras 4.10 e 4.11 verifica-se que há variações nas posições e intensidades dos picos entre as diferentes nanoestruturas compostas por titanato de potássio. Estas diferenças demonstram que as condições de síntese (tipo de precursor e concentração de KOH) influenciaram na fase de titanato obtida, e conseqüentemente, na razão molar K/Ti/O. Os valores diferentes na relação Ti/K na tabela acima reforçam as diferenças estequiométrica destas estruturas.

Todas as nanoestruturas sintetizadas também foram caracterizadas por espectroscopia NIR para a determinação dos grupos hidroxilas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.13. Analisando os picos a aproximadamente  $5200$  e  $7050 \text{ cm}^{-1}$  percebe-se que, em geral, as nanoestruturas obtidas em concentrações de base maiores apresentaram mais grupos hidroxilas. De fato, as intensidades dos picos das nanoestruturas obtidas a  $1$  e  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  são similares e maiores do que nos espectros das nanoestruturas obtidas a  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ . A única exceção observada foi nas amostras sintetizadas a partir do  $\text{TiO}_2$ , onde os picos dos produtos obtidos a  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  foram idênticos aos picos dos obtidos a  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ . O mais importante a se destacar destas análises é que as nanoestruturas de titanato de potássio apresentaram grandes quantidades de grupos hidroxilas, como também já foi observado para os titanatos na seção 4.1.

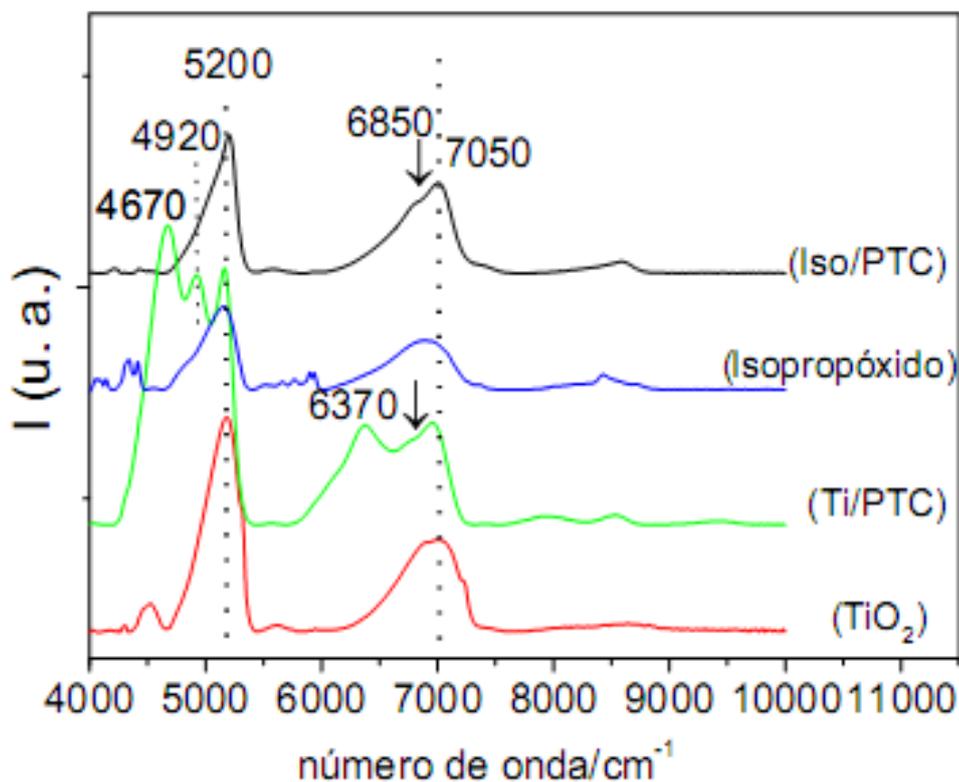


**Figura 4.13.** Espectros NIR das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas.

A presença de interações entre grupos hidroxilas (ou com outra espécie) funciona como um aumento da massa do átomo ligante, alterando a sua vibração, e conseqüentemente, a absorção na região do infravermelho. O principal efeito destas interações nos espectros é o deslocamento das bandas para frequências (ou números de onda) adjacentes. Por espectroscopia NIR, consegue-se obter picos de grupos O – H bem separados o que permite distinguir estes tipos de interações. Pode-se definir os picos a aproximadamente 7065, 6850 e 6370  $\text{cm}^{-1}$  como sendo relacionados à presença de grupos hidroxilas livres, com ligações intramoleculares e intermoleculares, respectivamente [62].

A Figura 4.14 apresenta os resultados obtidos por espectroscopia NIR para os precursores utilizados nas sínteses hidrotérmicas das nanoestruturas

de óxidos de Ti. Todos os precursores apresentaram os picos a aproximadamente  $7050\text{ cm}^{-1}$  e  $5200\text{ cm}^{-1}$ . A presença destes picos indica que todos os precursores possuem grupos hidroxilas livre, ou seja, O–H sem ligações de hidrogênio.



**Figura 4.14.** Espectros NIR dos quatro precursores utilizados para a síntese hidrotérmica das nanoestruturas de óxidos de Ti.

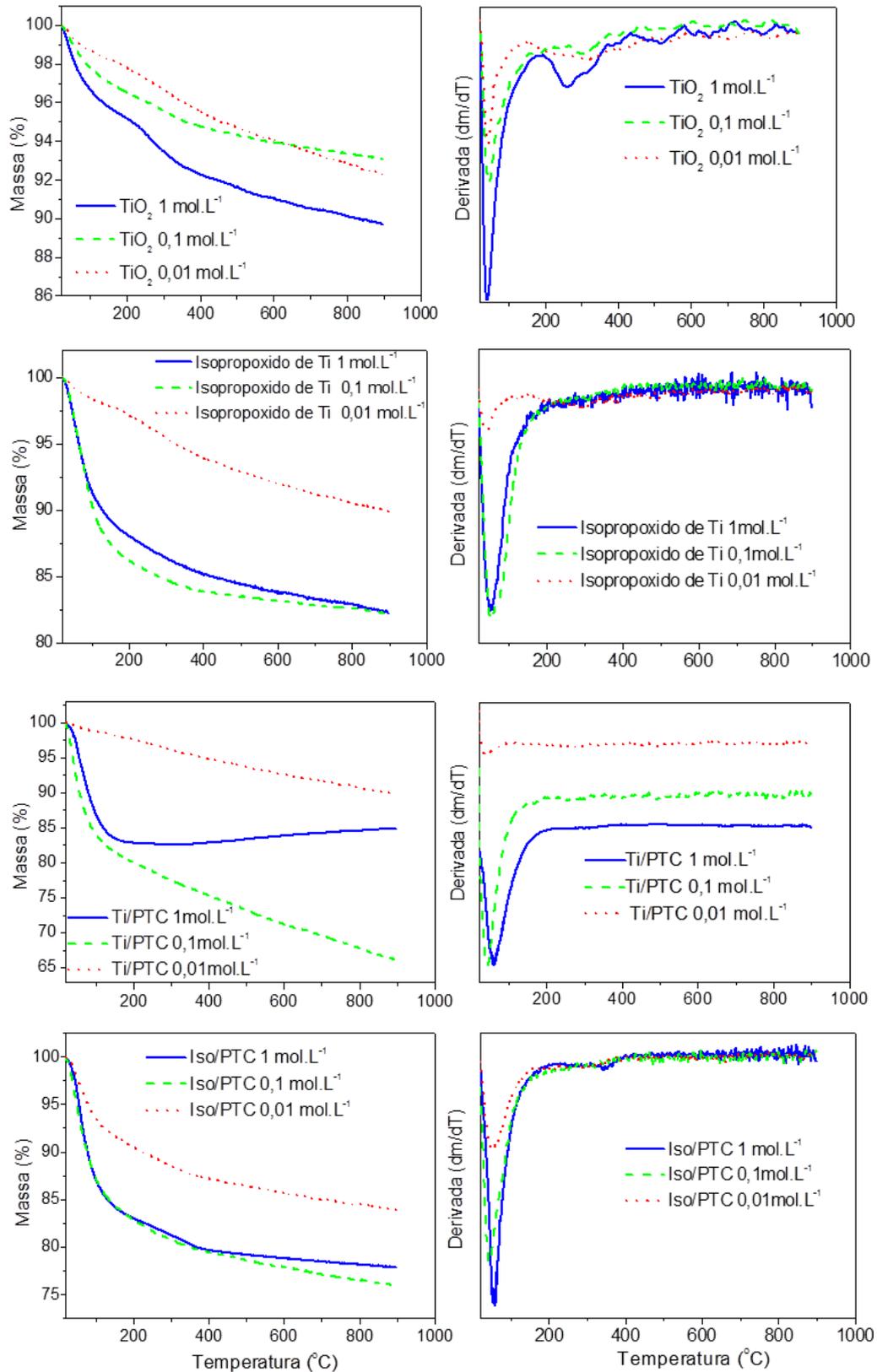
Alguns picos originários de vibrações C–H foram observados no espectro do Isopropóxido de Ti. Estes picos estão localizados em aproximadamente  $4040$ ,  $4330$ ,  $4410$ ,  $5940$  e  $8450$ , incluindo vibrações C–H da função éter que pôde ser identificada pelos picos pequenos a aproximadamente  $5880$  e  $5770\text{ cm}^{-1}$  [62].

Nos espectros de Ti/PTC e Iso/PTC, um ‘ombro’ foi observado (marcado por uma seta) próximo a  $6850\text{ cm}^{-1}$  relacionado com a presença de grupos O–H com ligações intramoleculares. Comparando-se estes dois espectros, dois picos adicionais podem ser observados somente no espectro do Ti/PTC a aproximadamente  $4670$  e  $4920\text{ cm}^{-1}$ , que também relacionados com

vibrações O–H [62]. Outro pico observado somente no espectro do Ti/PTC a aproximadamente  $6370\text{ cm}^{-1}$  indicou a presença de O–H com interações intermoleculares neste precursor. Desta maneira, estas análises indicaram grande quantidade de grupos hidroxilas no precursor Ti/PTC, incluindo grupos com interações intermoleculares.

Não se pôde estabelecer com clareza como seriam estas interações intra e intermoleculares nas estruturas dos precursores de PTC. Uma possibilidade seria considerar as ligações intramoleculares como sendo interações em uma mesma lamela da estrutura hidratada do PTC (ver Figura 1.6) e as intermoleculares como sendo interações na região interlamelar.

Para se investigar a estabilidade térmica das nanoestruturas de óxidos de Ti, estas foram caracterizadas por termogravimetria. Os termogramas normais e derivativos obtidos estão apresentados na Figura 4.15.

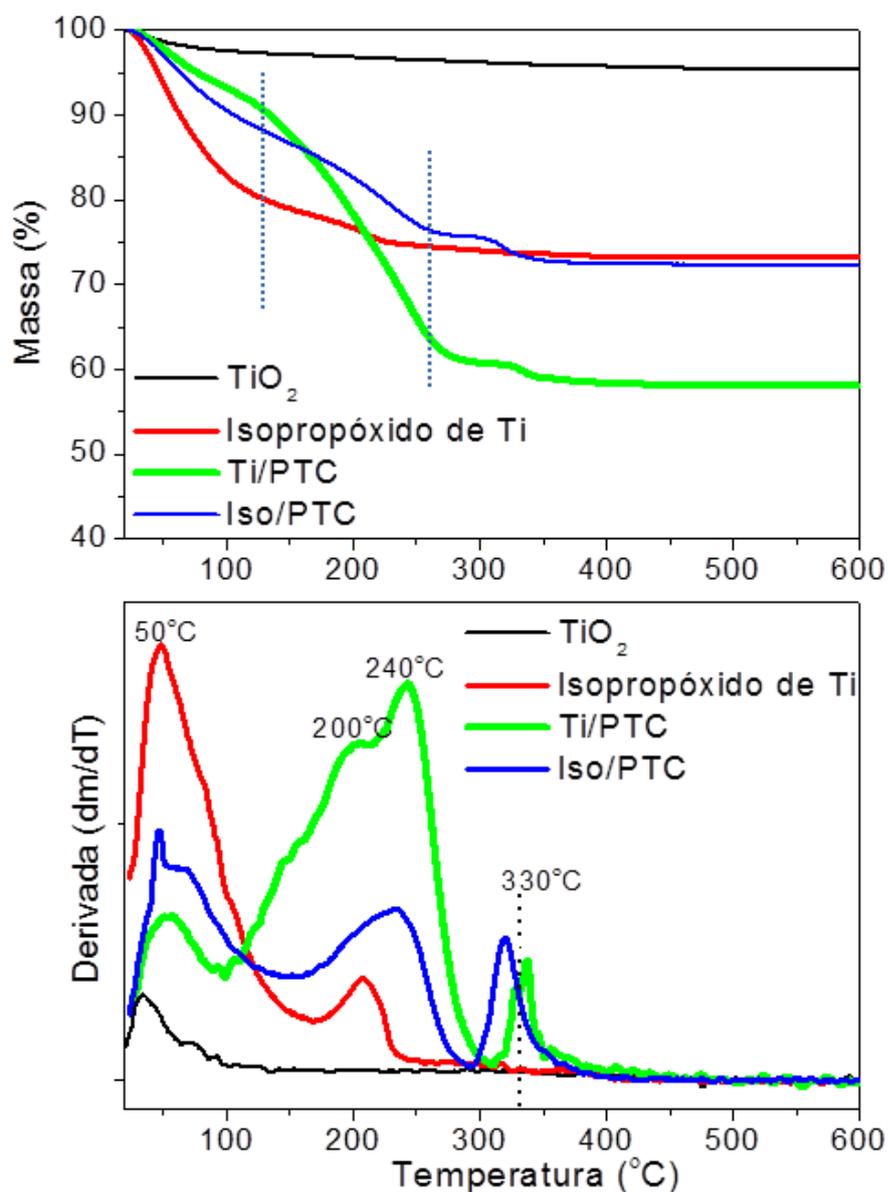


**Figura 4.15.** Termogramas normais (direita) e diferenciais (esquerda) das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas.

Todos os termogramas apresentaram uma perda de massa a 50 °C, que pode ser atribuída à perda de água fracamente ligada (adsorvida) à superfície destes materiais [79]. Nos termogramas das nanoestruturas obtidas a partir do TiO<sub>2</sub> comercial observa-se também uma pequena perda de massa a aproximadamente 250 °C, que pode ser atribuída à perda de grupos hidroxilas superficiais com interação mais forte [79].

Por meio dos termogramas, observa-se que o percentual em massa final variou entre os materiais obtidos de um mesmo precursor em concentrações de KOH diferentes. Em geral, os materiais obtidos nas concentrações de 0,1 (curvas verdes) e 1 mol. L<sup>-1</sup> (curvas azuis) perderam maiores quantidades de massa. A única exceção é para os materiais obtidos do TiO<sub>2</sub> comercial em que a nanoestrutura obtida a 1 mol. L<sup>-1</sup> (curva azul) que como esperado apresentou maior perda de massa, já as nanoestruturas obtidas a 0,1 (verde) e 0,01 mol. L<sup>-1</sup> (vermelha) apresentaram termogramas semelhantes e com menor perda de massa. Assim, as análises termogravimétricas corroboraram com as análises de espectroscopia NIR, visto que os materiais com maiores perdas de massa foram os que apresentaram maiores quantidades de grupos hidroxilas (Figura 4. 13).

Os precursores também foram caracterizados por termogravimetria e seus termogramas normais e diferenciais estão apresentados na Figura 4.16. No termograma do TiO<sub>2</sub> comercial, somente uma pequena perda de massa foi observada próximo a 50 °C, que também foi observada nos termogramas dos outros três precursores. Nas curvas do Isopropóxido de Ti, Ti/PTC e Iso/PTC foi observada uma outra perda de massa (150-250 °C) resultante da perda de grupos hidroxilas ligados à superfície destes materiais.



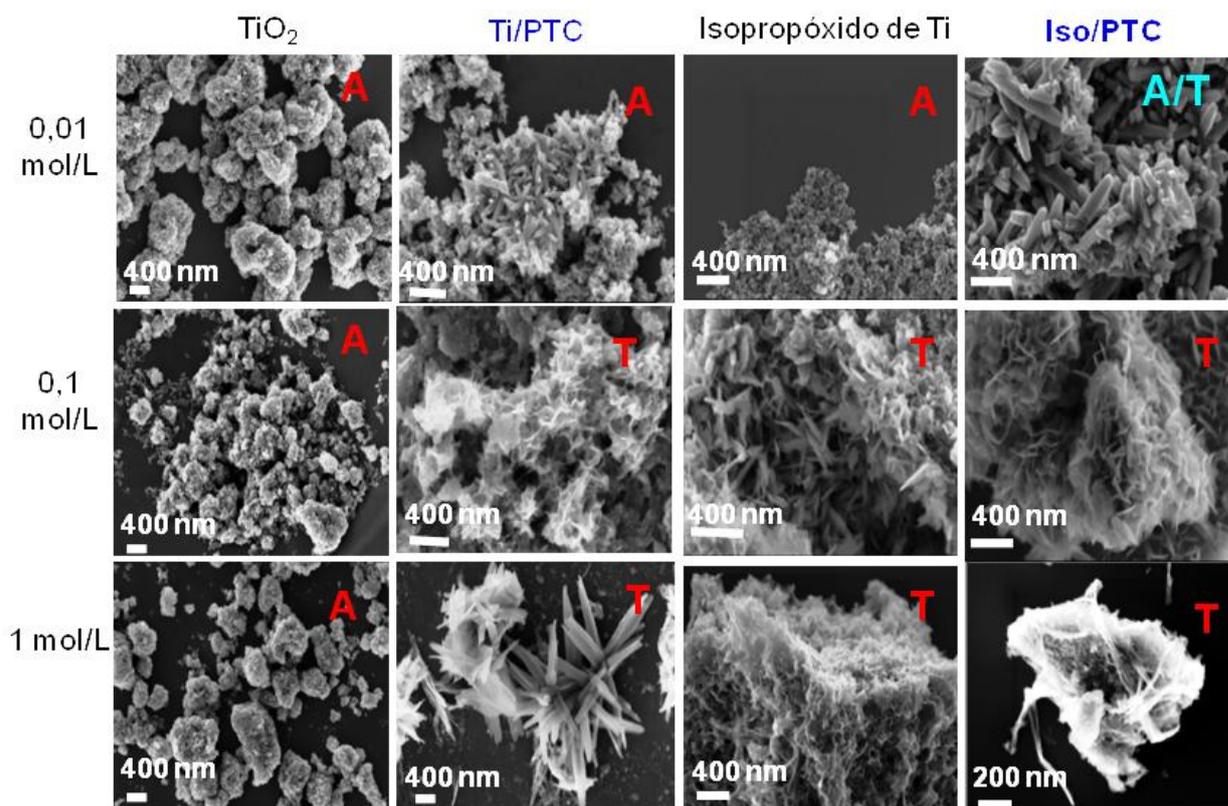
**Figura 4.16.** Termogramas normais (superior) e diferenciais (inferior) dos quatro precursores utilizados para síntese hidrotérmica das nanoestruturas de óxidos de Ti.

As curvas termogravimétricas dos precursores de PTC são similares. Além das perdas anteriores (50 °C e 150-250 °C), uma perda de massa adicional foi observada a aproximadamente 330 °C que provavelmente foi devida à degradação de grupos peróxidos da estrutura de ambos os precursores de PTC.

Ainda analisando as curvas termogravimétricas dos precursores de PTC fica claro que a perda na faixa de temperatura 150-250 °C foi mais intensa para o Ti/PTC (curva verde) do que para o Iso/PTC (azul), incluindo uma perda

de massa adicional a aproximadamente 180 °C para o Ti/PTC. Estas perdas estão relacionadas com grupos hidroxilas, sendo que esta perda a 180 °C sugere a presença de grupos hidroxilas com diferente interação. De fato, o precursor Ti/PTC foi o que apresentou maior perda de massa total (massa final de 60 %), principalmente devido às perdas de grupos hidroxilas entre 150-250 °C, como pode ser observado no termograma normal. Assim, os termogramas da Figura 4.16 indicam que o precursor sintetizado Ti/PTC possui maior quantidade de grupos hidroxilas, incluindo algum tipo diferente de interação.

Correlacionando-se as caracterizações dos precursores PTC por NIR e termogravimetria pode-se concluir que o Ti/PTC apresentou maior quantidade de grupos hidroxilas que o Iso/PTC. Ficou claro também que há grupos hidroxilas com algum tipo de interação diferente no Ti/PTC, que por espectroscopia NIR, considerou-se como sendo interações na região interlamelar.



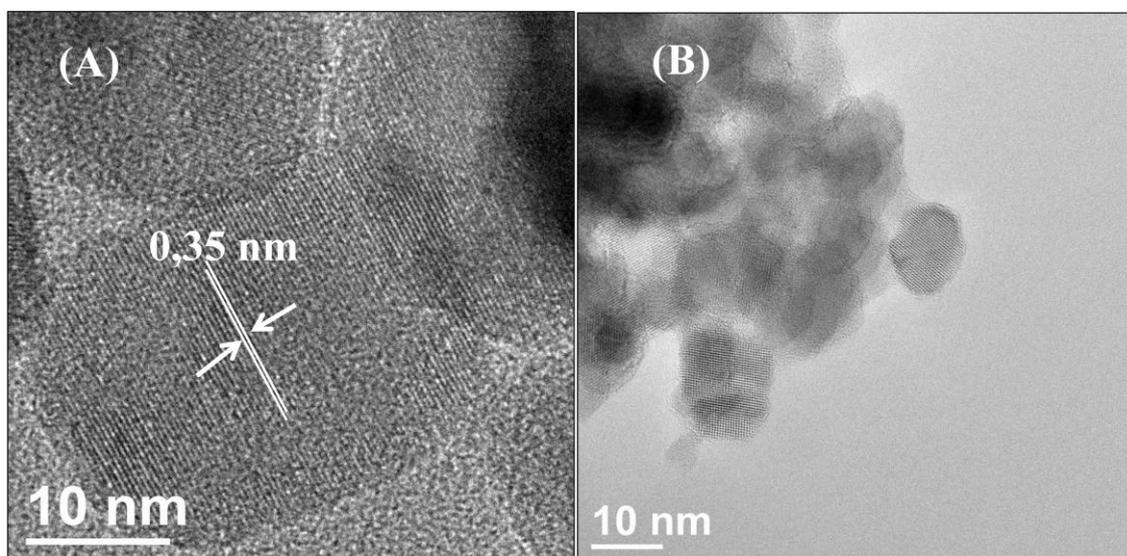
**Figura 4.17.** Imagens obtidas por MEV/FEG das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Na parte superior estão indicados os precursores e à esquerda as concentrações de KOH usadas nas sínteses. ‘A’ e ‘T’ referem-se às fases  $\text{TiO}_2$  Anatase e Titanato de potássio, respectivamente, que foram identificadas por DRX e espectroscopia Raman.

A Figura 4.17 apresenta algumas imagens de MEV/FEG das nanoestruturas sintetizadas. Como pode ser observado, as nanoestruturas obtidas do  $\text{TiO}_2$  comercial (imagens da primeira coluna) apresentaram características similares, sendo compostas por aglomerados com morfologia que não pôde ser definida por estas imagens.

No caso das nanoestruturas obtidas dos outros precursores (Isopropóxido de Ti, Ti/PTC e Iso/PTC), foram observadas diferentes morfologias para os materiais obtidos em concentrações de KOH diferentes. Em geral, concentrações mais elevadas favoreceram a formação de nanoestruturas mais alongadas.

As diferenças mais perceptíveis foram para as nanoestruturas obtidas dos precursores de PTC, especialmente do Iso/PTC (imagens da última

coluna). Neste último caso, foram observados nanobastões nas nanoestruturas sintetizadas em KOH 0,01 mol. L<sup>-1</sup> e aglomerados de nanofios (ou nanotubos) nas amostras obtidas em KOH 0,1 e 1 mol. L<sup>-1</sup>.



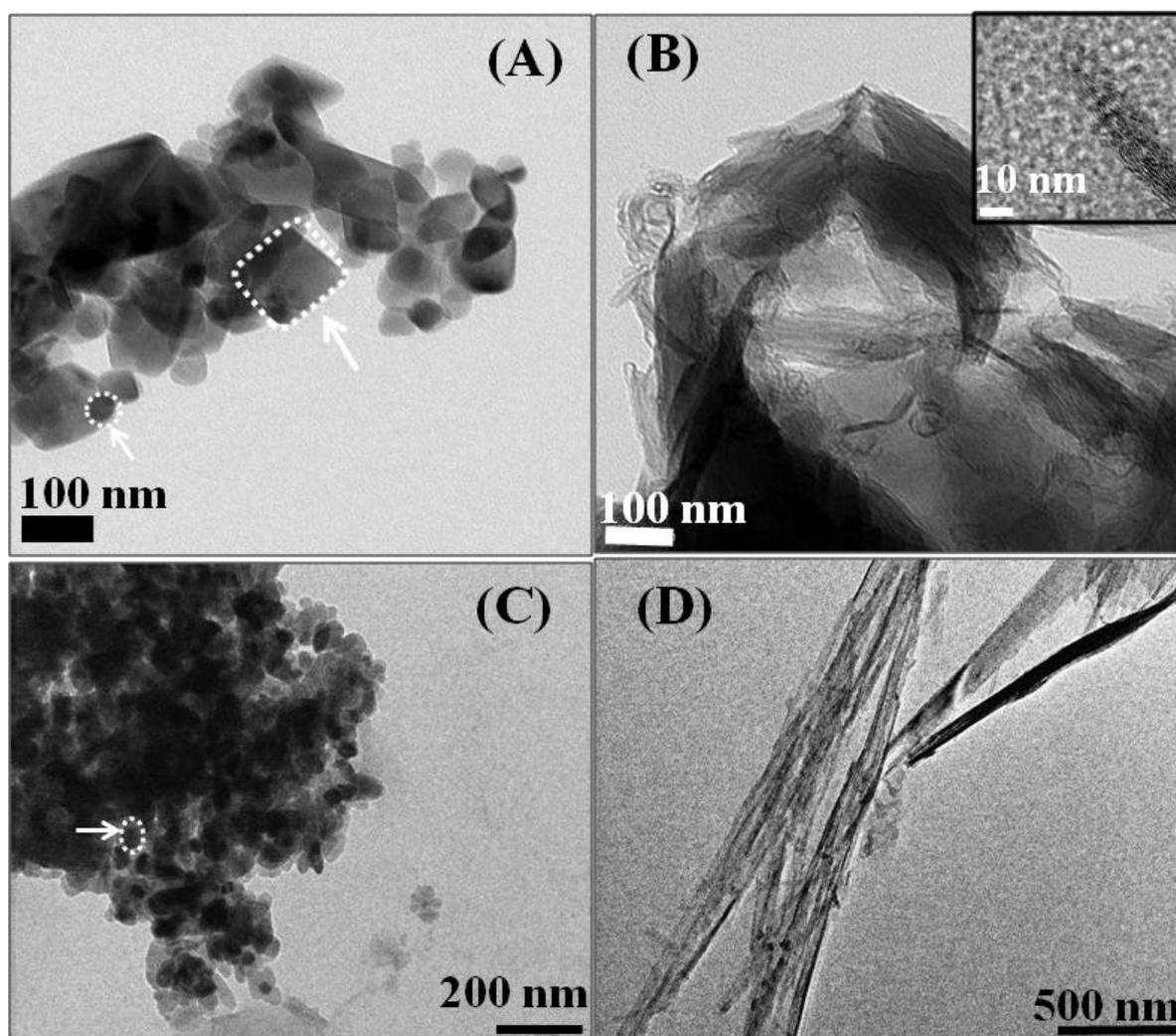
**Figura 4.18.** Imagens de MET em alta resolução das nanoestruturas obtidas do TiO<sub>2</sub> comercial a 0,01 (A) e 1 mol.L<sup>-1</sup> (B).

Para avaliar melhor a morfologia das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas, algumas destas amostras foram caracterizadas por MET e as imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20. A Figura 4.18 apresenta as imagens relativas às nanoestruturas obtidas do TiO<sub>2</sub> em KOH 0,01 e 1 mol. L<sup>-1</sup>. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase em vários tamanhos foram observadas nestas duas amostras. Esta fase foi identificada pelo conjunto de planos 101 com distância interplanar de 0,35 nm.

A Figura 4.19 apresenta as imagens de MET obtidas das nanoestruturas sintetizadas do Isopropóxido de Ti (A e B) e Ti/PTC (C e D) a 0,01 e 1 mol. L<sup>-1</sup>. Os materiais obtidos dos precursores Isopropóxido de Ti (A) e Ti/PTC (C) a 0,01 mol. L<sup>-1</sup> apresentaram-se como nanopartículas de várias formas e tamanhos. Nanopartículas com formas arredondadas e facetadas estão indicadas nas imagens relativas ao isopropóxido de Ti (imagem A). As nanopartículas relativas ao Ti/PTC apresentaram-se com formas

predominantemente arredondadas, incluindo algumas partículas quase esféricas (imagem C).

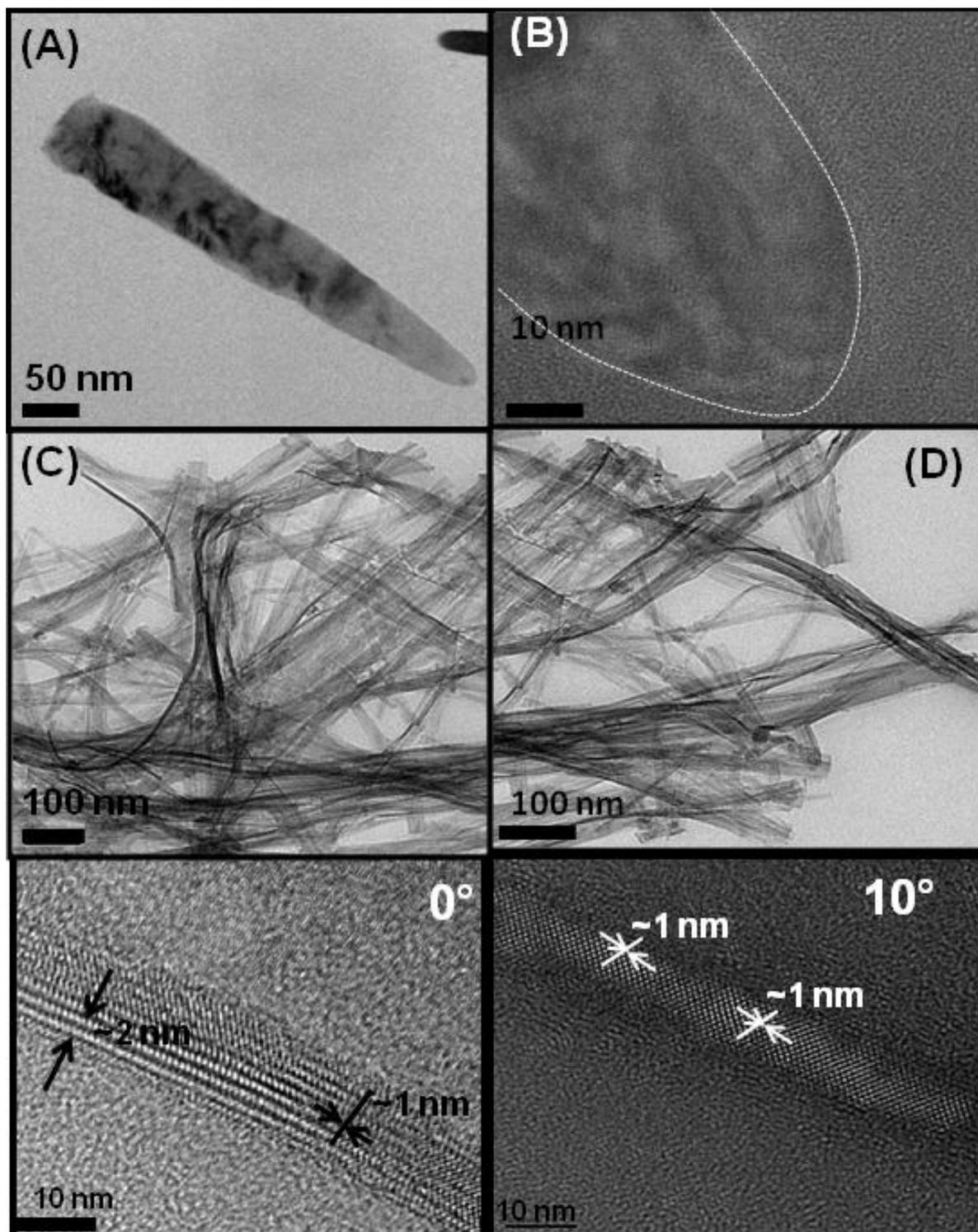
As amostras obtidas a  $1 \text{ mol. L}^{-1}$  apresentaram diferenças significativas em relação à aquelas sintetizadas a  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$ . A nanoestrutura obtida do Isopropóxido de Ti (imagem B) não apresentou partículas com morfologia bem definida, mas pode-se observar a presença de estruturas com características lamelares. Lamelas curvadas e também estruturas lamelares com uma das extremidades selada (imagem inserida em B) foram observadas. Já as imagens dos materiais sintetizados do Ti/PTC a  $1 \text{ mol. L}^{-1}$  (imagem D) apresentaram a presença de nanofitas e nanofios.



**Figura 4.19.** Imagens de MET das nanoestruturas obtidas do Isopropóxido de Ti com KOH a  $0,01$  (A) e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (B) e também das nanoestruturas obtidas do Ti/PTC a  $0,01$  (C) e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (D).

A Figura 4.20 apresenta as imagens dos materiais obtidos do Iso/PTC com KOH 0,01 (A e B) e 1 mol. L<sup>-1</sup> (C e D). Como previamente observado pelas imagens obtidas por MEV, o material obtido a 0,01 mol. L<sup>-1</sup> é composto por nanobastões, e o obtido a 1 mol. L<sup>-1</sup> por nanofios e nanofitas.

Imagens em alta resolução revelaram a presença de diferentes distanciamentos (2 nm e 1 nm) em algumas estruturas do material obtido do Iso/PTC a 1 mol. L<sup>-1</sup> (0°). Inclinando a amostra em 10° no microscópio os espaçamentos de 2 nm desapareceram. Isto pode ser explicado considerando-se estas estruturas como sendo várias nanofitas empilhadas e curvadas em um ponto qualquer. Este tipo de estrutura seria o resultado do início de um processo de enrolamento irregular destas estruturas empilhadas. Vale ressaltar que o termo enrolamento irregular deve ser entendido aqui como sendo um processo que não resultará em estruturas coaxiais igualmente espaçadas, como seria no caso dos nanotubos de titanato formados por multicamadas igualmente espaçadas [15].



**Figura 4.20.** Imagens de MET das nanoestruturas obtidas do Iso/PTC com KOH a 0,01 (A e B) e 1 mol.L<sup>-1</sup> (C e D). As imagens em alta resolução na parte inferior foram obtidas do material Iso/PTC 1 mol. L<sup>-1</sup> nas inclinações de 0° e 10°.

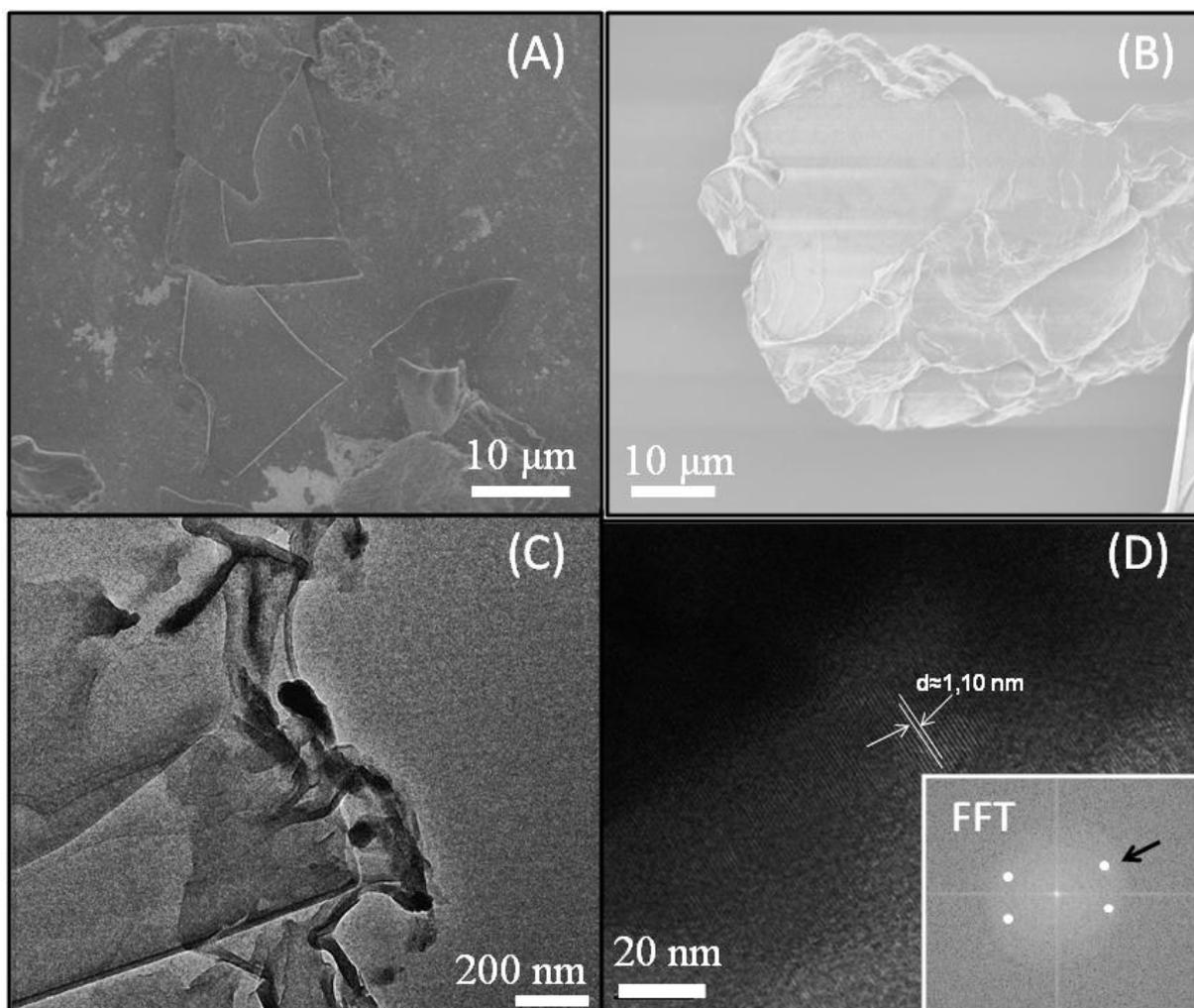
#### 4.2.2. Hipótese para o mecanismo de formação das nanoestruturas

A formação das nanoestruturas pelo método hidrotérmico pode ocorrer por vários mecanismos. O mecanismo mais provável é através da

dissolução do material precursor, seguida pela precipitação e crescimento do material cristalino. É importante mencionar que a dissolução pode não ocorrer ou ocorrer parcialmente. Por exemplo, o mecanismo de cristalização pode ocorrer em estruturas pré-formadas do precursor sem a sua dissolução completa, ou estas estruturas pré-formadas podem se transformar em outras estruturas sem que ocorra a sua dissolução [48].

Dos resultados apresentados por DRX na Figura 4.12, o precursor comercial isopropóxido de Ti, caracterizado na forma hidrolisada sólida, foi completamente amorfo. O caminho mais provável para a formação das nanoestruturas de óxidos de Ti é através da sua dissolução completa ou parcial, e após isto, a sua precipitação como material cristalino. O precursor  $\text{TiO}_2$  comercial, por ser um material cristalino, é necessário uma quantidade de energia maior para a sua dissolução do que no caso do isopropóxido de Ti. Esta diferença influenciou no processo de formação das nanoestruturas, visto que as nanoestruturas resultantes do tratamento hidrotérmico do isopropóxido de Ti apresentaram diferenças na fase cristalina e forma, mas as nanoestruturas obtidas do  $\text{TiO}_2$  não apresentaram diferenças significantes entre si.

Além disso, foi observado neste estudo que algumas nanoestruturas obtidas do Ti/PTC e Iso/PTC foram formadas sem a perda total da estrutura inicial do precursor. A Figura 4.21 apresenta imagens obtidas por MEV/FEG dos precursores Iso/PTC (A) e Ti/PTC (B), além de imagens do Iso/PTC obtidas por MET (A e D), incluindo uma imagem em alta resolução (D).

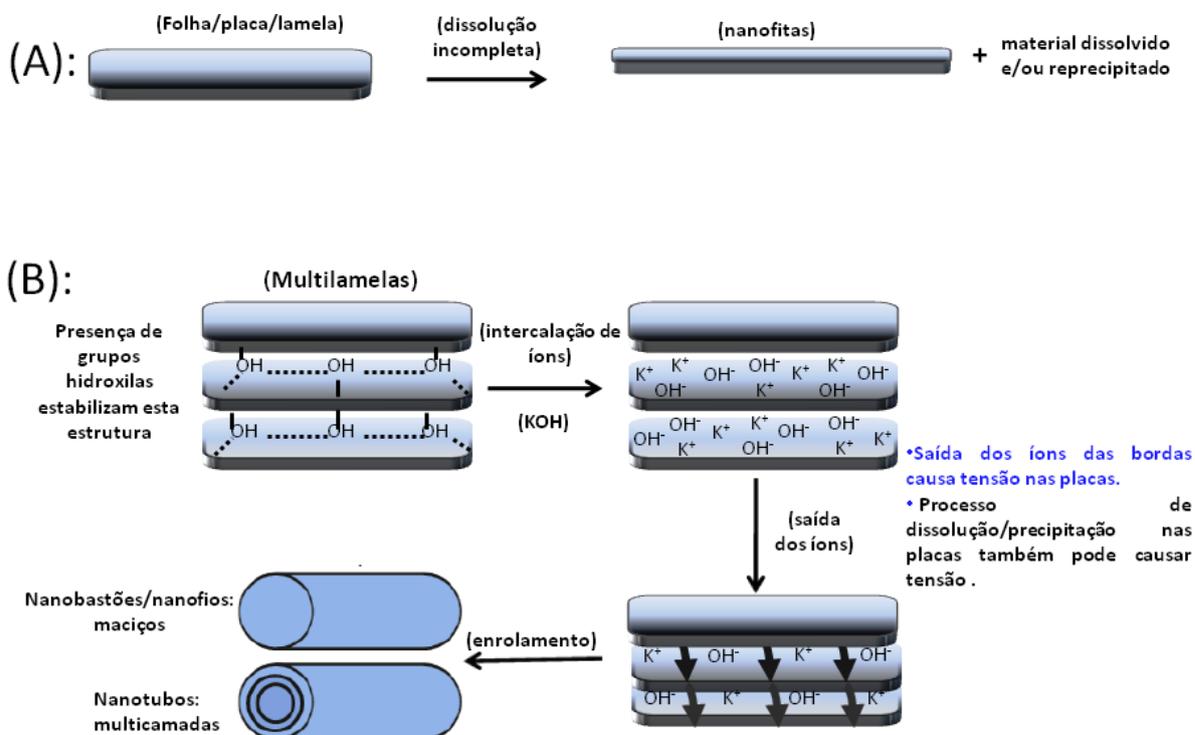


**Figura 4.21.** Imagens obtidas por MEV/FEG dos precursores Iso/PTC (A) e Ti/PTC (B). Imagens obtidas por MET do precursor Iso/PTC (C e D) e a transformada de Fourier (*Fast Fourier transform*, FFT) obtida da imagem em alta resolução, D.

Como pode ser observado nas imagens A, B e C, os precursores Ti/PTC e Iso/PTC apresentaram estruturas semelhantes a folhas/lamelas. Na imagem em alta resolução, espaçamentos de aproximadamente 1,2 nm foram observados. Este espaçamento provavelmente está relacionado com o espaçamento interlamelar, característica já sugerida pelos resultados de DRX (Figura 4.12). O resultado da aplicação da transformada de Fourier na imagem D confirma a presença de periodicidade na estrutura lamelar deste material.

Em algumas imagens das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas (Figuras 4.19 D; 4.20 C e D) pode-se observar a presença de nanofitas, indicando que a estrutura original não foi completamente dissolvida

com o tratamento hidrotérmico, de acordo com o mecanismo ilustrado na Figura 4.22 A.



**Figura 4.22.** Mecanismo proposto para a formação de algumas nanoestruturas a partir dos precursores de PTC. ‘A’ refere-se a um processo que inicia-se de uma única lamela e ‘B’ refere-se a um processo que inicia-se de várias lamelas empilhadas.

Além disso, a presença de nanobastões (Figuras 4.20 A e B) no material obtido do Iso/PTC a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  e nanofios nos materiais obtidos de ambos os precursores de PTC a  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (Figuras 4.19 D e 20 C e D), indicou que não houve a perda completa das estruturas por dissolução destes materiais e suas lamelas participaram do processo de formação das novas estruturas. A formação das estruturas citadas ocorreu por um processo de enrolamento de uma ou mais lamelas, de acordo com o mecanismo ilustrado na Figura 4.22 B.

Este enrolamento de lamelas empilhadas ocorreu devido a influência do processo de intercalação/ desintercalação de íons originários da solução aquosa de KOH [15,48]. Estes íons intercalam na região interlamelar durante o tratamento hidrotérmico e a saída destes íons das bordas das lamelas

pode causar tensão nestas estruturas. Esta tensão pode provocar o enrolamento das lamelas, especialmente as da parte superior. Além disso, o processo de dissolução/ cristalização nas bordas das lamelas dos precursores de PTC também pode ter contribuído para a tensão mecânica nas lamelas empilhadas que possibilitou o enrolamento destas estruturas [80].

Considerando somente o processo intercalação/ de-intercalação dos íons, que provavelmente deve ser o mais importante devido à elevada concentração iônica, a saída de todos os íons da galeria promoveria a formação preferencialmente de estruturas compactas (ex: nanobastões e nanofios). Por outro lado, a saída parcial dos íons nas bordas das lamelas provocaria a formação de estruturas lamelares, como por exemplo, nanotubos de titanato (Figura 4.22). Embora a última estrutura não tenha sido identificada no presente estudo, uma pequena quantidade de nanotubos de titanato pode ter sido formada nas nanoestruturas obtidas dos precursores de PTC a  $1 \text{ mol. L}^{-1}$ .

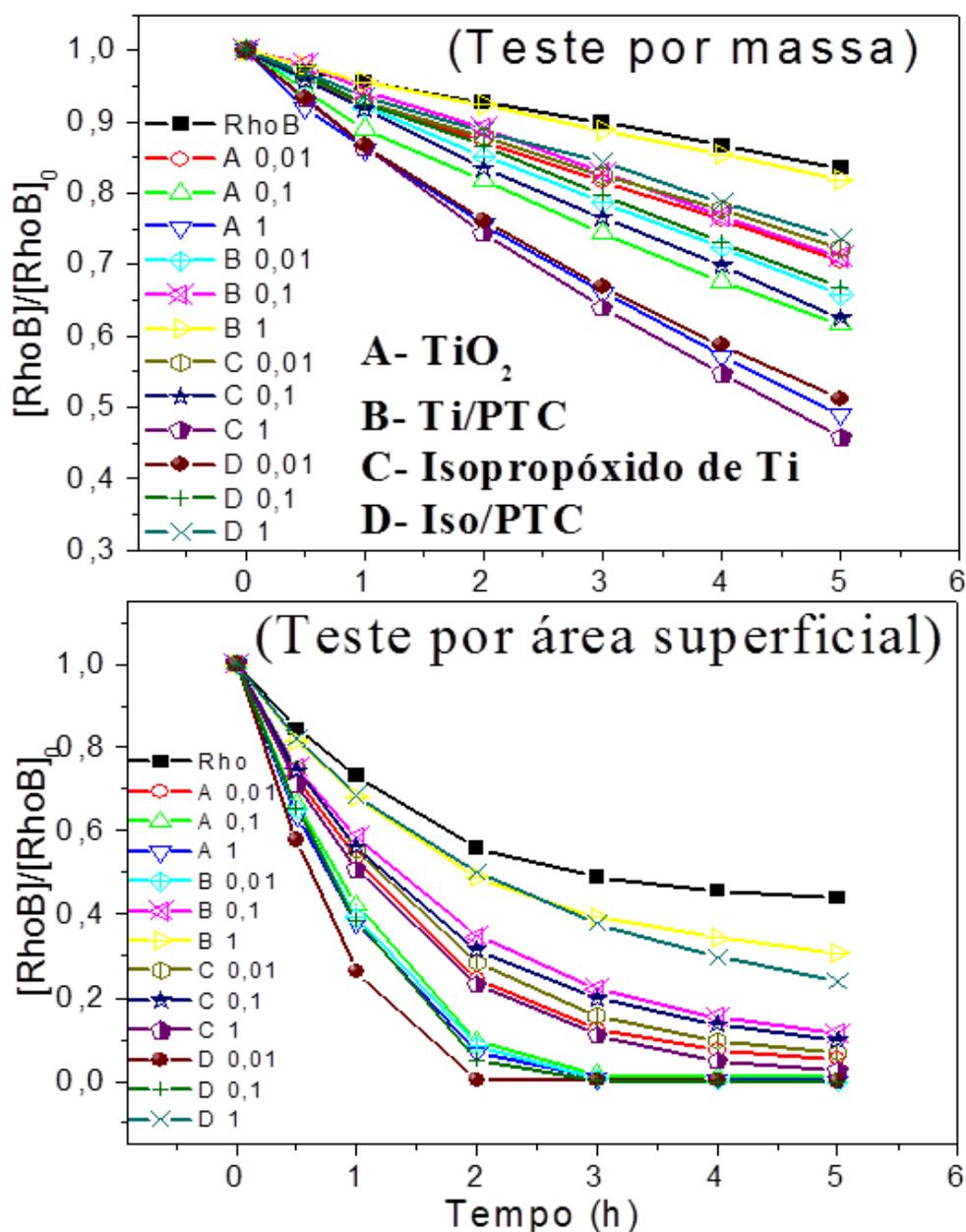
A comparação entre as estruturas dos precursores de PTC reforça a ocorrência do mecanismo de enrolamento para a formação de algumas estruturas. De acordo com as análises por espectroscopia NIR (Figura 4.14) e termogravimetria (Figura 4.16), o Ti/PTC apresentou maior quantidade de grupos hidroxilas do que o Iso/PTC, incluindo OH com ligações intermoleculares que considerou-se como sendo OH com interações interlamelares. A maior quantidade de OH no Ti/PTC (especialmente interlamelar) torna a sua estrutura mais rígida (firme), portanto, tornando-a mais resistente para se curvar no processo de enrolamento do que o Iso/PTC. Isto justifica o fato de não terem sido observados nanobastões no material obtido do Ti/PTC a  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$  (Figura 4.19 C).

Portanto, o estudo apresentado nesta seção demonstrou que a estrutura dos precursores desempenha um papel chave na formação das nanoestruturas de óxidos de Ti por rota hidrotérmica. Na verdade, a hipótese apresentada nas discussões é bem simples, visto que se baseia no fato de que se

uma síntese começar de uma estrutura com características mais próximas do produto final desejado, o processo de obtenção deste material será facilitado.

#### ***4.2.3. Avaliação do potencial fotocatalítico das nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas***

A Figura 4.23 apresenta as curvas de fotodegradação comparando a fotólise direta da Rho-B com as suas fotodegradações na presença de todas as nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Como já apresentado na seção experimental, foram feitos testes utilizando as mesmas massas ou as mesmas áreas superficiais de catalisador. A avaliação dos resultados através da análise destas curvas é difícil por causa da sobreposição de várias curvas. Por isto, os valores da constante de velocidade para cada curva foram estimados, de acordo com a discussão apresentada a seguir.



**Figura 4.23.** Curvas de fotodegradação da Rho-B com as nanoestruturas de óxido de Ti sintetizadas. Na parte superior, estão as curvas relativas aos testes efetuados com a massa e na parte inferior os testes com a mesma área superficial de fotocatalisador. A, B, C e D referem-se às nanoestruturas obtidas do TiO<sub>2</sub> comercial, Ti/PTC, isopropóxido de Ti e Iso/PTC.

Para se obter as constantes de velocidade foi necessário primeiramente determinar a lei cinética mais apropriada. Os modelos cinéticos foram testados para os resultados fotocatalíticos acima, e em geral, o modelo matemático de primeira ordem foi mais apropriado para as curvas do teste usando-se a mesma área superficial de fotocatalisador. Por outro lado, o modelo

matemático de pseudo-zero ordem foi mais adequado para as curvas dos testes com a mesma massa de fotocatalisador.

Como apresentado na Tabela 3.2, para a padronização dos ensaios com mesma área superficial, utilizou-se quantidades de catalisador maiores do que nos testes com mesma massa, na maioria dos ensaios efetuados. Com isto, a reação foi dependente da [Rho-B], o que resultou na cinética de primeira ordem, já discutida na seção 4.1.

Para se entender o modelo de pseudo-zero ordem usado nos testes com mesma massa de catalisador, é necessário pensar no fato de que no início do tempo de irradiação e em boa parte dele, a concentração da Rho-B é muito grande e pode ser considerada constante em algumas condições específicas. Como já apresentado na seção 4.1, a equação cinética geral dos ensaios de fotodegradação da Rho-B pode ser expressa de acordo com a equação abaixo:

$$v = -\frac{d[RhoB]}{dt} = k.[S.A.].[RhoB] = k'[RhoB] \quad (\text{eq. 18})$$

Assumindo que a concentração de Rho-B [RhoB], durante o período de fotodegradação observado, é muito maior que o número de sítios ativos da superfície do fotocatalisador, a [RhoB] pode ser considerada constante e a eq. 18 se transforma na eq. 19 que é denominada equação de pseudo-zero ordem [81,82] em relação à Rho-B, onde  $k_p$  é a pseudo-constante de velocidade da reação de fotodegradação.

$$v = -\frac{d[RhoB]}{dt} = k'[RhoB] = k_p \quad (\text{eq. 19})$$

$$\frac{d[RhoB]}{dt} = -k_p \quad (\text{eq. 20})$$

Pode-se reescrever a eq. 19 na forma apresentada na eq. 20. Denominando a concentração inicial de Rho-B de  $[\text{RhoB}]_0$ , integrando a eq. 20 e dividindo a expressão obtida pela integração por  $[\text{RhoB}]_0$ , obtemos a equação abaixo.

$$\frac{[\text{RhoB}]_t}{[\text{RhoB}]_0} = -\left(\frac{k_p}{[\text{RhoB}]_0}\right) \cdot t + 1 \quad (\text{eq. 21})$$

Na eq. 21,  $[\text{RhoB}]_t$  é a concentração de Rho-B em um tempo  $t$  qualquer. Esta equação mostra que se fizermos o gráfico de  $[\text{RhoB}]_t/[\text{RhoB}]_0$  em função de  $t$  obteremos uma reta, se a reação for de pseudo-zero ordem, e o coeficiente desta reta será  $-k_p/[\text{RhoB}]_0$ . Como o valor de  $[\text{RhoB}]_0$  é conhecido ( $[\text{RhoB}]_0 = 5 \text{ mg. L}^{-1}$ ) pode-se obter o valor de  $k_p$ , a constante de velocidade de pseudo-zero ordem. As curvas da Figura 4.23 estão em termos da concentração relativa ( $[\text{RhoB}]_t/[\text{RhoB}]_0$ ). Por isto, foi necessário fazer somente uma regressão linear que melhor ajuste os valores experimentais e a partir do valor da inclinação obteve-se as pseudo constantes de velocidade. A Tabela 4.5 apresenta os valores experimentais de área superficial específica (A. S.), assim como os valores da constante de velocidade  $k'$  (primeira ordem) e pseudo-constante de velocidade  $k_p$  (pseudo-zero ordem), que foram estimados de acordo com as discussões apresentadas.

**Tabela 4.5.** Valores de área superficial específica (A. S.),  $k'$  (testes padronizados por área superficial) e  $k_p$  (testes padronizados por massa) para a fotodegradação da Rho-B com as nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas. Após os valores de A. S., 'A' e 'T' referem-se às fases  $\text{TiO}_2$  Anatase e Titanato, respectivamente.

Amostras	A. S. ( $\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ )	$k_p$ ( $10^{-2}.\text{mg}.\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ )	$k'$ ( $10^{-2}.\text{h}^{-1}$ )
<i>RhoB pura</i>	-	16	31
<b><math>\text{TiO}_2</math> 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	103 (A)	28	63
<b><math>\text{TiO}_2</math> 0,1 mol.L<sup>-1</sup></b>	41 (A)	37	86
<b><math>\text{TiO}_2</math> 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	114 (A)	48	98
<b>Ti/PTC 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	47 (A)	33	94
<b>Ti/PTC 0,1 mol.L<sup>-1</sup></b>	346 (T)	29	54
<b>Ti/PTC 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	303 (T)	18	38
<b>Isopropóxido de Ti 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	45 (A)	<b>27</b>	<b>59</b>
<b>Isopropóxido de Ti 0,1 mol.L<sup>-1</sup></b>	232 (T)	<b>37</b>	<b>58</b>
<b>Isopropóxido de Ti 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	288 (T)	<b>52</b>	<b>68</b>
<b>Iso/PTC 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b>	<b>79 (A/T)</b>	<b>46</b>	<b>134</b>
<b>Iso/PTC D 0,1 mol.L<sup>-1</sup></b>	258 (T)	33	96
<b>Iso/PTC 1 mol.L<sup>-1</sup></b>	329 (T)	26	38

Embora em alguns casos as diferenças de fotoatividade entre as amostras sejam pequenas, uma comparação entre os valores das constantes de velocidade pode ser feita entre materiais obtidos de diferentes precursores e também entre materiais obtidos de um mesmo precursor, mas em concentrações de KOH diferentes.

Da tabela acima, pode-se observar que todas as nanoestruturas de óxidos de Ti sintetizadas apresentaram fotoatividade, visto que suas constantes de velocidade são superiores às constantes de fotodegradação da Rho-B na ausência de catalisador (Rho-B pura).

Além disso, os titanatos apresentaram menor fotoatividade do que materiais de anatase, apesar da elevada área superficial e alta concentração de grupos hidroxilas. A única exceção observada foi para o material obtido do isopropóxido de Ti a  $1 \text{ mol. L}^{-1}$  (composto por titanato) que apresentou maior fotoatividade do que a amostra obtida a  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$  (Anatase) em ambos os testes usando mesma massa e área superficial (ver valores em cor azul). Esta tendência também foi observada entre as amostras de isopropóxido de Ti a  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$  (Titanato) e isopropóxido de Ti a  $0,01 \text{ mol. L}^{-1}$  (Anatase), mas somente para o teste com mesma massa de fotocatalisador (verde). Nos testes com mesma área, os valores das constantes foram muito próximos (58 e 59, respectivamente), o que indicou que a área superficial foi determinante na fotoatividade destes dois materiais.

A baixa fotoatividade dos titanatos é um assunto intrigante devido às suas características serem teoricamente favoráveis para processos eficientes. Como brevemente argumentado na seção anterior, uma possível explicação para o desempenho ruim apresentado pela fase de titanato pode estar relacionada com os sítios ativos responsáveis pelos processos fotocatalíticos.

A avaliação dos sítios ativos em processos fotocatalíticos é um tema que está aberto para novas investigações. Alguns trabalhos apresentaram que o Ti penta-coordenado seria o responsável por estes processos [83,84]. No entanto, estes mesmos trabalhos falham por considerarem somente um tipo de material e também por desconsiderarem efeitos como a presença de heterojunções e também a área superficial específica dos fotocatalisadores [83,84].

Por outro lado, o presente estudo apresenta novos e fortes indícios de que tais processos estão relacionados com a presença de Ti hexa-coordenado ( $\text{TiO}_6$ ), indo de encontro com os trabalhos citados acima. Embora este assunto necessite de mais estudos, a avaliação de diversos materiais e os testes padronizados por mesma área de fotocatalisador dão credibilidade aos resultados

aqui apresentados e reforçam os argumentos de que os titanatos possuem baixa eficiência por serem compostos majoritariamente por Ti penta-coordenado (TiO<sub>5</sub>).

Outro resultado importante observado na Tabela 4.5 é com relação à amostra obtida do Iso/PTC a 0,01 mol. L<sup>-1</sup> de KOH (valores em vermelho), que de acordo com os resultados de DRX poderia ser composta por uma mistura TiO<sub>2</sub> anatase/Titanato ou anatase/precursor não degradado. No entanto, a espectroscopia Raman sugere que não resíduos de precursor neste material sendo, portanto, provavelmente composto uma mistura TiO<sub>2</sub> anatase/Titanato. Este material apresentou boa fotoatividade nos testes por mesma massa ( $k_p=46$ ) e o melhor resultado nos testes efetuados com mesma área superficial ( $k'=134$ ).

São possíveis duas explicações para esta boa fotoatividade: ou há resíduos de peróxidos que aumentaram o poder de oxidação deste material (menos provável de acordo com a espectroscopia Raman), ou há a presença de interfaces TiO<sub>2</sub> anatase/titanato que melhoraram o desempenho fotocatalítico. Como

A princípio, não foram identificados na literatura trabalhos que apresentem elevada fotoatividade para materiais mistos de TiO<sub>2</sub> anatase/titanato. Este o aumento de fotoatividade devido a presença de heterojunções (ou interfaces) TiO<sub>2</sub> anatase/titanato poderia estar relacionado com a diminuição da recombinação das cargas fotogeradas, semelhante às estruturas de TiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> que foram apresentadas na seção 4.1. Contudo, este assunto ainda merece melhores esclarecimentos através de estudos sobre a síntese e avaliação do potencial fotocatalítico de estruturas mistas de TiO<sub>2</sub> anatase/titanato.

#### ***4.2.4. Sumário do capítulo***

Nanoestruturas de óxido de Ti de várias formas e fases cristalinas foram sintetizados pelo método hidrotérmico a partir de quatro precursores diferentes.

Os materiais obtidos do precursor  $\text{TiO}_2$  comercial em diferentes concentrações de KOH não apresentaram diferenças significativas em suas características. As características dos materiais obtidos dos outros precursores (Isopropóxido de Ti, Ti/PTC e Iso/PTC) mostraram dependência em relação às concentrações de KOH usadas em suas sínteses. As maiores dependências foram observadas para os materiais obtidos a partir dos precursores de PTC. Os precursores de PTC apresentaram estruturas em lamelas que foi fundamental para a formação de algumas nanoestruturas com características similares (ex: nanofitas) e também nanoestruturas formadas por processos de enrolamento do material precursor (ex: nanobastões, nanofios e nanotubos).

A investigação sobre fotoatividade das nanoestruturas de óxido de Ti sintetizadas mostrou que, apesar de apresentarem menor área de superfície e menor quantidade de grupos hidroxilas, os materiais compostos por anatase foram mais eficientes do que os compostos por titanato de potássio. Além disso, o material composto por uma possível mistura de  $\text{TiO}_2$ /titanato exibiu excelente fotoatividade e tais estruturas podem ser consideradas promissoras para uso em aplicações fotocatalíticas.

### **4.3. Temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico**

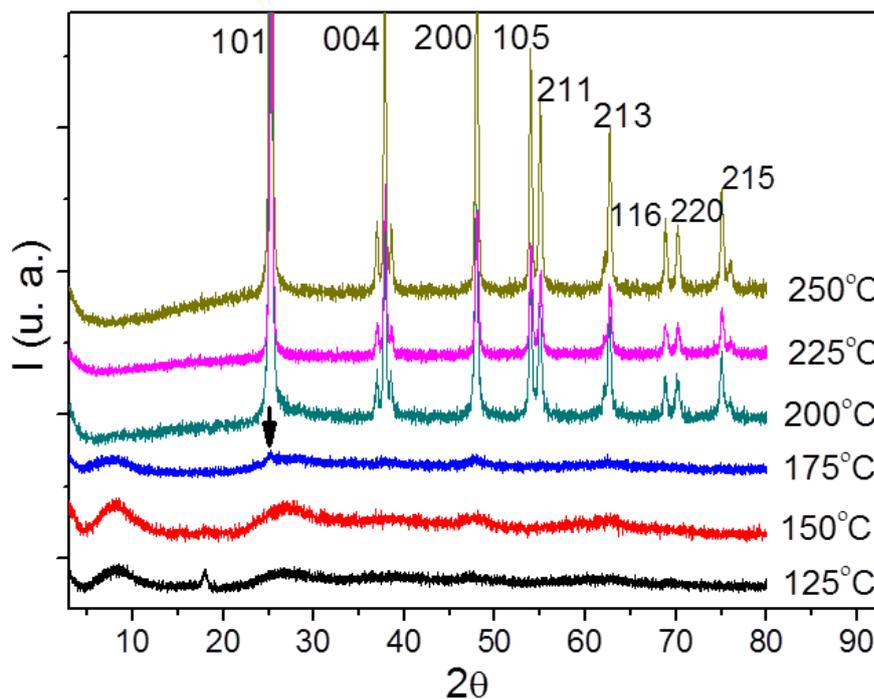
Nesta seção, serão apresentados os resultados e as discussões sobre o estudo dos parâmetros de síntese temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico. As sínteses foram feitas com o precursor Iso/PTC em KOH 0,01 mol. L<sup>-1</sup> em temperaturas e tempos de síntese diferentes, de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.4.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX, espectroscopia Raman, MEV/FEG e MET. A temperatura apresentou maior influência sobre as características dos materiais do que o tempo de tratamento hidrotérmico. Além disso, foram observados dois ‘grupos’ de nanoestruturas diferentes, sendo que um dos ‘grupos’ foi formado pelo processo de enrolamento da estrutura lamelar do precursor e o outro pela dissolução de parte do precursor e sua posterior precipitação.

### ***4.3.1. Temperatura de tratamento hidrotérmico***

Na avaliação do parâmetro temperatura, os materiais foram sintetizados a partir do precursor Iso/PTC em KOH 0,01 mol. L<sup>-1</sup> nas temperaturas de 125, 150, 175, 200, 225 e 250 °C, sendo todas as sínteses feitas por 2 horas de tratamento hidrotérmico. Os produtos obtidos foram caracterizados por DRX e os difratogramas estão apresentados na Figura 4.24.

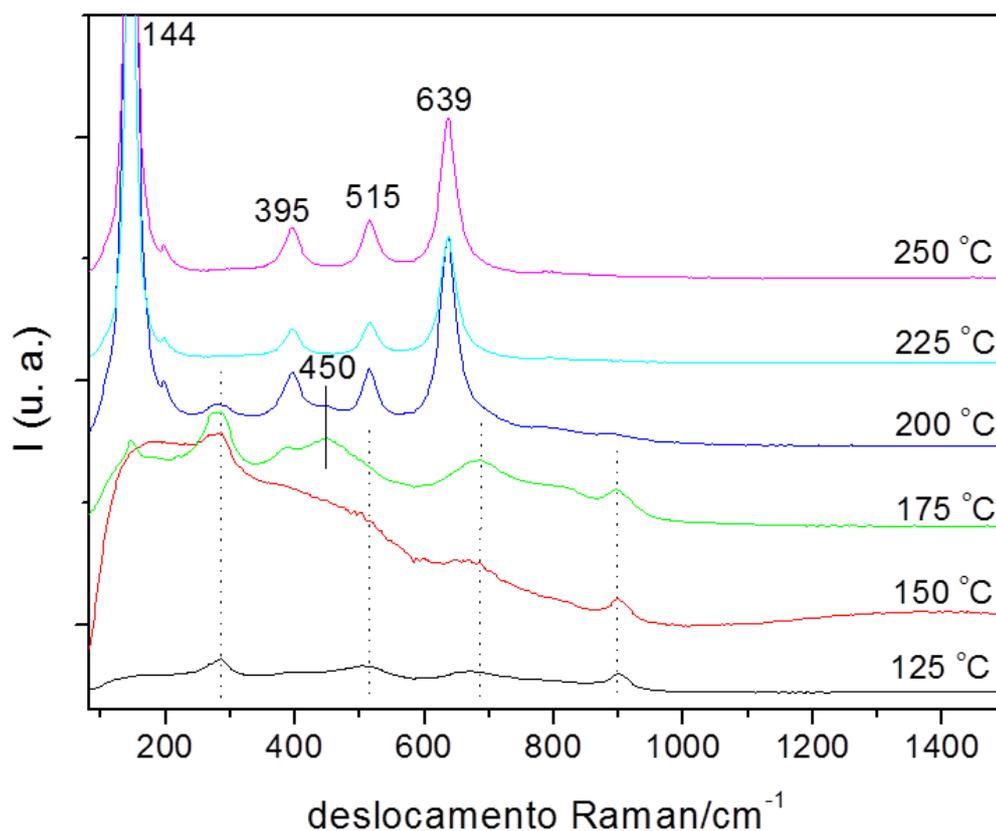
Como pode ser observado, os materiais obtidos nas temperaturas de 125 – 175 °C apresentaram padrões de difração diferentes dos obtidos de 200 – 250 °C. Os difratogramas das amostras obtidas no intervalo de temperatura de 200 – 250 °C apontaram somente a presença de TiO<sub>2</sub> anatase. Nos difratogramas dos materiais obtidos em temperaturas inferiores, observa-se a presença de dois picos pequenos e alargados a  $2\theta \approx 10^\circ$  e  $26^\circ$ . Estes padrões de difração são semelhantes ao do precursor Iso/PTC (Figura 4.12). Isto nos permite sugerir que até 175 °C a estrutura do precursor não foi totalmente degradada pelo tratamento hidrotérmico. A partir desta temperatura, se inicia a formação do óxido visto que pode-se observar um pequeno pico à aproximadamente  $25^\circ$  relativo aos planos (101) da fase TiO<sub>2</sub> anatase.



**Figura 4.24.** Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico. Na amostra obtida a 250 °C estão identificados os conjuntos de planos relativos à fase  $\text{TiO}_2$  anatase.

As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 4.25. Espectros similares relativos à fase  $\text{TiO}_2$  anatase foram observados para as amostras obtidas de 200 – 250 °C. A única ressalva é para a presença de um pequeno pico a aproximadamente  $280 \text{ cm}^{-1}$  na amostra obtida a 200 °C que não é atribuído a esta fase.

Os espectros das outras amostras (125 – 175 °C) são diferentes e os deslocamentos mais alargados dificultam a análise destes resultados. Para facilitar a avaliação destes espectros, linhas tracejadas foram colocadas nos principais deslocamentos observados nestas amostras a aproximadamente 284, 523, 680 e  $905 \text{ cm}^{-1}$ .



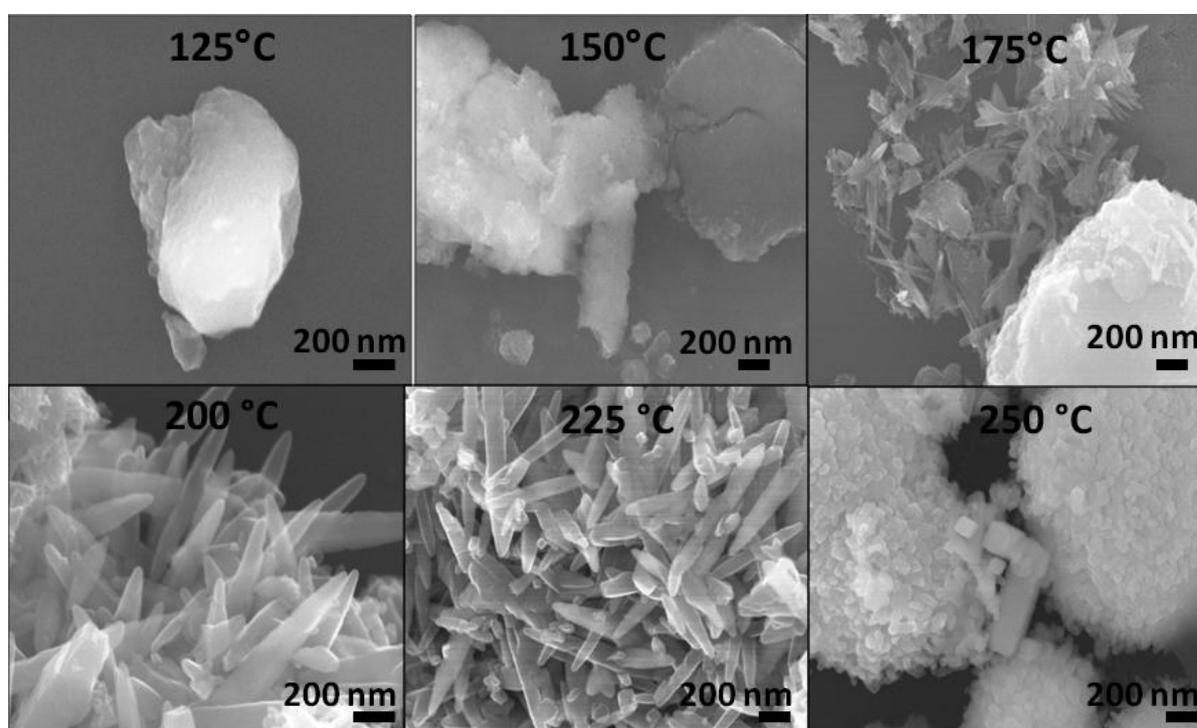
**Figura 4.25.** Espectros Raman das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico. No espectro do material obtido a 250 °C estão identificados os picos com os deslocamentos Raman da fase TiO<sub>2</sub> anatase.

Os espectros Raman das amostras obtidas de 125 – 175 °C não permite fazer uma conclusão definitiva de suas estruturas. Os deslocamentos a 284, 680 e 905 cm<sup>-1</sup> estão presentes tanto nos espectros do precursor Iso/PTC (Figura 4.12) quanto nos das nanoestruturas de titanato de potássio (Figura 4.11), em ambas as caracterizações apresentadas na seção 4.2. Embora o DRX da Figura 4.24 tenha sugerido a presença do precursor não totalmente degradado nestas amostras, a coincidência entre os deslocamentos do titanato e do precursor dificulta esta afirmação. No entanto, correlacionando todos estes resultados pode-se aceitável sugerir que a formação do óxido se inicie em 175 °C.

A Figura 4.26 apresenta as imagens obtidas por MEV/FEG para todas as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas. Como pode ser

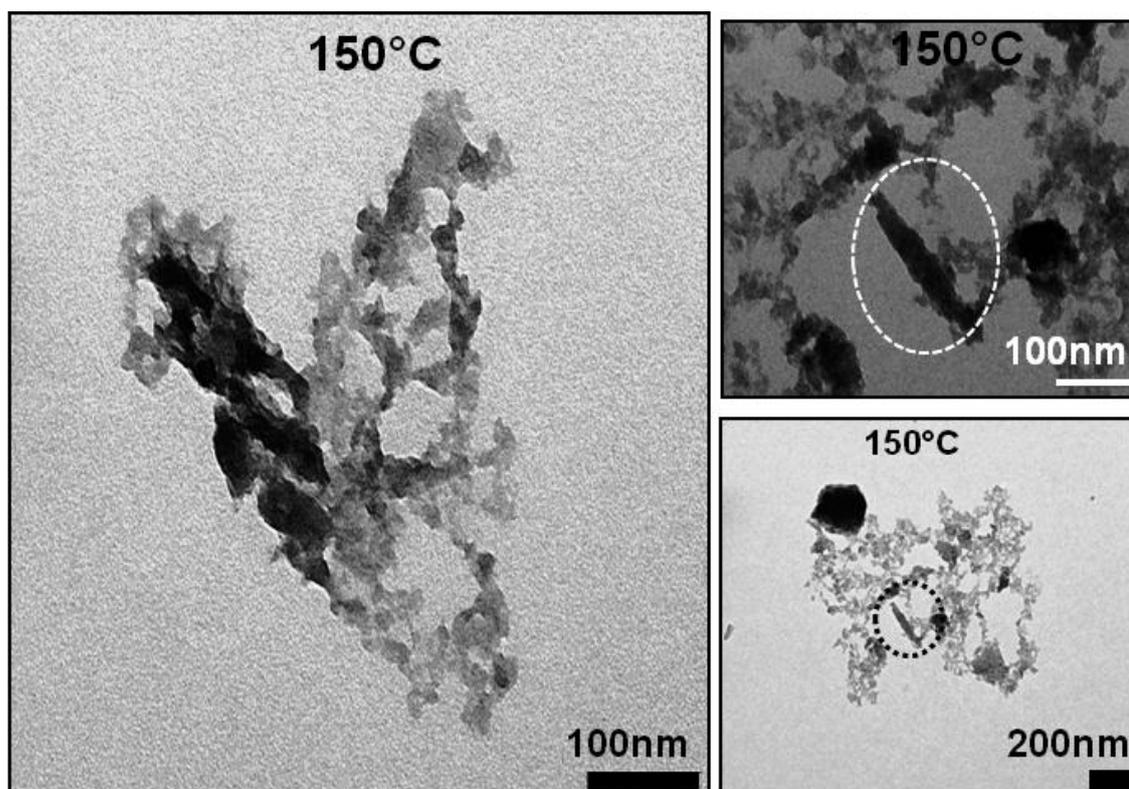
observado, aglomerados sem morfologia definida foram observados nas amostras obtidas a 125 e 150 °C. Já na imagem da amostra obtida a 175 °C é possível observar duas regiões distintas, compostas por ‘nanoagulhas’ ou por um material sem morfologia definida, semelhante ao que já foi observado nas imagens das amostras sintetizadas em temperaturas inferiores.

A partir da temperatura de síntese de 200 °C, as morfologias das amostras são similares a nanobastões, sendo que em 250 °C observa-se a presença de algumas nanopartículas de base quadrangular.



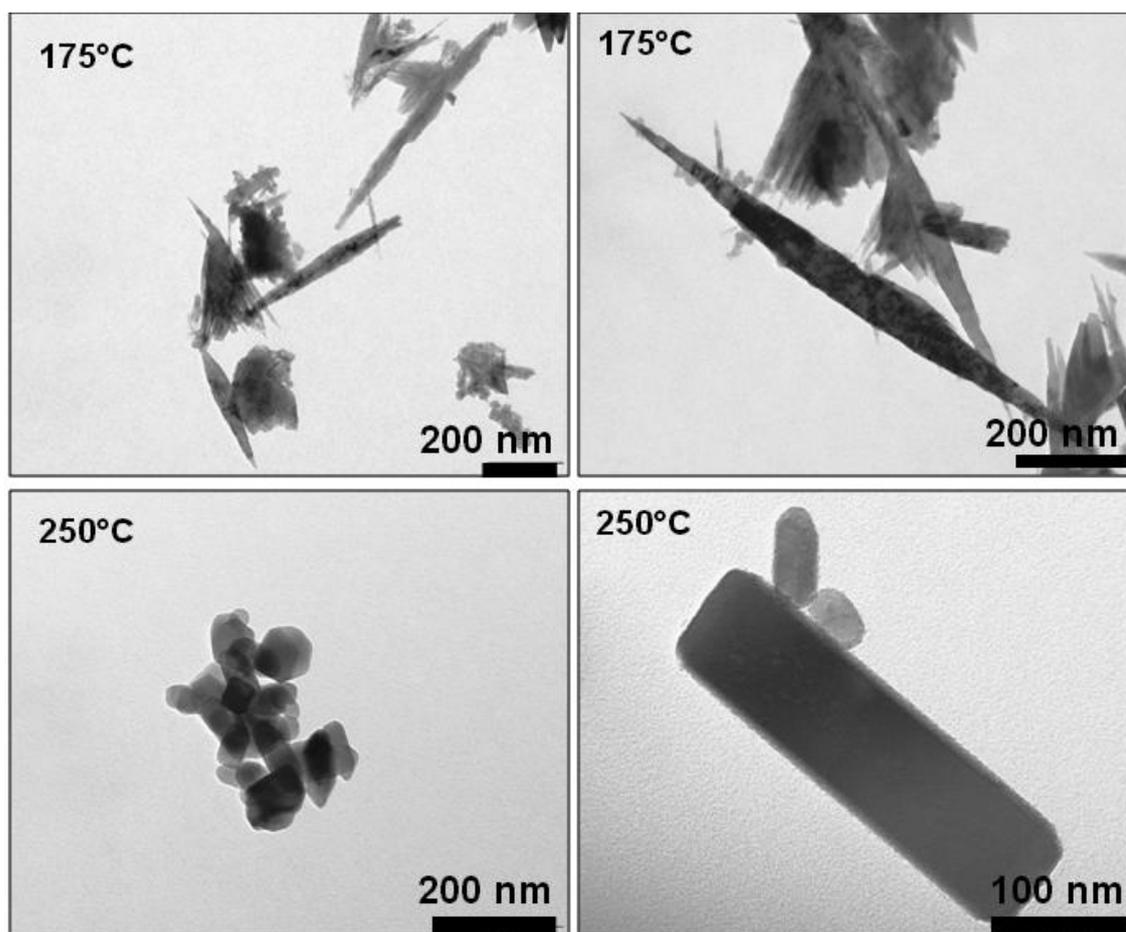
**Figura 4.26.** Imagens obtidas por MEV/FEG das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico.

A Figura 4.27 apresenta algumas imagens de MET da amostra obtida a 150 °C. Através destas imagens, é possível observar um material disperso sem morfologia definida e também uma estrutura semelhante a um nanobastão sendo formado pelo enrolamento do material do precursor. Estas imagens reforçam o mecanismo sobre a formação de nanobastões que foi apresentado na seção 4.2.2.



**Figura 4.27.** Imagens obtidas por MET da amostra sintetizada a 150 °C.

Algumas imagens de MET das amostras obtidas a 175 e 250 °C estão apresentadas na Figura 4.28. Das imagens da amostra sintetizada a 175 °C pode-se observar a presença de ‘nanoagulhas’ e também de um material sem morfologia definida, como já foi observado pelas imagens de MEV/FEG da Figura 4.26. No caso da amostra obtida a 250 °C, dois tipos diferentes de estruturas podem ser observados: partículas menores arredondadas e uma partícula maior facetada de base quadrangular (relacionando com a sua imagem da Figura 4.26).



**Figura 4.28.** Imagens obtidas por MET das amostras sintetizadas a 175 e 250 °C.

Os resultados obtidos por MEV/FEG e MET demonstraram que as nanoestruturas começaram a ser formadas efetivamente em 175 °C, embora já tenham sido observados nanobastões em formação a 150 °C. Duas regiões de formação distintas foram observadas nas temperaturas onde se inicia o processo de formação das nanoestruturas. Esta tendência foi observada também no material obtido em temperaturas maiores, sendo que a 250 °C observa-se claramente duas regiões com morfologias diferentes.

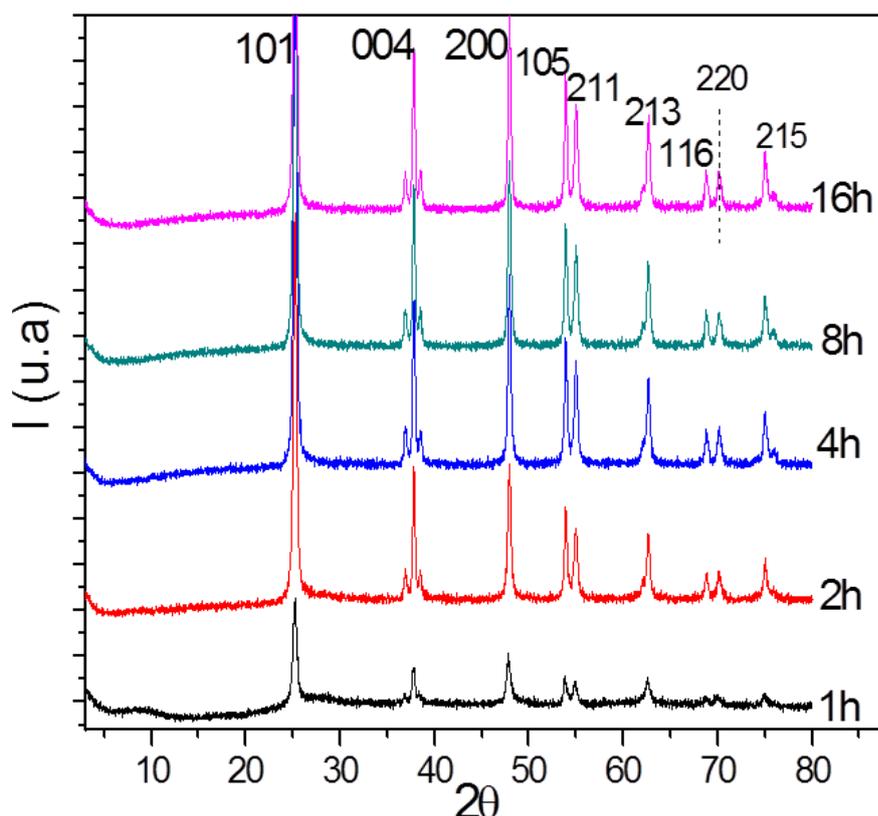
Uma possível explicação é que ocorreram dois diferentes mecanismos para a formação destas nanoestruturas. O principal mecanismo está relacionado com a utilização das estruturas pré-formadas do precursor Iso/PTC, pelo enrolamento das suas lamelas para formar os nanobastões. O outro mecanismo está relacionado com a dissolução e re-precipitação de parte do material precursor, especialmente nas extremidades (bordas) das lamelas e

também nas regiões do precursor onde não há lamelas formadas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica do Iso/PTC (Figura 4.21) indicaram estas características, pois foram observadas regiões com lamelas irregulares e também uma parte do precursor distribuído entre estas lamelas. Além disso, o aumento da temperatura do tratamento hidrotérmico tende a favorecer o processo de dissolução do precursor o que explicaria o fato de se observar melhor as diferenças entre as nanoestruturas no material obtido a 250 °C.

#### ***4.3.2. Tempo de tratamento hidrotérmico***

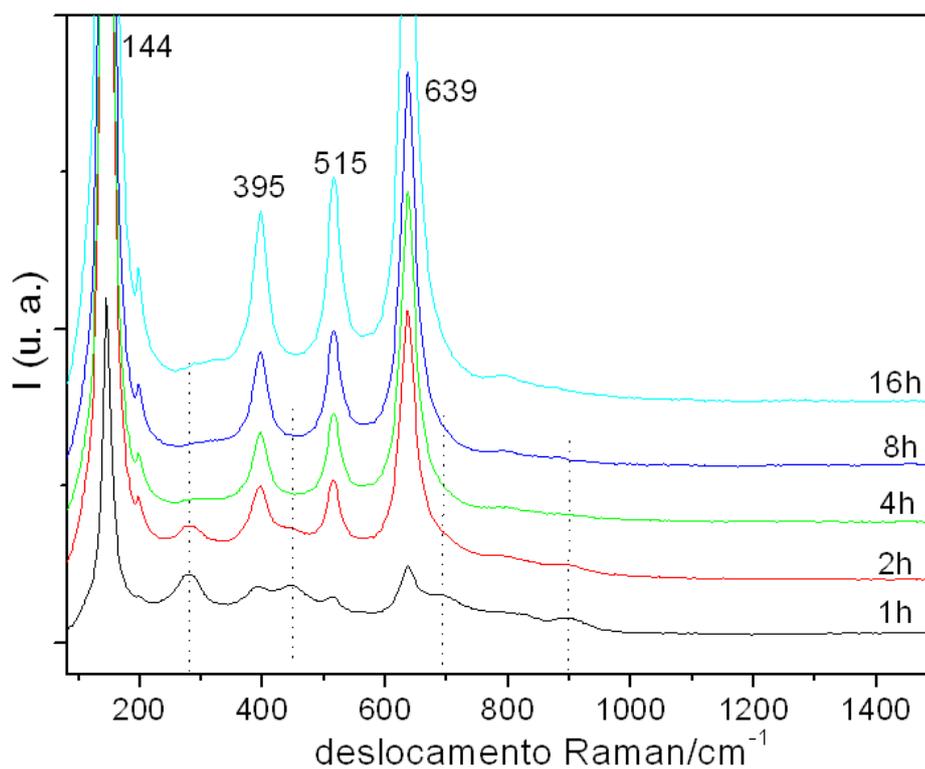
Na avaliação do parâmetro tempo, os materiais foram sintetizados a partir do precursor Iso/PTC em KOH 0,01 mol. L<sup>-1</sup> na temperatura 200 °C por 1 hora, 2, 4, 8 e 16 horas de tratamento hidrotérmico.

Os produtos obtidos foram primeiramente caracterizados por DRX e os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.29. A fase de TiO<sub>2</sub> anatase foi identificada em todas amostras, sendo observado também um pequeno pico a  $2\theta \approx 10^\circ$  e uma elevação da linha de base a aproximadamente  $25^\circ$  no material obtido somente com 1 hora de tratamento hidrotérmico. Como já discutido, estas difrações provavelmente são devidas ao precursor que ainda não foi totalmente degradado, embora não se possa descartar a relação destas difrações com estruturas de titanatos.



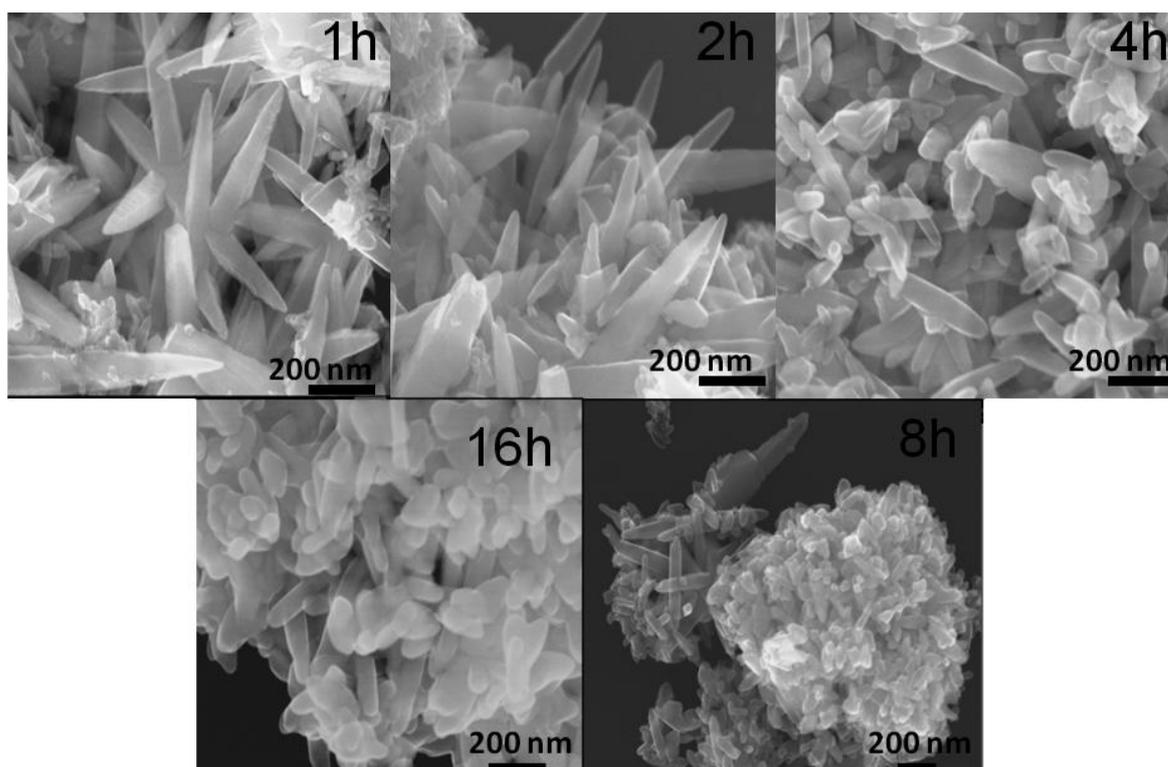
**Figura 4.29.** Difratomogramas de raios X das amostras sintetizadas em diferentes tempos (em horas) de tratamento hidrotérmico. Os picos identificados com os seus respectivos hkl são relativos à fase TiO<sub>2</sub> anatase.

A análise obtida por espectroscopia Raman que está apresentada na Figura 4.30 confirmou os resultados de DRX, ou seja, a fase TiO<sub>2</sub> anatase foi identificada em todas as amostras sintetizadas. Além disso, pequenos picos relativos aos deslocamentos atribuídos ao precursor/ titanato foram identificados no espectro do material obtido com somente 1 hora de síntese e também, em menor proporção, no espectro da amostra obtida a 200 °C por 2 horas de tratamento hidrotérmico.



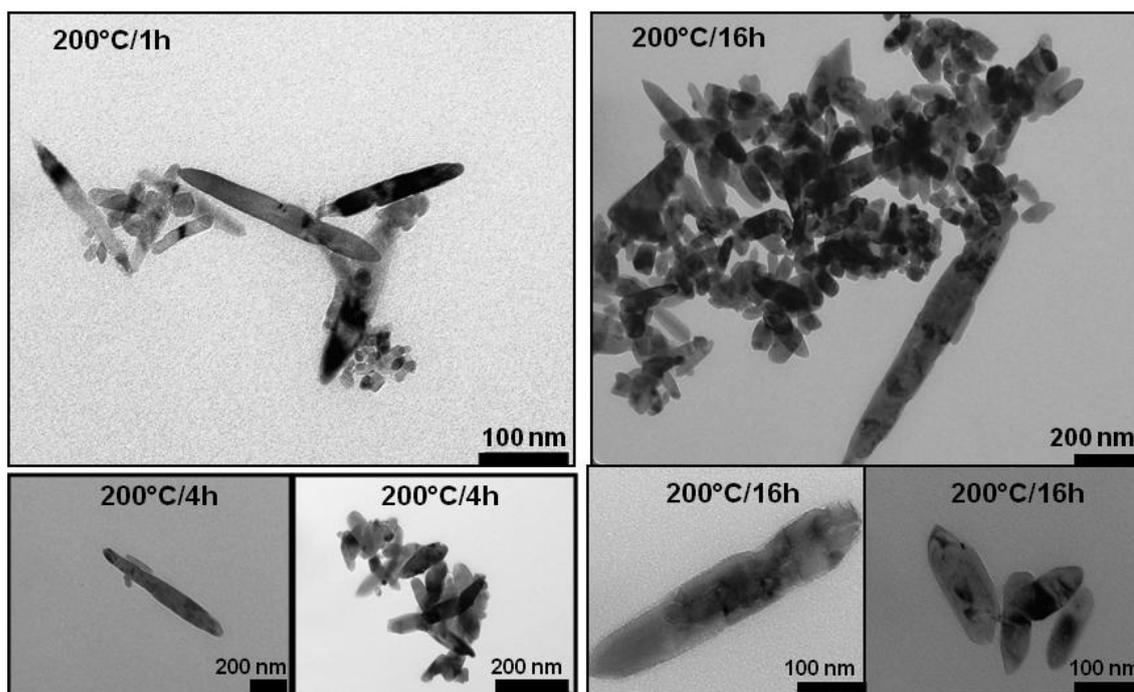
**Figura 4. 30.** Espectros Raman das amostras sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. No espectro da amostra obtida com 16 horas de tratamento hidrotérmico estão identificados os picos com os deslocamentos Raman da fase TiO<sub>2</sub> anatase.

Diferente do que foi observado para as amostras obtidas em temperaturas diferentes (seção 4.3.1), as imagens obtidas por MEV/FEG da Figura 4.31 não apresentaram grandes diferenças entre as morfologias dos materiais obtidos em tempos diferentes de síntese. Nanobastões facetados foram observados na amostra obtida com 1 hora, sendo que estes nanobastões ficam mais arredondados com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico.



**Figura 4. 31.** Imagens obtidas por MEV/FEG das amostras sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

As imagens de MET apresentadas na Figura 4.32 confirmam que não houve grandes diferenças entre as morfologias dos materiais obtidos em tempos diferentes. Por outro lado, em uma mesma amostra, as imagens também demonstram que há um ‘grupo’ de partículas menores e outro ‘grupo’ de partículas maiores. Esta diferença fica bem clara nas imagens das amostras obtidas com 16 horas de síntese, onde se observa regiões com estruturas maiores (300 – 500 nm de comprimento) e outras regiões com estruturas menores (em torno de 100 nm de comprimento).



**Figura 4.32.** Imagens obtidas por MET das amostras sintetizadas a 200 °C por 1 hora, 4 e 16 horas de tratamento hidrotérmico.

A existência de dois ‘grupos’ (de tamanho e forma) diferentes de nanoestruturas está relacionada com a diferença no processo de formação destes materiais, já sugerida na seção 4.3.1. Provavelmente ocorreram os mecanismos de enrolamento das lamelas pré-formadas e também de dissolução e re-precipitação do material do precursor.

A ocorrência de dissolução de parte do precursor Iso/PTC garantiu uma concentração de soluto dissolvido  $C$  (Figura 1.9) suficiente para a formação de novos núcleos (quando  $C > C_{ss}$ ) e crescimento (quando  $C_s < C < C_{ss}$ ). Os novos núcleos provavelmente estariam relacionados com a presença dos ‘grupos’ de partículas menores que cresceram através o uso do material precursor dissolvido na forma hidrolisada, provavelmente na forma de  $[Ti^{+z}(OH)_n]^{z-n}$ , por se tratar de um meio alcalino. Além disso, as estruturas resultantes do enrolamento do precursor também cresceram através do uso de parte do precursor dissolvido pela policondensação de espécies  $[Ti^{+z}(OH)_n]^{z-n}$  na superfície dos nanobastões. As imagens da Figura 4.32 corroboram com este mecanismo, pois mostram que

as nanoestruturas obtidas com 16 horas de síntese são maiores do que as obtidas com 1 hora, indicando o crescimento de ambos os materiais.

### ***4.3.3. Sumário do capítulo***

Neste capítulo, foi apresentado um estudo sobre os parâmetros de síntese temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico. A temperatura influenciou mais nas características dos materiais obtidos do que o tempo de síntese. Dois ‘grupos’ diferentes de nanoestruturas foram observados, sendo um resultante do processo de enrolamento das lamelas do precursor Iso/PTC e o outro devido à dissolução e re-precipitação do material do precursor.

Existem trabalhos que apresentam este processo de enrolamento como sendo responsável pela formação de alguns tipos de estruturas [15,48]. O presente estudo confirma existência deste processo, juntamente com processos de dissolução/reprecipitação dos precursores de PTC. Adicionalmente ao que já apresentado na literatura, este estudo apresenta (especialmente na seção 4.2) também que os grupos hidroxilas intercalados na região interlamelar dos PTCs podem dificultar o processo de enrolamento destes materiais, por tornarem as suas estruturas mais rígidas.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho permitem apresentar as seguintes conclusões:

- Nas sínteses de materiais com fases co-precipitadas de óxidos de Ti e Sn, a partir do precursor  $\text{TiO}_2$  comercial, a formação do óxido de Sn ocorreu somente em condições alcalinas moderadas. Em condições mais alcalinas o Sn permaneceu dissolvido. Desta maneira, estruturas associadas entre titanato e  $\text{SnO}_2$  cassiterita não foram obtidas, pois o titanato foi obtido somente em  $\text{KOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$ ;
- Na avaliação do tipo de precursor, estruturas de titanato foram obtidas em condições mais brandas pelo o uso dos precursores Isopropóxido de Ti, Ti/PTC e Iso/PTC. No caso dos precursores de PTC, as suas estruturas lamelares foram importantes para obtenção dos titanatos. O processo de formação de algumas estruturas a partir destes precursores ocorreu sem a dissolução total da estrutura inicial do precursor;
- A temperatura de tratamento hidrotérmico foi um parâmetro importante. Por outro lado, o tempo de síntese pouco influenciou nos produtos obtidos;
- Na avaliação da fotoatividade, tanto a área superficial específica quanto a quantidade de grupos hidroxilas não apresentaram grandes influências no processo. A fase cristalina foi o fator mais importante, visto que os titanatos apresentaram alta área superficial específica e grande quantidade de grupos hidroxilas, no entanto, as piores fotoatividades. A baixa fotoatividade dos titanatos foi atribuída à presença, em maior proporção, de Ti penta-coordenado ( $\text{TiO}_5$ ), sendo que no presente estudo, apresenta novos resultados que indicam que o Ti hexa-coordenado ( $\text{TiO}_6$ ) é o principal sítio ativo em processos fotocatalíticos.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem algumas propostas para trabalhos futuros.

1. Estudo da variação dos tempos e temperaturas de tratamento hidrotérmico em condições mais abrangentes que as aplicadas neste trabalho. Os dados obtidos permitiram uma observação preliminar, porém as variações morfológicas podem ser melhor estudadas.

2. Síntese de estruturas associadas de titanato/ $\text{SnO}_2$  partindo-se de precursores de PTC. Assim, as fases de titanato seriam formadas em condições menos alcalinas que permitiriam a precipitação das fases de óxido de Sn.

3. Síntese hidrotérmica de estruturas associadas de  $\text{TiO}_2$  anatase/titanato, de acordo com as metodologias propostas abaixo:

- Sínteses partindo de dois precursores de Ti que tendem a formar fases diferentes em uma condição específica de síntese hidrotérmica. Um exemplo seria a síntese com diversas proporções de  $\text{TiO}_2$  comercial e PTC;
- Sínteses hidrotérmicas de estruturas de titanato e posterior calcinação em temperaturas onde a fase  $\text{TiO}_2$  anatase possa ser formada. Variações gradativas de temperatura ou tempo de calcinação poderiam provocar a formação de materiais com diferentes proporções  $\text{TiO}_2$  anatase/titanato;

4. Estudos sobre os sítios ativos em processos fotocatalíticos, que foram pouco abordados na literatura, para compreensão dos mecanismos envolvidos nestes processos. Poderiam ser feitos estudos de caracterização de

diferentes materiais por espectroscopia XAFS, correlacionando-os com as suas fotoatividades.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- 
- [1]. Grätzel, M.; Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, 414, 338–344.
- [2]. Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D.; Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 417–425.
- [3]. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69–96.
- [4]. Gleiter, H.; Nanostructured materials: basic concept and microstructure. *Acta mater.* **2000**, 48, 1–29.
- [5]. Kittel, C.; Introduction to Solid State Physics. *John Wiley e Son, Inc* **1996**, 7ª edição.
- [6]. Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B. Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H.; One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353–389.
- [7]. Site: [hotsites.sct.embrapa.br/proeta/incubacao/incubadas/sudeste/natureza-ativa-2013-comercio-de-fotorreator-ltda](http://hotsites.sct.embrapa.br/proeta/incubacao/incubadas/sudeste/natureza-ativa-2013-comercio-de-fotorreator-ltda) (acessado dia 28/01/2012).
- [8]. Site: <http://www.dfisica.ubi.pt/~amoreira/lectnotes/fesnts.pdf> (acessado dia 28/01/2012).
- [9]. Gannoun, C.; Delaigle, R.; Eloy, P.; Debecker, D. P.; Ghorbel, A.; Gaigneaux, E. M.; Sol-gel derived  $V_2O_5$ - $TiO_2$  mesoporous materials as catalysts for the total oxidation of chlorobenzene. *Catal. Commun.* **2011**, 15, 1–5.
- [10]. Zhang, H.; Han, J.; Niu, X.; Han, X.; Wei, G.; Han, W.; Study of synthesis and catalytic property of  $WO_3/TiO_2$  catalysts for NO reduction at high temperatures. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 350 35– 39.
- [11]. Mourão, H. A. J. L.; de Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim. Nova* **2009**, 32, 2181–2190.
- [12]. Lin, J.; Yu, J. C.; Lo, D.; Lamy, S. K.; Photocatalytic Activity of Rutile  $Ti_{1-x}Sn_xO_2$  Solid Solutions. *J. Catal.* **1999**, 183, 368–372.
- [13]. Centi, G.; Perathoner, S.; Catalysis by layered materials: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 107, 3–15.
- [14]. Schoonheydt, R. A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G.; Gangas, N.; Pillared clays and pillared layered solids. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 2367–2371.
- [15]. Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C.; Protonated Titanates and  $TiO_2$  Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and applications. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2807–2824.
- [16]. Iijima, S.; Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [17]. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K.; Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* **1998**, 14, 3160–3163.

- 
- [18]. Du, G. H., Chen, Q., Che, R. C., Yuan, Z. Y., Peng, L. M.; Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3702–3704.
- [19]. Kasuga, T.; Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films* **2006**, 496, 141–145.
- [20]. Ma, R., Bando, Y., Sasaki, T.; Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 577–582.
- [21]. Ferreira, O. P.; Souza, A. G.; Mendes, J.; Alves, O. L.; Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. *J. of the Brazilian chem. Soc.* **2006**, 17, 393–402.
- [22]. Song, H.; Jiang, H.; Liu, T.; Liu, X.; Meng, G.; Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nano materials  $A_2Ti_nO_{2n+1}$  (A = Li, Na and K). *Mater. Res. Bull.* **2007**, 42, 334–344.
- [23]. Su, Y.; Chen, S.; Ma, N.; Quan, X.; Zhao, H.; Photoelectrochemical characterization and application of direct-grown nanostructured anatase film via hydrothermal reactions. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 68, 255–260.
- [24]. Mendonça, V. R.; Ribeiro, C.; Influence of  $TiO_2$  morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, 105, 298–305.
- [25]. Morgan, D. L., Zhu, H. Y., Frost R. L., Waclawik, E. R.; Determination of a Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3800–3802.
- [26]. Ribeiro, C.; Barrado, C. M.; Camargo, E. R.; Longo, E.; Leite, E. R.; Phase Transformation in Titania Nanocrystals by the Oriented Attachment Mechanism: The Role of the pH Value. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2217–2222.
- [27]. Ribeiro, C.; Vila, C.; Stroppa, D. B.; Mastelaro, V. R.; Bettini, J.; Longo, E.; Leite, E. R.; Anisotropic Growth of Oxide Nanocrystals: Insights into the Rutile  $TiO_2$  Phase. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5871–5875.
- [28]. Schwarzenbach, D.; The Structure of a Chelated Dinuclear Peroxytitanium (IV). *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2391–2397.
- [29]. Muhlebach, J. J.; Muller, K.; Schwarzenbach, G.; The Peroxo Complexes of Titanium. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2381–2390.
- [30]. Pierre, A. C.; Sol-gel Processing of Ceramic powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1991**, 7, 1281–1288.
- [31]. Site: <http://www.cienciosmateriais.org> (acessado em 25/01/2012).
- [32]. Lifshitz, M.; Slyozov, V. V.; The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, 19, 35–50.
- [33]. Barnard, A. S.; Zapol, P.; A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 4276 – 4283.

- 
- [34] Editado por Edson Leite; *Nanostructured Materials for electrochemical Energy Production and Storage*, capítulo 2. Edição única, Springer, 2009.
- [35]. Lee, E. J. H.; Ribeiro, C.; Longo, E.; Leite, E. R.; Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. *Chem. Phys.* **2006**, 328, 229–235.
- [36]. Dalmaschio, C. J.; Ribeiro, C.; Leite, E. R.; Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. *Nanoscale*, 2010, 2, 2336–2345.
- [37]. Brinker, C. J.; Scherrer, G. W.; *Sol-Gel Science*; Academic Press: Boston, **1990**.
- [38]. Ying, J. Y.; Preface to the Special Issue: Sol–Gel Derived Materials. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2247–2248.
- [39]. Kakihana, M.; Yoshimura, M.; Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1427–1443.
- [40]. Arima, M.; Kakihana, M.; Nakamura, Y.; Yashima, M.; Yoshimura, M.; Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2847–2856.
- [41]. Lessing, P. A.; Mixed-Cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society.* **1989**, 68, 1002–1007.
- [42]. Feng, S.; Xu, R.; New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 239–247.
- [43]. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O’Connor, C. J.; Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893–3946.
- [44]. Oskam, G.; Hu, Z. S.; Penn, R. L.; Pesika, N.; Searson, P. C.; Coarsening of metal oxide nanoparticles. *Phys. Rev. E* **2002**, 66, 011403–1–4.
- [45]. Penn, R. L.; Banfield, J. F.; Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 1549–1557.
- [46]. Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R.; Oriented Attachment Mechanism in Anisotropic Nanocrystals: A “Polymerization” Approach. *ChemPhysChem* **2006**, 7, 664–670.
- [47]. Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R.; A Kinetic Model to Describe Nanocrystal Growth by the Oriented Attachment Mechanism. *ChemPhysChem* **2005**, 6, 690–696.
- [48]. Ma, R.; Bando, Y.; Sasaki, T.; Directly rolling nanosheets into nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2115–2119.
- [49]. Zheng Y.; Erwei S.; Zhizhan C.; Wenjun L.; Xingfang H.; Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. *J. of Mater. Chem.* **2001**, 11, 1547-1551.
- [50]. Niederberger, M.; Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 793–800.

- 
- [51]. Garnweitner, G.; Niederberger, M.; Nonaqueous and surfactant-free synthesis routes to metal oxide nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 1801–1808.
- [52]. Niederberger, M.; Garnweitner, G.; Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 7283–7302.
- [53]. Qin W.; Liu J-J.; Zuo S-L.; Yu Y-C.; Hao Z-P.; Solvothermal synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> particles with different crystal structures and their photocatalytic activities. *J. Of Inorg. Mater.* **2007**, 22, 931–936.
- [54]. Jun Y-W; Casula M. F.; Sim J-H; Kim S. Y.; Cheon J.; Alivisatos A. P.; Surfactant-assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15981-15985.
- [55]. Mourão, H. A. J. L.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; Synthesis of TiO<sub>2</sub>-coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 382, 284–292.
- [56]. Cullity, B. D.; *Elements of x-ray diffraction*; Addison-Wesley, **1967**. cap 1-4.
- [57]. Dalmaschio, C. J.; Modificação superficial de óxidos: proposta de um modelo simples e sua aplicação em sistema alumina-zircônia. Programa de Pós graduação em Química. UFSCar, 2008. Dissertação de mestrado, 77p.
- [58]. Editado por Burns, D. A.; Ciurczak, E. W.; *Practical spectroscopy series volume 35: Handbook of near-infrared analysis*. Terceira edição, CRS Press, 2008.
- [59]. Gajovic, A.; Friščic, I.; Plodinec, M.; Ivekovic, D.; High temperature Raman spectroscopy of titanate nanotubes. *J. Mol. Struct.* **2009**, 924–926, 183–191.
- [60]. Paiva, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução à espectroscopia*. Tradução da quarta edição, Cengage Learning; 2010.
- [61]. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação espectrofotométrica de Compostos orgânicos*. Sétima edição, John Wiley and Sons, 2005.
- [62]. Workman, J.; Weyer, L. *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*; CRC Press: Boca Raton, U.S., 2007.
- [63]. Santilli, C. V., Pulcunelli, S. H.; Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica* **1993**, 39, 11–16.
- [64]. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; Princípios de análise instrumental. Editora Bookman 2002, 5ª edição.
- [65]. Avansi Jr, W.; Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido. Instituto de Física de São Carlos. USP, 2010, Tese de Doutorado, 151p.
- [66]. Fazio, E; Neri, F.; Ruggeri, R.; Sabatino, G.; Trusso, S.; Mannino, G.; Structural properties of pulsed laser deposited SnO<sub>x</sub> thin films. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 2520–2525.

- 
- [67]. Qian, Q. H.; Zhou, X. F.; Hu, Y. Y.; Liu, Ch.; Feng, X.; Lu, X. H.; Preparation of smooth potassium hexatitanate nanofilms by sol-gel method. *J. Mater. Sci.* **2007**, 42, 8222–8229.
- [68]. Lee, E.; Ribeiro, C.; Giraldo, T.; Longo, E.; Leite, E. R.; Photoluminescence in quantum-confined SnO<sub>2</sub> nanocrystals: Evidence of free exciton decay. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1745–1747.
- [69]. Zhang, H.; Du, N.; Chen, B.; Cui, T.; Yang, D.; Sub-2 nm SnO<sub>2</sub> nanocrystals: A reduction/oxidation chemical reaction synthesis and optical properties. *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, 3164–3170.
- [70]. Vogel, A. I.; química analítica qualitativa; Mestre Jou, 5. Ed., São Paulo; 1981.
- [71]. Chen, L. X.; Rajh, T.; Wang, Z. Y.; Thurnauer, M. C.; XAFS Studies of Surface Structures of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Photocatalytic Reduction of Metal Ions. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10688–10697.
- [72]. Kubo, T.; Nakahira, A.; Local Structure of TiO<sub>2</sub>-Derived Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 1658–1662.
- [73]. Malagutti, A. R.; Mourão, H. A. J. L.; Garbin, J. R.; Ribeiro, C.; Deposition of TiO<sub>2</sub> and Ag:TiO<sub>2</sub> thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, 90, 205–212.
- [74]. Mourão, H. A. J. L.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; Synthesis of TiO<sub>2</sub>-coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 382, 284–292.
- [75]. Zhang, J.; Li, M. J.; Feng, Z. C.; Chen, J.; Li, C.; UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase transformation at the surface and in the bulk. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 927–935.
- [76]. Sikhwivhilu, L. M.; Ray, S. S.; Coville, N. J.; Influence of bases on hydrothermal synthesis of titanate nanostructures. *Appl. Phys. A* **2009**, 94, 963–973.
- [77]. Kukovecz, Á.; Hodos, M.; Horváth, E.; Radnóczy, G.; Kónyan, Z.; Kiricsi, I.; Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17781–17783.
- [78]. Tengvall, P.; Vikinge, T. P.; Lundstrom, I.; Liedberg, B.; FT-Raman Spectroscopic Studies of the Degradation of Titanium Peroxy Gels Made from Metallic Titanium and Hydrogen Peroxide. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 160, 10–15.
- [79]. Wang, N.; Li, J.; Zhu, L.; Dong, Y.; Tang, H.; Highly photocatalytic activity of metallic hydroxide/titanium dioxide nanoparticles prepared via a modified wet precipitation process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, 198, 282–287.
- [80]. Bavykin, D. V.; Parmon, V. N.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C.; The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3370–3377.

- 
- [81]. Nunes, G. S.; Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K.; Kinetics and mechanism of cyclohexane oxidation catalyzed by supramolecular manganese (III) porphyrins. *J. Catal.* **2005**, 236, 55–61.
- [82]. Christy, A. A.; Egeberg, P. K.; Oxidation of thiocyanate by hydrogen peroxide — a reaction kinetic study by capillary electrophoresis. *Talanta* **2000**, 51, 1049–1058.
- [83]. Hsiung, T. L.; Wang, H. P.; Lin, H. P.; Chemical structure of photocatalytic active sites in nanosize TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69, 383–385.
- [84]. Hsiung, T. L.; Wang, H. P.; Wang, H.C.; XANES studies of photocatalytic active species in nano TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, 75, 2042–2045.