

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

*"Fotoluminescência de nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> e avaliação  
catalítica de NiO na redução de NO com CO"*

**Ana Paula de Moura\***

**Orientador: Prof. Dr. Elson Longo**  
**\* Bolsista CNPq**

**São Carlos- SP**  
**2010**

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

*"Fotoluminescência de nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> e avaliação  
catalítica de NiO na redução de NO com CO "*

**Ana Paula de Moura\***

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

**Orientador: Prof. Dr. Elson Longo**  
**\* Bolsista CNPq**

**São Carlos- SP**  
**2010**

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

M929fn

Moura, Ana Paula de.

Fotoluminescência de nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> e  
avaliação catalítica de NiO na redução de NO com CO / Ana  
Paula de Moura. -- São Carlos : UFSCar, 2011.  
135 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2010.

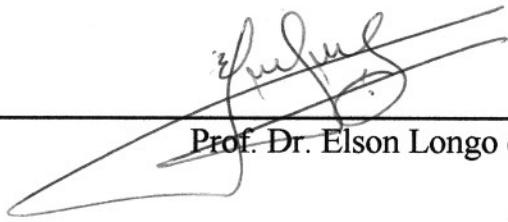
1. Físico-química. 2. Microondas. 3. Níquel. 4.  
Nanopartículas. 5. Catalisadores. 6. Fotoluminescência. I.  
Título.

CDD: 541.3 (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**

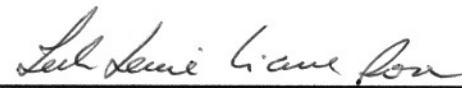
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata Ana Paula de Moura, realizada em 10 de agosto de 2010:*



---

Prof. Dr. Elson Longo da Silva



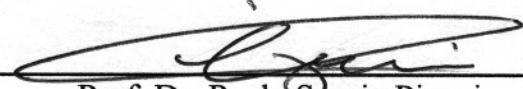
---

Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



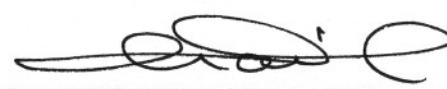
---

Profa. Dra. Renata Cristina de Lima



---

Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani



---

Prof. Dr. Mario Cilense

"Bom mesmo é ir a luta com determinação,  
abraçar a vida com paixão,  
perder com classe  
e vencer com ousadia,  
pois o triunfo pertence a quem se atreve...  
A VIDA é muito para ser insignificante."

Charles Chaplin

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos  
pelo amor, apoio, compreensão e incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

- ◆ A Deus por tudo.
- ◆ Agradeço ao professor Dr. Elson Longo pela confiança e oportunidade de realizar este trabalho e sua orientação.
- ◆ Aos meus pais Paulo e Olivia, meu irmão Luiz Gustavo, minha cunhada Poliani e meu querido sobrinho Luiz Guilherme pelo apoio e incentivo.
- ◆ A minha irmã Márcia Regina e meu cunhado Fauze Ahmad por estarem sempre comigo.
- ◆ Ao prof. Dr. Prof. Dr. Ernesto Antônio Urquieta-González pelas medidas de catálise realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos/SP (LabCat/DEQ/UFSCar).
- ◆ Ao prof. Dr. Paulo S. Pizani pelas medidas de micro-raman realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.
- ◆ Ao prof. Dr. Máximo Siu Li pelas medidas de Fotoluminescência realizada no Departamento de Física da Universidade de São Paulo-São Carlos.
- ◆ As alunas Edilene Deise da Silva e Cristiane Alves do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos/SP (LabCat/DEQ/UFSCar) pela ajuda concedida nas medidas de catálise.
- ◆ A prof. Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa, prof. Dra. Renata C. Lima e Dra. Elaine C. Paris pela ajuda nesse trabalho e pelos trabalhos desenvolvidos em várias colaborações.
- ◆ Ao Dr. Lâecio Santos Cavalcante, Júlio César Sczancoski e Ricardo Henrique Gonçalves pela grande ajuda neste trabalho e pela amizade.
- ◆ Ao Sr. Marcos e Sra. Luerci pela ajuda e enorme amizade adquirida nesses anos.
- ◆ As minhas colegas: Aline, Camila Giorgia, Camila, Daniela, Elidia, Gabriela, Içamira, Keila, Kelly, Larissa, Leilane, Márcia, Paula, Paula Ayabe, Sayonara e Silvana, pelo apoio e incentivo durante esses anos.
- ◆ A todos os colegas do LIEC que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.
- ◆ Aos técnicos: Daniela, Ismael, Madalena, Priscila, Ricardo e Rorivaldo por sempre estarem dispostos a me ajudar.
- ◆ Ao CNPq pela bolsa concedida.

## **PUBLICAÇÕES**

♦ D. P. Volanti, L. S. Cavalcante, D. Keyson, R. C. Lima, A. P. Moura, M. L. Moreira, L. R. Macário and M. Godinho, "**Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas**", *Metalurgia e Materiais*, v. 63, n.579, p. 352-357, 2007.

♦ R. C. Lima, L. R. Macario, J. W. M. Espinosa, V. M. Longo, R. Erlo, N. L. Marana, J. R. Sambrano, M. L. dos Santos, A. P. Moura, P. S. Pizani, J. Andres, E. Longo and J. A. Varela; "**Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study**", *Journal of Physical Chemistry. A*, v.112, n.38, p 8970–8978, 2008.

♦ A.P. Moura , L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, D.G. Stroppa, E.C. Paris, A.J. Ramirez, J.A. Varela and E. Longo "**Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. Advanced Powder Technology**", *Advanced Powder Technology*, 21, p. 197-202, 2010.

♦ A.P. de Moura, R.C. Lima, M.L. Moreira, D.P. Volanti, J.W.M. Espinosa, M.O. Orlandi, P. S. Pizani, J.A. Varela and E. Longo, "**ZnO architectures synthesized by a Microwave-Assisted Hydrothermal Method and their Photoluminescence Properties**" , *Solid State Ionics* 181, p. 775–780, 2010.

## RESUMO

*Fotoluminescência de nanopartículas de Ni(OH)<sub>2</sub> e avaliação catalítica de NiO na redução de NO com CO:* Nos últimos anos, óxidos nanoestruturados têm atraído grande interesse em diferentes setores tecnológicos devido à possibilidade de desenvolver novos dispositivos ou equipamentos eletro-ópticos. Em princípio, as propriedades físicas e químicas destes compostos são governadas pela distribuição, forma e tamanho das partículas que a compõe.

Atualmente, os métodos hidrotérmicos convencionais têm possibilitado a formação de vários óxidos com distintas morfologias e elevado grau de cristalinidade, com o uso de baixas temperaturas de síntese ou processamento (> 200 °C). Por outro lado, a principal desvantagem destes sistemas reside em seus longos tempos de tratamento, a qual foi contornada com o uso da radiação de micro-ondas como fonte de aquecimento. Esse novo equipamento passou a ser conhecido como hidrotermal de micro-ondas (HM).

Neste contexto, hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>) foi sintetizado por hidrotermal de micro-ondas na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e polietilenoglicol (PEG). Também, nestas sínteses foram analisadas a influência de diferentes bases químicas (hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e hidróxido de sódio (NaOH)) bem como o efeito dos tempos de tratamento hidrotérmico. O óxido de níquel foi obtido por intermédio da decomposição térmica do precursor de Ni(OH)<sub>2</sub> previamente formado. Para isto foi utilizado temperaturas de tratamento térmico de 300 °C e 500 °C em um forno de micro-ondas durante um período de 2 min. Estas amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX), análises na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de micro-Raman (MR), microscopia eletrônica de varredura por canhão de emissão de campo de alta resolução (FEG-MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>). As propriedades ópticas foram estudadas por meio de espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) e medidas de fotoluminescência. Os difratogramas de raios X mostraram que ambos Ni(OH)<sub>2</sub> e NiO possuem um

alto grau de cristalinidade e estão estruturalmente ordenados a longo alcance. Os espectros de FTIR e MR exibiram bandas características para estes materiais. As microscopias de FEG-MEV e MET indicaram a formação de placas com formas irregulares, natureza aglomerada e dimensões nanométricas. Os espectros no UV-vis sugeriram a existência de níveis de energia intermediários dentro do “*band gap*”. Quando excitado com comprimentos de onda de 350 nm, o Ni(OH)<sub>2</sub> apresentou uma emissão fotoluminescente de banda larga na região azul e também vermelho do espectro visível. Curvas de RTP-H<sub>2</sub> para o NiO mostraram a presença de picos referentes à redução de Ni<sup>2+</sup> para níquel metálico. As amostras de NiO apresentaram propriedades catalíticas diante da reação de CO/NO.

## ABSTRACT

*Photoluminescent properties of Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles and catalitical evaluation of NiO in reduction reaction of NO with CO:* In recent years, nanostructured oxides have attracted great interest from different areas of technology due to the possibility of developing new devices or electro-optical equipment. In principle, the physical and chemical properties of these compounds are governed by the distribution, shape and size of their particles.

Currently, conventional hydrothermal methods have enabled the training of various oxides with different morphologies and degree of crystallinity, with the use of low temperature synthesis or processing (> 200 °C). Moreover, the main disadvantage of these systems lies in their long treatment times, which was circumvented by the use of microwave radiation as the heating source. This new equipment has become known as microwave hydrothermal (MH). So in this work, nickel hydroxide (Ni (OH) <sub>2</sub>) was synthesized by hydrothermal microwave in the presence of cetyl trimethyl ammonium (CTAB) and polyethylene glycol (PEG). Also, these summaries were analyzed the influence of different chemical bases (ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) and sodium hydroxide (NaOH)) and the effect of hydrothermal treatment times. The nickel oxide was obtained through the thermal decomposition of precursor (Ni(OH)<sub>2</sub>) previously formed. For this we used thermal treatment temperature of 300 °C and 500 °C in a microwave oven for a period of 2 min. These samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), infrared analysis (FTIR) spectroscopy, micro-Raman (MR) scanning electron microscope by field emission gun high resolution (FEG-SEM), electron microscopy transmission (TEM) and reduction with hydrogen temperature programmed (TPR-H<sub>2</sub>). The optical properties were studied by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) and photoluminescence measurements. The X-ray diffraction showed that both Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO have a high degree of crystallinity and are structurally ordered at long range. The FTIR spectra and MR exhibited characteristic bands for these materials. The microscopy images of FEG-MEV and TEM indicate the formation of plaques with irregular shapes, nature and agglomerated nanometric dimensions. The UV-vis spectra suggested the

existence of intermediate energy levels within the band gap. When excited with a wavelength of 350 nm, Ni(OH)<sub>2</sub> showed a broadband emission photoluminescence in the blue and also red in the visible spectrum. RTP-H<sub>2</sub> curves for NiO showed the presence of peaks on the reduction of Ni<sup>2+</sup> to nickel metal. The samples showed catalytic properties of NiO on the reaction of CO / NO.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>i</b>
<b>PUBLICAÇÕES</b>	<b>ii</b>
<b>RESUMO</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>v</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1 - MATERIAIS NANOESTRUTURADOS UNIDIMENSIONAIS	4
2.2 – HIDRÓXIDO DE NÍQUEL (Ni(OH) <sub>2</sub> ) E ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO):	5
2.3 – MÉTODO HIDROTHERMAL DE MICRO-ONDAS (MH)	8
2.4 – DECOMPOSIÇÃO USANDO MICRO-ONDAS:	14
2.4 – POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA:	15
2.5 – A CONTAMINAÇÃO DA ATMOSFERA POR ÓXIDOS DE NITROGÊNIO	17
2.6 – MONÓXIDO DE CARBONO (CO)	18
2.7 – MÉTODOS UTILIZADOS NA REDUÇÃO DE EMISSÕES DE NOX	19
2.8 – REDUÇÃO CATALÍTICA DO NO COM CO	19
2.9 – FOTOLUMINESCÊNCIA (PL):	21
<b>3 - OBJETIVOS</b>	<b>27</b>
<b>4- MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
<b>4.1- OBTENÇÃO DO HIDRÓXIDO DE NÍQUEL (Ni(OH)<sub>2</sub>):</b>	<b>28</b>
4.1.1 - SISTEMA HIDROTHERMAL DE MICRO-ONDAS A SER UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DO Ni(OH) <sub>2</sub> :	29
4.1.2- OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO):	31
<b>4.2- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO:</b>	<b>32</b>
4.2.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	32
4.2.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	33
4.2.4- ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) ;	34
4.2.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DE TRANSMISSÃO (MEV E MET);	37
4.2.6 - ESPECTROSCOPIA DE RAMAN	38
4.2.7 – EMISSÃO FOTOLUMINESCENTE (FL)	39
4.2.8 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET);	40
4.2.9 – ANÁLISES TÉRMICAS	40
4.2.10 – TEMPERATURA PROGRAMADA DE REDUÇÃO (TPR)	41
4.2.11 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA	43
<b>5- RESULTADOS</b>	<b>45</b>
<b>5.1 – RESULTADOS DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM AMÔNIA</b>	<b>45</b>
5.1.1– DIFRAÇÃO DE RAIOS X	45
5.1.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR);	46
5.1.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA (MEV-FEG);	47
5.1.3 – ESPECTROSCOPIA DE RAMAN	55
5.1.4 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS);	56

5.1.5 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL);	62
<b>5.4– RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS ÓXIDOS DE NÍQUEL (NiO)</b>	<b>70</b>
5.4.1 – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS(TGA)	70
5.4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X	71
5.4.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA	74
5.4.4 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR);	80
5.4.5 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS);	82
5.4.6 – ANÁLISES DE TPR	86
5.4.7 – REAÇÕES CATALÍTICAS:	88
<b>5.2 – RESULTADOS DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO</b>	<b>90</b>
5.2.1– DIFRAÇÃO DE RAIOS X	90
5.2.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR);	91
5.2.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).	92
5.2.3 – ESPECTROSCOPIA DE RAMAN	96
5.2.4 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS);	97
5.2.5 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL);	101
<b>5.4– RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS ÓXIDOS DE NÍQUEL (NiO)</b>	<b>109</b>
5.4.1 – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA)	109
5.4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIO – X:	110
5.4.4 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR);	113
5.4.5- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO:	116
5.4.6- ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS);	120
5.4.6 – ANÁLISES DE TPR	123
5.4.7 – REAÇÕES CATALÍTICAS:	126
<b>6- CONCLUSÕES</b>	<b>128</b>
<b>7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:</b>	<b>129</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

### **CAPÍTULO 2**

---

- Figura 2.1 : Célula unitária do hidróxido de níquel. \_\_\_\_\_ 6
- Figura 2.2: Célula unitária do óxido de níquel. \_\_\_\_\_ 7
- Figura 2.3: Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético 9
- Figura 2.4 : Interação das micro-ondas com os materiais. \_\_\_\_\_ 9
- Figura 2.5 : Esquema de aquecimento pelo método hidrotermal convencional (A) e pelo método hidrotermal de micro-ondas (B). \_\_\_\_\_ 13
- Figura 2.6: Esquema de aquecimento de um forno comum utilizado para decomposição de materiais]. \_\_\_\_\_ 15
- Figura 2.7: Esquema de aquecimento de um forno de micro-ondas utilizado para decomposição de materiais]. \_\_\_\_\_ 15
- Figura 2.8: Esquema dos poluentes da atmosfera e suas fontes que os originam \_\_\_\_\_ 16
- Figura 2.9: Processo de excitação, Processo de decaimento radiativo e processo de decaimento não radiativo \_\_\_\_\_ 23
- Figura 2.10: Principais modelos teóricos para a interpretação do fenômeno da fotoluminescência. (a) modelo de Blasse et al, (b) modelo de Korzhiz et al e (c) modelo de Leonell. \_\_\_\_\_ 25
- Figura 2.11: Representação esquemática do modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação do STE, (c) após a excitação e recombinação do par elétron–buraco . \_\_\_\_\_ 25

### **CAPÍTULO 4**

---

- Figura 4.1: Representação esquemática da estrutura dos surfactantes utilizados: Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) e polietilenoglicol (PEG). \_\_\_\_\_ 29
- Figura 4.2: Representação esquemática do sistema de hidrotermal de micro-ondas utilizado na preparação dos materiais sintetizados. \_\_\_\_\_ 30
- Figura 4.3: Configuração funcional de um forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador externo e equipado com a célula de micro-onda. \_ 31
- Figura 4.4: Representação da unidade de teste catalítico \_\_\_\_\_ 44

## CAPÍTULO 5

---

Figura 5.1: Difratoogramas de raios X dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de (A) 1 min ; (B) 4 min; (C) 8 min, (D) 16 min e (E) 32 min. Onde (1) sem surfactante; (2) com PEG e (3) com CTAB. \_\_\_\_\_ 45

Figura 5.2: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante os tempos de 1, 8, e 32 min para as amostras: (A) na ausência de surfactante; (B) na presença de PEG e (C) na presença de CTAB. \_\_\_\_\_ 46

Figura 5.3: Imagens de MEV-FEG dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de (A) e (B) 1 min; (C) e (D) 8 min e (E) e (F) 32 min. As amostras foram obtidas sem surfactante. \_\_\_\_\_ 49

Figura 5.4: Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de (A) 1 min; (B) 8 min e (C) 32 min. As amostras foram obtidas sem surfactante. \_\_\_\_\_ 50

Figura 5.5: Imagens de MEV-FEG dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de (A) e (B) 1 min; (C) e (D) 8 min e (E) e (F) 32 min. As amostras foram obtidas utilizando PEG como surfactante. \_\_\_\_\_ 51

Figura 5.6: Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de (A) 1 min; (B) 8 min e (C) 32 min. As amostras foram obtidas na presença de PEG. \_\_\_\_\_ 52

Figura 5.7: Imagens do pó obtido após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de (A) e (B) 1 min; (C) e (D) 8 min e (E) e (F) 32 min. As amostras foram obtidas utilizando CTAB como surfactante. \_\_\_\_\_ 53

Figura 5.8: Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de (A) 1min; (B) 8min e (C) 32 min. As amostras foram obtidas na presença de PEG. \_\_\_\_\_ 54

Figura 5.9: Espectros de Raman para as amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na presença de amônia a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  em diferentes tempos (1, 8 e 32 min): (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 56

Figura 5.10 : Espectros de absorvância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados sem a presença de surfactante pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de: (A) 1 min, (B) 8 min e (C) 32 min. \_\_\_\_\_ 57

Figura 5.11: Espectros de absorvância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados na presença de PEG pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de: (A) 1 min, (B) 8 min e (C) 32 min. \_\_\_\_\_ 58

Figura 5.12: Espectros de absorvância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados com CTAB pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de: (A) 1min, (B) 8min e (C) 32 min. \_\_\_\_\_ 60

Figura 5.13: Espectros de emissão de fotoluminescência a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas a: 1min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Amostras obtidas sem surfactante. \_\_\_\_\_ 63

Figura 5.14 : Espectros de emissão de fotoluminescência a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1 min, 8 mim e 32 min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas à: 1 min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Amostras obtidas utilizando PEG como surfactante. \_\_\_\_\_ 65

Figura 5.15 : Espectros de emissão de fotoluminescência a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1 min, 8 mim e 32 min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas à: 1 min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Utilizando CTAB como surfactante. \_\_\_\_\_ 67

Figura 5.16: Curvas de TGA do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min: (A) sem surfactante ; (B) com PEG e (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 71

Figura 5.17: Difratomogramas de Raios-X para os pós de  $\text{NiO}$  obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min : (A) sem surfactante; (B) com PEG: (C) com CTAB. Todas as amostras foram calcinadas em forno de micro-ondas a  $300$  e  $500^\circ\text{C}$  por 2 min. \_\_\_\_\_ 72

Figura 5.18: Difratomogramas de Raios-X para os pós de  $\text{NiO}$  obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempos temos de 1 min, 8 min e 16 min sem a presença de surfactante. Os pós foram sinterizados em forno de micro-ondas por 2 min a (A)  $300^\circ\text{C}$  e (B)  $500^\circ\text{C}$ . \_\_\_\_\_ 73

Figura 5.19: Difratoformas Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempos de 1 min, 8 min e 16 min na presença de PEG. Os pós foram sintetizados em forno de micro-ondas no tempo de 2 min a (A) 300 e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 73

Figura 5.20: Difratoformas Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempos temos de 1 min, 8 min e 16 min na presença de CTAB. Os pós foram sintetizados em forno de micro-ondas no tempo de 2 min a (A) 300 e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 74

Figura 5.21 : Imagens de MEV-FEG de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos de (A e B) 1, (C e D) 8 e (E e F)32 min. As amostras foram calcinadas a 300 °C ( A, C e E) e 500 °C (B, D e F) . \_\_\_\_\_ 75

Figura 5.22: Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas à 100 °C no tempo de 1 min sem a presença de surfactante a (A) 300 °C e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 76

Figura 5.23: Imagens de FEG de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> na presença de PEG obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos de (A e B) 1, (C e D) 8 e (E e F)32 min. As amostras foram calcinadas a 300 °C ( A, C e E) e 500 ° (B, D e F) . \_\_\_\_\_ 77

Figura 5.24: Histogramas da distribuição de tamanho das partículas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempo de 1min na presença de PEG. (A) 300 °C e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 78

Figura 5.25: Imagens de MEV-FEG de pós de NiO obtidos por intermédio da calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> na presença de CTAB obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos de e B) 1, (C e D) 8 e (E e F) 32 min. As amostras foram calcinadas a 300 °C ( A, C e E) e 500 °C (B, D e F) . \_\_\_\_\_ 78

Figura 5.26: Histogramas da distribuição de tamanho das partículas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas 100 °C no tempo de 1 min na presença de CTAB. (A) 300 °C e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 79

Figura 5.27: Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min sem a presença de surfactante. (A) calcinado a 300 °C; (B) calcinado à 500 °C. \_\_\_\_\_ 81

Figura 5.28: Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min na presença de PEG. (A) calcinado a 300 °C; (B) calcinado à 500 °C. \_\_\_\_\_ 81

Figura 5.29: Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min na presença de CTAB. (A) calcinado a 300 °C; (B) calcinado a 500 °C. \_\_\_\_\_ 82

Figura 5.30: Espectros de absorção UV-Vis de pós de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C no tempo de 1 min. (A) sem surfactante; (B) com PEG e (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 83

Figura 5.31: Gráficos de TPR para NiO obtido pela calcinação (a 300 e 500 °C) do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na temperatura de 100 °C e tempo de 1 min. (A) sem surfactante, (B) com PEG e (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 86

Figura 5.32: Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de CO a CO<sub>2</sub> sobre catalisadores de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> processado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C no tempo de 1 min. (A) sem surfactante, (B) com PEG; (C) com CTAB. Em todos os casos a calcinação do precursor foi realizada num forno de micro-ondas a 500 °C no tempo de 2 min. \_\_\_\_\_ 89

Figura 5.33: Difractogramas de raio- X dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C em diferentes tempos: (A) sem surfactante; (B) com PEG e (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 90

Figura 5.34: Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidos pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C durante os tempos de 1, 8, e 32 min para as amostras: (A) na ausência de surfactante; (B) na presença de PEG e (C) na presença de CTAB. \_\_\_\_\_ 92

Figura 5.35: Imagem de MET das nanoestruturas do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempo de 1 min, 8 min e 32 min, sem a presença de surfactante, com PEG e com CTAB. \_\_\_\_\_ 94

Figura 5.36: Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32 min, sem a presença de surfactante. \_\_\_\_\_ 95

Figura 5.37: Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32 min, utilizando PEG como surfactante. \_\_\_\_\_ 95

Figura 5.38: Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32 min, utilizando CTAB como surfactante. \_\_\_\_\_ 95

Figura 5.39: Espectros Raman para as amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na presença de amônia a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32 min: (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 96

Figura 5.40: Espectros de absorvância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados com NaOH sem a presença de surfactante pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de: (A) 1, (B) 8 e (C) 32 min. \_\_\_\_\_ 98

Figura 5.41: Espectros de absorvância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados com NaOH com PEG pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de: (A) 1, (B) 8 e (C) 32 min. \_\_\_\_\_ 99

Figura 5.42: Espectros de absorvância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados com NaOH com CTAB pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de: (A) 1, (B) 8 e (C) 32 min. \_\_\_\_\_ 100

Figura 5.43: Espectros de emissão de fotoluminescência (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas a: 1min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Amostras obtidas sem surfactante. \_\_\_\_\_ 102

Figura 5.44: Espectros de emissão de fotoluminescência a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32min: decomposição das bandas das amostras sintetizadas a: 1min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Utilizando PEG como surfactante. \_\_\_\_\_ 104

Figura 5.45: Espectros de emissão de fotoluminescência a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas a: 1min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Utilizando CTAB como surfactante. \_\_\_\_\_ 106

Figura 5.46: Curvas de TGA do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min : (A) sem surfactante ; (B) com PEG e (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 110

Figura 5.47 : Difratograma de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  por 1 min : (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB. Todas

as amostras foram calcinadas em forno de micro-ondas a 300 e 500 °C no tempo de 2 min. \_\_\_\_\_ 111

Figura 5.48 : Difratoograma de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempos temos de 1min, 8min e 32 min sem a presença de surfactante. Os pós foram sinterizados em forno de micro-ondas no tempo de 2 min a (A) 300 e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 112

Figura 5.49: Difratoograma de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas à 100 °C no tempos de 1, 8 e 32 min na presença de PEG. Os pós foram sintetizados em forno de micro-ondas no tempo de 2 min à (A) 300 °C e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 112

Figura 5.50: Difratoograma de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempos temos de 1, 8 e 32 min na presença de CTAB. Os pós foram sintetizados em forno de micro-ondas no tempo de 2 min a (A) 300 e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 113

Figura 5.51: Espectro de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido através do hidrotermal de micro-ondas nos tempos de 1, 8 e 32 min sem a presença de surfactante (A) calcinado à 300 °C, (B) calcinado à 500 °C. \_\_\_\_\_ 114

Figura 5.52 : Espectro de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido através do hidrotermal de micro-ondas nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença de PEG (A) calcinado a 300 °C, (B) calcinado a 500 °C. \_\_\_\_\_ 115

Figura 5.53 : Espectro de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido através do hidrotermal de micro-ondas nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença de CTAB (A) calcinado a 300 °C, (B) calcinado a 500 °C. \_\_\_\_\_ 115

Figura 5.54 : Imagens de MET de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos nos tempos de 1, 8 e 32 min sem a presença de surfactante. As amostras foram calcinadas a 300 e 500 °C. \_\_\_\_\_ 117

Figura 5.55: Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempo de 1min sem a presença de surfactane. (A) 300 °C e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 117

Figura 5.56: Imagens de MET de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos de 1, 8 e 32 min, na presença de PEG. As amostras foram calcinadas a 300 °C e 500 °C. \_\_\_\_\_ 118

Figura 5.57: Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas de óxido de níquel obtida pela decomposição do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempo de 1min na presença de PEG. (A) 300 °C e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 118

Figura 5.58: Imagens de MET de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença de CTAB. As amostras foram calcinadas a 300 °C e 500 °C. \_\_\_\_\_ 119

Figura 5.59: Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas à 100 °C no tempo de 1 min na presença de CTAB. (A) 300 °C e (B) 500 °C. \_\_\_\_\_ 119

Figura 5.60: Espectro de absorção UV-Vis de pós de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C no tempo de 1 min. (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 120

Figura 5.61: Gráficos de TPR para o NiO obtido pela calcinação a 300 e 500 °C do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na temperatura de 100 °C e tempo de 1 min. (A) sem surfactante, (B) com PEG e (C) com CTAB. \_\_\_\_\_ 123

Figura 5.62: Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de CO a CO<sub>2</sub> sobre catalisadores de NiO obtidos após sinterização do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> processado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas à 100 °C no tempo de 1 min na presença de hidróxido de sódio: (A) sem surfactante, (B) com PEG e (C) com CTAB. Em todos os casos a calcinação do precursor foi realizada num forno de micro-ondas a 500 °C no tempo de 2 min. \_\_\_\_\_ 127

## ÍNDICE DE TABELAS

### **CAPÍTULO 2**

---

Tabela 2.1: Principais poluentes atmosféricos e seus efeitos à saúde. \_\_\_\_\_ 17

### **CAPÍTULO 3**

---

Tabela 3.1 : Materiais utilizados na síntese dos hidróxidos e óxido de níquel \_ 28

### **CAPÍTULO 5**

---

Tabela 5.1: Valores de “gap” (eV) para as amostras sintetizadas sem surfactante, com PEG e com CTAB pelo método hidrotermal de micro-ondas na temperatura de 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. \_\_\_\_\_ 61

Tabela 5.2: Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Sem a presença de surfactante. \_\_\_\_\_ 64

Tabela 5.3 : Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32 min. Utilizando PEG como surfactante. \_\_\_\_\_ 66

Tabela 5.4: Comprimentos de onda e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Utilizando CTAB como surfactante \_\_\_\_\_ 68

Tabela 5.5 : Valores dos máximos de absorção (nm) para as amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> para diferentes tempos de processamento no hidrotermal de micro-ondas. \_\_\_\_\_ 69

Tabela 5.6 : Trabalhos na literatura que reportam a síntese de óxido de níquel. 80

Tabela 5.7: Valores das bandas de absorção (nm) e transições do NiO \_\_\_\_\_ 83

Tabela 5.8 : Valores da energia dos “gap” (eV) para as amostras de NiO obtidas após a calcinação do precursor obtidos em diferentes tempos \_\_\_\_\_ 85

*Tabela 5.9 : Valores da temperatura de redução e área superficial das amostras de NiO obtidas após calcinação (a 300 ° C e 500 ° C) do precursor que foi obtido a 100 ° C por 1 min .\_\_\_\_\_ 87*

*Tabela 5.10: Tamanho médio das partículas de hidróxido de níquel sintetizados pelo método hidrotermal de micro-ondas à 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min.\_\_\_\_\_ 93*

*Tabela 5.11: Valores de “gap” (eV) para as amostras sintetizadas sem surfactante, com PEG e com CTAB pelo método hidrotermal de micro-ondas na temperatura de 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32min.\_\_\_\_\_ 101*

*Tabela 5.12: Comprimentos de onda e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1min, 8min e 32min. Sem a presença de surfactante.\_\_\_\_\_ 103*

*Tabela 5.13: Comprimentos de onda e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Utilizando PEG como surfactante.\_\_\_\_\_ 105*

*Tabela 5.14: Comprimentos de onda e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Utilizando CTAB como surfactante.\_\_\_\_\_ 107*

*Tabela 5.15: Valores dos máximos de absorção para as amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> para diferentes tempos de processamento no hidrotermal de micro-ondas.\_\_\_\_ 107*

*Tabela 5.16: Valores da energia dos “gap”para as amostras de NiO.\_\_\_\_\_ 122*

*Tabela 5.17: Valores da temperatura de redução e área superficial das amostras de NiO obtidas após calcinação (a 300 ° C e 500 ° C) do precursor que foi obtido a 100 ° C por 1 min .\_\_\_\_\_ 125*

## **1. Introdução**

---

Nos últimos anos, materiais nanoestruturados têm atraído um crescente interesse devido às suas propriedades únicas, que diferem do “bulk” e seu potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Nos materiais nanométricos é conhecido que suas propriedades físicas e químicas (magnéticas, ópticas, catalíticas e de transporte), dependem fortemente da morfologia, isto é, do tamanho e da forma das suas partículas [1].

A nanotecnologia refere-se à tecnologia utilizada para manipular estruturas muito pequenas, tornando possível a criação de estruturas funcionais que poderiam ter sido inconcebíveis utilizando tecnologia convencional. Esta área do conhecimento é multidisciplinar, unindo diversas áreas, tais como: química, física, biologia e engenharias. Apesar de estar relacionada a estruturas muito pequenas, a nanotecnologia traz benefícios enormes, permitindo atingir o que em alguns anos atrás era apenas imaginação. Por esta razão, é considerada um dos campos mais pesquisado atualmente.

O termo “Nanotechnology” foi criado em 1974, na Universidade de Ciências de Tóquio pelo professor Norio Taniguchi para descrever a manufatura precisa de materiais. O prefixo “nano” tem origem grega e significa “anão” e reflete bem o mundo da Nanotecnologia que engloba todo tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala nanométrica, geralmente entre 0,1 e 100 nanômetros. Um nanômetro equivale a um milionésimo de um milímetro ou a um bilionésimo de um metro. Entretanto, devido à existência de vários tipos de materiais com muitas propriedades diferentes, essa definição não se aplica perfeitamente para todos os materiais existentes, de tal forma que os materiais nanoestruturados podem ser melhores definidos como aqueles materiais cujas dimensões reduzidas produzam efeitos diferentes daqueles apresentados pelo mesmo material em dimensões macroscópicas. As categorias em que esses materiais se subdividem são: 1) materiais nanoestruturados bidimensionais (2D), 2) materiais nanoestruturados unidimensionais (1D) e 3) materiais nanoestruturados zero dimensional (0D). Materiais nanoestruturados

bidimensionais são aqueles que possuem uma de suas dimensões no intervalo entre 1 e 100 nm, como, por exemplo, filmes finos, poços quânticos, etc. Nos materiais nanoestruturados unidimensionais duas de suas dimensões estão nessa dimensão e os exemplos mais comuns são os nanotubos, nanofios, nanofitas e nanobastonetes. Por fim, os materiais nanoestruturados zero dimensional são aqueles que possuem todas as suas dimensões no intervalo entre 1 e 100 nm, que são as nanopartículas e os pontos quânticos.

Uma das características peculiares da Nanotecnologia é o comportamento das partículas na escala nanométrica – suas propriedades diferem sobremaneira do comportamento da matéria na escala clássica em nível micro-métrico. Este fato torna-se um desafio para os cientistas, mas constitui-se também numa grande oportunidade para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades e funcionalidades antes impossíveis de serem atingidas.

A escala nanométrica é utilizada na medição de associação de clusters atômicos e moléculas, entretanto, até mesmo essa escala pode ser considerada grande para isso, uma vez que o tamanho característico de um átomo é da ordem de um décimo de nanômetro.

A importância da ciência nessa dimensão reside no fato de que, à medida que a escala do objeto que se manipula aproxima-se do intervalo de 0,1 a 100 nanômetros, leis da física existentes no mundo na escala clássica, passam a ter menor importância. Nessa escala, um material passa a se comportar com base na física quântica, que difere em vários pontos da física clássica. Propriedades térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas, por exemplo, podem ser atingidas quando certos materiais são submetidos à miniaturização em nanopartículas, mantendo-se a mesma composição química. Reações químicas também podem ocorrer entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, dado que partículas nanométricas apresentam uma área de contato muito maior.

Nesse sentido, o grande desafio na área de nanotecnologia está no controle da síntese desses materiais, permitindo o crescimento de materiais nanoestruturados com composição química, formas e tamanhos homogêneos e, a partir deles, construir materiais nanométricos multifuncionais. Isso tudo, é

claro, deve ser aliado com um alto volume e baixo custo de produção, e os métodos de produção baseados em sínteses químicas que podem ser a solução para facilitar esse problema [2].

## **2 - Revisão Bibliográfica**

---

### **2.1 - Materiais Nanoestruturados Unidimensionais**

O grande interesse em materiais nanométricos está certamente na possibilidade de controlar as propriedades pelo tamanho e forma destes nanocristais, e pelo seu arranjo no espaço. Vários exemplos em dispositivos obtidos são vistos em conversão de energia solar [3,4], catálise e sensores [5,6] memórias de altíssima capacidade de armazenamento [7,8], diodos emissores de luz (LED's) [9] e pigmentos especiais [10].

Desde a descoberta de nanotubos de carbono em 1991 [11], a síntese de nanomateriais tem sido de grande interesse devido à sua contribuição para o entendimento de conceitos básicos e potenciais aplicações [12,13]. A fabricação de nanoestruturas unidimensionais (1D), tais como nanotubos, nanofios e nanofitas, como “building blocks” (blocos de construção) ou templates (moldes moleculares) para novos materiais funcionais, tem sido o alvo de intensa pesquisa especialmente devido às marcantes geometrias e propriedades únicas desses materiais [14,15].

O futuro desta nova tecnologia depende estritamente do desenvolvimento de rotas de síntese reprodutíveis para processamento de metais, óxidos e semicondutores nanométricos, bem como de metodologias para controle específico do crescimento e de manipulação das nanoestruturas formadas. Óxidos metálicos nanoestruturados 1D têm sido obtidos por diferentes aproximações sintéticas, incluindo métodos solvotermal [16], evaporação térmica [17], crescimento catalítico em fase-gasosa [18], processo vapor-líquido-sólido (VLS) [19], template-directed modelo-orientado [20], entre outros métodos.

Síntese por “template-directed” representa uma estratégia direta para gerar estruturas unidimensionais, sendo que uma variedade de nanotubos e nanofios compostos de metais, semicondutores, isolantes, polímeros, polímeros condutores e vários compósitos destes materiais têm sido preparados por este método [21,22]. A aproximação por templates via tratamento hidrotermal têm se

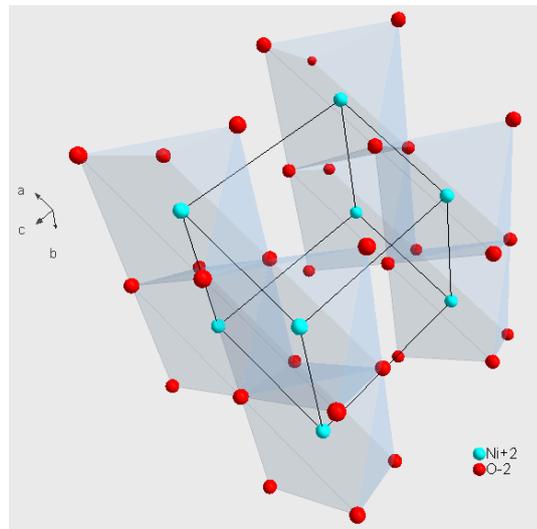
mostrado versátil na preparação destes materiais, considerando que o processo de reação é simples, facilmente controlado, a temperatura de reação é baixa e o método pode proporcionar bom controle sobre o comprimento e diâmetro dos materiais nanoestruturados obtidos.

## **2.2 – Hidróxido de Níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>) e Óxido de Níquel (NiO)**

Hidróxido de níquel (II) é um composto com fórmula Ni(OH)<sub>2</sub>. Apresenta-se como um pó de cor verde, insolúvel em água, não inflamável, e em condições normais ele é estável. Tem densidade de 4.10 g/cm<sup>3</sup> e ponto de fusão de T<sub>f</sub> ≈ 223 K.

O Ni(OH)<sub>2</sub> tem uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede a=b=3,129 Å e c= 4,610 Å. Ele possui duas formas α e β-Ni(OH)<sub>2</sub>. A β-forma tem uma estrutura “brucite”, o qual tem uma rede hexagonal que consiste de um empilhamento ordenado de Ni(OH)<sub>2</sub>, sem espécies intercaladas no espaço interlamelar (intercamadas). A distância interlamelar (intercamadas) é de ~4.6 Å. A forma β é uma fase estequiométrica com a composição Ni(OH)<sub>2</sub> e β-Ni(OH)<sub>2</sub>. Ni(OH)<sub>2</sub> é um cátodo muito ativo (efetivo). A fase α-Ni(OH)<sub>2</sub> é uma fase deficiente em hidroxilas com a estrutura hidrotalcita, que consiste de uma camada carregada positivamente Ni(OH)<sub>2-x</sub> e contém ânions intercalados e moléculas de água no espaço interlamelar (intercamada) neutralizando a carga. A distância interlamelar é de aproximadamente 7 Å. A estrutura de α-Ni(OH)<sub>2</sub> exibe mais desordem devido as camadas serem orientadas randomicamente.

Na Figura 2.1 tem-se uma representação esquemática da célula unitária do hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>).



**Figura 2. 1** : Célula unitária do hidróxido de níquel.

O hidróxido de níquel é largamente estudado devido as suas possíveis aplicações em propriedades eletroquímicas sendo também utilizado em baterias recarregáveis como, por exemplo, Ni/Cd, Ni/Zn e Ni/Mn [23,24]. O  $\text{Ni(OH)}_2$  tem sido também utilizado, como precursor para catálise [25].

Hidróxidos de níquel nanoestruturados com diferentes morfologias, tais como; nanobastões, nanofios, nanotubos, nanovaras, nanoplacas, nanofolhas, etc, têm sido sintetizados por diferentes métodos químicos, tais como: precipitação, síntese sol-gel, métodos hidrotérmicos, micro-ondas hidrotermais, etc.

O controle da morfologia dos nanomateriais tem sido alvo de profundos estudos devido a sua importância no estabelecimento de novas propriedades magnéticas, elétricas, ópticas e outras propriedades físicas. Existem diferentes fatores que podem afetar o produto da morfologia, como a estrutura interna do produto, solvente utilizado, temperatura de preparação, concentração do reagente, influência de surfactante, etc [26,27].

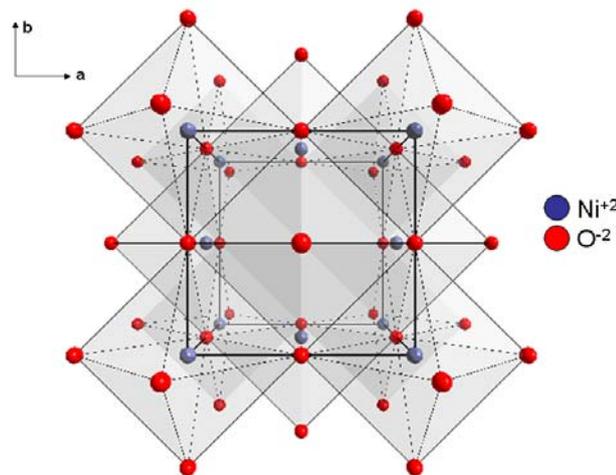
Como por exemplo, nanotubos de  $\text{Ni(OH)}_2$  têm sido obtidos pela precipitação com uréia na presença de dodecil sulfato de sódio [28]. Nanovaras de  $\text{Ni(OH)}_2$  foram preparadas pelo método de precipitação utilizando amônia como precipitador [29].

O  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  também é utilizado como precursor para a preparação do óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), pois, geralmente  $\text{NiO}$  pode ser obtido pela decomposição térmica do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e a morfologia desse material pode ser preservada durante o processo de desidratação do precursor. Então, por isso, é de grande importância o controle da morfologia do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

O óxido de níquel é um material que tem sido sujeito de uma série de estudos devido às suas propriedades únicas, na estrutura eletrônica, magnéticas e catalíticas. Desta forma, tem sido muito utilizado nas mais diversas aplicações em vários campos como catálise, sensores de gás, baterias, células solares, materiais magnéticos entre outros. Também é um supercondutor do tipo p, com energia de gap de 3,6 a 4,0 eV.

O óxido de níquel puro, cristalino e estequiométrico tem densidade de  $6,67\text{g/cm}^3$  e ponto de fusão  $T_f = 223\text{ K}$ . Acima de  $470\text{ K}$ , o  $\text{NiO}$  tem estrutura cúbica com parâmetro de rede  $a=b=c = 4,176\text{ \AA}$ . Abaixo desta temperatura, é observado uma distorção romboédrica, e uma concentração de 0,15% ao longo do eixo (111).

Na Figura 2.2 tem-se uma representação esquemática da célula unitária do óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), em que o níquel está no centro de um octaedro formado pelos átomos de oxigênio vizinhos.



**Figura 2.2:** Célula unitária do óxido de níquel.

Recentemente, NiO de diferentes formas incluindo nanobastões, nanotubos, nanoplacas, nanoanéis, nanovaras e nanofios tem sido sintetizado por diferentes maneiras, por intermédio dos métodos tais como: sol-gel, micela reversa e sistemas hidrotérmicos.

Nesse trabalho, nós reportamos a síntese de nanoplacas de Ni(OH)<sub>2</sub> através do método hidrotérmico de micro-ondas bem como a obtenção do NiO foi feita pela posterior decomposição do precursor (Ni(OH)<sub>2</sub>) que foi realizada por meio de um forno de micro-ondas convencional.

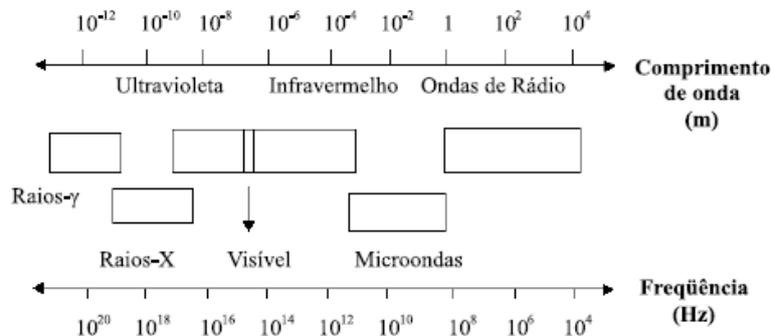
### **2.3 – Método Hidrotérmico de Micro-ondas (MH)**

O forno de micro-ondas (MO) é um equipamento que passou a fazer parte da maioria dos lares nas duas últimas décadas. Talvez o ponto mais favorável na sua utilização, em relação ao fogão, está relacionado com o menor tempo requerido para efetuar o cozimento dos alimentos.

A invenção do forno de micro-ondas aconteceu durante um projeto de pesquisas sobre radares, por volta de 1946. O Dr. Percy Spencer, um engenheiro da empresa americana Raytheon Corporation, notou que acontecia algo incomum, ao realizar testes em um aparelho gerador de micro-ondas, ele percebeu que um chocolate presente em seu bolso estava completamente derretido. Esta intrigante constatação fez com que o Dr. Spencer tentasse novos experimentos, colocando, inclusive, milho de pipoca próximos ao gerador de micro-ondas para que estourassem o que, de fato, aconteceu. Pouco tempo depois, no ano seguinte, a Raytheon solicitou a primeira patente sobre a utilização de micro-ondas para o aquecimento de alimentos. Em 1947, a Raytheon apresentou o primeiro forno de micro-ondas chamado “Radorange”, O forno de micro-ondas doméstico tornou-se popular em escala mundial somente nas décadas de 70 e 80 [30].

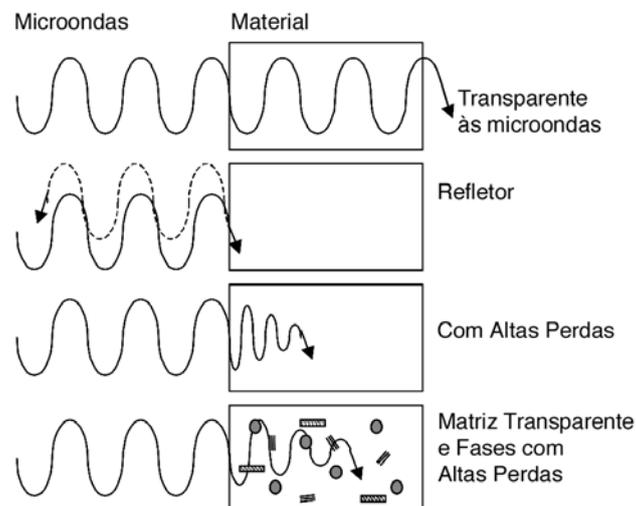
As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizante, que possuem uma frequência que vai de 300 a 300.000 MHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A região de micro-ondas situa-se entre a

região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético (Figura 2.3) [31].



**Figura 2.3:** Localização em comprimento de onda (m) e frequência (Hz) da região de micro-ondas no espectro eletromagnético

As ondas micro-ondas, tais como as ondas visíveis (luz visível), obedecem às leis da óptica e podem ser transmitidas, absorvidas ou refletidas dependendo do tipo de material. A Figura 2.4 ilustra o tipo de interação das micro-ondas com os materiais.



**Figura 2.4 :** Interação das micro-ondas com os materiais [32].

Por intermédio da Figura 2.4, pode-se observar que existem basicamente três tipos de materiais com relação à forma de interação com as micro-ondas. Os materiais transparentes em que às micro-ondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Um exemplo

dessa categoria de materiais é a alumina, em temperatura ambiente. As cerâmicas são em geral transparentes às micro-ondas, no entanto, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura (temperatura crítica), passam a absorver mais eficientemente a radiação de micro-ondas.

Os materiais opacos são materiais que refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. A última categoria de materiais pode ser dividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Nessa categoria estão, por exemplo, o  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{BC}$ ,  $\text{SiC}$ , etc. Esses materiais interagem com as micro-ondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a categoria de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas.

A larga faixa de frequência (300 a 300.000 MHz) que atuam as micro-ondas, confere a esses osciladores grande versatilidade de aplicações em função da frequência selecionada como por exemplo: radares de aviação civil, aparelhos de telefonia celular, fornos domésticos, etc.

No domínio da química e das ciências dos materiais, a aplicação da tecnologia de micro-ondas tem despertado especial interesse na síntese de compostos orgânicos e inorgânicos e no tratamento térmico de muito materiais em escala laboratorial e industrial [33]. Sob o foco dessas atividades, o forno de micro-ondas doméstico tem deixado cada vez mais de ser visto como um mero eletrodoméstico e passado a figurar entre os equipamentos laboratoriais de utilidades na pesquisa científica.

Uma das primeiras ocorrências do uso de forno de micro-ondas em aplicação que não o aquecimento de alimentos, remonta a década de 60 quando foi utilizado pela primeira vez para secagem de cerâmicas vermelhas. No campo das ciências, a química analítica foi a primeira a utilizar o forno de micro-ondas, tendo surgido na década de 70 os primeiros relatos de seu uso na preparação e atividades laboratoriais. Dentre os primeiros usos, pode-se citar a secagem de

amostras, a digestão de soluções para análise elementar, a percolação para extração de substâncias e a dessorção térmica de compostos [34].

A utilização da energia de micro-ondas em reações orgânicas teve início no final da década de 80, e atualmente as micro-ondas estão sendo usadas nessas áreas principalmente nas reações com ausência de solvente. Essa técnica tem sido apontada como um procedimento de Química Verde ou Química Limpa, já que não é usado um solvente na reação o que eliminaria a necessidade de reciclar, descartar e manipular um solvente orgânico. Também em química orgânica emprega-se a técnica de reações em solventes, em que consiste em utilizar solventes polares e alto ponto de ebulição.

Ultimamente, o interesse do uso de micro-ondas em outras áreas da química e ciências afins tem decorrido da redução do número de etapas em muitas sínteses, melhoria de propriedades físicas em cerâmicas tecnológicas e relevante economia de energia/tempo alcançada nos processamentos de muitos materiais.

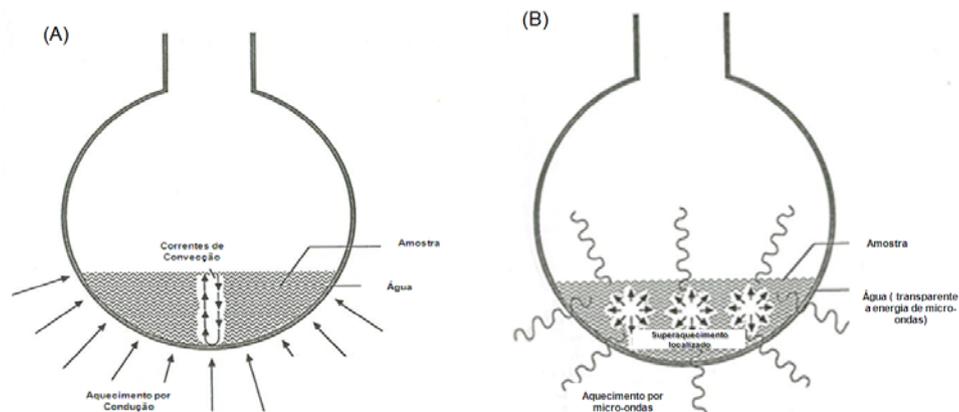
Nos dias atuais novas técnicas vêm sendo estudadas para o processamento de materiais pesquisando novas morfologias que possam de algum modo melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais. No entanto, a maioria dessas rotas requer altas temperaturas e difíceis condições de reação, além de exigirem em geral equipamentos caros e sofisticados, o que as tornam quase inviáveis devido ao alto consumo de energia elétrica [35]. Entretanto, em alguns destes métodos ainda são verificados sérios inconvenientes incluindo, principalmente; a formação de uma grande quantidade de resíduos orgânicos, distribuição do tamanho das partículas polidispersas e uma morfologia não homogênea.

Uma possível alternativa para a redução destes fatores pode ser, o uso de métodos de processamento hidrotermal. A síntese via tratamento hidrotermal, tem se mostrado versátil na preparação de materiais nanoestruturados, considerando que o processo de reação é simples e facilmente controlado. Por outro lado, a temperatura de reação é baixa e o método pode proporcionar bom

controle sobre o comprimento e diâmetro dos materiais nanoestruturados obtidos.

Dentro desse panorama, deve-se ressaltar que em 1990, Komarneni et al. [36,37] combinou a radiação de micro-ondas com o sistema hidrotermal para sintetizar diversos pós cerâmicos. Na área de química e de ciências dos materiais, a aplicação da tecnologia de micro-ondas tem despertado especial interesse na síntese de compostos orgânicos e inorgânicos e no tratamento térmico de muitos materiais em escala laboratorial e industrial [38,39]. O uso da energia de micro-ondas para o processamento de materiais possui potencial para oferecer vantagens quanto à redução do tempo de processamento e economia de energia [37].

Geralmente, nanomateriais como óxidos de cobre, zinco e níquel são obtidos por sínteses hidrotermal convencional em temperaturas brandas, da ordem de 120 °C a 200 °C, com tempos que variam entre 12 a 72 horas. Neste tipo de sistema o solvente é aquecido indiretamente, ou seja, por transmissão de calor; aquece-se o reator que, por conseguinte, aquece a solução, existindo um gradiente de temperatura. Nesse caso, o material começa a aquecer a partir da sua superfície e esta transfere energia térmica para o óxido que está sendo processado (Figura 2.5 (A)). Já no sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas, o aquecimento da solução é direto e homogêneo. Com a associação do processo hidrotermal com a irradiação de micro-ondas, o gradiente térmico quase não existe tendo-se assim uma nucleação homogênea e crescimento de partículas uniforme. Ou seja, neste caso o aquecimento do material se dá do interior do óxido e dele é transferido para as vizinhanças (Figura 2.5(B)). Assim, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas proporciona rápido tratamento térmico, que envolve mecanismo de polarização iônica e dipolar além do efeito não-térmico, resultante da variação do campo eletromagnético, que oscila na frequência de 2,45GHz. Esses efeitos não-térmicos podem resultar em um aumento da taxa de difusão, redução na energia de ativação pela polarização, por altas temperaturas localizadas em regiões microscópicas ou por relaxação dielétrica dos nanomateriais.



**Figura 2. 5 :** Esquema de aquecimento pelo método hidrotérmico convencional (A) e pelo método hidrotérmico de micro-ondas (B).

Devido às vantagens que o sistema hidrotérmico de micro-ondas possui frente ao sistema hidrotérmico convencional, vários trabalhos vêm sendo reportados na literatura na obtenção de óxidos nanoestruturados. Como por exemplo, Keyson, et al. [40] sintetizaram ouriços de óxido de cobre (CuO) pelo método hidrotérmico de micro-ondas, utilizando condições de síntese de 120 °C e tempo de 1 hora. Os autores compararam esse tempo de obtenção do CuO com tempos de outros métodos citados na literatura e observaram que por meio do método hidrotérmico de micro-ondas foi possível obter CuO com características semelhantes a outros métodos, cujas condições de síntese envolviam temperatura e tempos superiores às condições utilizadas.

## **2.4 – Decomposição Usando Micro-ondas**

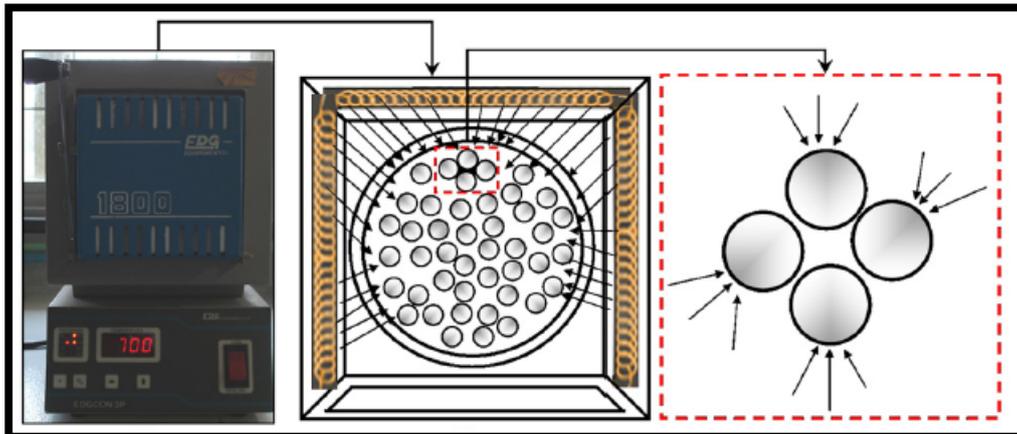
O processo de decomposição dos compostos é uma etapa bastante importante do processamento. Tal etapa pode ser realizada pelo método convencional via forno comum (câmara, mufla, tubular) ou até mesmo por outra técnica bastante promissora, baseada na energia fornecida pelas micro-ondas [41].

No tratamento térmico com micro-ondas é possível um aquecimento volumétrico do material, o que resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento, reduzindo marcadamente os tempos de decomposição e sobrepondo uma série de dificuldades observadas em processos que utilizam técnicas convencionais de aquecimento rápido. A decomposição por micro-ondas é um processo bastante interessante e com potencial uso para favorecer a obtenção dos compostos, diminuição de custos de processamento e rapidez no tratamento térmico além da redução do tempo de decomposição e microestrutura homogênea [42, 43].

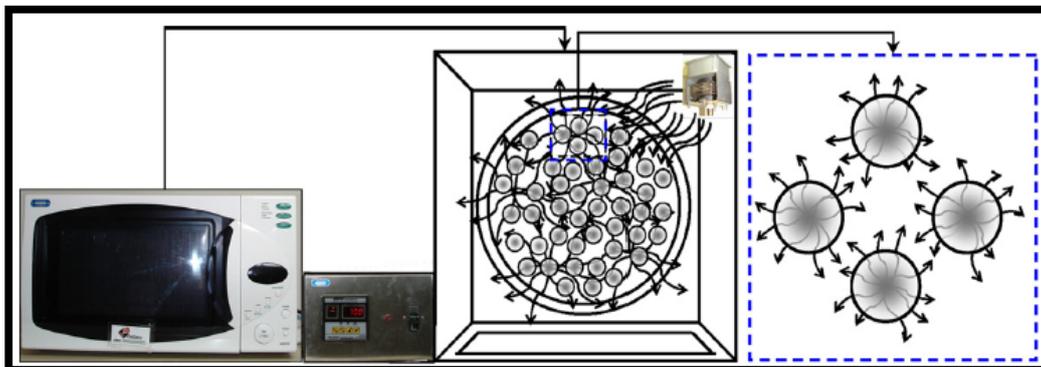
Na Figura 2.6 e Figura 2.7 temos um esquema que mostra a diferença de aquecimento entre um forno comum e um forno de micro-ondas utilizado para decomposição de materiais cerâmicos [44].

No forno comum, Figura 2.6, o aquecimento acontece por intermédio de uma resistência elétrica existente no forno, isto faz com que o aquecimento aconteça por meio de transferência de calor, fazendo que o aquecimento do material ocorra da superfície para o interior do material.

Já no forno de micro-ondas, Figura 2.7, o aquecimento ocorre do interior para superfície do material. Isto, provavelmente, pode ser responsável pelo aquecimento rápido dos materiais. A energia das micro-ondas é transformada em calor através da interação de moléculas e átomos com o campo eletromagnético. Isso resulta em uma interação interna e aquecimento volumétrico dos pós, promovendo a formação dos gradientes de temperatura e fluxos de calor.



**Figura 2.6:** Esquema de aquecimento de um forno comum utilizado para decomposição térmica de materiais[44].



**Figura 2.7:** Esquema de aquecimento de um forno de micro-ondas utilizado para decomposição térmica de materiais[44].

## 2.4 – Poluição atmosférica

O desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo o mundo um aumento crescente da emissão de poluentes atmosféricos.

Atualmente são inúmeros os poluentes da atmosfera sendo as fontes que os originam e os seus efeitos muito diversificados. Desta forma, podem distinguir-se dois tipos de poluentes [45]:

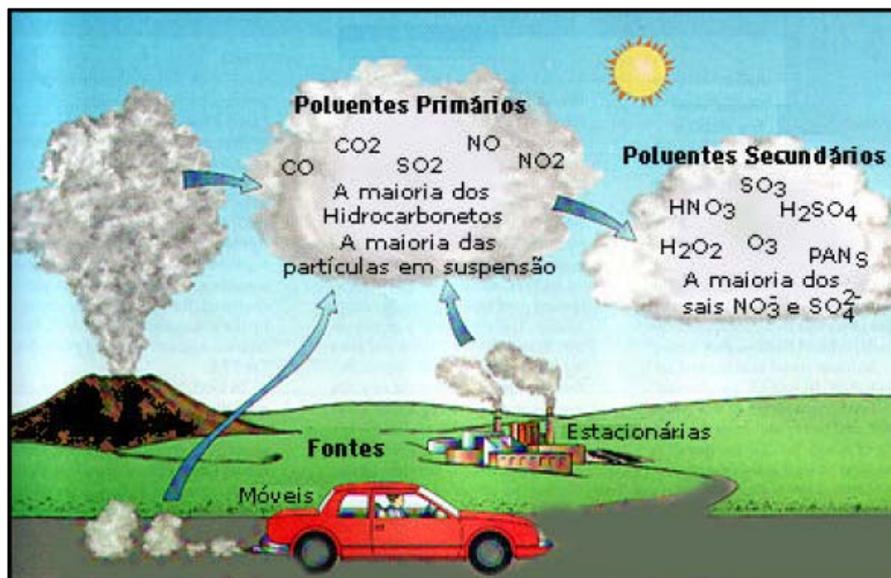
- **Poluentes Primários** são aqueles emitidos diretamente pelas fontes para a atmosfera, sendo expelidos diretamente por estas (por exemplo, os gases que provêm do tubo de escape de um automóvel ou de uma chaminé de uma fábrica).

Exemplos: monóxido de carbono (CO), óxidos de azoto (NOx) constituídos pelo monóxido de azoto (NO) e pelo dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) ou as partículas em suspensão.

- **Poluentes Secundários**, os que resultam de reações químicas que ocorrem na atmosfera e onde participam alguns poluentes primários.

Exemplo: o ozono troposférico (O<sub>3</sub>), resultante de reacções fotoquímicas, isto é realizadas na presença de luz solar, que se estabelecem entre os óxidos de azoto, o monóxido de carbono ou os Compostos Orgânicos Voláteis (COV).

Na figura Figura 2.8 temos uma representação esquemática dos principais poluentes e as fontes que os originam.



**Figura 2. 8:** Representação esquemática dos poluentes da atmosfera e suas fontes que os originam

Uma das conseqüências mais graves da poluição atmosférica são os males causados à saúde dos seres vivos e à flora. Os óxidos de enxofre (SOx), óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO), material particulado (MP), e os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são, por sua toxicidade e freqüência de ocorrência, os principais poluentes que afetam a qualidade do ar.

A Tabela 2.1 apresenta os efeitos causados à saúde humana por alguns dos poluentes atmosféricos [46]:

**Tabela 2. 1: Principais poluentes atmosféricos e seus efeitos à saúde.**

<b>Poluentes</b>	<b>Efeitos sobre a saúde humana</b>
<b>SOx</b>	Provocam problemas respiratórios, aumentam a incidência de rinite, faringite e bronquite.
<b>NOx</b>	Causam irritação dos olhos e aparelho respiratório. Têm efeito potencial no desenvolvimento de efisema.
<b>CO</b>	Fatal em altas doses, afeta sistemas nervoso, cardiovascular e respiratório. Dificulta o transporte de oxigênio no sangue, diminui os reflexos e gera sonolência.
<b>Material Particulado</b>	Irrita olhos, nariz e garganta. Provoca náusea e dificuldades respiratórias.
<b>VOCs</b>	Causam sonolência, irritação nos olhos e tosse.

## **2.5 – A Contaminação da Atmosfera por Óxidos de Nitrogênio**

Óxidos de nitrogênio (NOx) é a denominação genérica dada ao grupo dos gases altamente reativos, que contém nitrogênio e oxigênio na sua constituição, em proporções variadas. A maioria dos óxidos de nitrogênio são incolores e inodoros. No entanto, o dióxido de nitrogênio, NO<sub>2</sub>, juntamente com partículas dispersas no ar formam uma camada de coloração marrom-avermelhada sobre algumas áreas urbanas [47].

O N<sub>2</sub>O é um gás inodoro, muito utilizado como anestésico e conhecido como gás hilariante, em razão de seu efeito. Já o NO é um gás incolor, e tem um papel importante no corpo humano, no mecanismo de memorização de longo prazo e na manutenção da pressão sanguínea, desde que esteja na dosagem adequada. A sua solubilidade em água é muito baixa, fato que dificulta a sua remoção pelo processo de controle de lavagem de gases. Já o NO<sub>2</sub> é um gás marrom, com um odor que aflige, sendo o mais tóxico dos óxidos de nitrogênio,

na fumaça do cigarro está presente com concentração de aproximadamente 5 ppm [48].

Os óxidos de nitrogênio (NOx) estão principalmente na forma de óxido nítrico (NO) e, menos de 5%, como dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) [49].

As instalações industriais que liberam NOx nos seus gases de exaustão são as mais diversas, podendo citar-se a indústrias de cimento e a refinarias de petróleo, particularmente as unidades de craqueamento catalítico fluido (FCC). Existem no mundo aproximadamente 300 unidades de FCC em operação e elas são consideradas fontes de alto potencial poluidor, uma vez que durante a regeneração do catalisador de FCC são geradas e emitidas na atmosfera quantidades relevantes de NOx e de outros poluentes.

## **2.6 – Monóxido de Carbono (CO)**

Existem basicamente dois tipos de óxidos de carbono presentes na atmosfera o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo geralmente emitidos no processo de queima de combustíveis fósseis, por isso são denominados de poluentes primários.

Os níveis mais elevados de CO ocorrem nas áreas de tráfego intenso. Nas grandes cidades, cerca de 90 a 95% do CO provém das descargas dos veículos motorizados. Outras fontes de CO incluem processos industriais (tais como processamento de metais e indústrias químicas) e fontes naturais como queimadas em florestas. Em ambientes confinados, a geração de CO é oriunda normalmente da fumaça de cigarros e dos aquecedores a gás ou lareiras. Os níveis mais altos de CO ocorrem geralmente nos meses mais frios quando as condições de inversão térmica são mais freqüentes [50].

O CO é um gás incolor, inodoro, sem sabor e tem uma meia-vida na atmosfera de 1 a 4 meses. É altamente tóxico ao homem e outros animais. É classificado como um asfixiante sistêmico (substância que prejudica a oxigenação dos tecidos). Sua elevada toxicidade resulta da elevada afinidade

entre este gás e a hemoglobina, formando a carboxihemoglobina, que reduz a capacidade transportadora de oxigênio até as células [51].

## **2.7 – Métodos Utilizados na Redução de Emissões de NO<sub>x</sub>**

A redução das emissões dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e dentre eles principalmente o NO, tem se tornado um dos grandes desafios ambientais em todo o mundo

Nos últimos 30 anos, grandes esforços foram investidos na pesquisa direta em busca de soluções para o problema das emissões de NO<sub>x</sub>. Neste cenário, a catálise pode oferecer alternativas técnicas e economicamente atrativas. Devido à diversidade de catalisadores do tipo de reação possível, a remoção do NO pode ser realizada pelas seguintes rotas [52]:

- **Decomposição direta do NO**, que possui a vantagem de eliminar o uso de agente redutor;
- **Redução Catalítica Seletiva do NO com Amônia**, usada na indústria química e usinas de geração de energia;
- **Redução Catalítica Seletiva do NO com Hidrocarbonetos (HC)**, sem aplicação industrial até o momento;
- **Redução Catalítica do NO na Presença de CO e/ou Hidrogênio**, típica de emissões automotivas.

## **2.8 – Redução Catalítica do NO com CO**

A redução de NO com CO, é um importante processo químico, de grande interesse científico/industrial, uma vez que ambos os reagentes estão presentes em gases efluentes de fontes móveis ou estacionárias [52]. O processo é vantajoso uma vez que os dois poluentes podem ser removidos simultaneamente. A reação (equação 2.1) leva à formação de dióxido de carbono e nitrogênio como produtos. Entretanto, a formação de N<sub>2</sub>O também

pode ocorrer (equação 2.2) e, por isso a reação de redução de NO com CO é considerada também como não seletiva:



Dada a relevância destas reações para o controle das emissões em gases de exaustão de veículos automotores, o uso de CO para redução catalítica de NO vem sendo foco de inúmeros estudos [53]. Os chamados catalisadores de três vias permitem o controle das emissões de NO<sub>x</sub> dos motores a gasolina convencionais, sempre que a relação ar/combustível seja mantida próxima da estequiométrica. Atualmente, estes catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com promotores como o óxido de cério, zircônia ou céria/zircônia e metais, sendo os mais utilizados o Pt e o Rh. A alumina, por sua vez, é suportada sobre um monolito cerâmico, geralmente de cordeirita. Apesar do bom desempenho desse catalisador de três vias em exaustões de automóveis, ou seu uso no controle de NO<sub>x</sub> em exaustões de processos industriais não tem sido efetiva.

Apesar dos avanços científicos no processo de redução de NO com CO, a busca por novos materiais com propriedades catalíticas melhoradas é contínua. São utilizados como catalisadores para a reação metais nobres suportados, óxidos de metais de transição suportados ou não, óxidos mistos tipo perovskitas. Ressalta-se que em unidades industriais, diante do complexo ambiente de operação, deseja-se que os catalisadores empregados sejam além de ativos na redução de NO com CO, estáveis em elevadas temperaturas e mantenham sua atividade em condições oxidantes, presença de vapor de água e dióxido de enxofre [54, 55].

## **2.9 – Fotoluminescência (FL)**

Fenômenos ópticos capazes de converter alguns tipos de energia em radiação eletromagnética vêm sendo estudados na ciência dos materiais, por estarem diretamente relacionados às estruturas atômicas e aos respectivos estados eletrônicos [56]. Esses fenômenos, que despertam grande interesse mundial, estão associados à capacidade, que alguns materiais têm de emitir luz.

A luminescência é a propriedade que alguns compostos possuem de converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, resultante da excitação dos átomos, moléculas e cristais. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas também pode ocorrer na região do ultravioleta e do infravermelho. A luminescência é observada em todas as fases da matéria (gás, líquido e sólido), tanto para compostos orgânicos como para inorgânicos [57].

A luminescência tem se destacado na área tecnológica por possibilitar diversas aplicações tecnológicas interessantes como lasers na região da luz visível, componentes de sistemas ópticos-eletrônicos, sensores de radiação UV, LEDs, materiais cintilantes e mais recentemente lasers na região do azul para a concepção de uma nova geração de DVDs.

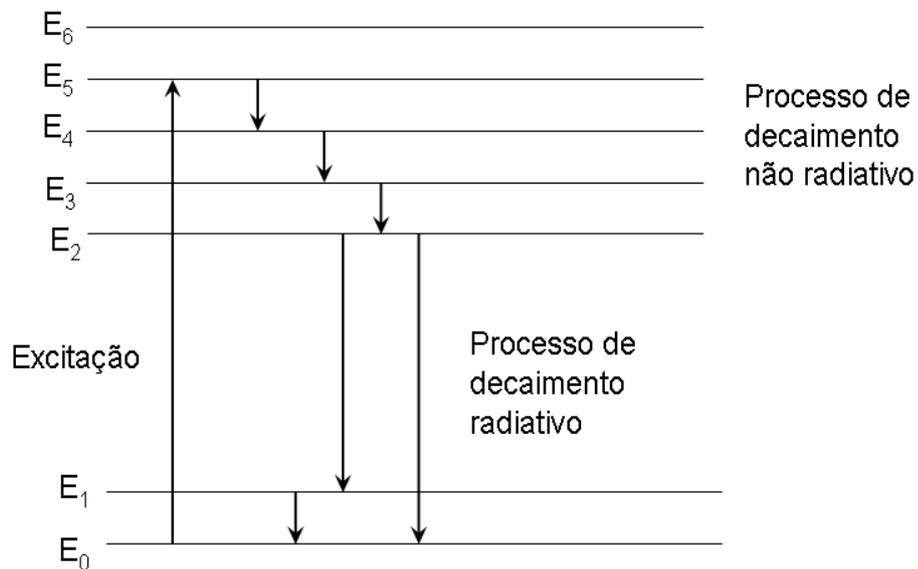
Em geral, a luminescência recebe várias atribuições de acordo com o tipo de energia responsável pelo processo de excitação de elétrons de um determinado material, tais como [58]:

- a) *eletroluminescência*: o processo de excitação ocorre por meio de tensões elétricas;
- b) *quimiluminescência*: a excitação de elétrons acontece por intermédio da energia proveniente de reações químicas;
- c) *triboluminescência*: o processo de excitação ocorre devido à influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;
- d) *luminescência por raios-X*: os raios-x são empregados como fontes de excitação dos materiais;

e) **fotoluminescência**: o processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados em geral na região visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

Nesse trabalho falar-se-á da fotoluminescência, sendo que, FL abrange tanto a fluorescência como a fosforescência. Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de spin eletrônico (estado singleto) e, portanto, isto resulta em um curto tempo de vida ( $<10^{-5}$  a  $10^{-8}$  seg). Em contraste, uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto) acompanha as emissões fosforescentes, as quais apresentam um maior tempo de decaimento ou tempo de vida ( $>10^{-4}$  segundos) [59].

Um material luminescente, quando ativado pela radiação, é promovido a um estado excitado e ao retornar para o estado fundamental por meio de um decaimentos radiativos, emite radiação eletromagnética, o que gera a propriedade fotoluminescente. A Figura 2.9 ilustra o processo de luminescência com setas contínuas. (a) radiação excitante sendo absorvida por um elétron no estado fundamental (estados  $E_0$  e  $E_1$ ) e conduzindo esses elétrons ao estado excitado (estados  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  e  $E_5$ ). Pelas leis físicas, os elétrons possuem tendências a retornar ao estado fundamental, o que, na emissão luminescente o faz retornar na forma de radiação eletromagnética. Existe também outro processo, o decaimento não-radioativo. Esse processo é competitivo com o fenômeno luminescente, e sempre está presente em maior ou menor grau. O processo de decaimento não-radioativo é favorecido se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno. Quando isso ocorre, o material tende a apresentar um decaimento de energia não radioativo, e ao invés de emitir fótons de luz, ocorre emissão de fônons, liberando energia na forma de calor [60,61].



**Figura 2. 9 :** Processo de excitação, Processo de decaimento radiativo e processo de decaimento não radiativo

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informações simultânea de defeitos e de formação de novos estados na região do “gap” em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Sendo que estes podem também apresentar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas.

Na maioria dos sólidos inorgânicos, a fotoluminescência (FL) também está relacionada às impurezas ou desordens estruturais e eletrônicas presentes na estrutura de cada sistema e que são denominadas de centros ativadores. Os defeitos são de diversos tipos, atômicos (vacâncias, aumento ou diminuição da carga pontual, etc), que influi na densidade eletrônica. Desde modo, as suas características de intensidade e comprimento de onda de emissão e excitação dependem da natureza e dos estados eletrônicos dos sólidos, que estão relacionados com as bandas de valência e de condução [62].

Atualmente, a fotoluminescência em sólidos semicondutores vem sendo associada à presença de impurezas e/ou defeitos estruturais que resultam no surgimento de estados excitados que conduzem a formação de níveis de energia intermediários dentro do “band gap óptico” (região proibida) dos

materiais. Neste caso, quando um elétron da banda de valência (BV) é transferido para a banda de condução (BC), ocorre a formação de uma lacuna (buraco) ou nível incompleto na mesma. Se a rede contiver defeitos que possam dar origem a níveis de energia entre estas bandas (“gap”), poderá ocorrer de um elétron da BC ou de um nível de energia inferior a esta preencher o buraco deixado na BV [63,64].

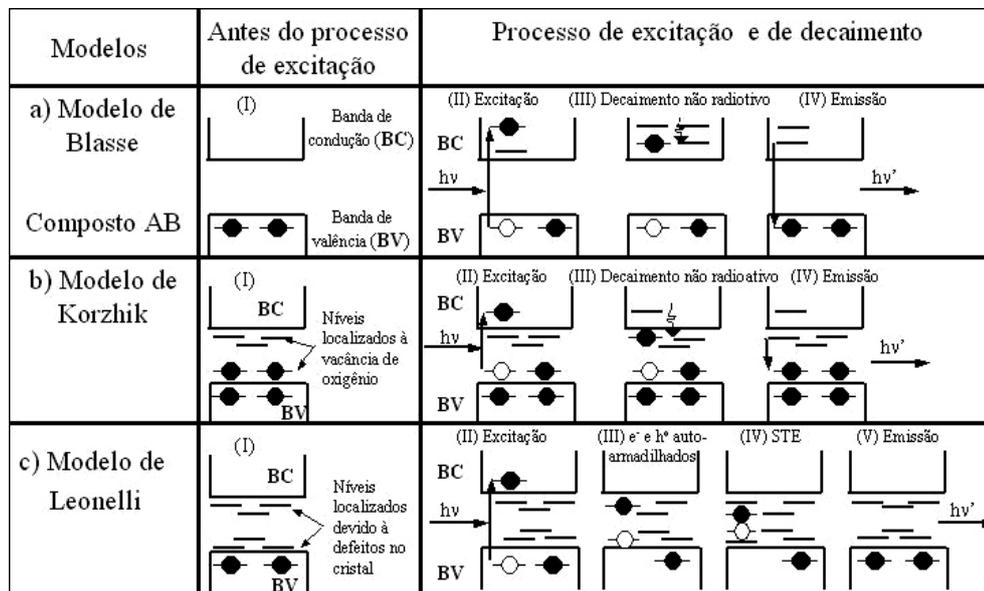
Nos últimos anos, a literatura tem reportado vários modelos que buscam interpretar os mecanismos responsáveis pelo processo de emissão FL. Neste caso, destacam-se alguns importantes modelos propostos por alguns autores:

a) **Blasse et al:** o modelo é baseado na transferência de cargas de um elétron que possui uma maior contribuição na banda de valência para um dos estados da banda de condução. Após a excitação, este elétron pode decair não-radiativamente para um dos estados na BC e ao retornar para a BV ocorre à emissão de um fóton.

b) **Korzhih et al:** sugere que existem estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução devido à presença de defeitos localizados, como as vacâncias de oxigênio.

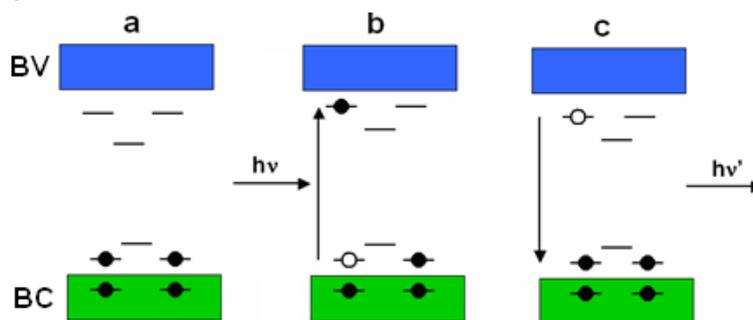
c) **Leonelli:** sugere a formação de pequenos “polarons” quando alguns elétrons são promovidos para a BC pela absorção de fótons. Esses “polarons” interagem com os buracos auto-armadilhados no cristal (defeitos e impurezas) e formam “excitons” auto-armadilhados (“self-trapped excitons” – STE) que tendem a influenciar no comportamento da emissão de FL.

A Figura 2. 10 ilustra os modelos propostos por Blasse et al, Korzhik et al e Leonelli para a explicação da emissão de FL.



**Figura 2.10** : Principais modelos teóricos para a interpretação do fenômeno da fotoluminescência. (a) modelo de Blasse et al, (b) modelo de Korzhiz et al e (c) modelo de Leonelli [65].

Recentemente, Cavalcante, et.al.[66] reportaram um novo modelo teórico para a explicação da emissão de FL nos materiais, o qual foi chamado de modelo de banda larga. A Figura 2.11 ilustra uma representação esquemática deste modelo.



**Figura 2.11:** Representação esquemática do modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação do STE, (c) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco [66].

Neste modelo proposto, a principal característica é a consideração de que já existem estados localizados e energeticamente distribuídos dentro do “band gap” do material devido à presença de defeitos pontuais, tais como as vacâncias

de oxigênio. Estes estados intermediários localizados acima da BV e abaixo da BC resultam em uma redução do “band gap” do material e também favorecem a formação de pequenos “polarons”. Esta estrutura eletrônica excitada existe antes da absorção do fóton, sendo a condição necessária e suficiente para que a FL ocorra. Os “polarons” interagem com os buracos aprisionados no cristal (defeitos ou impurezas) e formam os STE que contribuem para a emissão fotoluminescente dos materiais.

### **3 - Objetivos**

---

Conhecendo que o método hidrotermal de micro-ondas tem a função de minimizar o consumo de energia durante o processamento, o presente trabalho, teve como objetivo sintetizar óxidos nanoestruturados de Ni(OH)<sub>2</sub> e NiO pelo método hidrotermal de micro-ondas.

Por intermédio deste processamento analisar-se-à:

- A influência de diferentes surfactantes e também bases químicas (mineralizadores) sobre a morfologia e as propriedades destes materiais;
- Os materiais que apresentaram propriedades catalíticas para redução de NO com CO.
- Os materiais que apresentam propriedades fotoluminescentes.

## 4- Materiais e Métodos

---

### 4.1- Obtenção do hidróxido de níquel ( $Ni(OH)_2$ )

Os reagentes utilizados para a sínteses dos hidróxidos e óxido de níquel estão descrito na Tabela 3. 1.

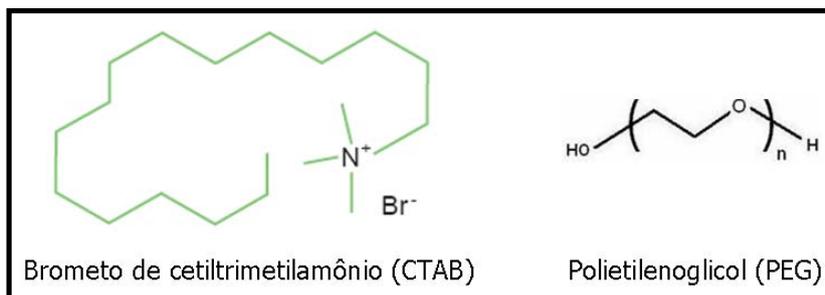
*Tabela 3. 1 : Materiais utilizados na síntese dos hidróxidos e oxido de níquel*

Reagentes	Fórmulas	Fornecedores
Nitrato de Níquel(II) hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	<b>Aldrich</b>
Hidróxido de Amônia	$NH_4OH$	<b>Synth</b>
Hidróxido de Sódio	NaOH	<b>Synth</b>
Brometo de cetiltrimetilamônio	CTAB	<b>Synth</b>
<b>Polietilenoglicol (6000)</b>	<b>PEG</b>	<b>Synth</b>

As suspensões foram preparadas a partir de um método químico baseado na hidrólise do nitrato de níquel (II) hexahidratado. Para isso foram propostas duas rotas de síntese:

I) Foram adicionados 0,5 mmol de nitrato de níquel (II) hexahidratado em 80 mL de água e então deixado sobre agitação até dissolução total do sal e então foi adicionado 1g de surfactante (PEG 6000 ou CTAB) e a solução novamente foi agitada por uns 15 min e por fim foi gotejado  $NH_4OH$  até pH 12.

II) Foram adicionados 0,5 mmol de nitrato de níquel (II) hexahidratado em 80mL de água até total dissolução A solução foi deixada novamente sobre agitação por 15 min, após esse tempo foi gotejado a reação uma solução 1M de NaOH até pH 12. do sal e então foi adicionado 1g de surfactante (PEG 6000 ou CTAB). As estruturas dos surfactantes estão esquematizados na Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Representação esquemática das estruturas dos surfactantes utilizados: Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) e polietilenoglicol (PEG).

As duas rotas também foram realizadas sem a presença dos surfactantes.

Os processos de sínteses foram realizados sob condições de ultra-pureza, a fim de evitar a presença de contaminantes. Em ambas as rotas de sínteses (I e II), a dispersão coloidal formada foi transferida para um recipiente de PTFE (*politetrafluoretileno*) e colocada em um reator. Em seguida, o reator foi fechado e aquecido a 100 °C. Internamente ocorre um aumento na pressão, devido à evaporação da água, até que seja atingido um equilíbrio. Dessa forma, não ocorre a evaporação total do líquido. O aquecimento do reator fornece energia ao sistema para que ocorra o crescimento das partículas. As dispersão foram submetidas ao tratamento hidrotermal por diferentes tempos de síntese. O precipitado verde obtido (característico do Ni(OH)<sub>2</sub>) foi centrifugado e lavado com água e etanol várias vezes e então foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

#### 4.1.1 - Sistema hidrotermal de micro-ondas a ser utilizado para obtenção do Ni(OH)<sub>2</sub>

O sistema de hidrotermal de micro-ondas a ser utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic modelo NN-ST357WRP - 2,45 GHz, 800 W). Para garantir um melhor controle e desempenho deste sistema durante as sínteses, o forno de micro-onda teve o seu painel eletrônico de programação totalmente desativado e o funcionamento do magnetron sendo diretamente operado por um controlador externo de temperatura. Também é importante ressaltar que os componentes

metálicos deste equipamento (parafusos, tampa de aço inox) foram devidamente aterrados, com a finalidade de evitar a formação de arcos voltaicos que possam resultar em danos ao equipamento. Quanto à célula de hidrotermalização, a mesma é constituída por três partes principais, tais como: válvula de segurança, manômetro e célula reacional. A válvula de segurança, como o próprio nome diz, é responsável por manter a segurança tanto do operador como do equipamento.

O manômetro, construído com aço inoxidável, tem a finalidade de fornecer o valor da pressão interna dentro da célula de hidrotermalização. Neste caso, a célula reacional foi construída quase que completamente com Teflon devido este polímero praticamente não reagir com outras substâncias químicas devido à proteção exercida pelos seus átomos de flúor [29]. Além disto, este material possui a capacidade de suportar temperaturas de aproximadamente 300 °C. Este polímero além de ser um excelente isolante elétrico, também possui uma baixa perda dielétrica ( $\approx 3,0 \times 10^{-4}$ ). Desta forma, o Teflon é um material transparente a ação de micro-ondas.

A Figura 4.2 ilustra uma representação esquemática do sistema de hidrotermal-micro-ondas.

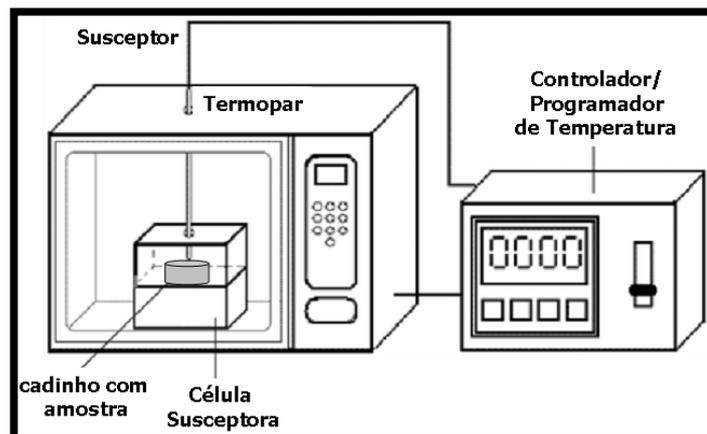


**Figura 4.2** - *Representação esquemática do sistema de hidrotermal de micro-ondas utilizado na preparação dos materiais sintetizados.*

#### 4.1.2- Obtenção do Óxido de níquel (NiO)

O óxido de níquel foi obtido pela decomposição térmica do hidróxido de níquel obtido, por intermédio do método hidrotermal de micro-ondas. A decomposição térmica foi realizada por meio de um forno de micro-ondas adaptado especialmente para decomposição e ordenamento de redes cristalinas.

O micro-ondas utilizado consiste de um conjunto de adaptações efetuadas sobre um forno de micro-ondas doméstico aliado a um simples aparato denominado célula susceptora conforme representação esquemática da Figura 4.3. O micro-ondas utilizado era um CCE/M-301 de 2,45 GHz de frequência e 900 W de potência.



**Figura 4.3 :** Configuração funcional de um forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador externo e equipado com a célula de micro-onda.

Como pode ser visto na Fig. 4.3 as adaptações consistiram no seguinte: a) abertura de um orifício de 3 mm de diâmetro sobre a parte superior da cavidade do forno para a passagem de um termopar, b) controle da *magnetron* por um dispositivo controlador externo, e c) adição da célula de micro-onda (aparato desenvolvido para este fim) no interior da cavidade do forno. O termopar que se insere pelo orifício liga-se ao controlador externo. Este, por sua vez, efetua o controle da atividade da *magnetron* do forno segundo o que foi

previamente programado. O aparato que funciona como uma célula sensível a micro-ondas se constitui na parte principal do sistema e consiste de duas peças principais: o corpo refratário e o *susceptor* de micro-ondas (Fig. 3.3). O material usado para confecção do corpo refratário da célula foi uma mistura de óxido de alumínio e silício na proporção aproximada de 7:3, comercialmente conhecida como KAOWOOL® 1600. Este material apresenta propriedade refratária e transparência às micro-ondas, considerando-se os altos regimes de temperaturas (até 1600 °C) e abundância de irradiação que o aparato será submetido.

O chamado *susceptor* de micro-ondas é uma pastilha densa de SiC que funciona como conversor de micro-ondas em calor. Como este material apresenta propriedade de alta perda dielétrica e tempo de excitação/relaxamento de dipolos concordantes com a mudança de sentido dos dipolos das micro-ondas de um forno de micro-ondas (2.450.000 vezes por segundo), ele funciona como um eficiente conversor destas oscilações eletromagnéticas em calor. A pastilha de SiC situada na parte interna inferior da cavidade da célula susceptora é também a peça que recebe o cadinho, célula reacional ou o substrato com filme que será termicamente processado, funcionando como se fosse a resistência elétrica de um forno elétrico convencional de onde o fluxo de calor é irradiado. Assim, a célula susceptora uma vez introduzida na cavidade do forno de micro-ondas modificado, conforme a Fig.4.3, configura o novo dispositivo que pode operar com programação de aquecimento, resfriamento e rampas à justa semelhança de um forno tubular convencional [67].

## **4.2- Técnicas de Caracterização**

### **4.2.1 – Difração de Raios X (DRX)**

Quando se aplica um feixe colimado e monocromático de raios X sobre a amostra cristalina ocorrem interferências construtivas e destrutivas de raios X difratados. As interferências construtivas resultam num conjunto de linhas ou

picos de difração, que é relacionado ao espaçamento entre os diversos planos do retículo cristalino, num ângulo de refração igual ao de incidência  $\theta$  que deve obedecer à relação de Bragg:

$$\eta_i \lambda = 2d \sin \theta, \quad (4.1)$$

em que  $\eta_i$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $d$  a distância entre os planos hkl e  $\theta$  o ângulo de Bragg formado com a direção do feixe de raios X e o espaçamento  $d$  [68].

As fases cristalinas foram identificadas por meio dos difratogramas de raios X utilizando o difratômetro Rigaku DMax 2500PC. Utilizou-se a radiação  $K\alpha$  do cobre (1,54 Å) a 40 KV e 150 mA e monocromador de grafite. Todos os dados foram coletados de 5 a 75° na taxa de  $2\theta$  por passo de varredura aumentando de 0,03°/s. Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard). Utilizou-se esta técnica para determinar as fases presentes, ordenamento a longa distância e cristalinidade.

#### **4.2.2 – Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)**

A espectroscopia de infravermelho (IV) é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação eletromagnética com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações,

então a luz será absorvida desde que sejam atendidos a determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração.

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passada pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada.

Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) um gráfico pode ser construído, com "número de onda" em  $\text{cm}^{-1}$  no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical.

Nesse trabalho para poder realizar as caracterizações na região do infravermelho dos pós em estudo, os mesmos foram triturados em um almofariz para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao brometo de potássio (KBr) previamente seco que foi utilizado como padrão. O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros foi um Bruker modelo Equinox 55 programado em modo de transmitância. O porta-amostra utilizado nos ensaios foi do tipo ATR (Attenuated Total Reflection).

#### **4.2.4- Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)**

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) envolve a espectroscopia de fótons (espectrofotometria). Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares.

A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível do espectro depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz a passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. Para muitas das estruturas eletrônicas, esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta. Na prática, a espectrometria no ultravioleta é limitada,

na maior parte, aos sistemas conjugados. Há uma vantagem na seletividade da absorção no ultravioleta: grupos característicos podem ser reconhecidos em moléculas de complexidade bastante variável. Como uma grande porção de uma molécula relativamente complicada pode ser transparente no ultravioleta, pode-se obter espectro semelhante ao de moléculas muito mais simples.

Um espectro de ultravioleta obtido diretamente de um instrumento nada mais é do que um gráfico de comprimento de onda (ou de frequências) versus a intensidade de absorção (absorbância ou transmitância). Os dados são frequentemente convertidos em um gráfico de comprimento de onda versus absorvidade molar ( $\epsilon_{\max}$  ou  $\log \epsilon_{\max}$ ). O uso da absorvidade molar como unidade de intensidade de absorção tem a vantagem de que todos os valores de intensidade se referem-se ao mesmo número de espécies que absorvem.

As características principais de uma banda de absorção são a sua posição e a sua intensidade. A posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. Já a intensidade de absorção depende de dois fatores: a probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, e a diferença entre os estados fundamental e excitado. A probabilidade de transição é proporcional ao quadrado do momento de transição. O momento de transição, ou o momento de dipolo de transição, é, por sua vez, proporcional à variação da distribuição de carga eletrônica que ocorre durante a excitação. Observa-se uma absorção intensa quando a transição é acompanhada por uma grande variação do momento de transição. Uma absorção com valores de  $\epsilon_{\max}$  superiores a  $10^4$  é considerada uma absorção muito intensa. As absorções em que  $\epsilon_{\max}$  é inferior a  $10^3$  são consideradas de fraca intensidade. As transições de baixa probabilidade são chamadas de “transições proibidas”. A intensidade de uma absorção pode ser expressa em transmitância (T) definida como a eq. 4.3:

$$T = I/I_0 \quad (4.3)$$

que  $I_0$  é a intensidade da energia radiante que incide na amostra e  $I$  é a intensidade da radiação que emerge da amostra. Uma expressão mais conveniente para a intensidade é obtida pela lei de Lambert-Beer que estabelece uma relação entre a transmitância, a espessura da amostra e a concentração das espécies que absorvem. A relação é:

$$\log_{10}(I_0/I) = kcb = A \quad (4.4)$$

onde :  
 K= constante característica do soluto  
 c = constante do soluto  
 b = comprimento do caminho ótico através da amostra  
 A= absorbância

Quando c é expresso em moles por litros e o comprimento do caminho ótico(b) em centímetros, a equação 4.4 torna-se :

$$A = \epsilon cb \quad (4.5)$$

Se a concentração (c) do soluto for definida em gramas por litros(g/l), a equação torna-se em:

$$A = abc \quad (4.6)$$

onde a é a absorvidade, que se relaciona com a absorvidade molar por:

$$A = aM \quad (4.7)$$

onde M é o peso molecular do soluto.

A intensidade de uma banda de absorção em um espectro de ultravioleta-visível é usualmente expressa como a absorvidade molar máximo de absorção,  $\epsilon_{\max}$  ou  $\log \epsilon_{\max}$ .

A banda de absorção não são linhas finas porque os níveis de energia vibracionais têm a eles associados um certo número de níveis rotacionais e as transições entre estes níveis causam o alargamento das bandas.

Na troca do estado fundamental para o estado excitado, um elétron é promovido de um orbital ligante para um orbital de maior energia e

conseqüentemente a ligação da molécula no estado excitado será enfraquecida, aumentando desta maneira a distância internuclear de equilíbrio.

Como a velocidade da transição eletrônica é menor que a requerida para uma vibração elas não terão a mesma intensidade. A transição de máxima intensidade ocorrerá para o nível no qual há um máximo de sobreposição entre as funções de onda vibracionais dos níveis eletrônicos do estado fundamental e excitado.

Para as análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizado um equipamento da marca VARIAN CARY, modelo 5G, no modo reflectância difusa com comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm. Utilizou-se óxido de magnésio (MgO) como material de referência e um porta amostra especial para os pós foi adaptado ao sistema.

A partir dos espectros de reflectância determinados à temperatura ambiente foi possível estabelecer a energia de “gap” desses materiais.

#### **4.2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão (MEV E MET)**

A caracterização morfológica dos sistemas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV; Zeiss, modelo Supra 35) equipado com módulo de transmissão-varredura (STEM) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET; Philips, modelo CM200 operando em 200 KV e Jeol, modelo 3010 operando em 300 KV) ambos equipados com EDX e peças polar que permitem fazer imagens de alta resolução (HRTEM).

A utilização das técnicas de MEV e MET para a caracterização morfológica e estrutural das nanoestruturas se mostra necessária desde que a técnica de microscopia óptica não possui resolução para caracterizar materiais menores que 200 nm. Como os materiais estudados neste trabalho são, em geral, menores que 100 nm em pelo menos duas de suas dimensões, as técnicas de microscopia eletrônica são as mais adequadas para essa

caracterização, haja vista que o MEV possui resolução da ordem 3 nm, o FEG-MEV possui resolução de aproximadamente 1 nm e o MET possui resolução da ordem de 0,2 nm. A principal diferença entre um MEV e um MET é que no primeiro um feixe de elétrons interage com a amostra e os sinais analisados são dos elétrons “refletidos” ou emitidos de volta pela amostra, enquanto no segundo o feixe de elétrons tem energia suficiente para atravessar a amostra e os sinais analisados são oriundos desses elétrons que atravessam.

A técnica de MEV permite realizar uma caracterização morfológica detalhada dos materiais, em que é possível verificar a forma e a homogeneidade superficial dos materiais e a existência de defeitos macroscópicos.

Pela técnica de MET e outras técnicas associadas, como difração de elétrons por área selecionada (SAED) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) é possível fazer não apenas uma caracterização morfológica como também estrutural dos materiais em análise. Em microscopia eletrônica de transmissão, os principais tipos de contraste observados são: 1) contraste de difração, em que as partes da amostra mais orientadas com o feixe de elétrons irão difratar uma maior quantidade de elétrons e, portanto, irão aparecer mais escuras em uma imagem de campo claro, e 2) contraste de massa, em que quanto mais espessa for a amostra menos elétrons a atravessarão e, novamente, essas regiões mais espessas aparecerão mais escuras nas imagens. Dessa forma, é possível, por exemplo, verificar a homogeneidade nas bordas das nanoestruturas (verificar se há ou não diferença de espessura nessas bordas), a ocorrência de crescimento em camadas, verificar a existência de partículas superficiais, etc.

#### **4.2.6 - Espectroscopia de Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. Ela mede os modos vibracionais e as respectivas bandas características de cada material em estudo, segundo as regiões possíveis de transição em função da energia fornecida para

a estrutura do material; determina o ordenamento a curta distância das ligações. O efeito Raman consiste de uma variação do comprimento de onda da luz incidente que é espalhado por moléculas. A forma das bandas obtidas por intermédio das medidas de Raman pode indicar se o material é amorfo ou cristalino; quanto mais larga a banda do material, mais amorfo ele se apresenta. Quando um feixe de luz monocromática incide numa dada estrutura, pode ocorrer o fenômeno do espalhamento. A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo comprimento de onda da luz incidente e este espalhamento é conhecido como espalhamento de Rayleigh. Uma pequena parcela desta luz espalhada, no entanto, apresenta um comprimento de onda diferente daquele da luz incidente, e a sua existência constitui o efeito Raman.

No presente trabalho, os espalhamentos Raman das amostras estudadas foram medidos utilizando um espectrômetro micro-Raman usando um T-6400 Jobin-Yvon com monocromador triplo acoplado a um detector (CCD). Os espectros foram obtidos através de uma linha 514 nm de um laser de argônio, mantendo a sua potência máxima de 9mW.

#### **4.2.7 – Emissão Fotoluminescente (FL)**

As medidas de emissão fotoluminescentes foram realizadas nos comprimentos de onda de excitação 350.7 nm por meio de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um lock-in SR–530 controlado por meio de um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos em colaboração do Prof. Dr. Maximo Siu Li.

#### **4.2.8 – Área Superficial Específica (BET);**

A caracterização da área superficial específica, o grau de aglomeração e a distribuição do tamanho dos poros dos pós cerâmicos são determinados através das medidas em ciclo completo das isotermas de adsorção pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller).

Neste trabalho os ensaios de BET foram realizados utilizando um equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP (*“Accelerated Surface Area Porosimeter”*) 2000, onde utiliza o gás nitrogênio para a adsorção, baixas temperaturas de operação e pressões relativas da ordem de 200 mmHg.

#### **4.2.9 – Análises Térmicas**

Análise térmica é definida como um grupo de método pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e/ ou um reativo são medidas como função da temperatura ou tempo, enquanto as amostras estão sujeitas a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica), ou qualquer sequência deles.

Os métodos térmicos são técnicas de multicomponentes e incluem termogravimetria (TG), análise diferencial térmica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A (TG) é uma técnica utilizada para determinar a estabilidade térmica do material, obtendo-se a temperatura na qual este perde um determinado percentual de massa.

Nesse trabalho foram realizadas as análises de TG e DTA dos pós do precursor (Ni(OH)<sub>2</sub>) sintetizados pelo método hidrotermal de micro-ondas. As medidas de TG e DTA foram realizadas simultaneamente em um aparelho TA Instrument utilizando fluxo de ar de 100 cm<sup>3</sup>/ min em cadinho de alumina. Foi

utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 800 °C. Essa análise teve como objetivo estimar a faixa de temperatura nas quais ocorrem mudanças de fases, eliminação de material orgânico e quantificar as perdas de massa sofridas pelas amostras.

#### **4.2.10 – Temperatura Programada de Redução (RTP-H<sub>2</sub>)**

A técnica de redução à temperatura programa de hidrogênio (RTP-H<sub>2</sub>) é utilizada para identificar e quantificar as espécies metálicas presentes nos catalisadores.

Este método tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. A técnica utiliza uma mistura contendo hidrogênio (agente redutor) em um gás inerte, que permite a medida do consumo de H<sub>2</sub> mediante um detector de condutividade térmica. O perfil RTP-H<sub>2</sub> obtido após a análise consiste de um ou uma série de picos, que são gerados pela variação da concentração do gás redutor em função da temperatura do sistema. Cada pico representa um processo de redução envolvendo um composto particular presente no sólido, o qual é caracterizado por uma temperatura de máximo de consumos de H<sub>2</sub>. A área sob o pico será proporcional à quantidade de H<sub>2</sub> consumida na redução da espécie em questão.

Esta técnica tem como objetivo determinar a temperatura de redução das espécies metálicas, calcular o teor de metal reduzido e, também, quando associada a outras informações, permite inferir as espécies presentes no catalisador oxidado a partir do seu comportamento na redução.

A técnica utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio como agente redutor diluído em gás inerte, o que permite a medida de consumo de hidrogênio mediante um detector de termocondutividade. Evidentemente outros gases ou suas misturas, tais como o CO, hidrocarbonetos ou amônia podem, em casos específicos, ser utilizados como agentes redutores na aplicação de RTP.

As análises de RTP-H<sub>2</sub> foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica.

Uma amostra de 50 mg do catalisador em estudo foi colocada em um reator tubular de quartzo em forma de U. Nesse reator foi previamente inserida uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito de sustentação, em cima do qual foi depositada a amostra. Em seguida, o reator de quartzo foi acoplado à instalação utilizada.

Antes do início da análise, a amostra foi submetida a um pré-tratamento a 150 °C, por 30 min, sob fluxo de ar na vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C/ min. Este pré-tratamento teve como finalidade a remoção de água adsorvida. Após este pré-tratamento, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente e o fluxo substituído pela mistura gasosa contendo o agente redutor (5% H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>; V/V). A análise foi iniciada após verificar a estabilidade no sinal do detector de termocondutividade.

A vazão da mistura gasosa redutora foi fixada em 30 mL.min<sup>-1</sup> através de um controlador de fluxo. A taxa de aquecimento de 10 °C / min foi controlado por um programador de temperatura. A análise teve início na temperatura ambiente e foi finalizada a 800 °C. Na saída do reator há um condensador que retém a água produzida durante a redução, evitando assim, a sua passagem pelo detector de termocondutividade. Este condensador encontra-se imerso em uma mistura de etanol e nitrogênio líquido (T=-50 °C). Quando a temperatura alcança o valor necessário para o início da redução de alguma das espécies presentes na amostra, há um consumo de H<sub>2</sub> que é medido pelo detector na forma de um sinal elétrico e armazenado em um registro de consumo de H<sub>2</sub> versus temperatura. Os testes foram realizados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos/SP (LabCat/DEQ/UFSCar).

#### **4.2.11 – Avaliação Catalítica**

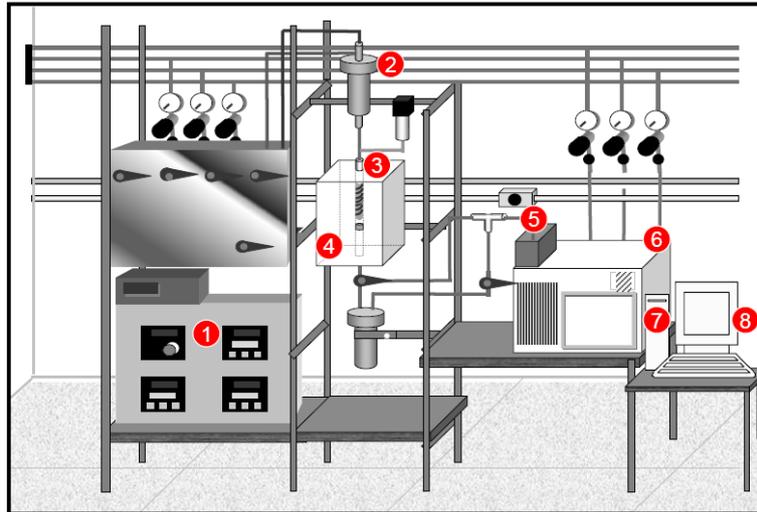
A atividade catalítica do NiO foi avaliada através da reação de redução de NO a N<sub>2</sub> utilizando CO como agente redutor.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se um microreator tubular de leito fixo, contendo 100 mg de catalisador (NiO). O reator foi alimentado diretamente com fluxo gasoso contínuo (50mL.min<sup>-1</sup>), contendo 0.5% NO e 0.5% CO com balanço em He(v/v), considerando o fluxo gasoso total(GHSV), igual a 60.000 h<sup>-1</sup>. A temperatura da reação foi variada entre 150 e 500 °C. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17 A) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). NO, N<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> foram separados a 50 °C, usando duas colunas empacotadas conectadas em série, uma Porapak N e uma Peneira Molecular 13X.

A linha de testes catalíticos está instalada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos/SP (LabCat/DEQ/UFSCar).

O sistema de avaliação é composto basicamente por um painel que controla a passagem e o fluxo de cada gás (Figura 4.4-1), um vaporizador (Figura 4.4-2), um medidor de pressão digital e um forno com controlador PID (Figura 4.4-4). No interior do forno foi instalado um reator (Figura 4.4-3) de laboratório confeccionado em vidro quartzo de forma a permitir a operação em temperaturas de até 850 °C. O reator possui um poço para a instalação de termopar para o controle da temperatura de reação diretamente no leito catalítico. O sistema permite a alimentação do reator com misturas gasosas de diferentes composições contendo, no caso desta pesquisa NO, CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>. A composição da mistura gasosa (0,5% NO, 0,5% CO com balanço em He; v/v), assim como a quantidade estequiométrica de O<sub>2</sub> e os 40 ppm SO<sub>2</sub> foi ajustada através de controladores de fluxo mássico (MKS) e a adição de água (10-12% v/v) foi realizada através de uma bomba. Na saída do reator está instalado um condensador e um filtro para retenção do vapor de água. A mistura efluente passa por uma válvula injetora (Figura 4.4-5) de dez vias (amostragem para o TCD), sendo analisada através de um cromatógrafo SHIMADZU modelo

GC-17A (Figura 4.4-6), pelo detector de condutividade térmica (TCD), acoplado por uma interface (Figura 4.4-7) ao computador (Figura 4.4-8), o qual, através de um software adequado realiza a integração dos picos no cromatograma, permitindo a obtenção da composição mássica da mistura efluente.



**Figura 4. 4:** Representação da unidade de teste catalítico

A atividade catalítica na reação de redução de NO na presença de CO como agente redutor pode ser expressa em função da conversão de NO a  $N_2$  e de CO a  $CO_2$ . Os cálculos utilizados estão representados pelas seguintes equações 4.8 e 4.9:

$$X_{\%} (NO \rightarrow N_2) = \left[ \frac{2x[N_2]_{produzido}}{[NO]_{entra}} \right] x100 \quad (4.8)$$

$$X_{\%} (CO) = \left[ \frac{[CO]_{entra} - [CO]_{sai}}{[CO]_{entra}} \right] x100 \quad (4.9)$$

## 5- Resultados

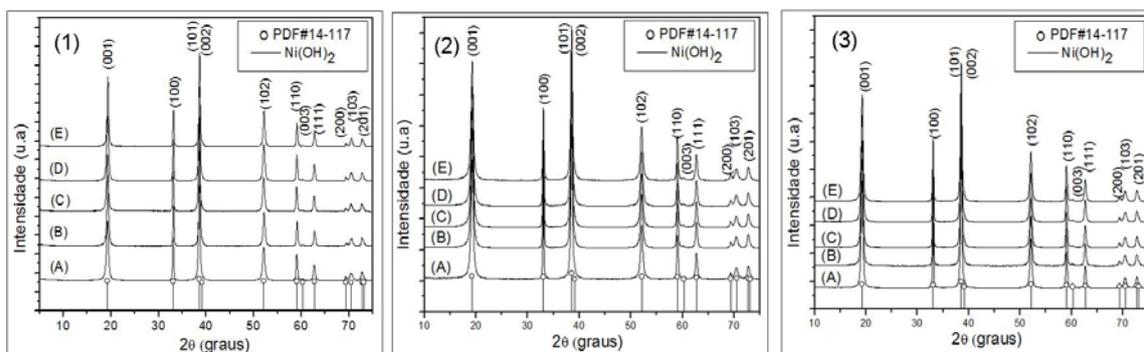
Os resultados obtidos serão divididos em duas partes. Na primeira parte vamos relatar os resultados pertencentes ao hidróxido de níquel e óxido de níquel obtido na presença de hidróxido de amônio e na segunda parte serão apresentados os resultados referentes à preparação de hidróxido de níquel e óxido de níquel preparados na presença de hidróxido de sódio.

### 5.1 – Resultados das amostras sintetizadas com amônia

#### 5.1.1– Difração de Raios X

A Figura 5.1 ilustra os difratogramas de raios X para o pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas, sem adição de surfactante. A temperatura de tratamento foi a  $100^\circ\text{C}$  por diferentes tempos, na ausência de surfactante, na presença de PEG e de CTAB.

Observa-se que todos os difratogramas para as amostras hidrotérmalizadas em diferentes tempos (1, 4, 8, 16 e 32 min) nas várias condições são muito semelhantes. Para todos os difratogramas os picos de difração podem ser indexados como a fase pura hexagonal do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  com parâmetros de rede  $a = 3,12 \text{ \AA}$  e  $b = 4,66 \text{ \AA}$ , de acordo com sua ficha cristalográfica (JCPDS 14-117), os quais indicam que a estrutura cristalina monofásica foi obtida.

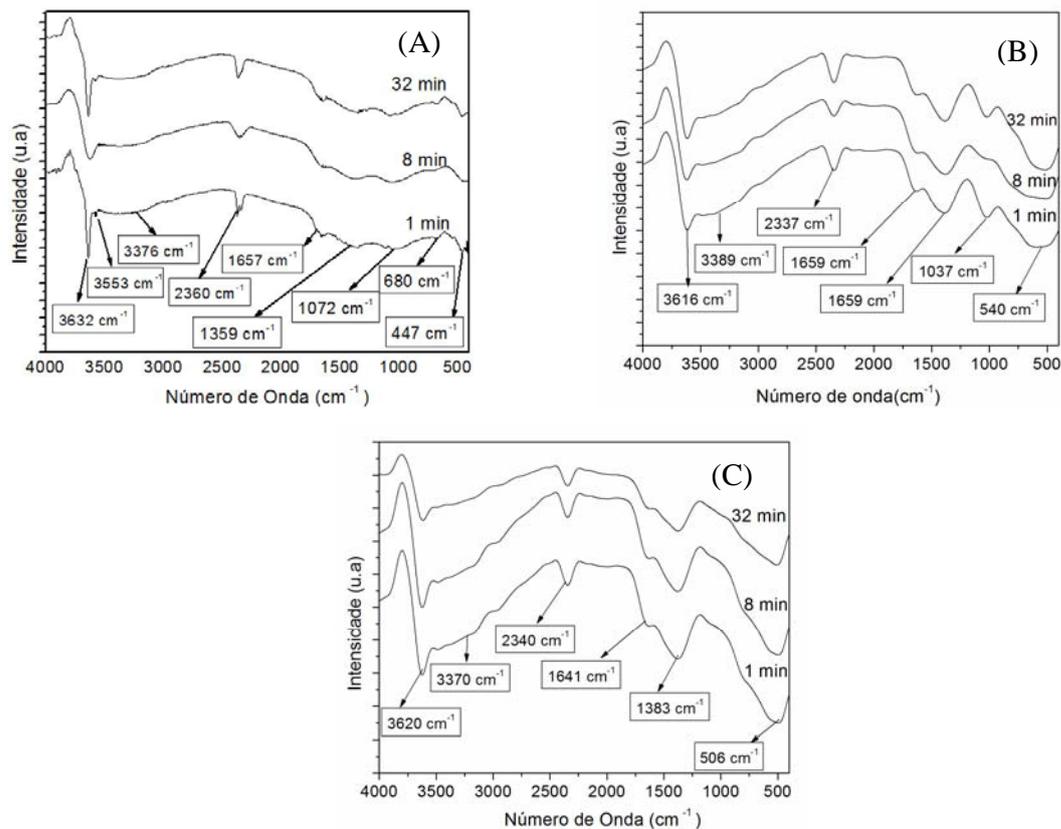


**Figura 5.1** : Difratogramas de raios X dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de (A) 1 min ; (B) 4 min; (C) 8 min, (D)16 min e (E) 32 min. Onde (1) sem surfactante; (2) com PEG e (3) com CTAB.

Nota-se nestas figuras a formação de fases com excelentes cristalinidades em que picos estreitos e bem definidos são observados, indicando uma alta organização a longa distância do material.

### 5.1.2 – Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IR);

Espectroscopia na Região do Infravermelho foi utilizada para identificação do composto formado. Na Figura 5.2, temos os espectros de IR obtidos na região de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  para as amostras dos pós de  $\text{Ni(OH)}_2$  obtidas pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de (1, 8 e 32 min) para as amostras sintetizadas na ausência de surfactante (Figura 5.2(A)), na presença de PEG (Figura 5.2(B)) e na presença de CTAB (Figura 5.2(C)).



**Figura 5.2 :** Espectros de absorção na região do infravermelho de pós de  $\text{Ni(OH)}_2$  obtidos pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas à  $100^\circ\text{C}$  durante os tempos de 1, 8, e 32 min para as amostras: (A) na ausência de surfactante; (B) na presença de PEG e (C) na presença de CTAB.

Na Figura 5.2 (A) observa-se a presença de bandas estreitas localizadas na região de  $3632\text{ cm}^{-1}$  e  $3553\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas aos modos de vibração relacionados ao estiramento presente na ligação O-H. Isso indica a ausência de moléculas de água entre camadas que é atribuída para a vibração de grupos hidroxilas existente no hidróxido de níquel. As banda em  $3376$  e  $1657\text{cm}^{-1}$  são características para os modos de estiramentos de moléculas de água ( $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ) e vibrações de moléculas de água adsorvidas no produto. A banda presente em torno de  $2360\text{ cm}^{-1}$  é referente à existência de  $\text{CO}_2$ . Isso indica que as amostras preparadas para tal análise possuíam uma forte adsorção a umidade e  $\text{CO}_2$ . Observa-se também bandas de absorção em  $1359\text{ cm}^{-1}$  e  $1072\text{ cm}^{-1}$  referentes à  $\nu^3\text{-CO}_3$  que são vibrações anti-simétricas de grupos  $\text{CO}_3$  presentes. Em torno de  $680\text{ cm}^{-1}$ , nota-se uma pequena banda de absorção referente ao  $\delta_{\text{Ni-O-H}}$  que são presente no  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Em  $447\text{ cm}^{-1}$  nota-se a presença de uma banda designada ao modo de estiramento do Ni – O [69, 70]

Os espectros de absorção das amostras na presença de PEG (Figura 5.2(B)) e CTAB (Figura 5.2(C)) ilustram a presença de bandas em regiões semelhantes, no entanto, o deslocamento observado de algumas bandas para os espectros pode ser decorrente ao meio reacional.

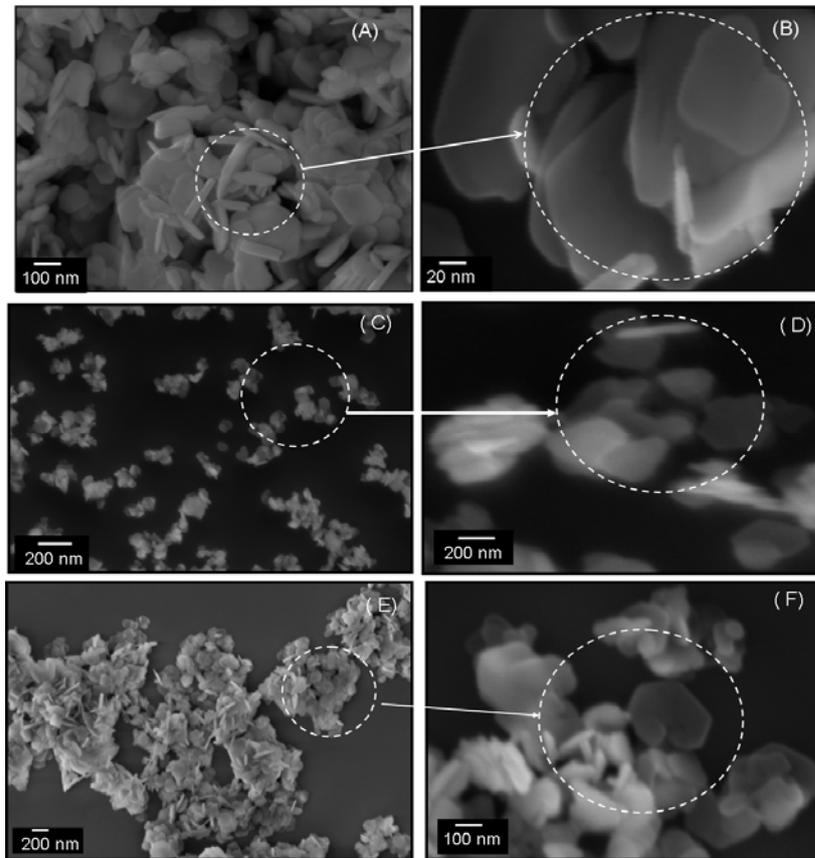
### 5.1.3 – Microscopia Eletrônica (MEV-FEG)

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) referentes às amostras hidrotermalizadas sob radiação de micro-ondas à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  em tempos diferentes estão ilustradas na Figura 5.3.

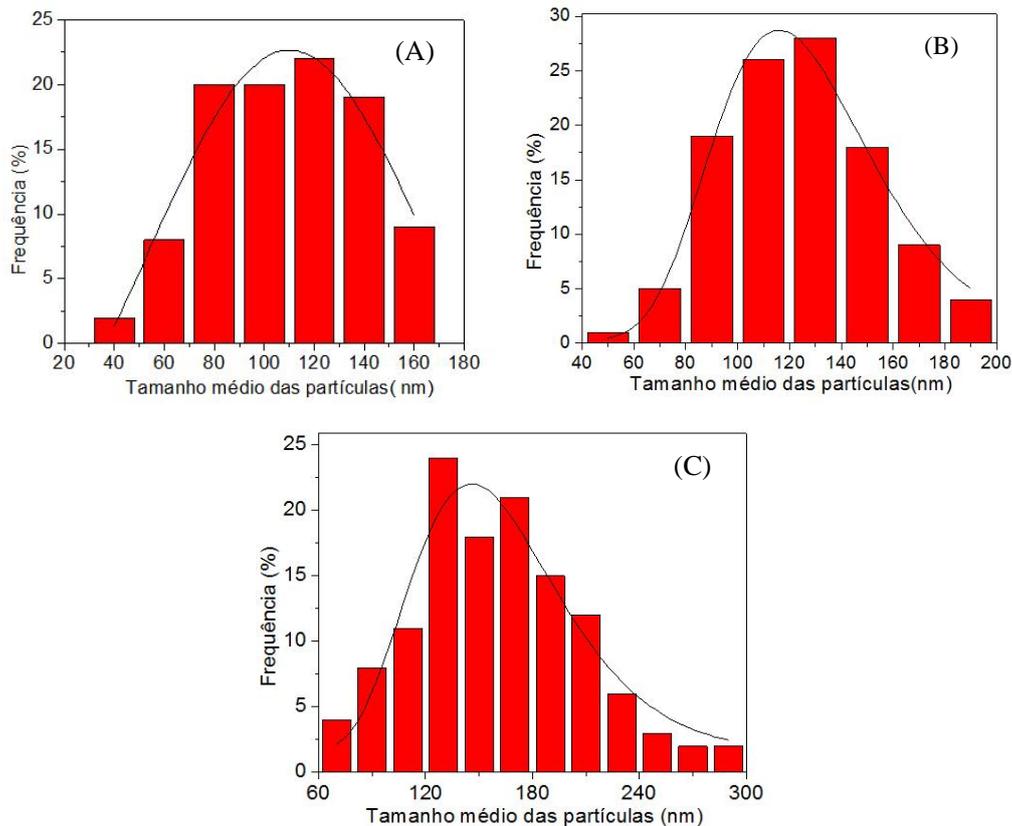
A partir das imagens, observa-se que em todos os tempos de síntese ocorreu a formação de placas irregulares de estrutura hexagonal e tamanhos diferenciados. De acordo com as figuras, também pode-se notar que as amostras preparadas a 8 min sobre irradiação de micro-ondas apresentam uma menor aglomeração de partículas quando comparado aos outros tempos. De acordo com a literatura, o que pode estar acontecendo é que dentro da autoclave de teflon, a alta frequência da radiação eletromagnética (2,45 GHz) interage com os dipolos permanente da fase líquida. Essa interação combina

com as partículas carregadas ou moléculas, o que acarreta o rápido aquecimento da solução. O aumento da temperatura (1min para 8 min) do sistema provocado pela radiação de micro-ondas pode estar levando a dissociação da dupla camada que envolve as partículas e como decorrência uma solubilização e recristalização. Contudo, as condições termodinâmicas e interações eletrostáticas entre esses íons faz com que aumentando ainda mais a temperatura (8min para 32min) um processo de recristalização pode estar ocorrendo fazendo então que ocorra uma maior aglomeração das partículas.

A Figura 5.4 ilustra a distribuição média das partículas para as placas de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  processados à  $100^\circ \text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32 min. Podemos analisar que para a amostra sintetizada a 1min temos que 7 à 23% das partículas apresentaram tamanhos médios na faixa de 80 à 140 nm. As espessuras dessas partículas estavam ao redor de 10 à 40 nm. Para a síntese realizada no tempo de 8 min (Figura 5.3 (C e D)) temos que de 17 à 27 % das partículas apresentaram uma distribuição média de tamanho de 80 à 160 nm e espessura de 7 à 30 nm, e as amostras sintetizadas no tempo de 32 min (Figura 5.3.(E e F)) apresentaram uma maior distribuição de partículas na faixa de 70- 240 nm. Sendo que as espessuras delas variavam de 10 - 30nm.



**Figura 5.3 :** *Imagens de MEV-FEG dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de (A) e (B) 1 min; (C) e (D) 8 min e (E) e (F) 32 min. As amostras foram obtidas sem surfactante.*



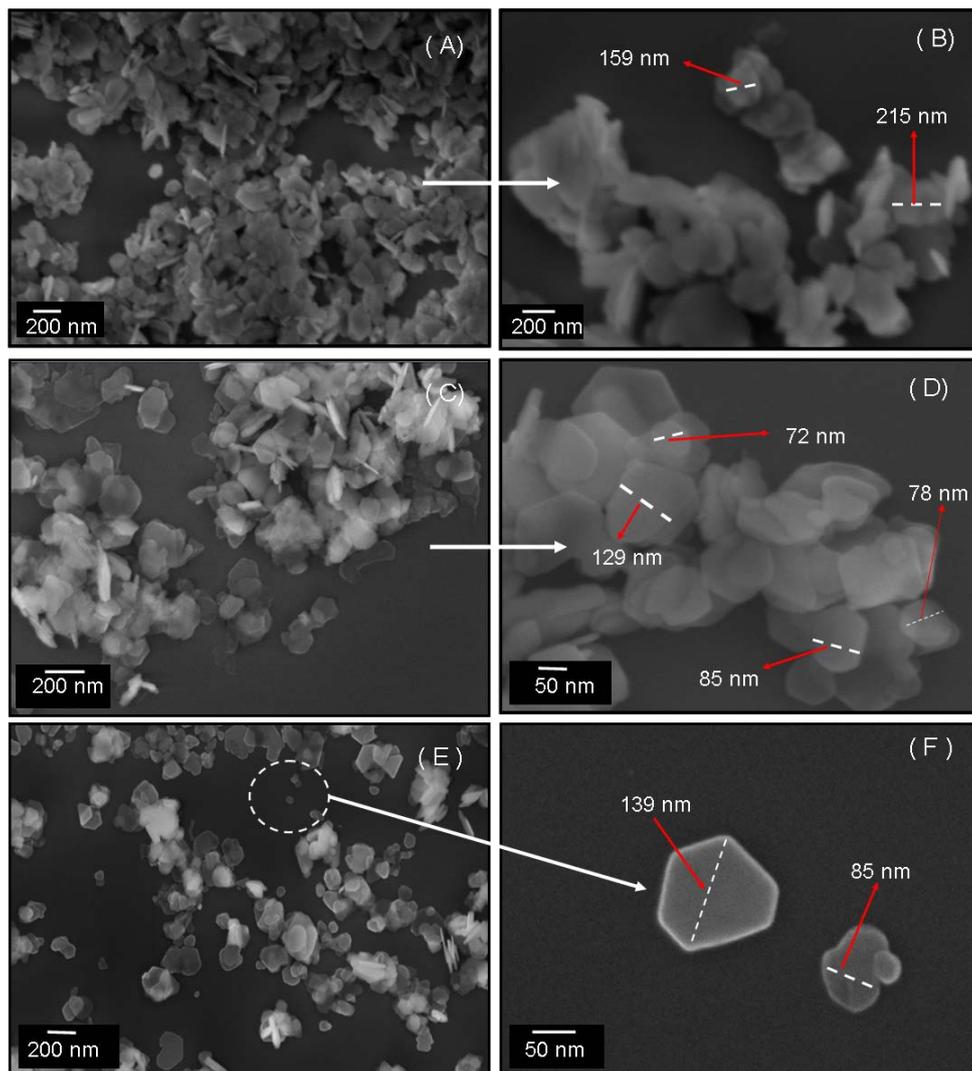
**Figura 5.4 :** Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a  $100^{\circ}\text{C}$  nos tempos de (A) 1min; (B) 8min e (C) 32 min. As amostras foram obtidas sem surfactante.

Na Figura 5.5 tem-se as imagens de MEV-FEG das morfologias dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a  $100^{\circ}\text{C}$  nos tempos de (A) e (B) 1min; (C) e (D) 8min e (E) e (F) 32 min. As amostras foram obtidas utilizando PEG como surfactante.

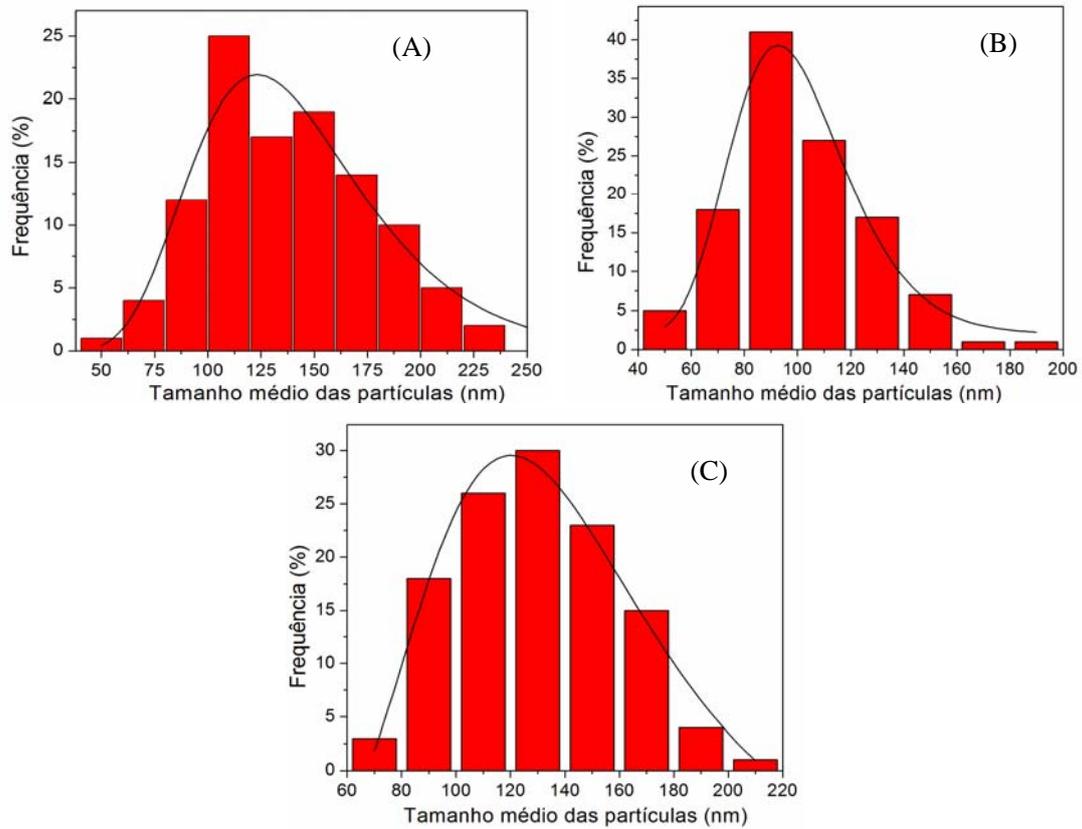
Por meio das imagens, observa-se a formação de placas com estruturas tipo hexagonais não regulares. As placas apresentaram tamanho muito homogêneo, como pode ser visto, para todas as temperaturas em estudo. Podemos verificar que a presença de PEG pouco influenciou a estrutura do material quando comparado com as amostras sem PEG. Pode-se verificar por meio de um gráfico de distribuição de partículas (Figura 5.6) que as amostras de 1min (Figura 5.6 (A e B)) apresentaram maior distribuição de partículas de tamanho 80 – 200 nm. E espessura em torno de 8 -25 nm.

Na Figura 5.5 (C e D) temos imagens de MEV-FEG das amostras processadas a 8 min no sistema de hidrotermal assistido por micro-ondas. Por meio de gráfico de distribuição de partículas notamos que as amostras apresentaram tamanho médio variando de 60 a 160 nm aproximadamente.

Para o material obtido a 32 min de processo hidrotermal de micro-ondas, pode-se verificar a presença de placas sendo que a maior quantidade de tamanhos está na faixa de 80 a 220 nm.

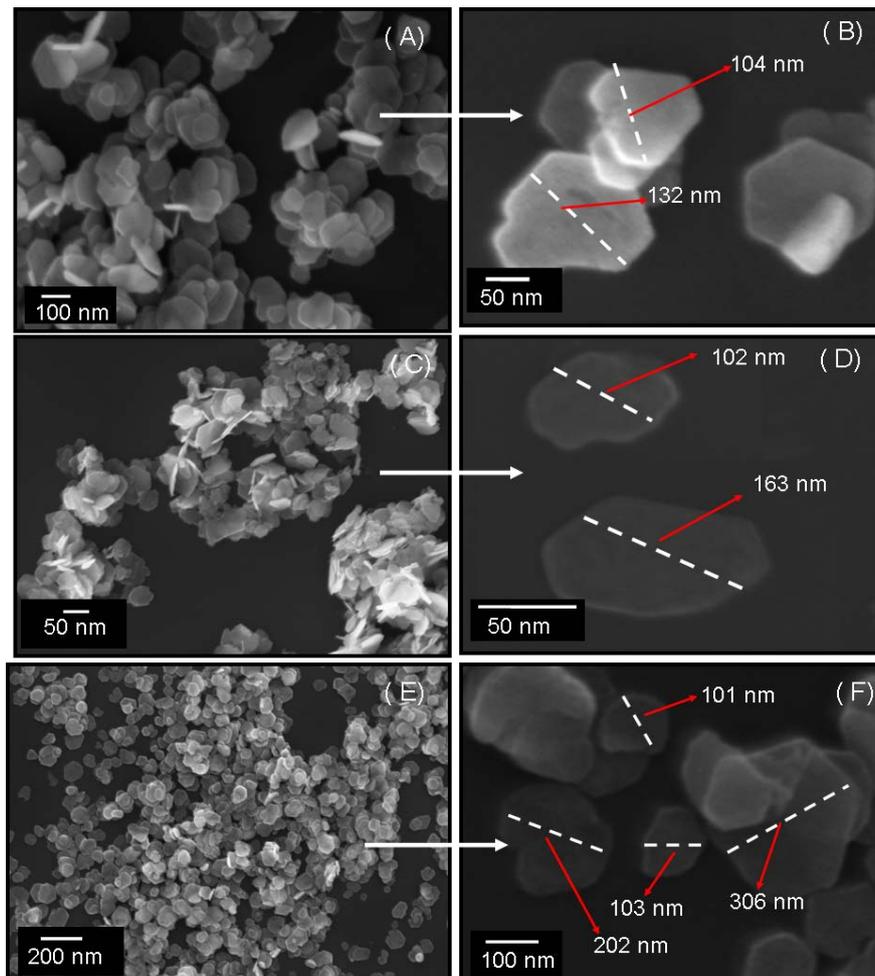


**Figura 5.5** : Imagens de MEV-FEG dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^{\circ}\text{C}$  nos tempos de (A) e (B) 1 min; (C) e (D) 8 min e (E) e (F) 32 min. As amostras foram obtidas utilizando PEG como surfactante.



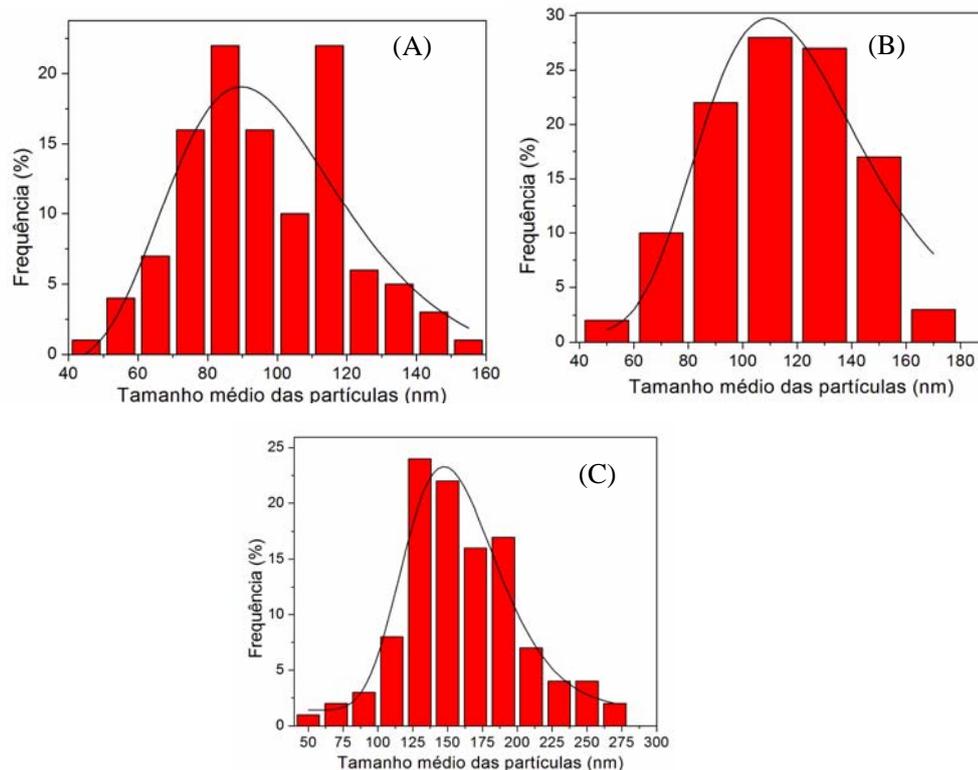
**Figura 5.6 :** Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de (A) 1 min; (B) 8 min e (C) 32 min. As amostras foram obtidas na presença de PEG.

A Figura 5.7 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) referente aos pós obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de (A) 1 min; (B) 8 min e (C) 32 min. As amostras foram sintetizadas na presença de CTAB. Observamos que as morfologias são semelhantes entre si e são menos desaglomeradas se comparadas à morfologia do material obtido sem a adição de surfactante e com PEG.



**Figura 5.7 :** *Imagens de MEV-FEG dos pós obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de (A) e (B) 1min; (C) e (D) 8min e (E) e (F) 32 min. As amostras foram obtidas utilizando CTAB como surfactante.*

Na Figura 5. 8 tem-se o gráfico de distribuição de tamanho de partículas para as amostras sintetizadas em diferentes tempos. Por intermédio da figura pode-se observar que as amostras obtidas no tempo de 1 min apresentaram tamanho médio de partículas na faixa de 60 a 140 nm. As amostras obtidas em 8 min apresentaram tamanho médio variando de 60 a 160 nm. Enquanto, as amostras obtidas em 32 min apresentaram tamanho de 100 a 275 nm.



**Figura 5. 8:** Distribuição de tamanho de partículas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 0C nos tempos de (A) 1 min; (B) 8 min e (C) 32 min. As amostras foram obtidas na presença de PEG.

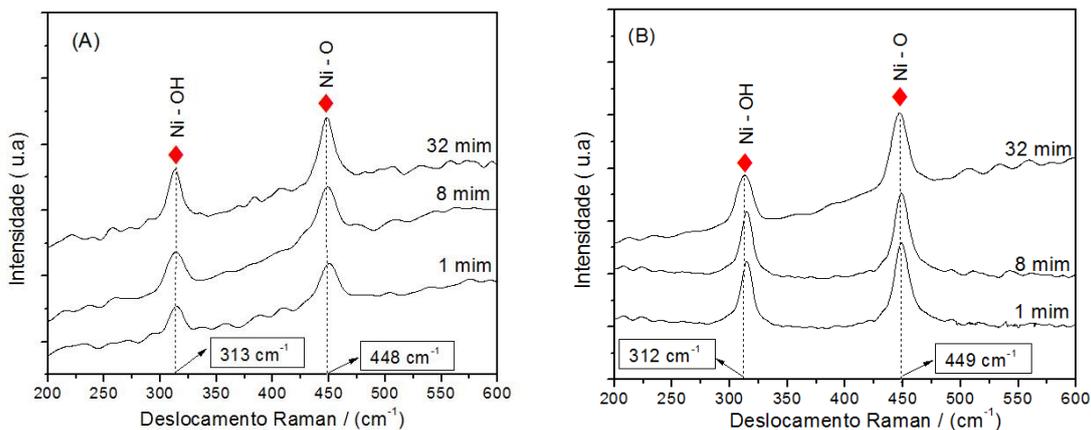
Por intermédio das figuras observa-se que a presença de CTAB proporcionou uma menor aglomeração das partículas em relação às amostras sintetizadas sem surfactante e com PEG.

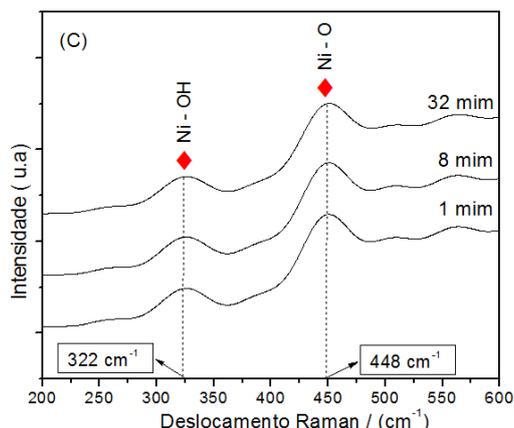
### 5.1.3 – Espectroscopia de Raman

Nesse trabalho os pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos por intermédio do método hidrotermal assistido por micro-ondas foram analisados por espectroscopia Raman na temperatura ambiente para identificação das bandas e modos vibracionais, verificando seu ordenamento a curta distância.

Os espectros Raman para as amostras obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de (1, 8 e 32 min) estão apresentados na Figura 5.9, sendo que para cada condição de tratamento foram realizados ensaios sem surfactante (Figura 5.9 (A)), com PEG (Figura 5.9 (B)) e com CTAB (Figura 5.9 (C)).

Os espectros da Figura 5.9 ilustram dois modos vibracionais em todos os espectros, que estão localizados aproximadamente na região de  $313\text{ cm}^{-1}$  e  $448\text{ cm}^{-1}$ . Podemos observar nos espectros que para todos eles existem um comportamento muito similar para as amostras sem surfactante (Figura 5.9 (A)), com PEG (Figura 5.9 (B)) e com CTAB (Figura 5.9 (C)). A banda na faixa de  $313\text{ cm}^{-1}$  e as bandas em  $310$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  são referentes à vibração Ni – OH do tipo “E” e ao estiramento Ni – O(H) dados referentes com a literatura [71,72].





**Figura 5. 9:** Espectros Raman para as amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na presença de amônia a  $100^\circ\text{C}$  em diferentes tempos (1, 8 e 32 min): (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB.

Pode-se observar nos espectros que para todos eles existe um comportamento muito similar para as amostras sem surfactante (Figura 5. 9(A)) e PEG (Figura 5. 9 (B)) o que não ocorre com CTAB (Figura 5. 9(C)). Analisando os espectros separadamente pode-se observar que as amostras sintetizadas na presença de amônia sem surfactante (Figura 5. 9(A)) e as sintetizadas na presença de PEG (Figura 5. 9(B)), apresentaram bandas mais estreitas do que os espectros representados para as amostras sintetizadas na presença de CTAB (Figura 5. 9(C)). Ou seja, esse menor alargamento nas bandas dos espectros das (Figura 5. 9(A)) e (Figura 5. 9(B)) indica uma maior organização estrutural quanto comparado aos espectros da (Figura 5. 9(C)) onde as bandas para todos os tempos de sínteses representam bandas largas, mostrando que existe uma certa desordem estrutural.

#### 5.1.4 – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

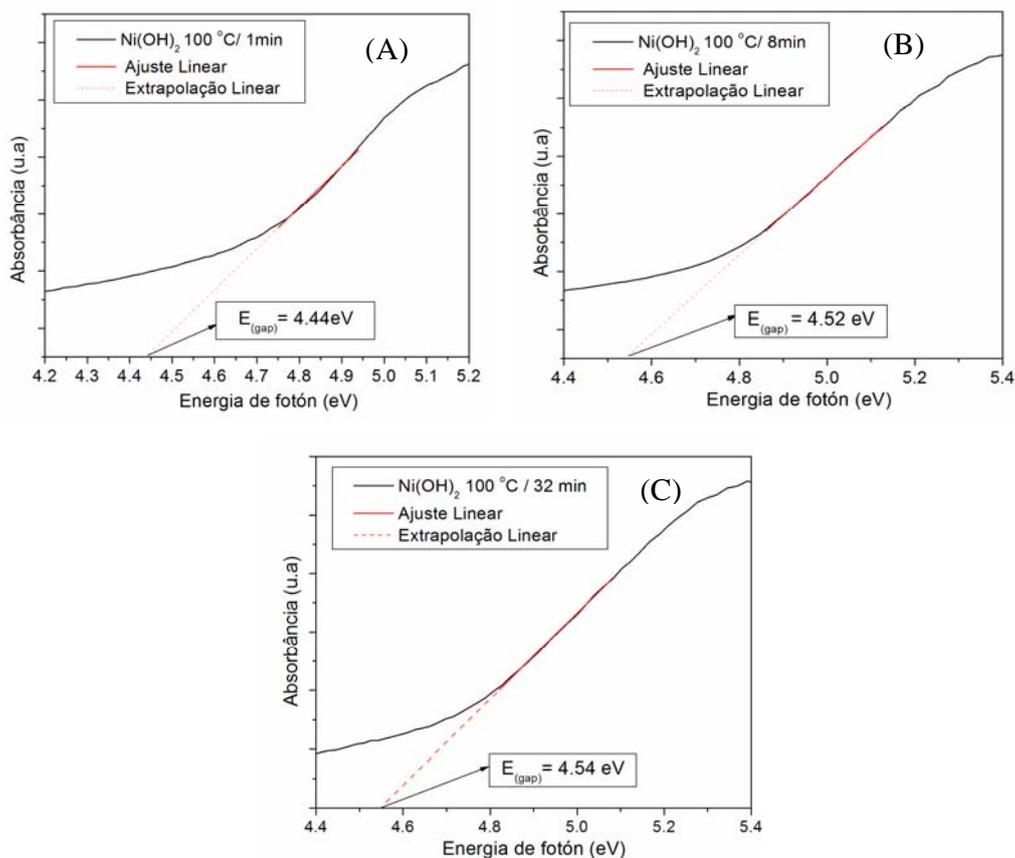
Foram realizadas medidas de espectroscopia de UV-Visível no modo de refletância difusa para determinar o “gap” dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  em função das diferentes concentrações de surfactante e da intensidade de emissão fotoluminescente. Os dados de refletância foram convertidos para absorvância, obtendo-se então um gráfico de absorvância versus energia do fótons (eV).

Os “gap” foram calculados experimentalmente extrapolando a região linear da curva, segundo o método de Wood e Tauc [73]. Segundo esses autores, a energia da banda do “gap” óptico está relacionado com a absorção de energia de fótons representada pela seguinte equação:

$$h\nu\alpha (h\nu - E_{\text{gap}})^2 \quad (5.1)$$

Em que  $\alpha$  é a absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência, e  $E_{\text{gap}}$  é o gap óptico.

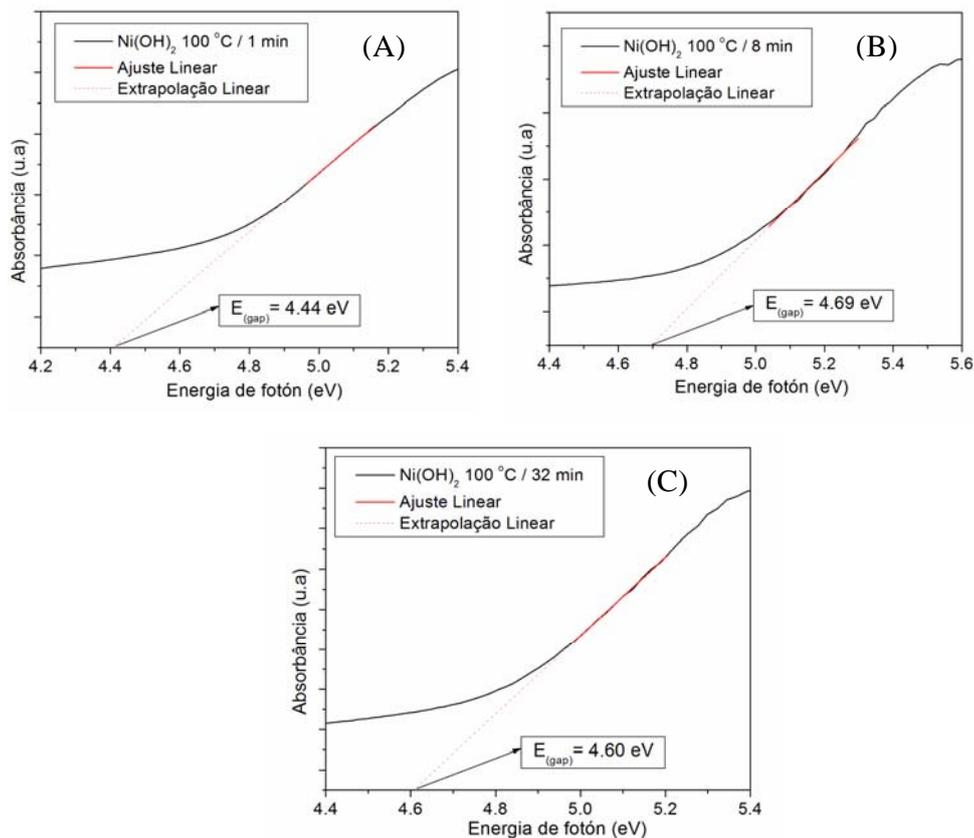
Na Figura 5. 10 temos os espectros de absorbância (UV-Vis) em função da energia de fótons (eV) de onde foram calculados os valores de “gap” para os pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados sem a presença de surfactante pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de: (A) 1 min, (B) 8 min e (C) 32 min.



**Figura 5. 10:** Espectros de absorbância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados sem a presença de surfactante pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas à 100 °C nos tempos de: (A) 1 min, (B) 8 min e (C) 32 min.

Os valores de “gap” encontrados foram de 4.44 (Figura 5. 10(A)), 4.52 (Figura 5. 10(B)) e 4.54 eV Figura 5. 10(C)). Na literatura [74], o valor de “gap” para o  $\text{Ni(OH)}_2$  é da ordem de 3.50 eV. Essa diferença de valores pode estar relacionado a vários fatores como: método de preparação, forma de preparação (pós ou filmes), morfologia das partículas, temperatura de síntese e processamento. Pois esses fatores podem vir a acarretar algum tipo de mudança estrutural do material fazendo com que valores de “gap” sejam maiores ou menores.

Os valores de “gap” para as amostras de  $\text{Ni(OH)}_2$  sintetizados com PEG pelo método de hidrotérmal assistido por micro-ondas a 100 °C estão esquematizados na Figura 5. 11.

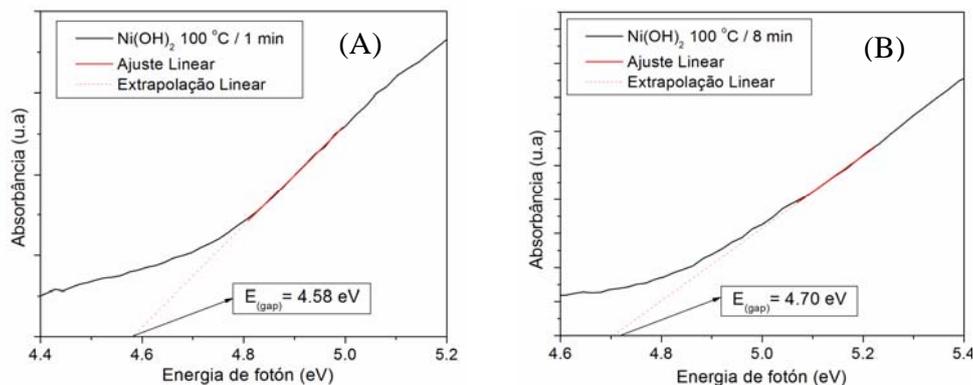


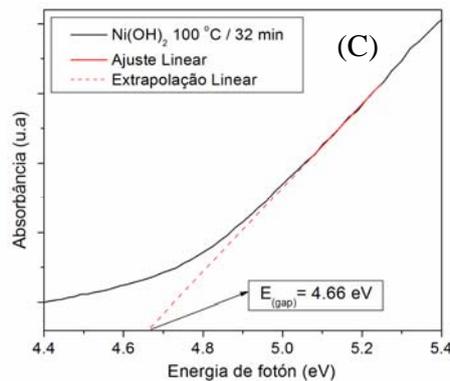
**Figura 5. 11:** Espectros de absorvância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni(OH)}_2$  sintetizados na presença de PEG pelo método de hidrotérmal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de: (A) 1 min, (B) 8 min e (C) 32 min.

Por intermédio do gráfico, observa-se que a amostra preparada por 1 mim apresentou valor de “gap” de 4,44 eV ao passo que a medida que aumentamos o tempo de processamento no hidrotérmal de micro-ondas ocorre uma aumento no valor de “gap”. Sendo que, a amostra processada à 8min apresentou um “gap” de 4,69 eV e a amostra preparada a 32 min pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas apresentou um valor de 4,60 eV.

Valores de “gap” foram também calculados para as amostras de pó de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados com CTAB pelo método de hidrotérmal assistido por micro-ondas à 100 °C nos tempos de: (A) 1 min, (B) 8 min e (C) 32 min, como ilustrado na Figura 5. 12.

Por meio da figura pode-se observar que o valor de “gap” para amostra obtida a 1min pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas é de 4,58 eV Figura 5. 12 (A) e um aumento no tempo de processamento proporciona um significativo aumento do valor de “gap” de 4,70 eV para a amostra obtida a 8 min Figura 5. 12 (B) e de 4,66 eV para a amostra obtida a 32 mim Figura 5. 12(C). O aumento do “gap” de energia mostra que há um decréscimo na densidade de defeitos estruturais, portanto, um aumento na ordem estrutural do material.





**Figura 5. 12:** Espectros de absorvância UV-Vis dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados com CTAB pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de: (A) 1 min, (B) 8 min e (C) 32 min.

Na Tabela 5. 1 estão os valores de “gap” para as amostras sintetizadas sem surfactante, com PEG e com CTAB pelo método hidrotermal de micro-ondas na temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Por meio, da tabela podemos observar que para todas as temperaturas de síntese as amostras apresentaram resultados diferentes para o “gap”, sendo que mais intensa na presença de surfactante.

Esta variação de “gap” esta relacionada à flutuação aleatória dos defeitos em função do tempo de síntese. Esse evento é ressaltado quando se observa os dados com e sem surfactante onde é evidenciado pela variação do “gap”. Essa variação induz a interpretação da formação de novos níveis de energia na região proibida de “gap” devido a sua diminuição. Este fato também pode ser interpretado com a formação de diferentes tipos de defeitos estruturais, que conduzem a defeitos próximos a banda de condução e valência (defeitos rasos) ou distantes (defeitos profundos). Quando se observa o conjunto de resultados pode também caracterizar qua a ação do surfactante induz a modificação nas reações de síntese tornando como base as reações sem surfactante. Haja a superfície e o “bulk” do material pode sofrer modificações em função do meio de síntese e conduzir produtos de sínteses com propriedades físicas diferentes.

**Tabela 5. 1:** Valores de “gap” para as amostras sintetizadas sem surfactante, com PEG e com CTAB pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min.

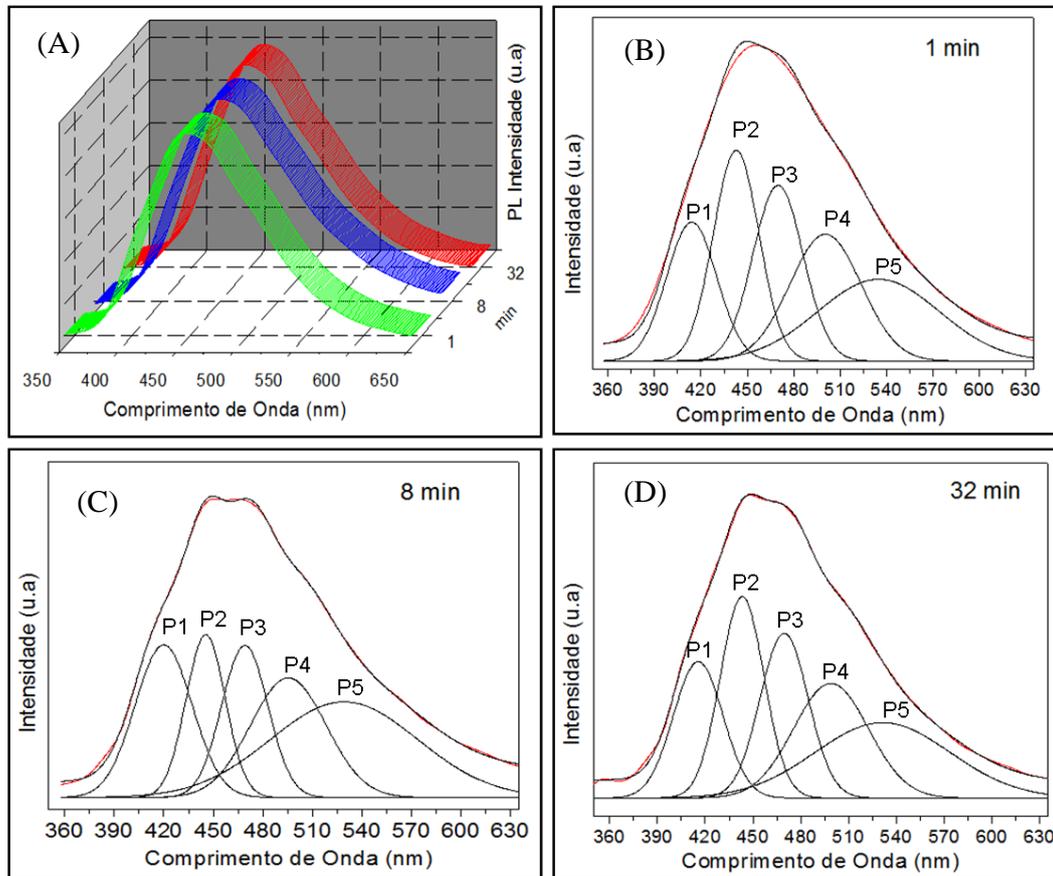
Tipo de Surfactante	valores de “gap” amostra 1 min	valores de “gap” amostra 8 min	valores de “gap” amostra 32 min
sem surfactante	4,44 eV	4,52 eV	4,54 eV
com PEG	4,44 eV	4,69 eV	4,60 eV
com CTAB	4,58 eV	4,70 eV	4,66 eV

### **5.1.5 – Espectroscopia De Fotoluminescência (FL)**

Foram estudadas as propriedades ópticas das placas de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidas a 100 °C, durante 1, 8 e 32 min após tratamento hidrotermal de micro-ondas sem PEG, com PEG e CTAB.

A Figura 5. 13(A) ilustra os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras analisadas com comprimento de onda de excitação de 357.7 nm. Os espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente apresentam uma forma típica, um processo de multifotóns, ou seja, apresenta vários níveis de decaimento radiativo que resulta na formação de uma banda larga de energia. Embora estes materiais sejam desordenados, é bem determinado o fato de que a banda de energia nos sólidos é determinada principalmente pelo potencial dentro da unidade reticular. Assim, a banda larga de emissão FL consiste na soma de diferentes emissões, onde, essas emissões surgem da soma radiativa de par elétron-buraco nos estados intermediários que estão associados à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina.

Com isso, foi realizada a decomposição das bandas em diferentes tempos de tratamento usando o programa PeakFit (versão 4.05). A forma Gaussiana foi usada para ajustar as bandas de fotoluminescência, incluindo as posições das bandas e suas áreas correspondentes, cujos valores estão listados na Tabela 5. 2. Os resultados obtidos para as amostras estão ilustradas na Figura 5. 13 (B, C e D). Para todos os tempos de tratamento, a decomposição Gaussiana de melhor ajuste apresentada foi com cinco bandas. Destes cinco diferentes tipos de transições eletrônicas observadas para todas as amostras pode-se notar que um pico está compreendido dentro da região violeta do espectro visível ( 380-440 nm) e os outros quatros picos estão localizados entre a região azul e verde do espectro visível (440-565 nm).

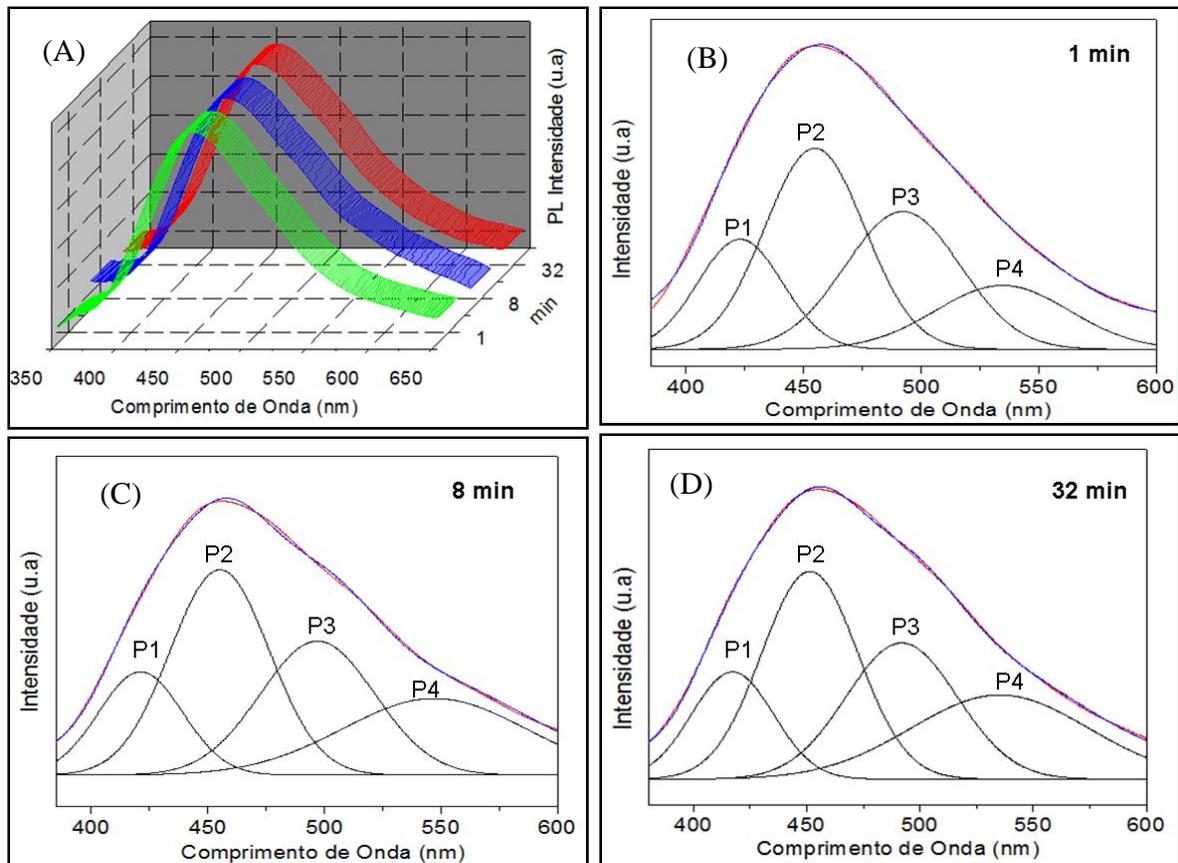


**Figura 5. 13:** *Espectros de emissão fotoluminescente (FL) a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas à: 1 min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Amostras obtidas sem surfactante.*

**Tabela 5. 2:** Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Amostras obtidas sem surfactante.

Amostras	1 min		8 min		32 min	
Centros de emissão FL (nm)	455,8		459,6		454,7	
Parametros	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)
Pico-P <sub>1</sub>	414,1	15,7	419,9	19,5	415,6	15,9
Pico-P <sub>2</sub>	442,0	21,6	445,4	14,1	443,3	20,8
Pico-P <sub>3</sub>	469,0	19,9	469,1	15,5	469,6	18,7
Pico-P <sub>4</sub>	500,5	20,4	495,4	20,0	498,9	20,3
Pico-P <sub>5</sub>	534,3	22,3	528,1	30,9	531,0	24,0

Os espectros de emissão fotoluminescente dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizados na presença de PEG estão representados na Figura 5.14 (A), podemos observar que todas as amostras apresentaram um máximo de absorção em torno do azul. Estes resultados podem ser observado com mais detalhes pela decomposição das bandas usando o programa PeakFit (versão 4.05), como ilustrado na Figura 5.14 (B, C e D). Pelos valores de porcentagem de área, para os pós de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizados na presença de PEG pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min listados, podemos verificar que cada gráfico de FL apresentaram quatro componentes de FL. Sendo que esses componentes apresentam máximos de emissão variando da região violeta para a região verde do espectro. Essas diferenças de máximos indicam a presença de diferentes transições eletrônicas dentro da estrutura do material.

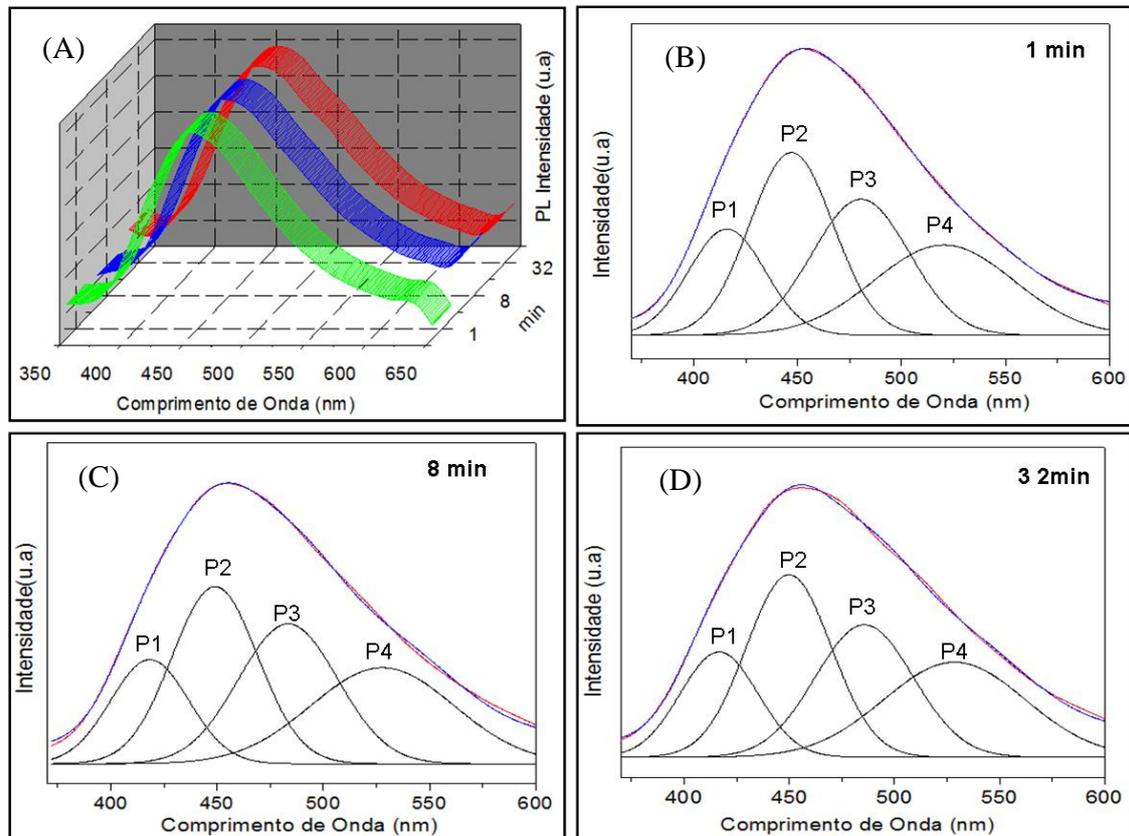


**Figura 5.14:** Espectros de emissão fotoluminescente a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a  $100^{\circ}\text{C}$  nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas à: 1 min (B), 8 min (C) e 32 min (D). Amostras obtidas utilizando PEG como surfactante.

**Tabela 5. 3:** Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Utilizando PEG como surfactante.

Amostras	1min		8 min		32 min	
Centros de emissão FL(nm)	453		458		454	
Parametros	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)
Pico-P <sub>1</sub>	421,3	16,3	421,2	14,9	417,5	14,8
Pico-P <sub>2</sub>	454,7	36,5	459,1	34,9	451,4	34,0
Pico-P <sub>3</sub>	494,4	24,4	497,0	26,3	491,9	25,7
Pico-P <sub>4</sub>	533,1	22,6	546,6	23,9	535,6	25,5

A Figura 5.10 (A) ilustra os espectros de emissão FL para os materiais de Ni(OH)<sub>2</sub> excitados a 350.7 nm, obtidos na presença de CTAB pelo método hidrotermal de micro-ondas à 100 °C, nos tempos de 1, 8 e 32 min. Assim como os espectros obtidos para as amostras sem surfatante e com PEG, o aspecto geral do espectro é uma banda larga com emissão máxima na região azul. A emissão de banda larga envolve vários processos de decaimentos radiativos, em um sistema no qual a relaxação ocorre por vários modos diferentes, que envolvem numerosos estados intermediários no “gap” do material. Para uma melhor visualização, as curvas de FL foi analisada usando o programa PeakFit (versão 4.05), a decomposição Gaussiana de melhor ajuste apresentou 4 bandas, conforme mostrado nas Figuras 5.10 (B, C e D).



**Figura 5. 15:** *Espectros de emissão fotoluminescente a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas à: 1 min (B), 8 min (C) e 32 min (D). Utilizando CTAB como surfactante.*

As porcentagens de área obtidas pelas decomposições das bandas e suas posições estão listadas na Tabela 5. 4. Nota-se a presença de máximos de emissão situados na região violeta a azul.

**Tabela 5. 4:** Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100<sup>o</sup> C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Utilizando CTAB como surfactante.

Amostras	1min		8 min		32 min	
Centros de emissão PL	451.8		456.4		454.3	
Parametros	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)
Pico-P <sub>1</sub>	416.1	16.5	418.6	15.9	416.6	16.3
Pico-P <sub>2</sub>	447.0	31.2	449.0	29.8	449.8	30.9
Pico-P <sub>3</sub>	480.4	26.8	483.4	27.2	485.7	25.9
Pico-P <sub>4</sub>	519.6	25,4	527.6	26.9	528.5	26.8

Na Tabela 5.5 têm-se os valores de absorção máxima para todas as amostras. Pode-se observar que o tempo de tratamento no micro-ondas faz com que ocorram pequenos deslocamentos dos máximos de absorção.

Esse deslocamento pode estar associado com a formação de diferentes defeitos presentes na estrutura ou superfície do material, que podem ser provocados pelo tempo de exposição às micro-ondas, à presença de defeitos na rede, impurezas ou distorções químicas. Isso pode levar ao deslocamento da banda para valores de comprimentos de onda maiores (regiões menos energéticas) ou comprimentos menores (regiões mais energéticas). Essa variação também pode ser observado para valores de GAP calculados e espectroscopia de Raman.

**Tabela 5.5** : Valores dos máximos de absorção( nm) para as amostras de  $Ni(OH)_2$  para diferentes tempos de processamento no hidrotérmal de micro-ondas.

Amostra/tempo	1 min	8 min	32 min
	Comprimento de onda do máximo de emissão (nm)		
sem surfactante	456	458	456
com PEG	453	458	454
com CTAB	451	456	454

## 5.4– Resultados das análises do Óxido de Níquel (NiO)

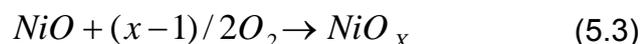
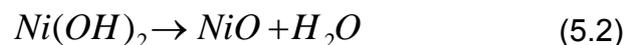
Nessa parte iremos mostrar os resultados das amostras do óxido de níquel (NiO) obtidos por intermédio da calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado na presença de hidróxido de amônia. A calcinação foi feita utilizando um forno de micro-ondas.

### 5.4.1 – Análises termogravimétricas(TGA)

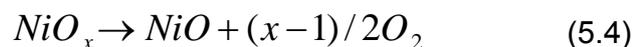
As análises de TGA foram realizadas a fim de conhecer a temperatura de decomposição do precursor (Ni(OH)<sub>2</sub>).

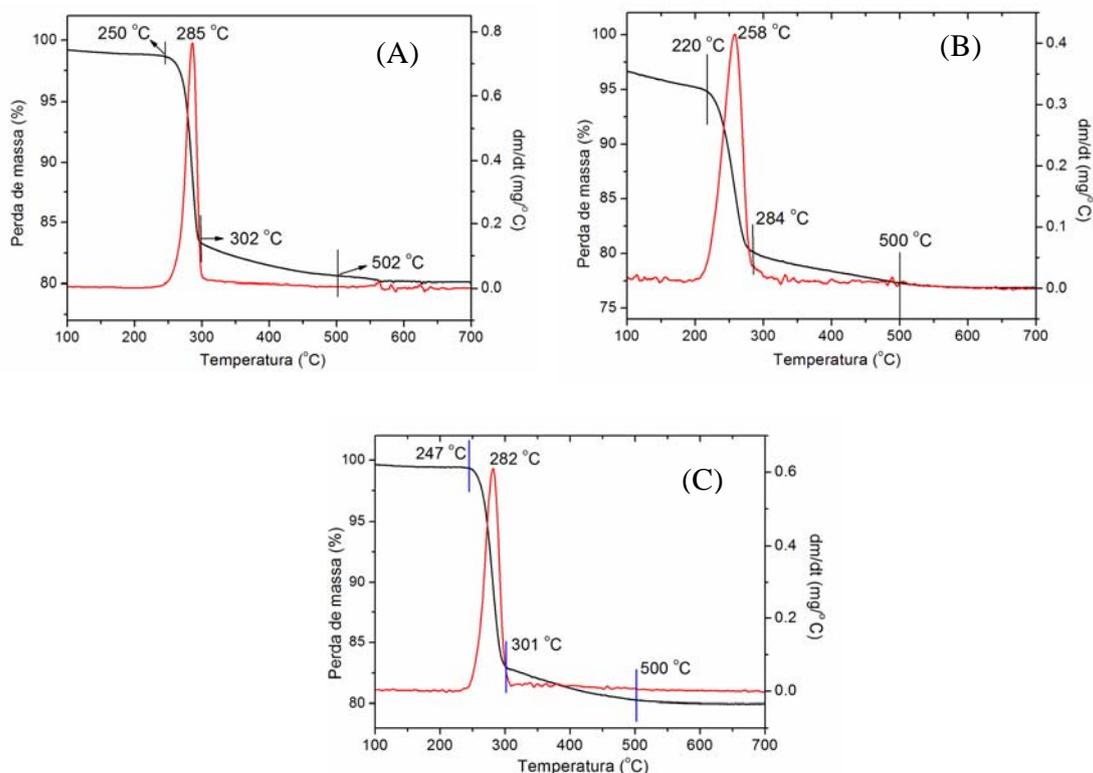
A Figura 5. 16 ilustra as curvas de TGA para a decomposição de amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempo de 1 min. Por meio da figura, podemos observar que em todos os casos aconteceram três etapas de perda de massa.

Sendo que o primeiro passo pode ser decorrente da dessorção de água na superfície do precursor Ni(OH)<sub>2</sub>. O segundo passo para todas as amostras pode ser descrito como sendo a conversão de Ni(OH)<sub>2</sub> para NiO. De acordo com a literatura [75], uma pequena quantidade de Ni<sup>+2</sup> existente pode estar sendo oxidado para um maior estado de oxidação NiO<sub>x</sub>, cujo processo pode ser representado como :



O terceiro passo, pode ser explicado como sendo da decomposição do produto NiO<sub>x</sub> formado no passo 2. A equação 3 pode ser utilizada para representar o processo:



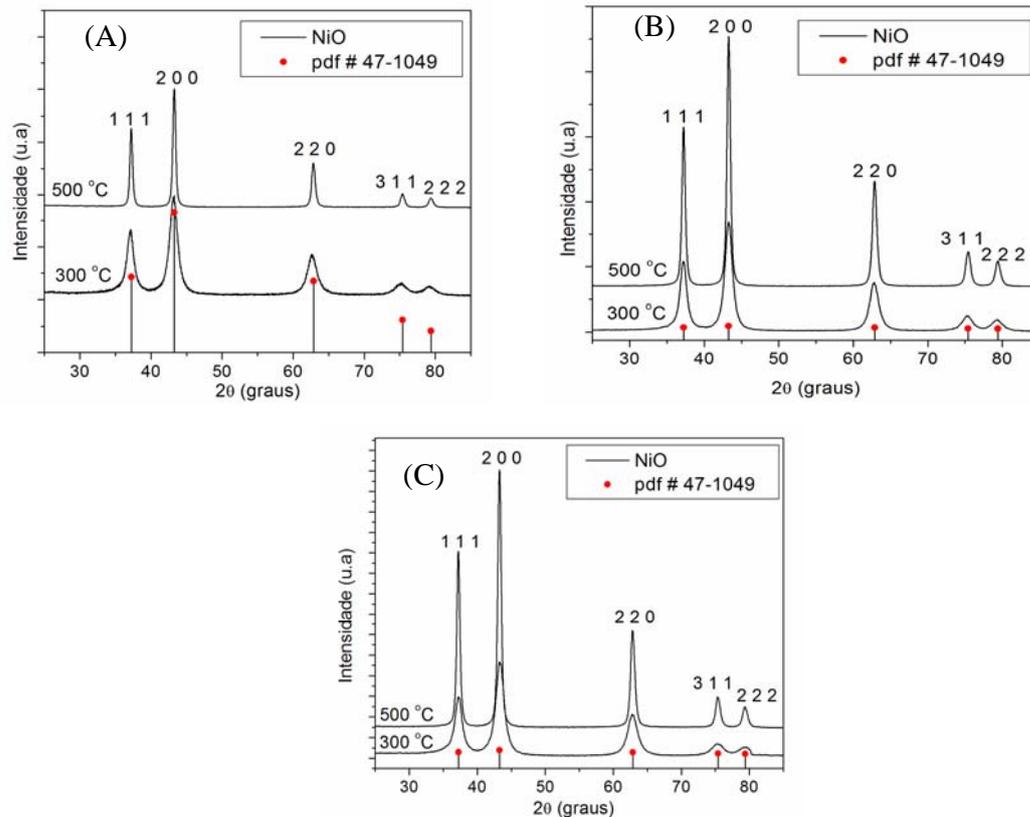


**Figura 5. 16:** Curvas de TGA do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizado pelo método hidrotérmico a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min : (A) sem surfactante, (B) com PEG e (C) com CTAB.

#### 5.4.2 – Difração de Raios – X

Para a obtenção do NiO, os pós das amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  foram todas calcinadas por meio de forno de micro-ondas nas temperaturas de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 min.

A Figura 5. 17 ilustra os difratogramas de raios-x das amostras de NiO obtidos após a calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmico de micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min: (Figura 5. 17(A)) sem surfactante; (Figura 5. 17(B)) com PEG e (Figura 5. 17(C)) com CTAB. Todas as amostras foram calcinadas em forno de micro-ondas a  $300$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 min. Analisando os resultados pode-se observar que todos os picos de difração são indexados a fase cúbica do NiO, de acordo com sua ficha cristalográfica (JCPDS 47-1049), indicando que a estrutura cristalina monofásica foi obtida.

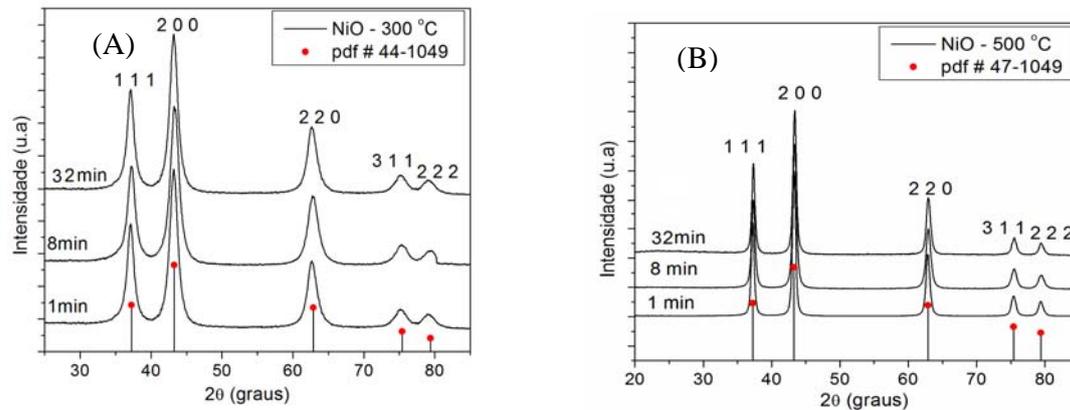


**Figura 5. 17:** Raios-X dos pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmico de micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 min : (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB. Todas as amostras foram calcinadas em forno de micro-ondas no tempo de 2 min a  $300$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Pode-se analisar que em todas as amostras ocorre a formação de fases com excelentes cristalinidades, em que picos estreitos e bem definidos são observados, indicando uma alta organização à longa distância do material.

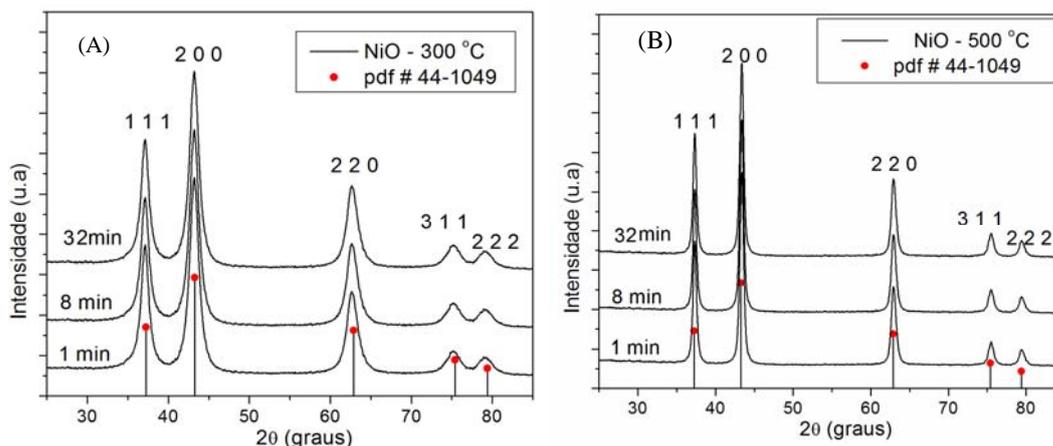
Na Figura 5. 17, observa-se, que à medida que se aumenta a temperatura de calcinação à amostra tende a ficar mais cristalina.

Na Figura 5. 18 tem-se os difratogramas de raios-x das amostras de NiO obtidas após a calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , obtido pelo método hidrotérmico de micro-ondas à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min, calcinados a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 5. 18 (A)) e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 5. 18 (B)). Por meio da figura pode-se observar que todos os picos de difração podem ser indexados à fase cúbica do NiO conforme a ficha cristalográfica JCPDS 47-1049.

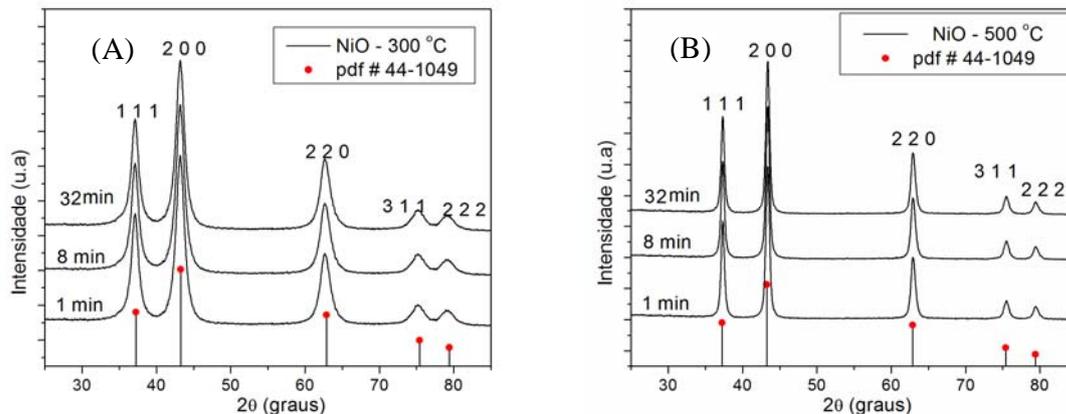


**Figura 5. 18:** Difratoogramas de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32 min sem a presença de surfactante. Os pós foram sinterizados em forno de micro-ondas por 2min a (A)  $300^\circ\text{C}$  e (B)  $500^\circ\text{C}$ .

Difratoogramas de raios-x das amostras dos pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foi sintetizado pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença de PEG (Figura 5.16) e na presença de CTAB (Figura 5. 20), caracterizam-se que todos os picos tanto para as amostras sinterizadas a  $300^\circ\text{C}$  (A) (Figura 5.19(A)) e (Figura 5. 20(A)) quanto para as amostras sinterizadas à  $500^\circ\text{C}$  (Figura 5.19(B)) e (Figura 5. 20(B)), são indexados à fase cúbica do NiO.



**Figura 5. 19:** Difratoogramas de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempos de 1, 8 e 32 min na presença de PEG. Os pós foram sintetizados em forno de micro-ondas por 2min a (A)  $300^\circ\text{C}$  e (B)  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 5. 20:** Difratoformas de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempos temos de 1, 8 e 32 min na presença de CTAB. Os pós foram sintetizados em forno de micro-ondas por 2min a (A)  $300^\circ\text{C}$  e (B)  $500^\circ\text{C}$ .

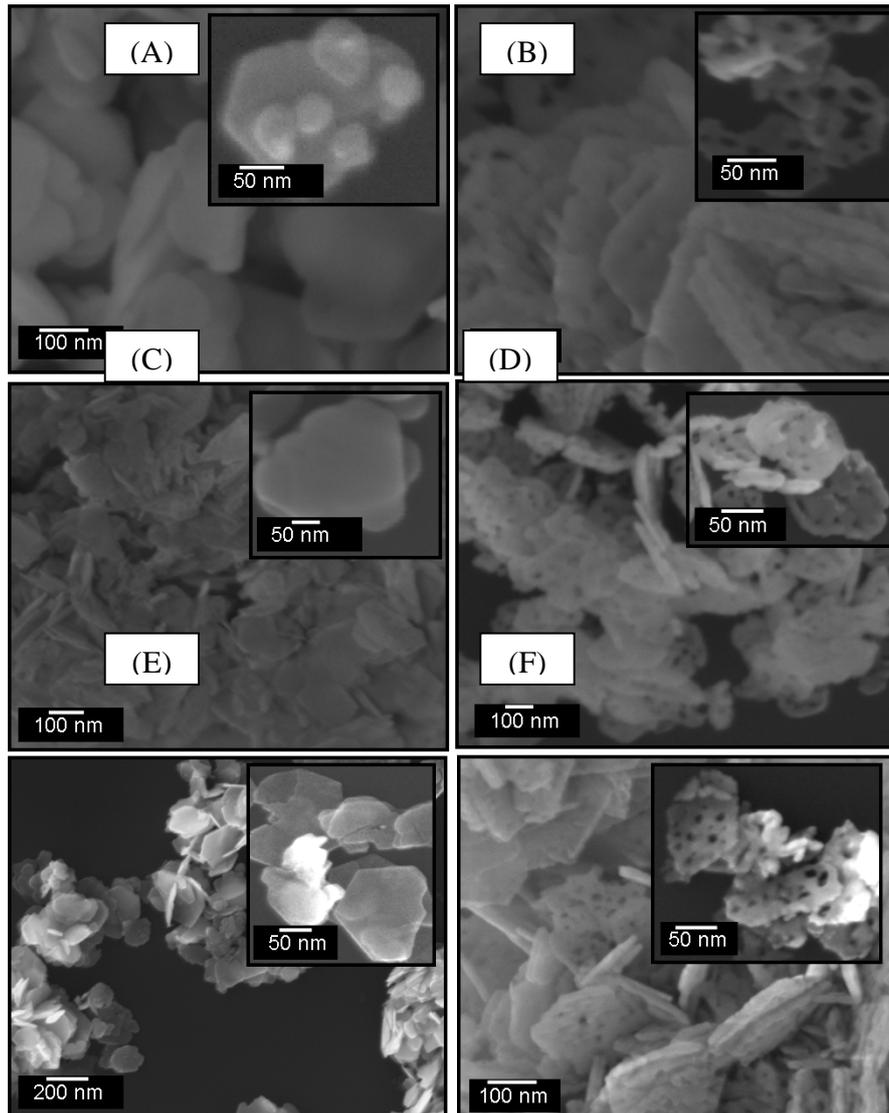
### 5.4.3 – Microscopia Eletrônica

Na Figura 5. 21 tem-se as imagens de FEG das amostras de NiO obtidas pela calcinação do precursor que foi sintetizado por meio do método hidrotérmal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min, as amostras foram tratadas a temperatura de  $300$  e  $500^\circ\text{C}$  por 2 min num forno de micro-ondas.

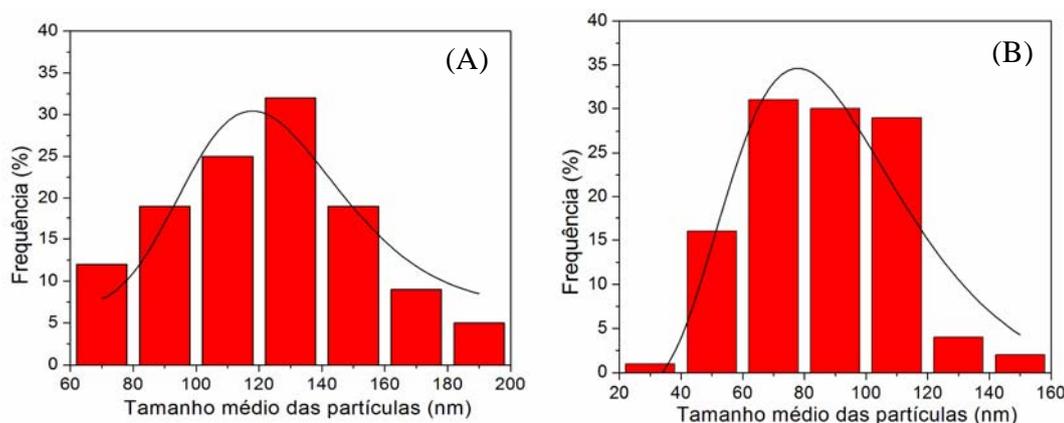
Por meio desta figura, observamos que todas as amostras possuem formas de placas de tamanhos não uniformes. Sendo que, para todos os tempos de preparação do precursor as amostras apresentaram tamanhos e formas simliares. Observa-se que à temperatura de  $300^\circ\text{C}$  o NiO obtido possui a forma de placas, sendo que a superfície dessas placas apresentaram vários poros de tamanhos muito pequeno. A formação desses nanoporos pode estar relacionada ao processo de desidroxilação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Na temperatura de calcinação de  $500^\circ\text{C}$  o tamanho dos poros na superfície das placas formadas aumenta. Isso é atribuído a decomposição do  $\text{NiO}_x$ , conforme explicado nas curvas de TGA.

Na Figura 5. 22 tem-se os histogramas de distribuição de tamanho das nanoplacas do NiO obtido pela calcinação do precursor ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) na temperatura de  $300$  e  $500^\circ\text{C}$ . O precursor foi obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas por 1 min sem surfactante. Observa-se pela figura uma distribuição

monomodal de tamanho centrada no intervalo entre 80 e 120 nm, para as amostras calcinadas a 300 °C enquanto para as amostras calcinadas a 500 °C o tamanho ficou centrado entre 42 e 118 nm. O tamanho das amostras nos outros tempos de síntese (8 e 32 min) do precursor não foram muito diferentes desse e como pode ser observado pela figura todas as imagens apresentaram tamanhos e formas semelhantes.



**Figura 5. 21:** Imagens de MEV-FEG de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos pelo método hidrotérmal de micro-ondas nos tempos de (A e B) 1 min, (C e D) 8 min e (E e F) 32 min. As amostras foram calcinadas a 300 °C (A, C e E) e 500 °C (B, D e F).



**Figura 5. 22:** Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foi obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas a 100 °C no tempo de 1 min sem a presença de surfactante na temperatura de (A) 300 e (B) 500 °C.

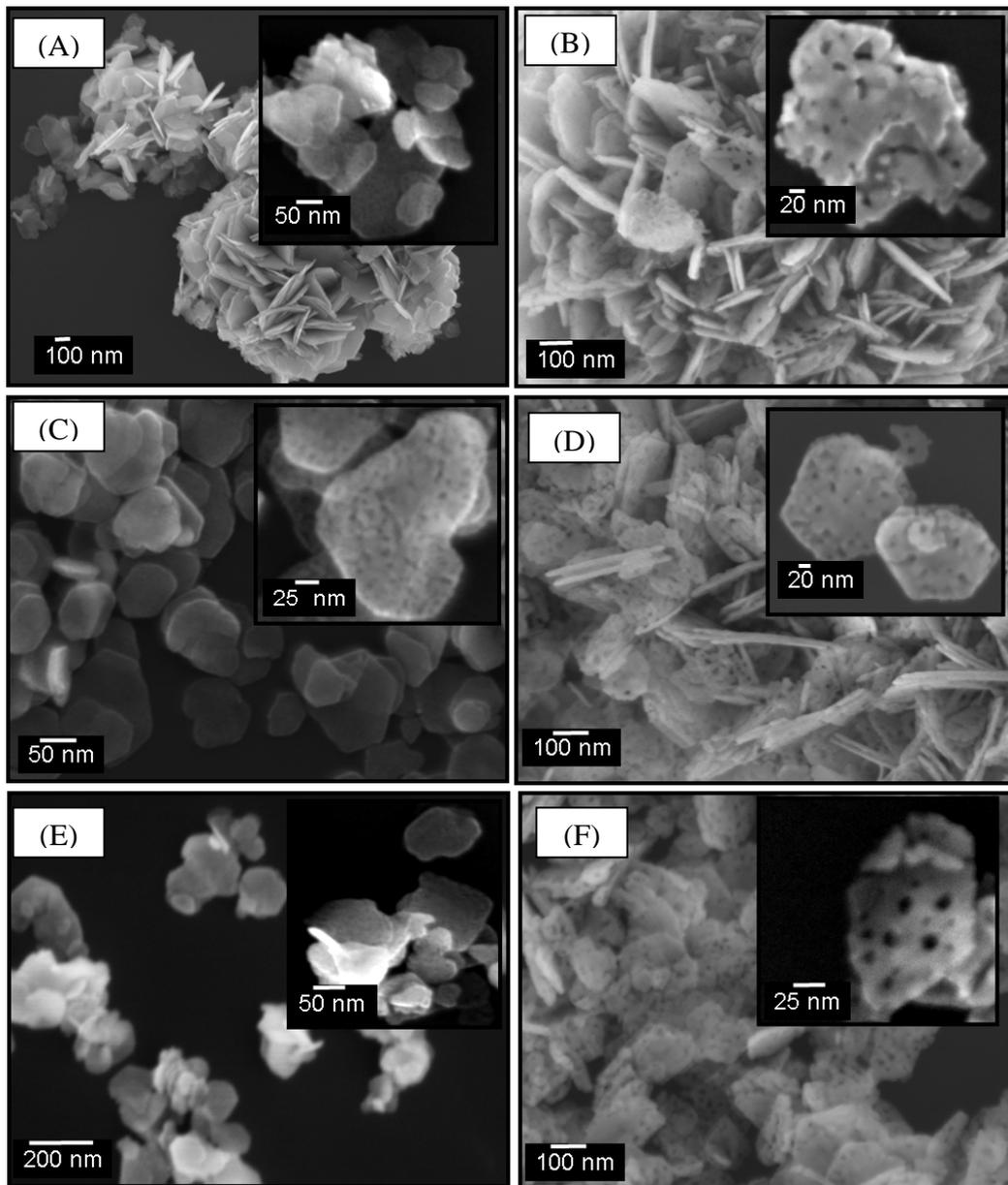
Imagens de MEV-FEG das amostras de NiO na presença de surfactantes do tipo PEG e CTAB estão ilustradas na Figura 5. 23 e Figura 5.25.

Por meio das figuras observa-se a formação de nanoplacas, sendo que a presença de surfactante faz com que ocorra a formação de partículas com formas mais homogêneas que as amostras preparadas sem a presença de surfactante. Observa-se também, que tanto as amostras na presença de PEG (Figura 5. 23), quanto para as amostras na presença de CTAB (Figura 5.25) as partículas apresentaram tamanhos não muito diferenciados das amostras sem surfactante como ilustrado na Figura 5. 24 e Figura 5. 26 em que se tem os histogramas de distribuição de tamanho do NiO obtidos pela calcinação do precursor ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) na temperatura de 300 °C (A) e 500 °C (B) respectivamente. O precursor foi obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas no tempo de 1 min sem surfactante na presença de PEG (Figura 5. 24) e CTAB (Figura 5. 26).

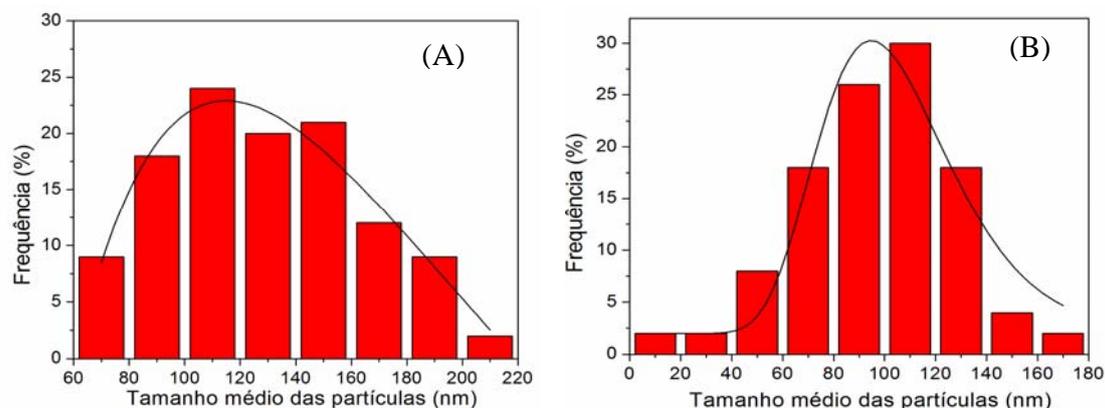
Por meio dos histogramas analisou-se que o tamanho das partículas de NiO está centrado no intervalo entre 80 e 180 nm, para as amostras na presença de PEG e calcinadas a 300 °C. Para as amostras calcinadas a 500 °C o tamanho médio das partículas está centrado entre 40 e 160 nm. Para as amostras obtidas pela decomposição do precursor na presença de CTAB, observa-se que a amostra calcinada a 300 °C apresentou tamanho médio na

região de 60 e 140 nm, enquanto as amostras calcinadas a 500 °C apresentaram tamanhos médios na faixa de 50 a 140nm.

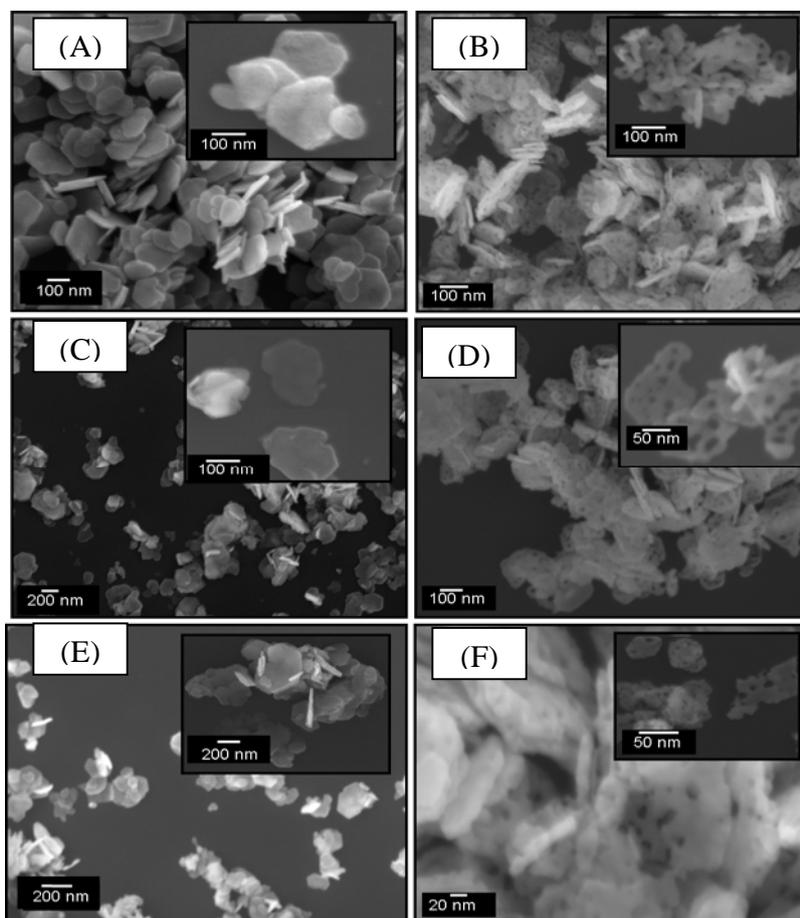
No entanto, para todas as amostras obtidas nos outros tempos foi possível analisar também que o tamanho médio das partículas eram similares as amostras obtidas em menor tempo de síntese do precursor.



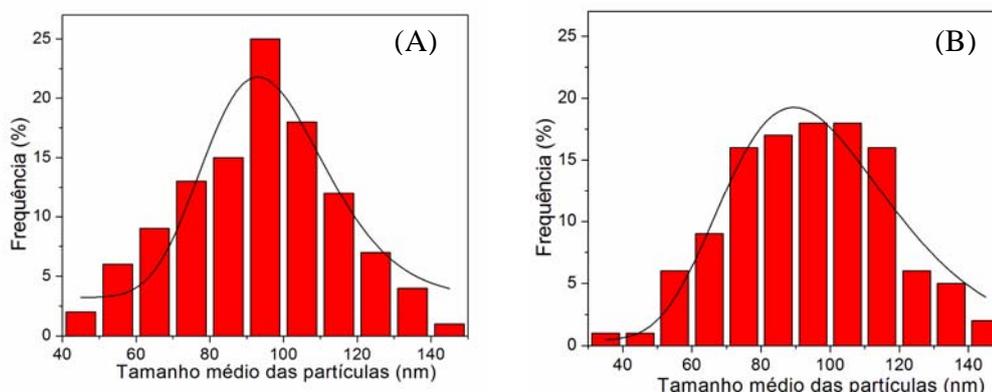
**Figura 5. 23:** *Imagens de MEV-FEG de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> na presença de PEG obtidos pelo método hidrotérmico de micro-ondas nos tempos de (A e B) 1, (C e D) 8 e (E e F) 32 min. As amostras foram calcinadas a 300 °C (A, C e E) e 500 °C (B, D e F).*



**Figura 5.24:** Histogramas da distribuição de tamanho das partículas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min na presença de PEG.(A)  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e (B)  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.25:** Imagens de FEG de pós de  $\text{NiO}$  obtidos por intermédio da calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  na presença de CTAB obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos de e B) 1, (C e D) 8 e (E e F) 32 min. As amostras foram calcinadas à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (A, C e E) e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (B, D e F).



**Figura 5. 26:** Histogramas da distribuição de tamanho das partículas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min na presença de CTAB. (A)  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e (B)  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por intermédio, dos resultados apresentados até aqui, pode-se observar que o método de micro-ondas é eficiente para a obtenção do precursor e também do óxido de níquel.

Na Tabela 5.6 têm-se os resultados de alguns trabalhos reportados na literatura, em que os autores obtiveram o precursor e o óxido em condições de síntese superiores ao tempo utilizado nesse trabalho. Enquanto que os resultados de síntese relatados na literatura mostram que foram obtidos o precursor e o óxido de níquel em tempos e temperaturas elevadas. Nesse trabalho foi possível a obtenção do hidróxido de níquel e do óxido de níquel por intermédio de sistemas envolvendo radiações de micro-ondas, o que acarretou na redução considerável das condições de temperatura e tempo de preparação do material.

No entanto, na literatura existem também, alguns trabalhos que relatam a sínteses dos materiais estudados que também foram obtidos pelo método hidrotermal de micro-ondas, logo, esses sistemas são aparatos mais sofisticados e custosos que os utilizados no nosso trabalho. Os equipamentos para sínteses ou calcinação do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  e  $\text{NiO}$  são sistemas mais simples, que envolvem basicamente um forno de micro-ondas doméstico comum que foi adaptado exclusivamente para síntese ou calcinação de materiais.

Com isso, pode-se concluir que de fato o sistema hidrotermal de micro-ondas é um equipamento eficiente para obtenção de materiais monofásicos, além de fazer com que a síntese envolva condições mais econômicas de tempos e temperaturas.

**Tabela 5.6:** Trabalhos na literatura que reportam a síntese de óxido de níquel.

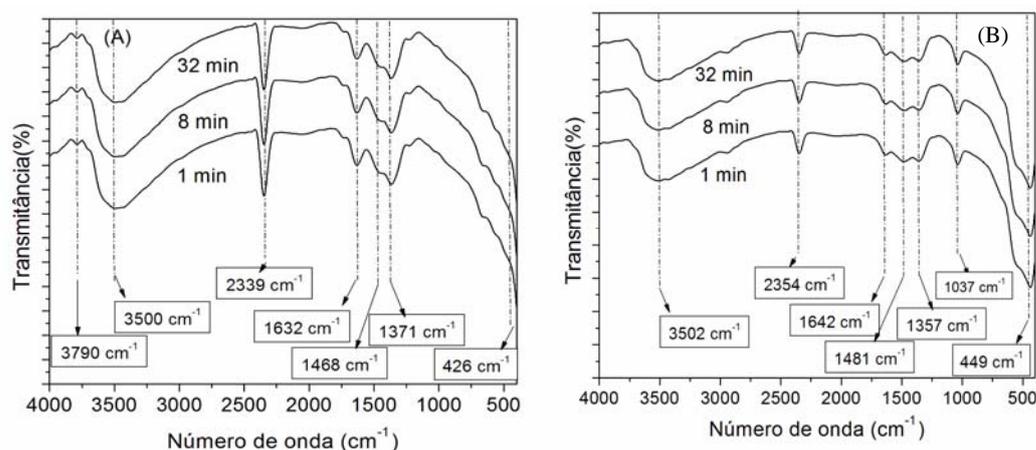
Método de síntese do precursor (Ni(OH) <sub>2</sub> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Obtenção do Óxido de Níquel (Calcinação pelo forno convencional)	Morfologia do precursor e do óxido	Ref.
Hidrotermal convencional	200	300	400°C – 2hrs	placas	<i>J. Phys. Chem. B</i> , Vol. 108, No. 11, 2004
Hidrotermal convencional	200	1440	400°C – 1hrs	flor	Materials Letters v.63, p.1791–1793, 2009
Hidrotermal convencional	100	1440	300°C – 2hrs 500°C – 2hrs	ouriço	Materials Research Bulletin 41 (2006) 620–627
Hidrotermal convencional	100	1440	600°C – 2hrs	flor	Superlattices and Microstructures 44 (2008) 216–222
Hidrotermal convencional	180	720	500°C – 2hrs	placas	Journal of Crystal Growth 310 (2008) 4221–4225

#### 5.4.4 – Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IR)

Espectros de infravermelho para as amostras de NiO obtidos pela calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizados em diferentes tempos no hidrotermal assistido por micro-ondas, estão ilustrados na Figura 5. 27.

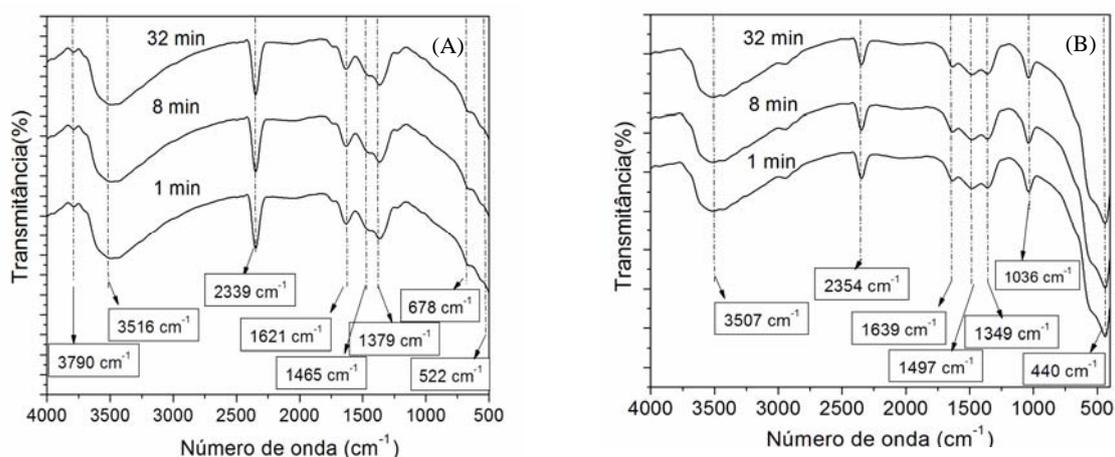
Podemos analisar que os espectros apresentam bandas na região em torno de 3500, 1632 cm<sup>-1</sup> (Figura 5. 27 (A)) e 3783, 3500, 1657 cm<sup>-1</sup> ((Figura 5. 27 B)) corresponde à banda de estiramento de grupamentos hidroxila (O-H) presente em moléculas de água. A banda estreita em 2339 cm<sup>-1</sup> (Figura 5. 27(A)) e 2354 cm<sup>-1</sup>(Figura 5. 27(B)) corresponde à presença de CO<sub>2</sub>. Observa-se também bandas de absorção em 1468 cm<sup>-1</sup>, 1371 cm<sup>-1</sup> (Figura 5. 27(A)) e 1468, 1356 cm<sup>-1</sup> (Figura 5. 27(B)) referentes à  $\nu^3$ -CO<sub>3</sub> que são vibrações anti-simétricas de grupos CO<sub>3</sub> presentes. As bandas em 426 cm<sup>-1</sup> e 463 cm<sup>-1</sup> são características do modo vibracional de estiramento do Ni – O. Para as amostras calcinadas a 300 ° C obsevamos a presença de outras duas bandas que estão

na região de  $3790\text{ cm}^{-1}$  e  $680\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas são referentes aos estiramentos das ligações O-H e Ni-O-H, ligações estas presentes no hidróxido de níquel. A presença dessas bandas indica que na temperatura de  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  nem todo óxido de níquel foi formado, havendo, portanto traços de hidróxido de níquel.

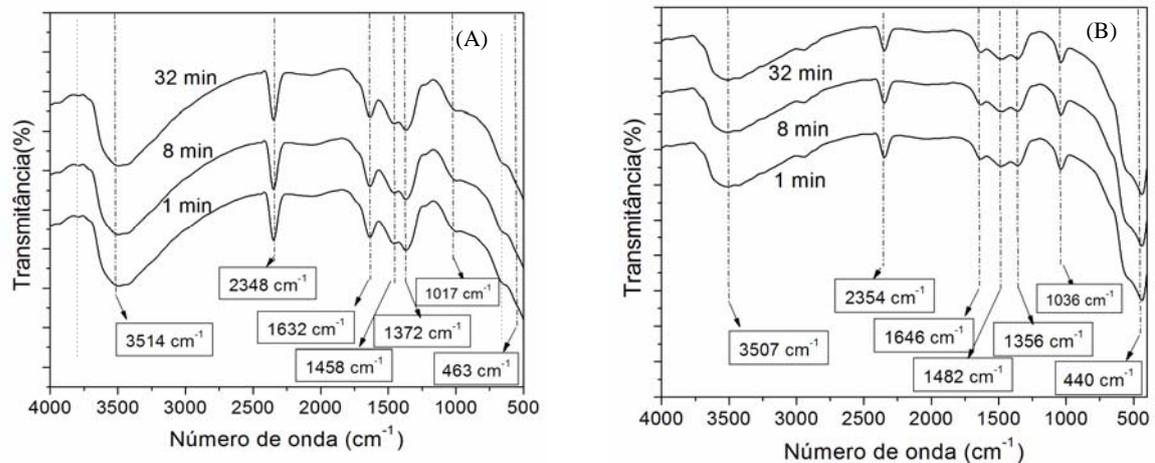


**Figura 5. 27:** Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nos tempos de 1, 8 e 32 min sem a presença de surfactante. (A) calcinado a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (B) calcinado à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Da mesma maneira pode ser interpretado os espectros de FTIR para as amostras de NiO que foram obtidos após tratamento do precursor sintetizado em diferentes tempos no sistema hidrotermal de micro-ondas na presença de PEG (Figura 5. 28) e CTAB (Figura 5. 29).



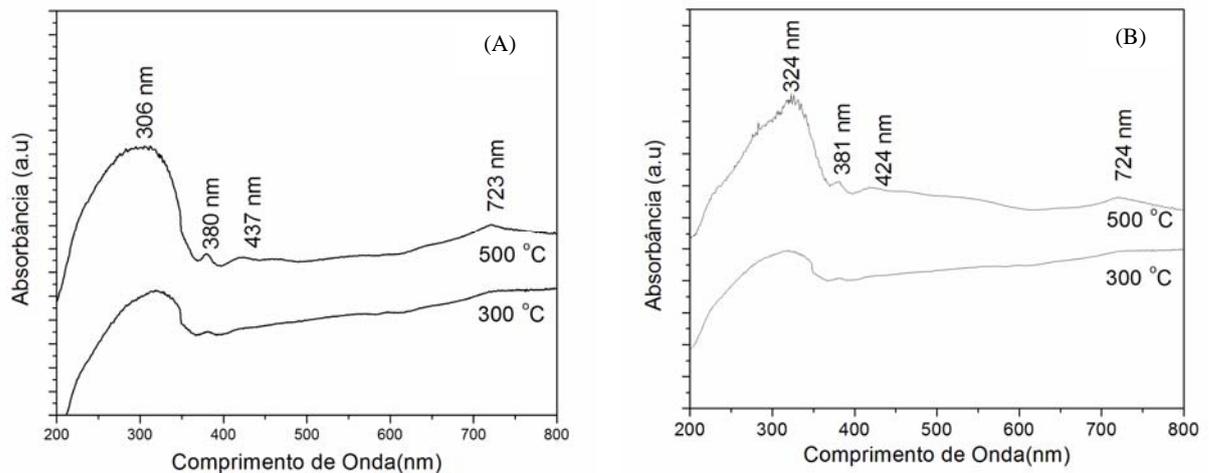
**Figura 5. 28:** Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença de PEG. (A) calcinado a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (B) calcinado à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



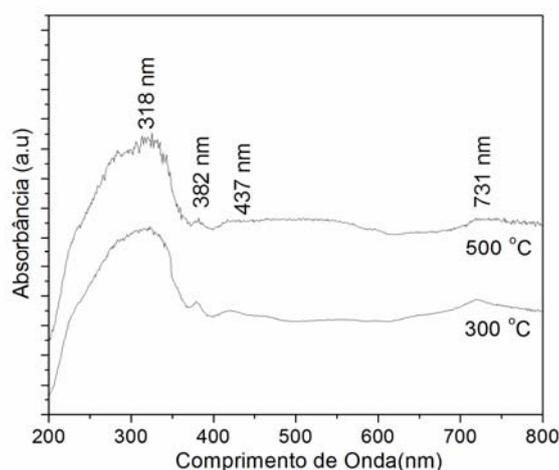
**Figura 5. 29:** Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença de CTAB. (A) calcinado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ; (B) calcinado à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5.4.5 – Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Na Figura 5. 30, tem-se os espectros de absorvância para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nos tempos de 1min. (A) sem surfactante, (B) com PEG e (C) com CTAB. Observa-se na Figura 5.30, que o NiO apresenta um pico de absorção em 306 nm (4.05 eV) ((A)), 324 nm(3.83 eV) ((B)) e 318 nm (3.90 eV) ((C)). Estas absorções na região de UV são atribuídas a banda “gap” absorção característica do NiO.



(C)



**Figura 5. 30:** Espectros de absorção UV-Vis de pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $Ni(OH)_2$  obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min. (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB.

Através da Figura 5. 30 podemos observar a presença de outras três bandas de absorção para o NiO para todas as amostras em estudo. Os valores das bandas estão descritos na Tabela 5.7. Essas três outras bandas são descritas para a transição do  $Ni^{+2}$  do estado  ${}^3A_{2g}$  para os estados  ${}^3T_{2g}(G)$ ,  ${}^3T_{1g}(P)$  e  ${}^3T_{1g}(F)$  [76].

**Tabela 5.7:** Valores das bandas de absorção e transições do NiO referente a Figura 5. 30.

NiO sem surfactante	NiO com PEG	NiO com CTAB	Transições
380 nm ( 3,26 eV )	324 nm ( 3,83 eV)	382 nm (3,25 eV)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(G)$ ,
437 nm (2,84 eV)	424 nm (2,92eV)	437 nm (2,84 eV)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
723 nm (1,71 eV)	724 nm (1,71 eV)	731 nm (1,69 eV)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$

A energia de “gap” é considerada como sendo a energia necessária para o elétron passar da banda de valência para a banda de condução. Para o NiO, essa energia está relacionada às transições d-d presentes na sua distribuição eletrônica. O  $Ni^{+2}$  possui uma configuração eletrônica  $3s^2 3p^6 3d^8$ . Essa

configuração do metal tem seis íons  $O^{2-}$  ao redor dos íons de níquel, isso faz com que ocorra a formação de um elemento octaedro com  $O^h$ .

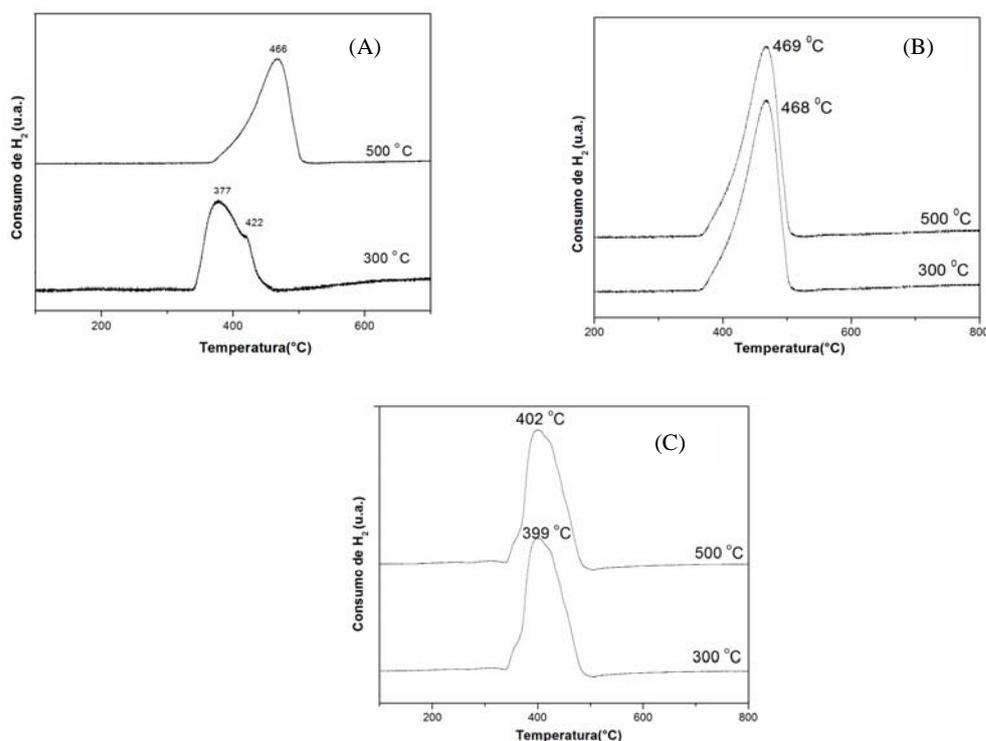
Os valores de “gap” para todas as amostras estão representados na Tabela 5.8. Na literatura [77] tem-se reportado que valores de “gap” para filmes é de 4,0 e.V. Essa diferença pode estar associada ao tipo de obtenção do material. Podemos notar que o processamento do material por meio do micro-ondas faz com que ocorra uma diminuição dessa energia quando comparado a outros métodos. Isso pode estar relacionado a defeitos provocados na estrutura do NiO. Estes defeitos fazem com que ocorra a presença de níveis intermediários de energia acarretando uma variação nos valores de “gap”. Verifica-se também, que o tempo de tratamento dos precursores no micro-ondas faz com que valores da energia de “gap” aumentem para todas as condições de síntese. Isso pode estar relacionado que quanto maior o tempo de irradiação mais níveis de energias intermediários podem ser gerados entre a banda de valência e a banda de condução.

**Tabela 5. 8:** Valores da energia dos “gap” (eV) para as amostras de NiO obtidas após a calcinação do precursor obtidos em diferentes tempos.

<i>Amostras sem surfactantes</i>		
<i>Tempo(min) de preparação do precursor</i>	<i>Valores da energia de “gap” (eV) para as amostras calcinada à 300 °C</i>	<i>Valores da energia de “gap”(eV) para as amostras calcinada à 500 °C</i>
1	3,12	3,08
4	3,38	3,25
8	3,33	3,24
16	3,35	3,17
32	3,40	3,24
<i>Amostras com PEG</i>		
1	2,69	2,98
4	2,76	2,68
8	2,73	2,65
16	2,96	2,85
32	2,98	2,91
<i>Amostras com CTAB</i>		
1	2,45	2,31
4	2,64	2,82
8	2,36	2,64
16	2,91	2,76
32	2,94	2,84

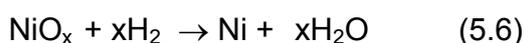
### 5.4.6 – Análises de RTP-H<sub>2</sub>

Na Figura 5.31 temos as curvas de RTP-H<sub>2</sub> para o NiO obtido pela calcinação (a 300 e 500 °C) do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na temperatura de 100 °C no tempo de 1 min: sem surfactante ( Figura 5.31 (A)), com PEG (Figura 5.31 (B)) e com CTAB (Figura 5.31 (C)). Analisando o conjunto de figuras, podemos observar que todas as curvas de RTP-H<sub>2</sub> são bastante similares. Sendo que, na Figura 5.31(A), notamos que a amostra calcinada a 300 °C apresentou a presença de dois picos um em 377 °C e outro em 422 °C. O pico em 377 °C para a amostra calcinada a 300 °C pode estar relacionado à redução do hidróxido de níquel (eq: 5.5) presente ainda no material, conforme mostrados anteriormente para as análises de FTIR.



**Figura 5.31 :** Gráficos de RTP-H<sub>2</sub> para NiO obtido pela calcinação (à 300 e 500 °C) do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na temperatura de 100 °C e tempo de 1min. (A) sem surfactante, (B) com PEG e (C) com CTAB.

Os picos em 422 °C e 466 °C na Figura 5.31(A), está relacionado à redução do NiO, conforme eq. 6. Da mesma maneira, a Figura 5.31 (B) e Figura 5.31 (C) apresentaram um único pico de redução tanto para as amostras calcinadas a 300 °C quanto para as calcinadas a 500 °C. Esse pico de acordo com a literatura [78] é referente à redução dos íons Ni<sup>3+</sup> e/ou Ni<sup>2+</sup> para íons níquel metálico que pode acotecer simultaneamente. Essa redução pode ser representada pela seguinte equação:



Por meio desta Figura 5.31 podemos analisar que os valores dos picos de redução aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Os fatores que podem afetar na temperatura de redução são: o tamanho das partículas e aditivos utilizados durante a síntese que possam alterar a estrutura do material [79].

**Tabela 5.9 :** Valores da temperatura de redução e área superficial das amostras de NiO obtidas após calcinação (à 300 °C e 500 °C) do precursor que foi obtido à 100 °C por 1min .

Amostra sem surfactante		
	Amostra calcinada a 300 °C	Amostra calcinada a 500 °C
RTP-H2 (°C)	377 e 422	466
Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	54	69
Amostra com PEG		
	Amostra calcinada a 300 °C	Amostra calcinada a 500 °C
RTP-H2 (°C)	399	402
Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	49	58
Amostra com CTAB		
	Amostra calcinada a 300 °C	Amostra calcinada a 500 °C
RTP-H2 (°C)	468	469
Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	50	52

Na Tabela 5.9 temos os valores das áreas superficiais e da temperatura de redução das amostras de NiO obtidas após calcinação ( a 300 e 500 °C) do precursor que foi obtido à 100 ° C por 1min . Através da tabela podemos notar que à medida que aumentamos a temperatura de calcinação, a área superficial e a temperatura de redução aumentam.

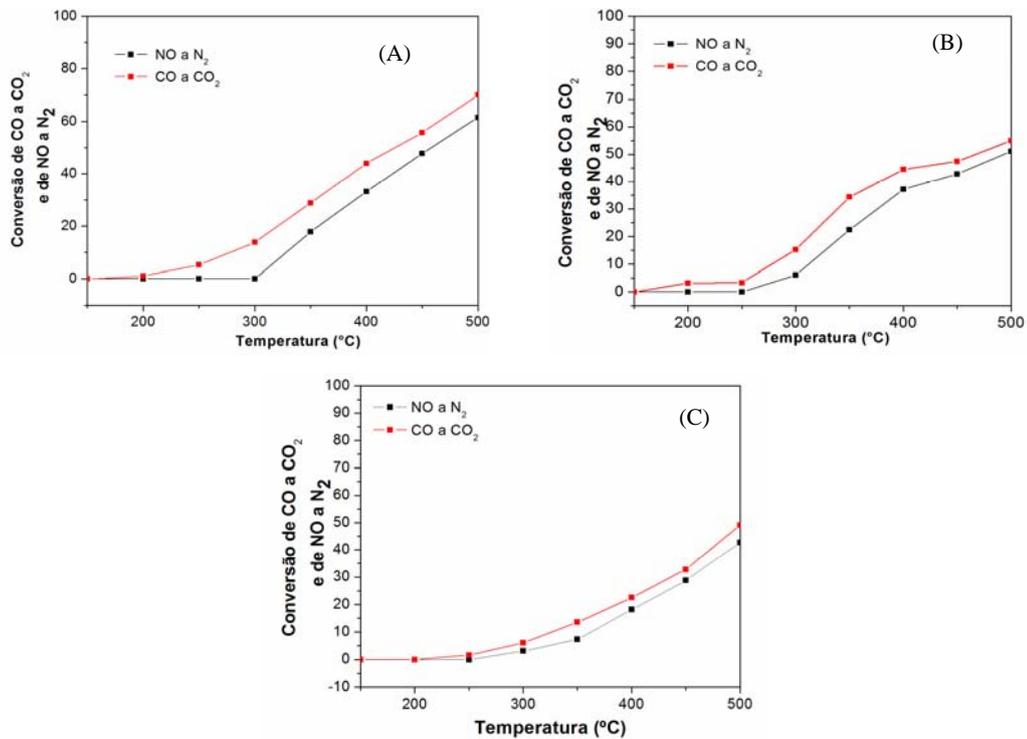
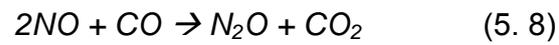
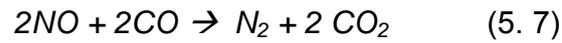
#### **5.4.7 – Reações Catalíticas**

A Figura 5. 32 apresenta a conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> em função da temperatura para as amostras de NiO obtidas pela calcinação do precursor (Ni(OH)<sub>2</sub>) realizada em forno de micro-ondas a 500 °C por 2min.

Como podemos observar na Figura 5. 32, o NiO foi ativo diante a reação em todos os casos. Podemos verificar que as amostras sem surfactante apresentaram uma conversão de CO e NO superior às amostras sintetizadas na presença de surfactante. Nesta Figura podemos analisar que as amostras sem surfactante apresentaram uma maior conversão que as amostras com PEG e CTAB. Essa maior conversão pode estar associada a fatores tais como: tamanho de partículas e defeitos estruturais.

Pela Tabela 5.9, notamos que as amostras calcinadas a 500 °C sem a presença de surfactante apresentaram uma maior área superficial que as amostras calcinadas na mesma temperatura na presença de surfactante (PEG e CTAB). Essa maior área superficial pode estar acarretando a presença de maiores espécies ativa favorecendo assim a reação.

Observamos também na Figura 5.32 que os catalisadores apresentaram conversões maiores na oxidação de CO a CO<sub>2</sub>, comparados com as conversões de NO. Este fato é justificado pelo consumo de CO na reação paralela que ocorre dando origem a N<sub>2</sub>O. Considerando que a alimentação de NO e CO é equimolar e que esta reação consome quantidades iguais dos reagentes esperava-se que as conversões de ambos fossem iguais. Uma explicação para este fato é que durante a conversão de CO parte dele é consumida para formação do N<sub>2</sub>O, como pode ser observado nas equações 5.7 e 5.8.

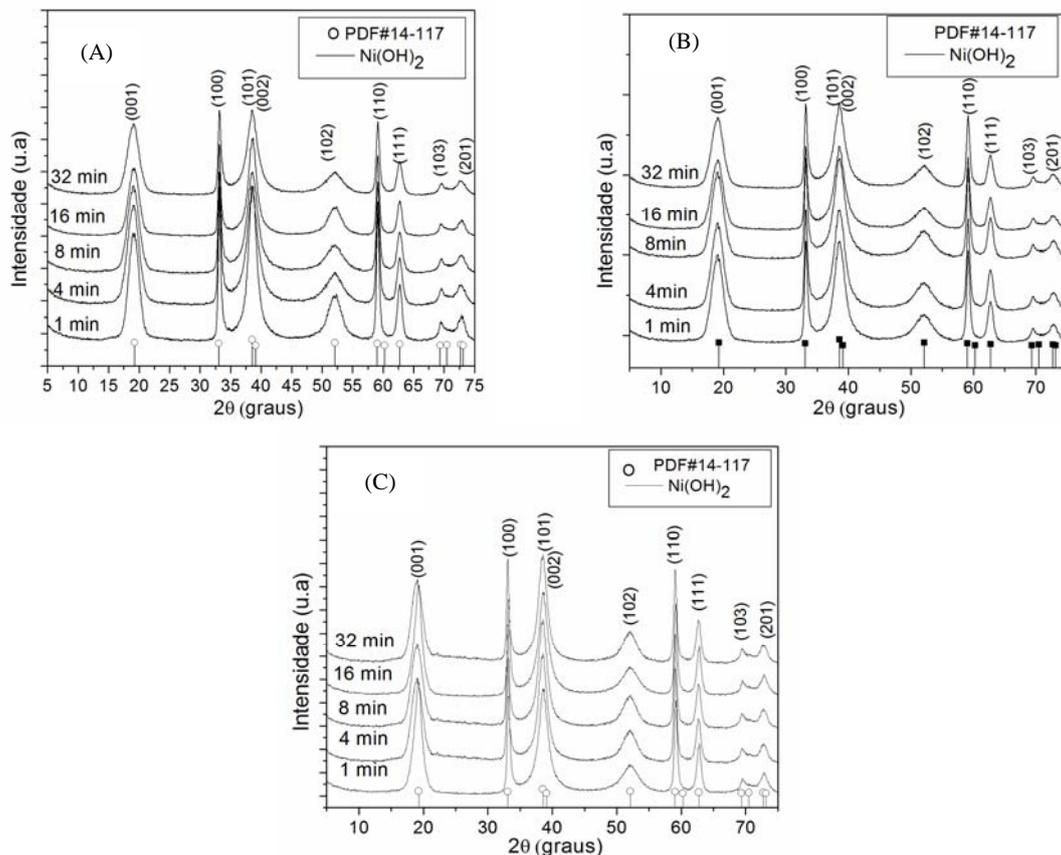


**Figura 5. 32:** Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de CO a CO<sub>2</sub> sobre catalisadores de NiO obtidos após calcinação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> processado pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas a 100 °C no tempo de 1 min. (A) sem surfactante, (B) com PEG; (C) com CTAB. Em todos os casos a calcinação do precursor foi realizada num forno de micro-ondas a 500 °C por 2 min.

## 5.2 – Resultados das amostras sintetizadas com hidróxido de sódio

### 5.2.1 – Difração de Raios X

Na Figura 5. 33 temos os difratogramas de raios-X das amostras de pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados na presença de hidróxido de sódio sem surfactante, com PEG e com CTAB. Para todos os difratogramas os picos de difração podem ser indexados como a fase pura hexagonal do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  com parâmetros de rede  $a = 3,12 \text{ \AA}$  e  $b = 4,66 \text{ \AA}$ , de acordo com sua ficha cristalográfica (JCPDS 14-117), que indicam que a estrutura cristalina monofásica foi obtida.

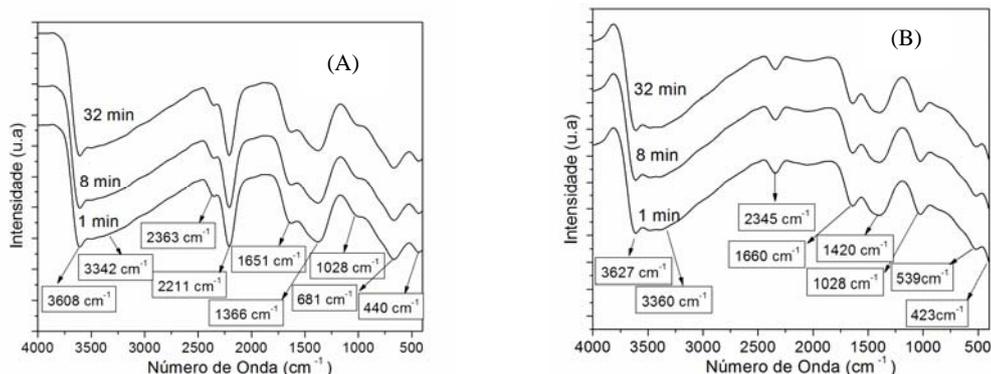


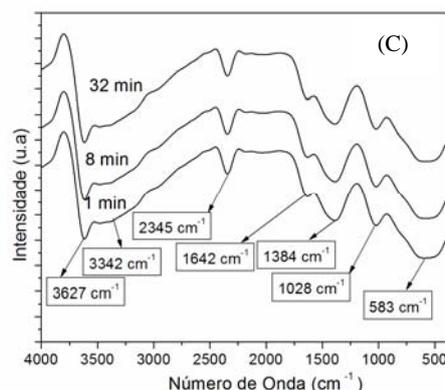
**Figura 5. 33:** Difratogramas de raio - X dos pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  em diferentes tempos: (A) sem surfactante; (B) com PEG e (C) com CTAB.

## 5.2.2 – Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IR)

A Figura 5. 34 ilustra os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidos pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C durante os tempos de 1, 8, e 32 min para as amostras: (A) na ausência de surfactante; (B) na presença de PEG e (C) na presença de CTAB. Os espectros foram realizados na região de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros da Figura 5. 34, apresentam banda na região de 3608 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída ao modo de vibração relacionada ao estiramento presente na ligação O-H. As bandas largas presentes nas regiões de 3342 cm<sup>-1</sup> e 1651 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas aos modos de estiramentos de moléculas de água ( $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ) e vibrações de moléculas de água adsorvidas no produto. Na região de 2363 cm<sup>-1</sup> e 2211 cm<sup>-1</sup> vemos a presença de bandas que são características de vibrações de CO<sub>2</sub>. As bandas em 1359 cm<sup>-1</sup> e 1072 cm<sup>-1</sup> são bandas características a vibrações anti-simétricas do grupo CO<sub>3</sub> adsorvidas nas amostras. A banda em torno de 680 cm<sup>-1</sup> é referente à absorção do grupamento Ni-O-H presente no Ni(OH)<sub>2</sub>. Em 447 cm<sup>-1</sup> nota-se a presença de uma banda designada ao modo de estiramento do Ni –O, nota-se que todas as amostras apresentaram espectros semelhantes.





**Figura 5. 34:** Espectros de absorção na região do infravermelho de pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método de hidrotérmal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante os tempos de 1, 8, e 32 min para as amostras: (A) na ausência de surfactante; (B) na presença de PEG e (C) na presença de CTAB.

### 5.2.3 – Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

Para as amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados na presença de hidróxido de sódio nos utilizamos a técnica de MET para a caracterização morfológica e estrutural das nanoestruturas. Esta técnica se mostrou necessária, desde que, a análise por microscopia de varredura de alta resolução não possui condições para caracterizar materiais menores que 200 nm. Como os materiais estudados neste trabalho são, em geral, menores que 100 nm em pelo menos uma de suas dimensões, as técnicas de microscopia eletrônica, são as mais adequadas para essa caracterização.

Na Figura 5. 35 tem-se imagens de MET das amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidas pelo método de hidrotérmal de micro-ondas nos tempos de 1min, 8 min e 32 min na presença de hidróxido de sódio, sem a presença de surfactante, na presença de PEG ou CTAB.

Podemos observar que em todos os casos de sínteses ocorreu a formação de nanoplacas transparentes de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  com morfologia hexagonal não regular e tamanho de partículas bem variados, também observamos que a presença de surfactante não influenciou na morfologia do material. Os gráficos de distribuição de partículas preparadas pelo método hidrotérmal de micro-

ondas para as amostras estão esquematizados na Figura 5. 36, Figura 5. 37 e Figura 5. 38. Os valores dos tamanhos médios das partículas estão esquematizados na Tabela 5.10.

**Tabela 5.10** : Tamanho médio das partículas de hidróxido de níquel sintetizados pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32 min, utilizando NaOH como base.

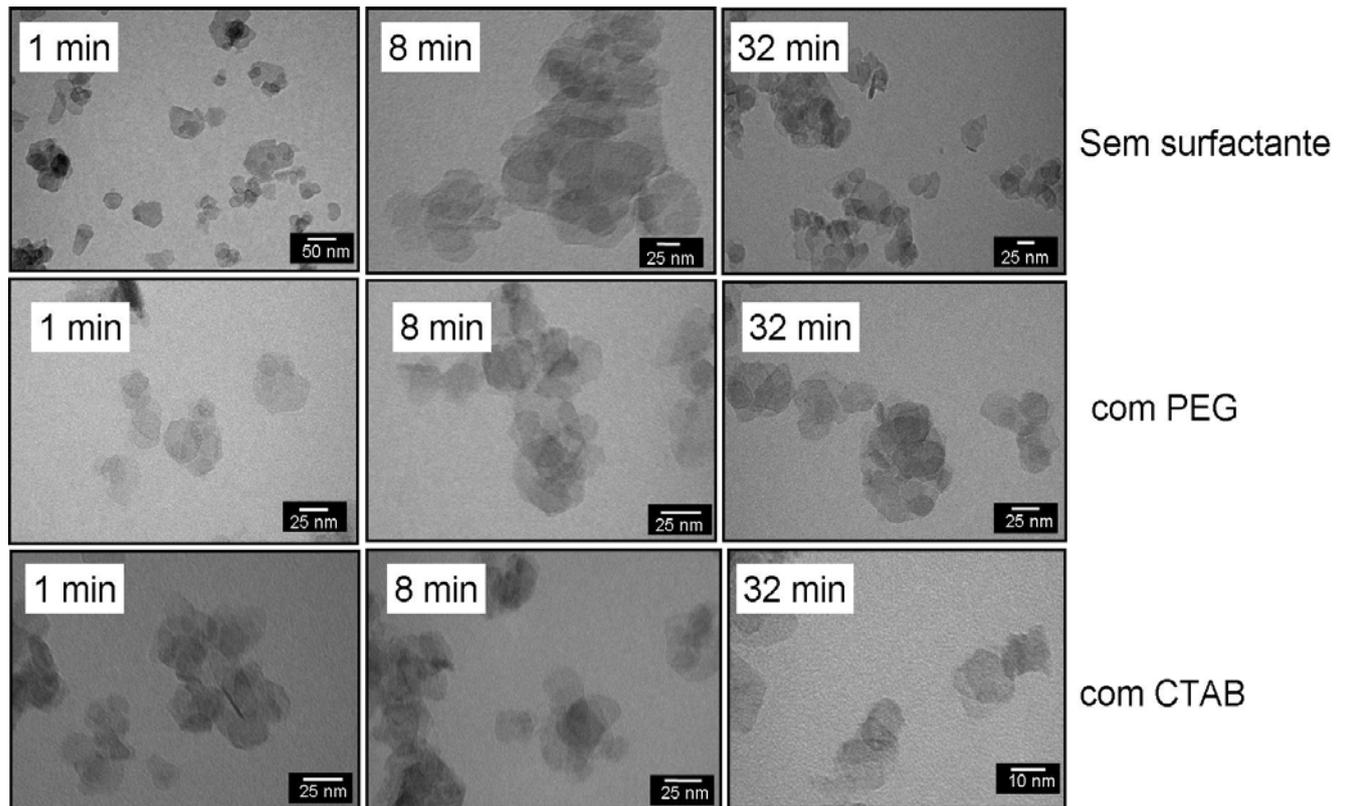
Tempo (min)	sem surfactante	com PEG	com CTAB
1	8-23 nm	7-27 nm	5-23 nm
8	10-27 nm	8-19 nm	7-21 nm
32	9-21 nm	7-23 nm	9-19 nm

De acordo com a tabela nota-se que a presença dos surfactantes (PEG ou CTAB) pouco influenciou na morfologia e tamanho do material quando comparado ao material sem surfactante. Sendo que, a presença de NaOH como base influenciou em muito o tamanho das partículas, quando comparado com as amostras sintetizadas com hidróxido de amônio .

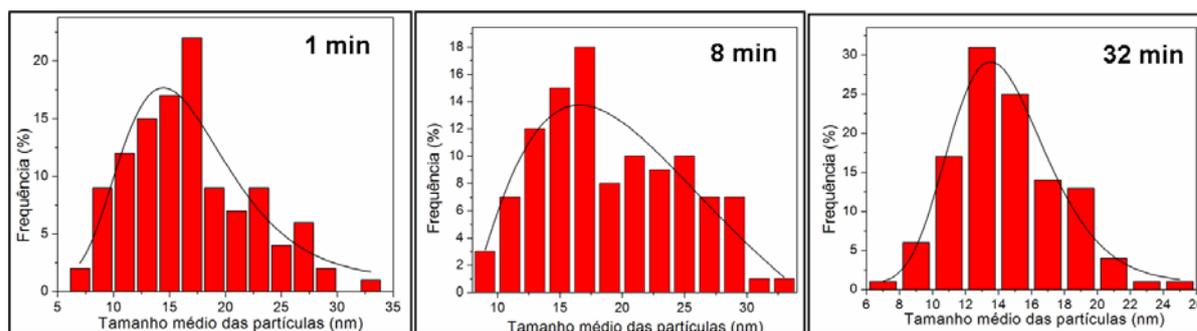
Pela análise das imagens de TEM verifica-se que as amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidas empregando-se NH<sub>4</sub>OH como mineralizador apresentaram um tamanho médio de partículas superior às amostras obtidas a partir de NaOH. Isso pode está relacionado com a força do ligante. Uma vez que o OH<sup>-</sup> é um ligante mais forte que o NH<sub>3</sub>, quando utiliza-se o NaOH ocorre a precipitação direta do Ni(OH)<sub>2</sub>. Por outro lado, com a adição de NH<sub>4</sub>OH ao meio reacional ocorre primeiramente a formação do complexo [(Ni(NH<sub>3</sub>))<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, solúvel em meio aquoso, a formação desse complexo pode controlar a taxa de reação dos íons Ni<sup>2+</sup> com os íons OH<sup>-</sup> agindo assim desse modo para a posterior formação do Ni(OH)<sub>2</sub>.

Dessa maneira, acredita-se que as interações na forma de pontes de hidrogênio com os átomos de nitrogênio das moléculas próximas, geram uma cadeia de complexos [(Ni(NH<sub>3</sub>))<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Devido à proximidade dos íons de Ni<sup>2+</sup> entre os complexos presentes na cadeia, durante a eliminação do NH<sub>3</sub> e o consequente processo de nucleação do Ni(OH)<sub>2</sub>, estão envolvidos mais íons de Ni<sup>2+</sup>, em comparação à precipitação simultânea de Ni(OH)<sub>2</sub> que ocorre com a

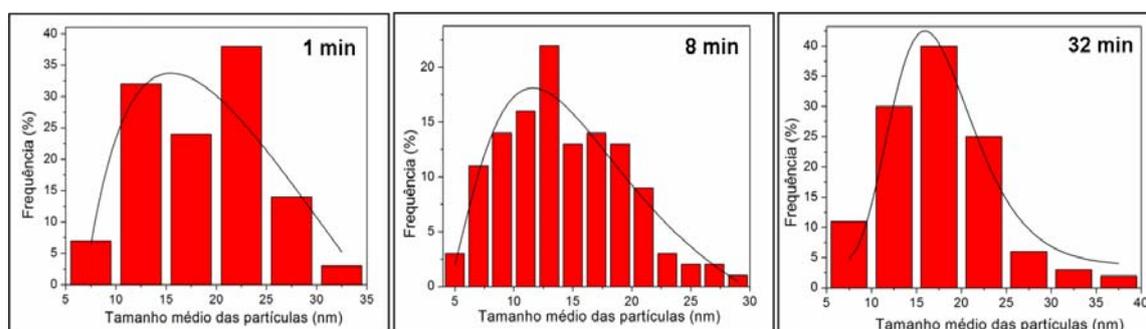
adição do  $\text{OH}^-$ . Este fato pode ser o responsável pelo maior tamanho médio das partículas quando é empregado o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Em resumo, acredita-se que o complexo  $[(\text{Ni}(\text{NH}_3))_6]^{2+}$  seja o responsável pelo maior tamanho de partículas das amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .



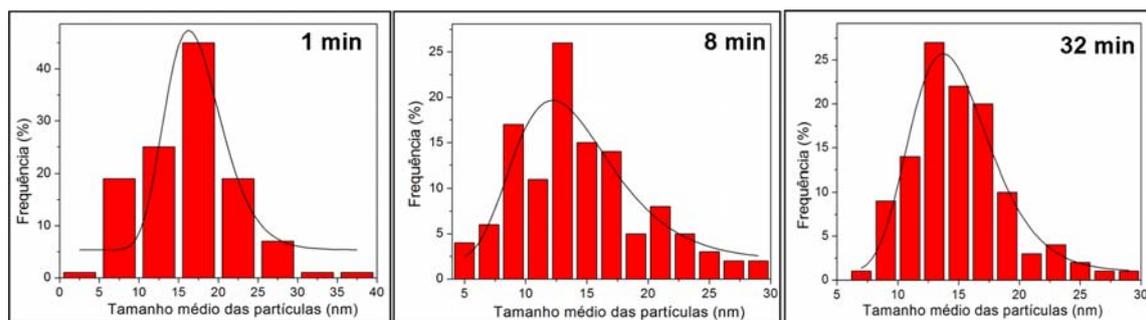
**Figura 5. 35:** Imagens de MET das nanoestruturas do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas à  $100^\circ\text{C}$  por 1, 8 e 32 min, sem a presença de surfactante, com PEG e com CTAB.



**Figura 5. 36:** Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas do precursor  $Ni(OH)_2$  obtidos pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  no tempo de 1, 8 e 32 min, sem a presença de surfactante.



**Figura 5. 37:** Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas do precursor  $Ni(OH)_2$  obtidos pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 1, 8 e 32 min, utilizando PEG como surfactante.

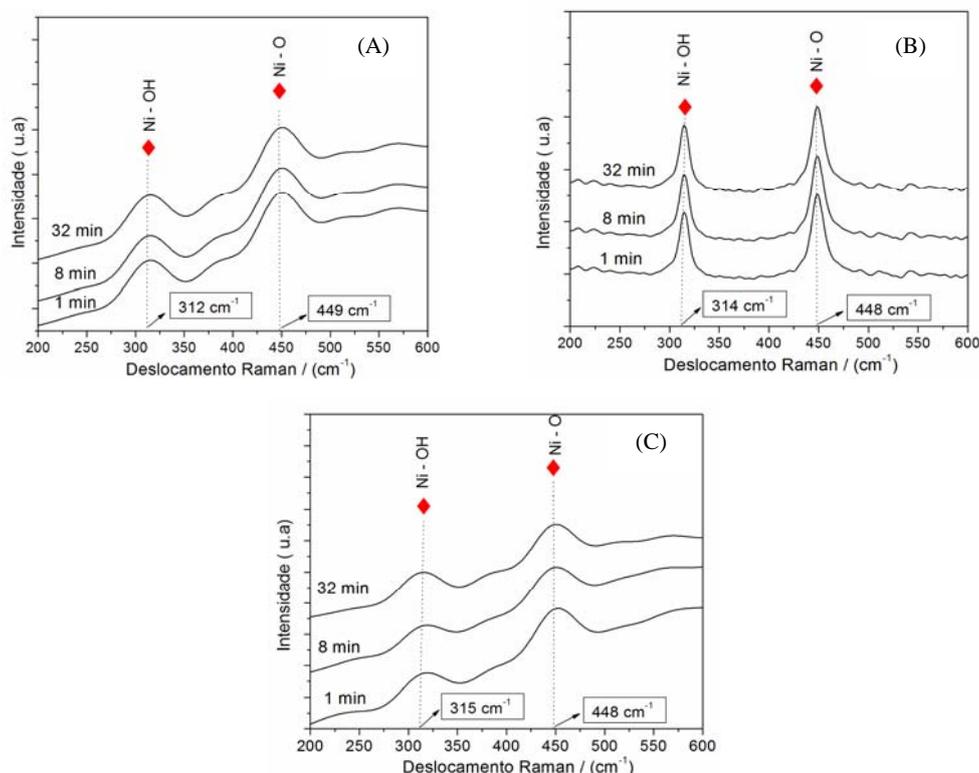


**Figura 5. 38:** Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas do precursor  $Ni(OH)_2$  obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 1, 8 e 32 min, utilizando CTAB como surfactante.

### 5.2.3 – Espectroscopia Raman

Análises de espectroscopia de Raman foram realizadas para os pós de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos com hidróxido de sódio pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32 min.

Por intermédio da Figura 5. 39 observa-se a presença de dois modos vibracionais em todos os espectros em estudo. Sendo que o primeiro modo está localizado aproximadamente na região de  $312\text{ cm}^{-1}$  para a amostra sem surfactante ( Figura 5. 9 (A)),  $314\text{ cm}^{-1}$  para a amostra com PEG (Figura 5. 9(B)) e  $315\text{ cm}^{-1}$  para as amostras com CTAB (Figura 5. 9 (C)). Esse modo Raman do hidróxido de níquel corresponde à vibração Ni – OH do tipo “E”. O segundo modo vibracional localizado na região de  $449\text{ cm}^{-1}$ ,  $448\text{ cm}^{-1}$  e  $448\text{ cm}^{-1}$  respectivamente para os espectros das amostras sem surfactante, com PEG e com CTAB são decorrentes ao estiramento Ni – O(H).



**Figura 5. 39:** Espectros Raman para as amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na presença de amônia a  $100^\circ\text{C}$  por 1, 8 e 32 min: (A) sem surfactante; (B) com PEG e (C) com CTAB.

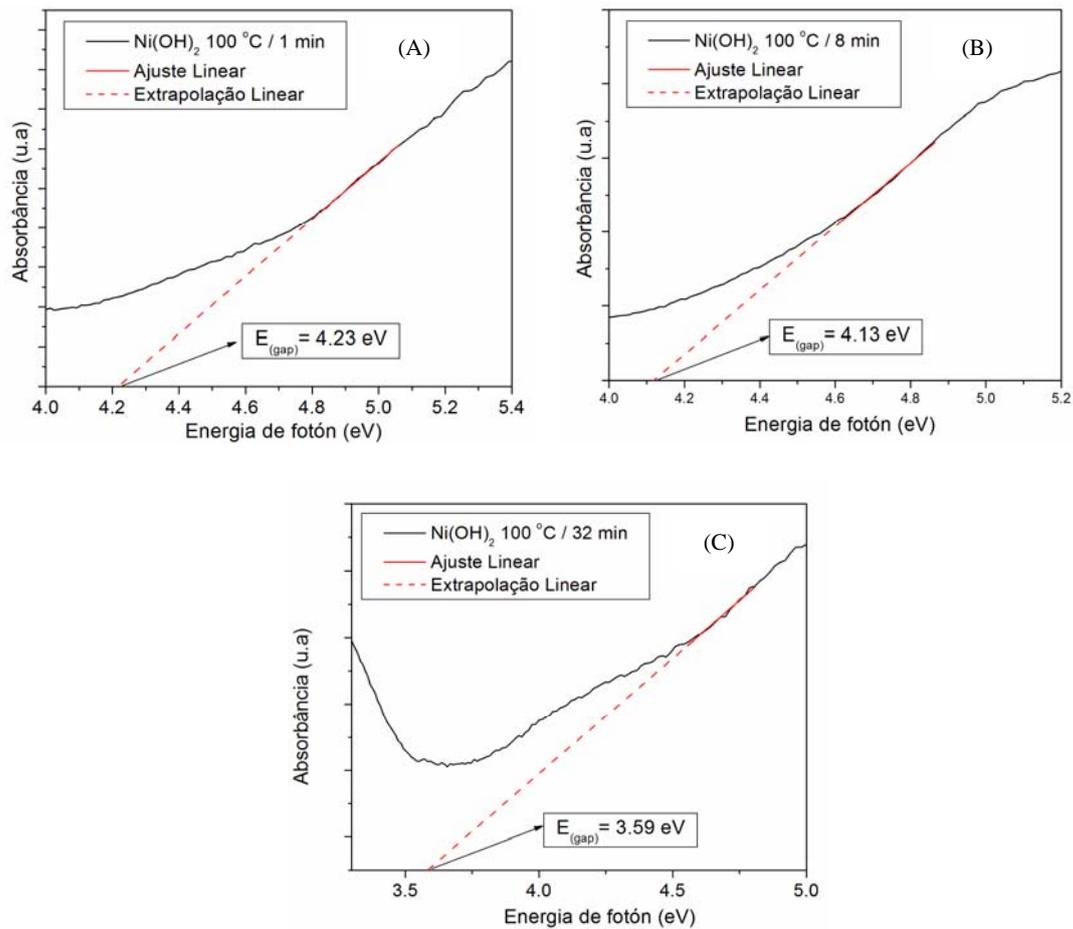
Os espectros Raman do hidróxido de níquel apresentaram comportamento diferente. Sendo que, os espectros sintetizados com CTAB (Figura 5. 39 (C)) apresentaram bandas mais largas que os espectros sintetizados sem a presença de surfactante (Figura 5. 39 (A)) e também com PEG (Figura 5. 39 (B)). Esse maior alargamento das bandas pode estar relacionado a uma menor organização estrutural a curta distância. Ou seja, verificamos que o PEG está favorecendo uma ordenação do sistema a curta distância em relação às amostras sem surfactante e com CTAB.

Isso pode ser devido, ao fato de que o polietilenoglicol (PEG) que quando dissolvido em água consiste de uma grande quantidade de oxigênios ativados em sua cadeia molecular, resultando em uma forte interação entre as moléculas do PEG e os íons de  $Ni^{2+}$ , fazendo com que o surfactante proporcione um maior ordenamento das partículas nas suspensões.

#### **5.2.4 – Espectroscopia Na Região Do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)**

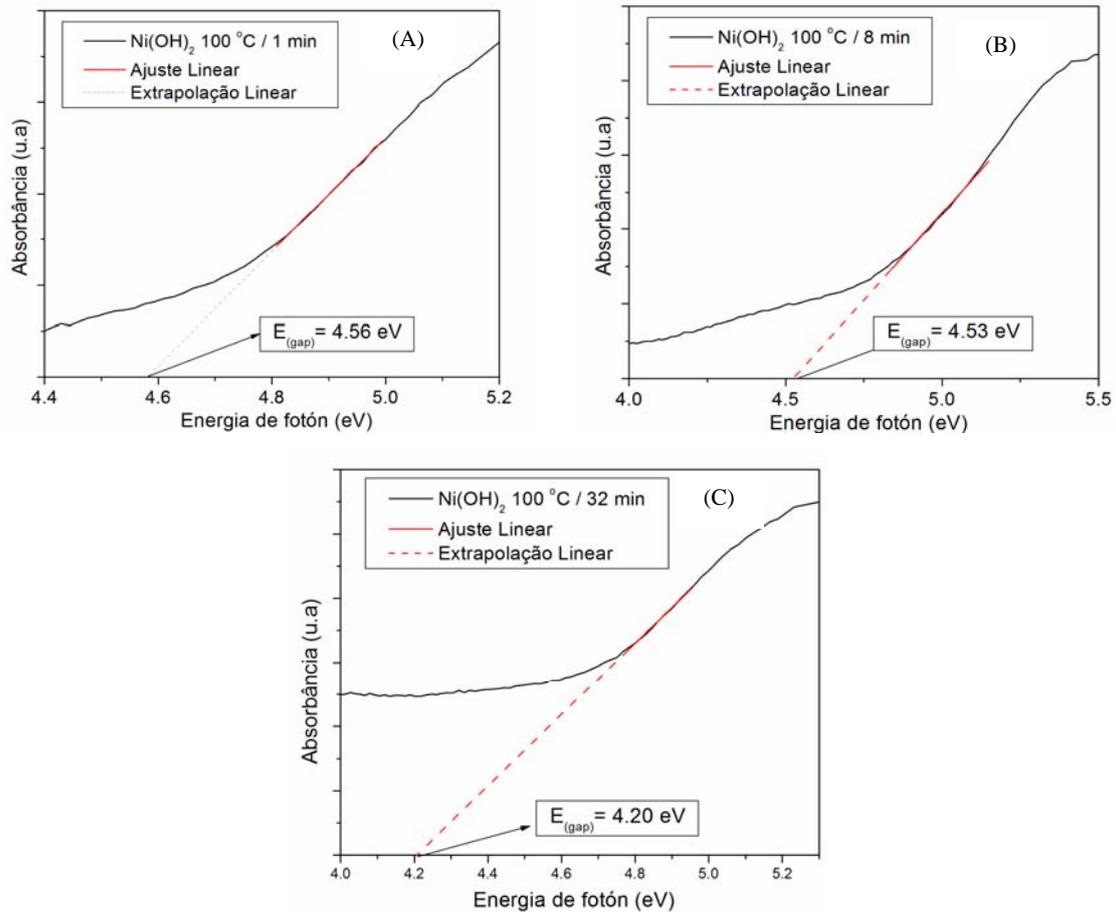
A Figura 5. 40 apresenta os espectros de absorção na região do UV-vis dos pós de  $Ni(OH)_2$  obtidos na presença de hidróxido de sódio pelo método hidrotermal de micro-ondas à temperatura de 100 °C, em diferentes tempos. Os valores de “gap” ópticos são obtidos pela extrapolação da região linear da curva de acordo com o método de Wood e Tauc [73].

Nos espectros observa-se que ocorre uma diminuição dos valores de “gap” quando se aumenta a temperatura de tratamento no hidrotermal de micro-ondas. A diminuição dos valores de “gap” pode ser decorrente do aparecimento de níveis intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, levando a valores de GAP maiores ou menores. Isso indica que o tempo de tratamento no sistema hidrotermal de micro-ondas está promovendo uma desorganização do material.



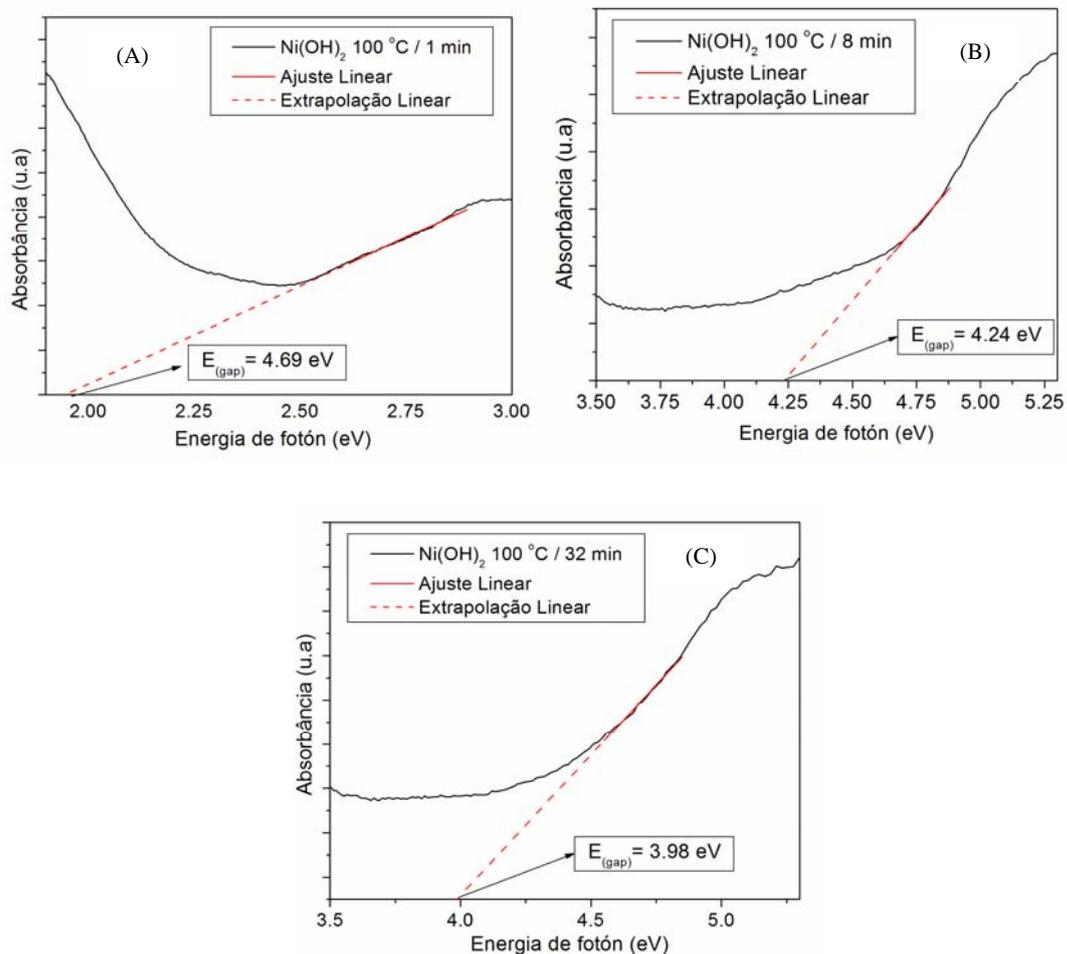
**Figura 5. 40:** Espectros de absorbância UV-Vis dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizados com NaOH sem a presença de surfactante pelo método de hidrotérmal assistido por micro-ondas a 100 °C por: (A) 1, (B) 8 e (C) 32 min.

Na Figura 5. 41 tem-se os espectros de UV-Vis para os pós de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidos na presença de hidróxido de sódio utilizando PEG como surfactante pelo método hidrotérmal de micro-ondas a temperatura de 100 °C em diferentes tempos. Analisando os resultados obtidos nos gráficos das figuras, observamos que, como nos resultados anteriores essas amostras apresentaram uma diminuição dos valores de “gap” com o aumento de tempo no micro-ondas.



**Figura 5. 41:** Espectros de absorbância UV-Vis dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizados com NaOH com PEG pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de: (A) 1min, (B) 8min e (C) 32 min.

Da mesma maneira o “gap” das amostras dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidos na presença de hidróxido de sódio, utilizando CTAB como surfactante obtidos pelo método hidrotermal de micro-ondas a temperatura de 100 °C em diferentes tempos, também apresentaram uma diminuição dos valores de “gap” com o tempo de tratamento no sistema hidrotermal de micro-ondas, conforme é observado analisando a Figura 5. 42.



**Figura 5. 42:** Espectros de absorbância UV-Vis dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizados com NaOH com CTAB pelo método de hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C por: (A) 1, (B) 8 e (C) 32 min.

Na Tabela 5.11, estão relacionados os valores de “gap” das amostras preparadas sem surfactante, com PEG e CTAB. Observa-se que para todos os tempos utilizados as amostras com surfactante apresentaram um “gap” superior que às amostras sintetizadas sem surfactante, o que indica que presença do surfactante esta provocando uma maior organização do sistema. Pode-se dizer também, que a presença de surfactante está promovendo defeitos estruturais capazes de promover a formação de estados intermediários de energia dentro da banda de “gap”.

**Tabela 5.11** : Valores de “gap” (eV) para as amostras sintetizadas sem surfactante, com PEG e com CTAB pelo método hidrotermal de micro-ondas na temperatura de 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32min.

Tipo de Surfactante	valores de “gap” amostra 1 min	valores de “gap” amostra 8 min	valores de “gap” amostra 32 min
sem surfactante	4,23 eV	4,13 eV	3,59 eV
com PEG	4,56 eV	4,53 eV	4,20 eV
com CTAB	4,69 eV	4,24 eV	3,98 eV

### 5.2.5 – Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

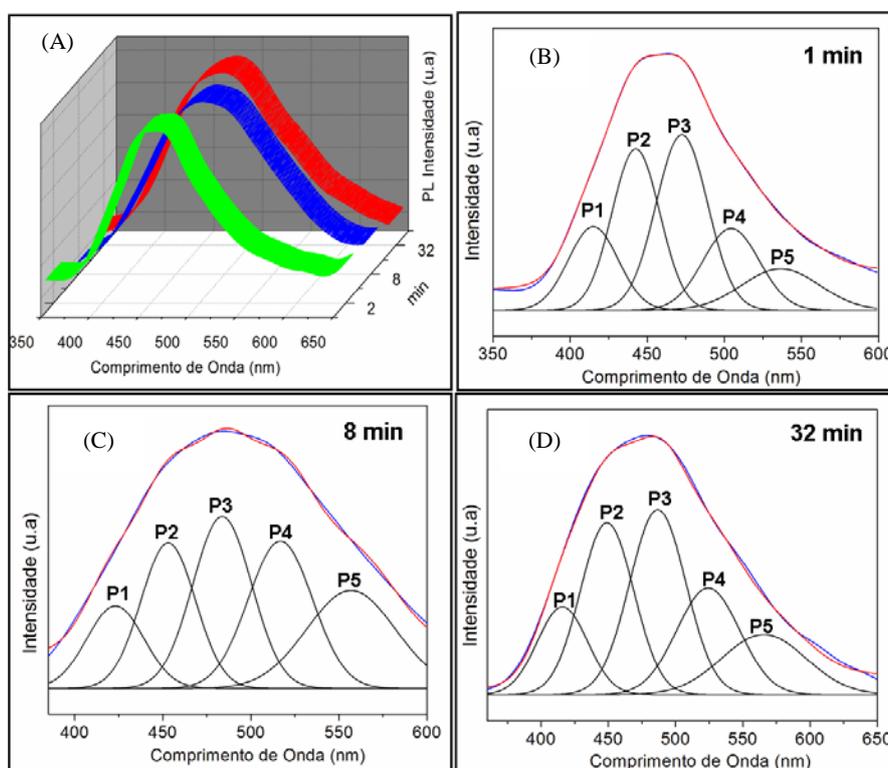
Estudos das propriedades fotoluminescentes foram realizadas nos pós de hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) obtidos a 100 °C pelo método hidrotermal de micro-ondas nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença e ausência de surfactante. Os espectros de fotoluminescência foram averiguados à temperatura ambiente utilizando o comprimento de onda de um feixe de excitação de 350.7 nm.

A Figura 5.43 (A) ilustra os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sem surfactantes obtidas à 1 min pelo método hidrotermal de micro-ondas. Os espectros apresentaram uma banda larga na região do visível na faixa de 450 e 600 nm com uma intensidade máxima em torno da emissão da luz azul ou verde do espectro visível.

Observamos que o tempo de tratamento hidrotermal provoca um deslocamento do máximo de emissão, indicando que o tempo de tratamento no hidrotermal de micro-ondas está acarretando a presença de defeitos na estrutura do material. A presença desses defeitos pode favorecer a formação de estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, criando assim condições para ocorrer a fotoluminescência a temperatura ambiente. Esses defeitos estruturais estão relacionados a diferentes valores de GAP observados no material, como já foi mostrado, e também aos espectros de Raman observados.

Os pós de hidróxido de níquel para todas as condições estudadas apresentaram uma banda larga no espectro de emissão fotoluminescente típica

de sistemas nos quais os processos de relaxação ocorrem por vários modos diferentes, envolvendo diferentes estados intermediários no “gap” do material. De acordo com esse comportamento, os espectros de emissão PL do Ni(OH)<sub>2</sub> foram decompostos usando uma função Gaussiana com cinco componentes. Com estas decomposições pode-se atribuir o quanto cada cor contribui na emissão. As decomposições podem ser vistas na Figura 5.43, para os diferentes tempos de exposição à radiação de micro-ondas. Cada cor no espectro eletromagnético representa um conjunto de transições eletrônicas diferentes e estão relacionadas a um arranjo estrutural específico.



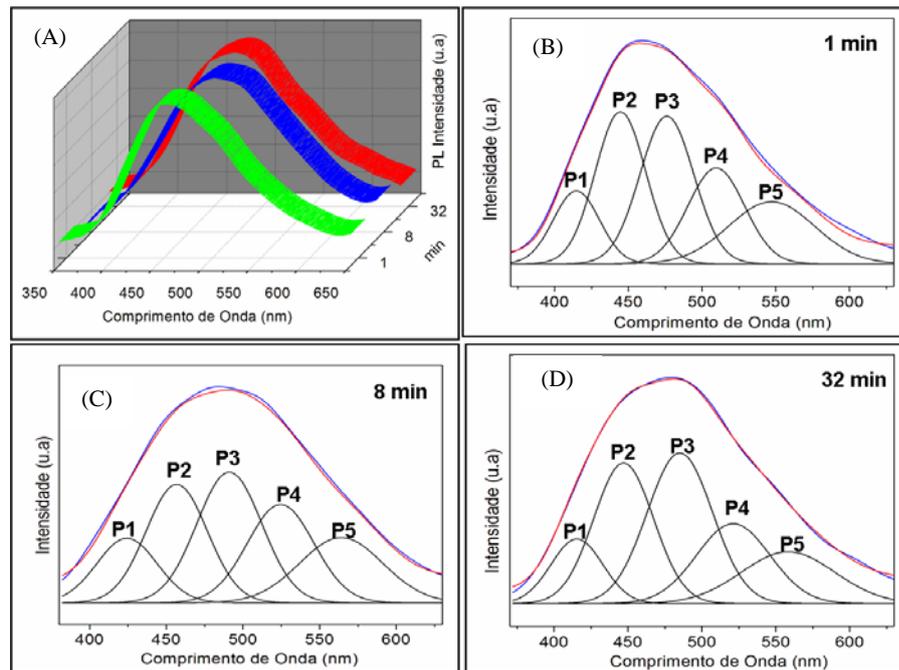
**Figura 5.43:** Espectros de emissão da fotoluminescência (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32 e decomposição das bandas das amostras sintetizadas à: 1min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Amostras obtidas sem surfactante.

Na Tabela 5. 12, estão listados os picos máximos para cada componente e sua área correspondente. Onde podemos observar que dentre os diferentes tipos de transições eletrônicas, os picos estão presentes no espectro visível na região compreendida entre o verde e o azul.

**Tabela 5. 12:** Comprimentos de onda ( nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1 min, 8 min e 32 min. Sem a presença de surfactante.

Amostras	1 min		8 min		32 min	
Centros de emissão PL (nm)	458		478		485	
Parametros	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)
Pico-P <sub>1</sub>	415,07	14,51	423,55	11,42	415,94	12,35
Pico-P <sub>2</sub>	442,60	26,79	453,10	19,40	449,03	25,63
Pico-P <sub>3</sub>	472,47	31,48	483,11	24,74	486,77	29,05
Pico-P <sub>4</sub>	504,45	16,05	516,78	23,20	524,31	18,77
Pico-P <sub>5</sub>	536,08	11,15	556,79	21,23	565,39	14,18

As nanoestruturas de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidas após processo hidrotérmico de micro-ondas a 100°C por 1, 8 e 32 min na presença de PEG, apresentaram também propriedades fotoluminescentes, os espectros estão apresentados na Figura 5. 44 (A). Uma banda larga na região do visível (350 nm-600nm) pode ser também observada para todos os tempos de síntese.



**Figura 5. 44:** Espectros de emissão da fotoluminescência a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a  $100^{\circ}\text{C}$  por 1, 8 e 32min: decomposição das bandas das amostras sintetizadas à: 1min (B), 8 min (C) e 32 min (D). Utilizando PEG como surfactante.

A decomposição das bandas em diferentes tempos de tratamento foi realizada usando o programa PeakFit. A forma Gaussiana foi usada para fitar as bandas de fotoluminescência como mostra a Figura 5. 44. As posições das bandas e suas áreas correspondentes estão mostradas na Tabela 5. 13. Podemos observar que as transições eletrônicas presentes, estão compreendidas entre a região verde e azul do espectro eletromagnético.

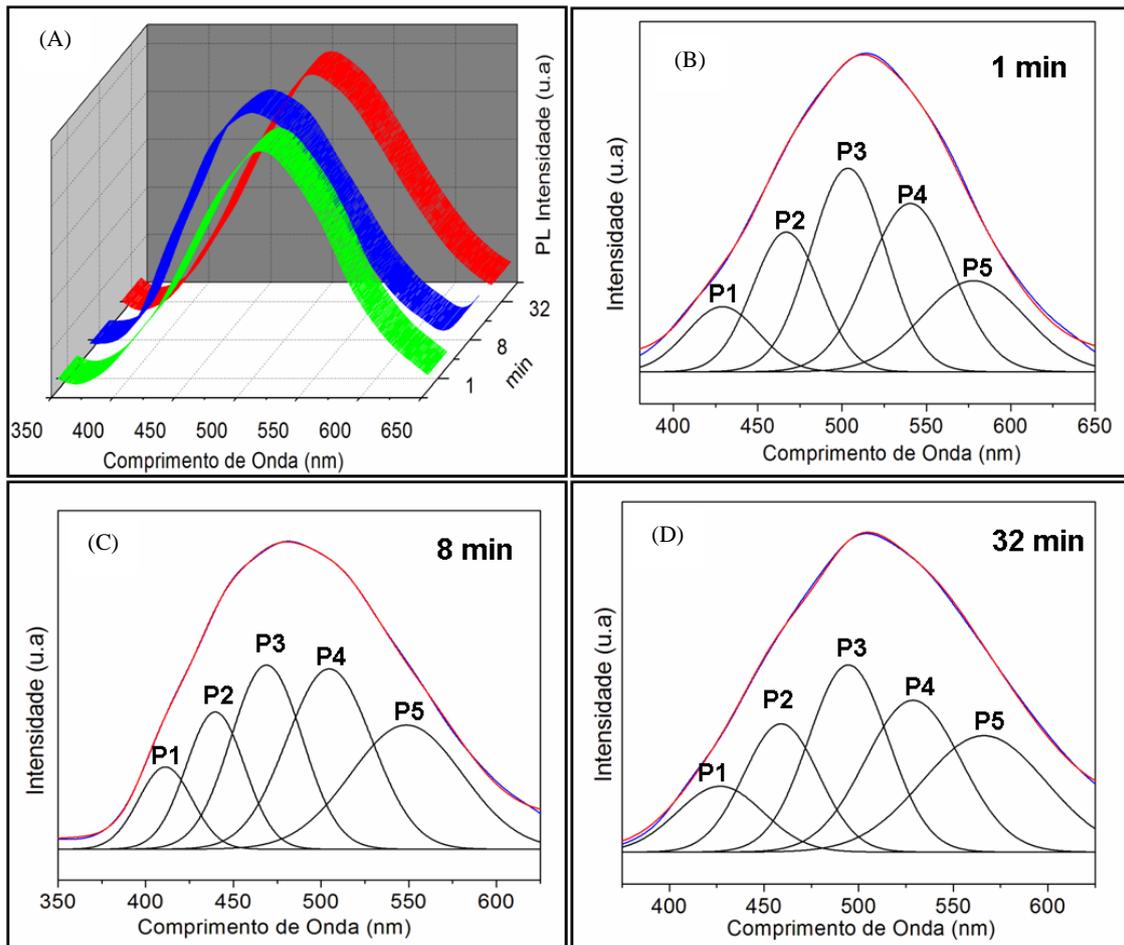
**Tabela 5. 13 :** Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32. Utilizando PEG como surfactante.

Amostras com PEG	1 min		8 min		32 min	
Centros de emissão PL (nm)	457		478		486	
Parametros	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)
Pico-P <sub>1</sub>	414,76	11,28	425,16	12,17	415,74	10,32
Pico-P <sub>2</sub>	449,59	25,81	456,81	22,97	447,00	26,05
Pico-P <sub>3</sub>	476,08	26,71	491,09	26,93	485,08	30,54
Pico-P <sub>4</sub>	509,59	18,24	524,61	20,80	521,24	18,23
Pico-P <sub>5</sub>	547,00	17,95	563,65	17,11	557,41	14,86

A Figura 5. 45(A) ilustra os espectros de emissão PL para os materiais de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidos por meio do método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1, 8 e 32 min, na presença de CTAB. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e excitados a 350 nm.

Os espectros, assim como os obtidos para as amostras sem surfactante e com PEG, apresentam uma emissão de banda larga referente a vários processos de decaimentos radiativos no material. O aspecto geral do espectro é uma banda larga com contribuição no espectro UV-visível na faixa de 350 a 600 nm. Podemos verificar na Figura 5. 45 o deslocamento do máximo de emissão com a mudança do tempo de síntese.

A decomposição das bandas em diferentes tempos de tratamento estão mostrados na Figura 5. 45. Onde para cada tempo de tratamento, a decomposição Gaussian de melhor ajuste apresentada foi com 5 bandas. As posições das bandas e suas áreas correspondentes são listadas na Tabela 5.14, onde pode-se verificar que destes cinco diferentes tipos de transições eletrônicas, uns estão presentes na região verde e outros estão presentes na região azul do espectro visível.



**Figura 5. 45 :** Espectros de emissão da fotoluminescência a temperatura ambiente (A) dos pós obtidos após tratamento hidrotérmal assistido por micro-ondas a  $100^{\circ}\text{C}$  por 1, 8 e 32min e decomposição das bandas das amostras sintetizadas a: 1min (B), 8 min(C) e 32 min (D). Utilizando CTAB como surfactante.

**Tabela 5.14** - Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de FL decompostas para os pós obtidos após tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C nos tempos de 1min, 8min e 32min. Utilizando CTAB como surfactante.

Amostras com CTAB	1 min		8 min		32 min	
Centros de emissão PL (nm)	515		480		504	
Parametros	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)	$\lambda$ (nm)	Área (%)
Pico-P <sub>1</sub>	429,61	8,75	411,27	8,05	427,13	95,90
Pico-P <sub>2</sub>	466,98	17,85	439,74	14,64	459,13	16,30
Pico-P <sub>3</sub>	503,56	28,73	468,97	23,93	494,50	25,25
Pico-P <sub>4</sub>	540,55	26,99	504,72	28,13	528,79	24,62
Pico-P <sub>5</sub>	577,28	17,66	548,30	25,24	565,23	24,23

Os valores dos máximos de absorção para as amostras estão descrito na Tabela 5. 15.

**Tabela 5. 15:** Valores dos máximos de absorção para as amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> para diferentes tempos de processamento no hidrotermal de micro-ondas.

Amostra/tempo	1 min	8 min	32 min
	Comprimentos de máximo de absorção (nm)		
sem surfactante	458	478	485
com PEG	457	478	486
com CTAB	515	480	504

Pela tabela verificamos um deslocamento dos valores de máximo de absorção para todas as condições de síntese. Esse deslocamento indica que o tempo de radiação pode estar criando estados dentro do “gap”. Os vários estados de energia presentes dentro do “gap” podem ser provocados pela desordem gerada pela presença de diferentes defeitos estruturais, tais como vacâncias de oxigênio e distorções locais na estrutura cristalina. Cada diferente

defeito estrutural é responsável por produzir emissões PL com comprimentos de onda diferentes como comentado anteriormente.

Pela tabela, observamos que as amostras com CTAB possuem máximos em regiões de comprimento de onda maiores quando comparado as amostras sem surfactante e com o PEG.

Isso pode estar relacionado às absorções de CTAB na superfície do cluster. Quando ocorre a síntese no sistema hidrotermal de micro-ondas existe uma pequena diferença com relação aos clusters sem ação do surfactante e PEG. Esta afirmativa ocorre quando se analisa os resultados de fotoluminescência, esses dão defeitos rasos, havendo uma maior emissão na região do azul. Por outro, o CTAB modifica a superfície conduzindo a formação de defeitos profundos, logo podemos observar uma maior emissão na região do vermelho.

Verificamos também pelas tabelas de decomposição que os defeitos de baixa energia (defeitos profundos) que podem ser visualizados pelas componentes P5 de todas as tabelas, esses defeitos, são favorecidos pelo aumento do tempo de tratamento no micro-ondas. Este comportamento pode ser observado pelo aumento da área deste componente com o aumento do tempo de tratamento para todos os sistemas estudados.

## 5.4 – Resultados das análises dos Óxidos de Níquel (NiO)

Por meio das amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidos na presença de hidróxido de sódio em diferentes tempos pelo método de hidrotermal de micro-ondas obtivemos o NiO cuja as caracterizações foram realizadas abaixo.

### 5.4.1 – Análises termogravimétricas (TGA)

As curvas de decomposição dos pós de Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizadas pelo métodos hidrotermal de micro-ondas no tempo de 1 min na ausência de surfactante e na presença de PEG e CTAB estão apresentados na Figura 5. 46.

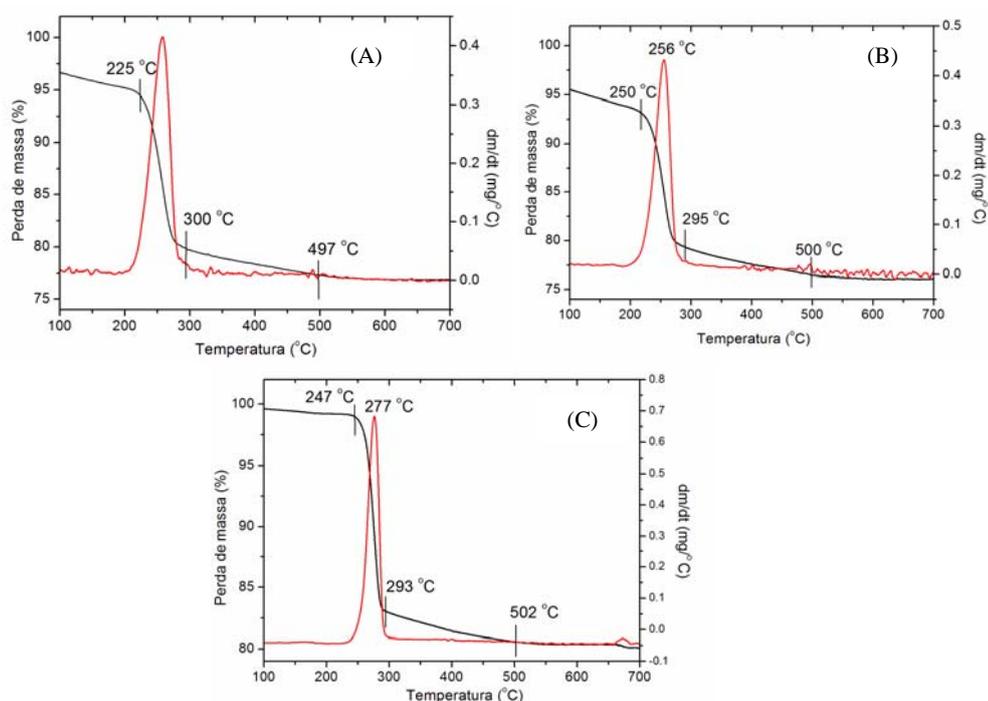
As curvas de TGA obtidas foram similares às apresentadas para as amostras de Ni(OH)<sub>2</sub> obtidas na presença de amônia, onde também foi possível verificar a presença de três perdas de massas semelhante à Figura 5. 46.

Sendo que, o primeiro passo da perda de massa é decorrente da dessorção de água na superfície do precursor Ni(OH)<sub>2</sub>. O segundo passo para todas as amostras pode ser descrito como sendo a conversão de Ni(OH)<sub>2</sub> para NiO. Como descrito anteriormente, uma pequena quantidade de Ni<sup>+2</sup> existente pode estar sendo oxidado para um maior estado de oxidação NiO<sub>x</sub>, o processo pode ser representado como :



O terceiro passo, pode ser explicado como sendo da decomposição do produto NiO<sub>x</sub> formado no passo 2. A equação 3 pode ser utilizada para representar o processo:



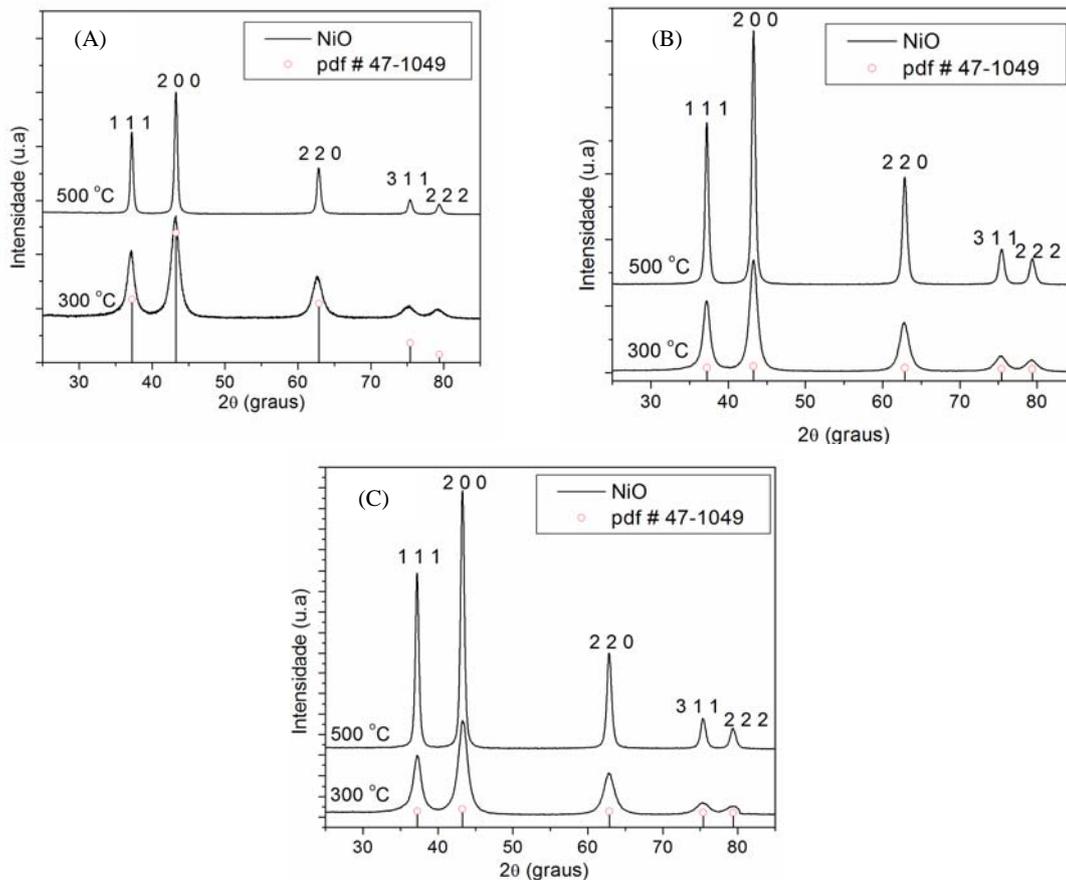


**Figura 5. 46:** Curvas de TGA do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizado pelo método hidrotermal de micro-ondas à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 min : (A) sem surfactante ; (B) com PEG e (C) com CTAB.

#### 5.4.2 – Difração de Raio – X

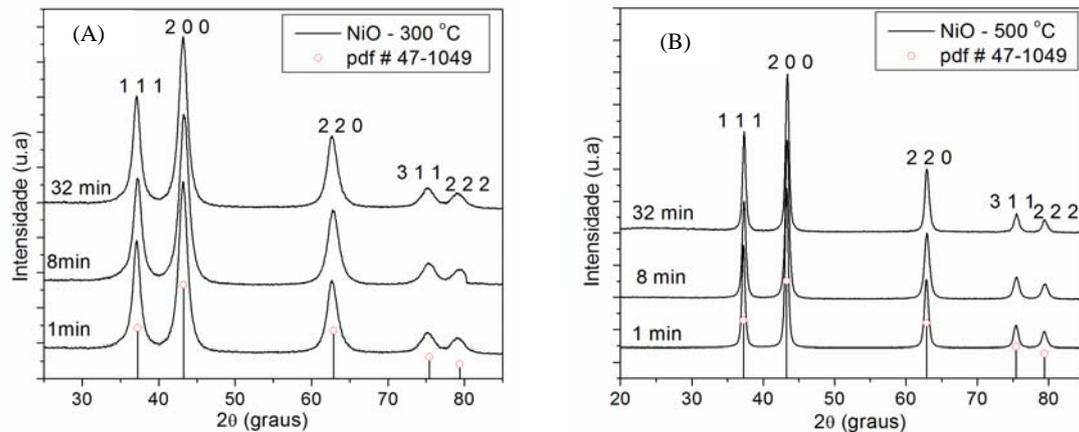
Para a obtenção do NiO, os pós das amostras de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  foram todos sinterizados por meio de forno de micro-ondas nas mesmas condições que as amostras na presença de hidróxido de amônio.

Os difratogramas de raios-X das amostras de NiO obtidos após a calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min; (Figura 5. 47 (A)) sem surfactante; ((B)) com PEG e ((C)) com CTAB). Na figura podemos observar que todos os picos de difração para os pós calcinados a 300 e 500 °C, podem ser indexados para a fase cúbica do NiO de acordo com sua ficha cristalográfica (JCPDS 47-1049) os que indicam que a estrutura cristalina monofásica foi obtida.

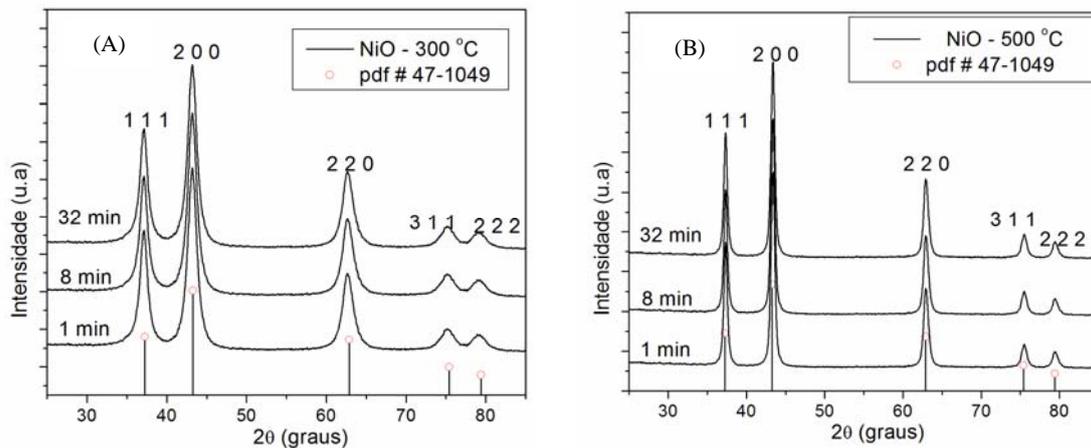


**Figura 5. 47:** Difratogramas de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmico de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempo de 1 min: (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB. Todas as amostras foram calcinadas em forno de micro-ondas a  $300$  e  $500^\circ\text{C}$  no tempo de 2 min.

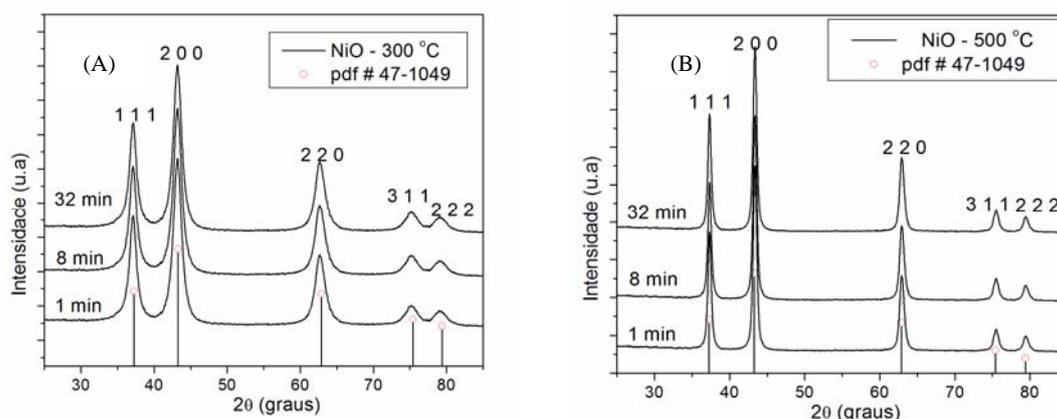
Na Figura 5.48 e Figura 5.49 temos os espectros de Raios-X dos pós de NiO obtidos pela calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foram sintetizados pelo método hidrotérmico de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32 min, sem surfactante, na presença de PEG e na presença de CTAB. Todas as sinterizações aconteceram nas temperaturas de  $300$  e  $500^\circ\text{C}$  no tempo de 2 min.



**Figura 5.48** - Difratoogramas de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempos de 1, 8 e 32 min sem a presença de surfactante. Os pós foram sinterizados em forno de micro-ondas no tempo de 2 min a (A)  $300^\circ\text{C}$  e (B)  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.49** - Difratoogramas de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  no tempos de 1min, 8min e 32 min na presença de PEG. Os pós foram sintetizados em forno de micro-ondas no tempo de 2 min a (A)  $300^\circ\text{C}$  e (B)  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 5. 50:** Difratoograma de Raios-X para os pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmico de micro-ondas a  $100^\circ\text{C}$  nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença de CTAB. Os pós foram sintetizados em forno de micro-ondas no tempo de 2 min a (A)  $300^\circ\text{C}$  e (B)  $500^\circ\text{C}$ .

Pode ser observada em todas as amostras (em todas as Figuras) a formação da fase cristalina cúbica do NiO, o que indica uma alta organização a longa distância do material. Todos os picos de difração podem ser indexados de acordo com a ficha cristalográfica do material (JCPDS 47-1049). Pode-se verificar, que as amostras sintetizadas a  $500^\circ\text{C}$  encontram-se com maior organização periódica em relação as amostras sintetizadas a  $300^\circ\text{C}$ . Isso pode ser observado pela largura das bandas, onde as amostras sintetizadas a  $300^\circ\text{C}$  apresentaram uma maior largura das bandas que as amostras sintetizadas a  $500^\circ\text{C}$ .

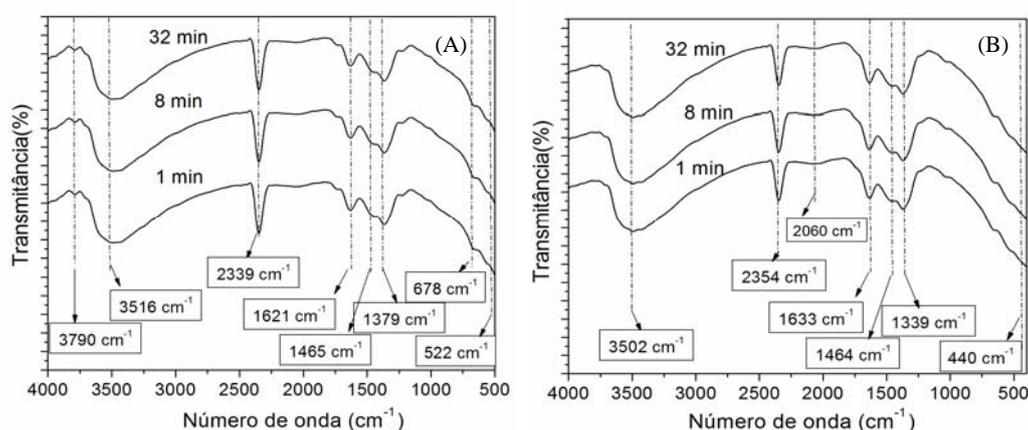
#### 5.4.4 – Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IR)

Medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas para as amostras de NiO obtidas pela calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sintetizados em diferentes tempos no hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Na Figura 5. 51 temos os espectros de infravermelho das amostras sem surfactante. Por meio destas observamos a presença de bandas na região de  $3502, 1633\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5. 51 (A)) e  $3790, 3516, 1621\text{ cm}^{-1}$  ((Figura 5. 51)) corresponde à banda de estiramento de grupamentos hidroxila (O-H) presentes

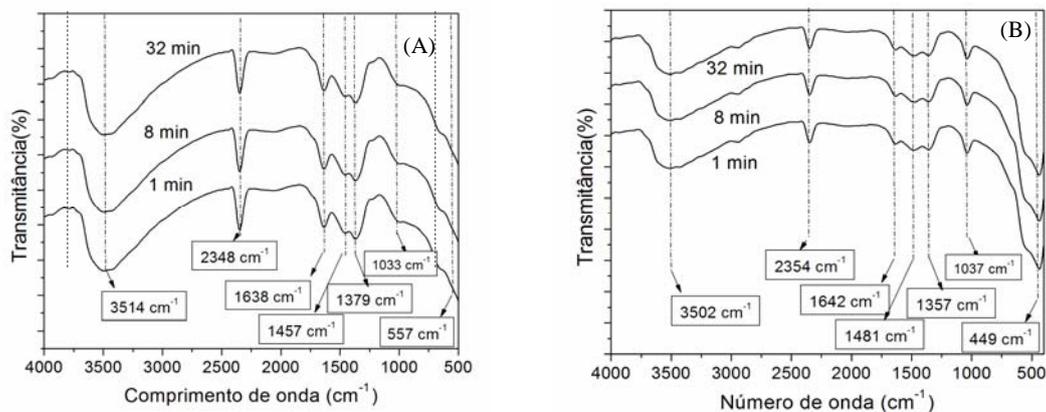
nas moléculas de água. A banda estreita em  $2354\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5. 51(A)) e  $2339\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5. 51 (B)) corresponde à presença de  $\text{CO}_2$ . Observa-se também bandas de absorção em  $1464\text{ cm}^{-1}$ ,  $1339\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5. 51 (A)) e  $1465$ ,  $1379\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5. 51 (B)) referente à  $\nu^3\text{-CO}_3$  que são vibrações anti-simétricas de grupos  $\text{CO}_3$  presentes. As bandas em  $440\text{ cm}^{-1}$  e  $562\text{ cm}^{-1}$  são características do modo vibracional de estiramento do Ni – O.

Na Figura notamos que as amostras calcinadas a  $300^\circ\text{C}$  apresentaram bandas na região de aproximadamente  $3790\text{ cm}^{-1}$  e  $680\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas são referentes a estiramentos das ligações O-H e Ni-O-H, ligações estas presentes no hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ), assim como para as amostras obtidas na presença de hidróxido de amônia. A presença dessas bandas nas amostras sinterizadas à  $300^\circ\text{C}$  indica que nem todo óxido de níquel foi formado nesta temperatura, indicando portanto traços de hidróxido de níquel. Isso pode ser observado para as curvas de TG, onde foi analisado que a formação do óxido de níquel puro acontece de fato na temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .

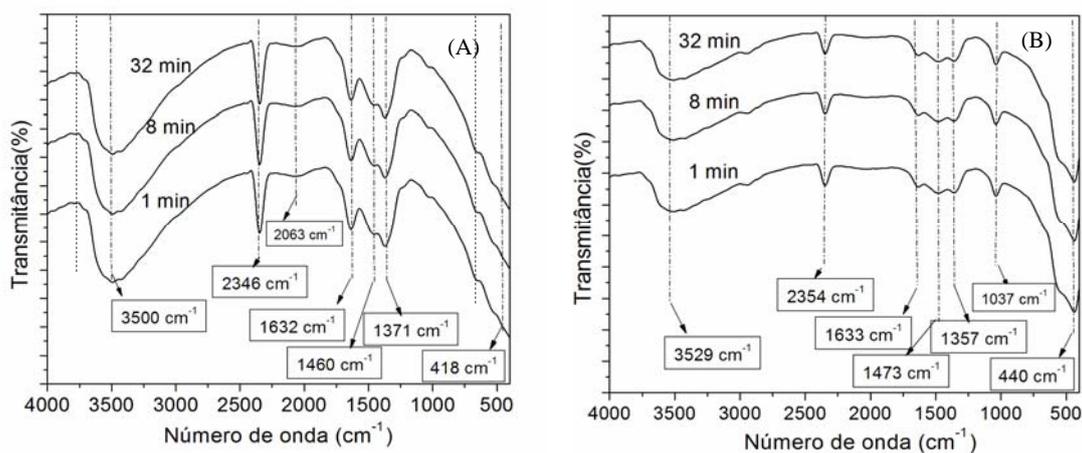


**Figura 5. 51:** Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos através do hidrotérmico de micro-ondas por 1, 8 e 32 min sem a presença de surfactante (A) calcinados a  $300^\circ\text{C}$  e (B) calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .

Na Figura 5. 52 (A e B) e Figura 5. 53 (A e B) temos os espectros de infravermelho das amostras de NiO obtido após a calcinação do precursor sintetizado na presença de PEG e CTAB, pelo método hidrotérmico de micro-ondas. Por intermédio das Figuras é possível verificarmos a presença de bandas em regiões semelhantes às bandas presentes na Figura 5. 51.



**Figura 5.52:** Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtidos através do hidrotérmal de micro-ondas por 1, 8 e 32 min na presença de PEG (A) calcinados a 300 °C e (B) calcinados a 500 °C.



**Figura 5.53:** Espectros de FTIR das amostras de NiO obtidas após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido através do hidrotérmal de micro-ondas por 1, 8 e 32 min na presença de CTAB (A) calcinados a 300 °C e (B) calcinados a 500 °C.

#### **5.4.5- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Devido ao tamanho nanométrico para as partículas de NiO obtidas para todas as sínteses efetuadas, a caracterização microestrutural dos materiais, foi realizada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, pois possui uma capacidade de resolução maior que o MEV-FEG cuja resolução é da ordem de 1 nm, enquanto o MET possui resolução da ordem de 0,2 nm.

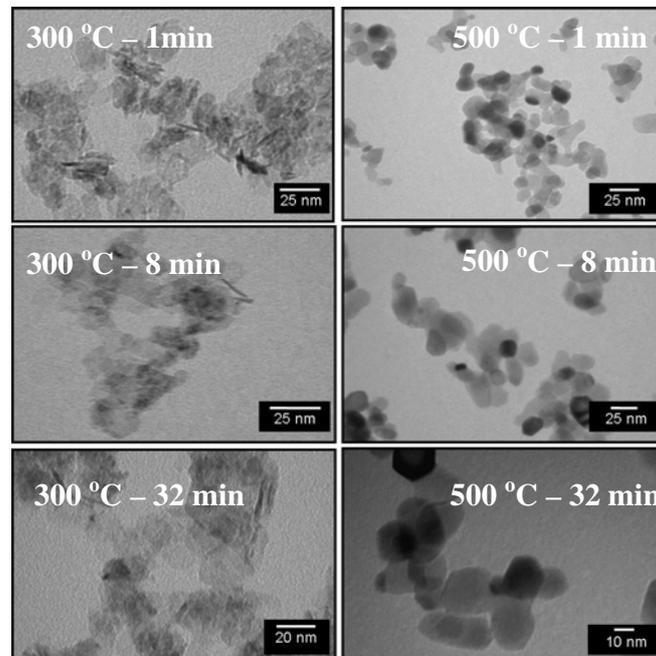
As Figura 5. 54,

Figura 5. 56 e Figura 5.58 ilustram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, referentes às amostras de NiO obtidas pela calcinação do precursor (Ni(OH)<sub>2</sub>) nas temperaturas de 300 e 500 °C. Podemos observar que as partículas para todos os casos das amostras calcinadas a 300 °C exibem formas de nanoplacas bem transparentes com muitos poros na superfície, poros esses que são muito pequenos. A presença desses poros na superfície está relacionado a desidroxilação do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> conforme visto nas curvas de TGA, onde a essa temperatura, nem todo o NiO foi formado como indicado para os gráficos de FTIR. Para as amostras calcinadas a 500 °C observamos também a formação de nanoplacas sem a presença de poros.

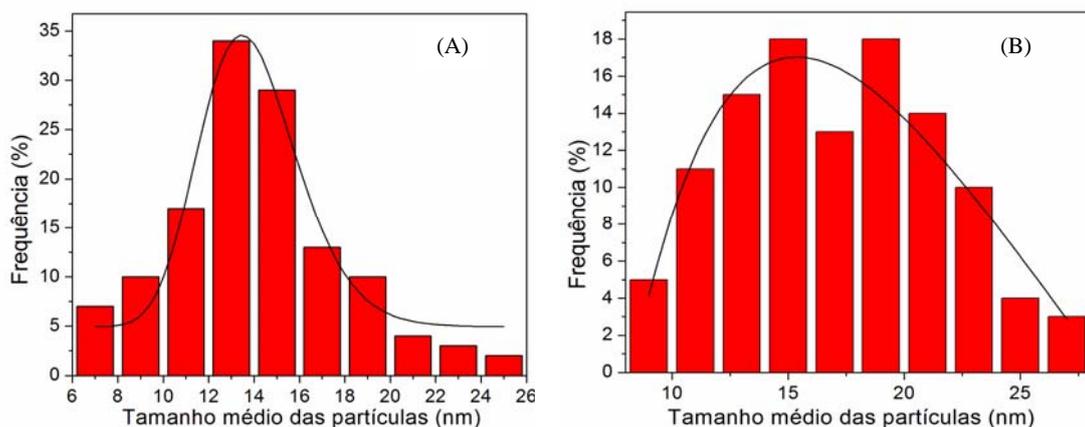
O tamanho médio das partículas para as nanoestruturas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi obtido pelo método hidrotermal de micro-ondas a 100 °C no tempo de 1min sem a presença de surfactante (A) 300 °C e (B) 500 °C está ilustrado no histograma na Figura 5. 55, onde observamos que a distribuição do tamanho das nanoplacas está centrada no intervalo de 8 a 20 nm para as amostras sinterizadas a 300 °C e entre 10 a 25 nm para as amostras sinterizadas a 500 °C.

Os histogramas dos tamanhos médios das partículas de NiO obtidas pela decomposição do hidróxido de níquel na presença de PEG e na presença de CTAB estão representadas nas Figura 5. 57 e Figura 5.59. Podemos verificar que as amostras na presença de PEG apresentaram tamanho médio de partículas na faixa de 7 a 23 nm para as amostras calcinadas a 300 °C (Figura 5. 57(A)) e tamanho médios de 10 a 20 nm para as amostras calcinadas a 500 °C (Figura 5. 57 (B)).

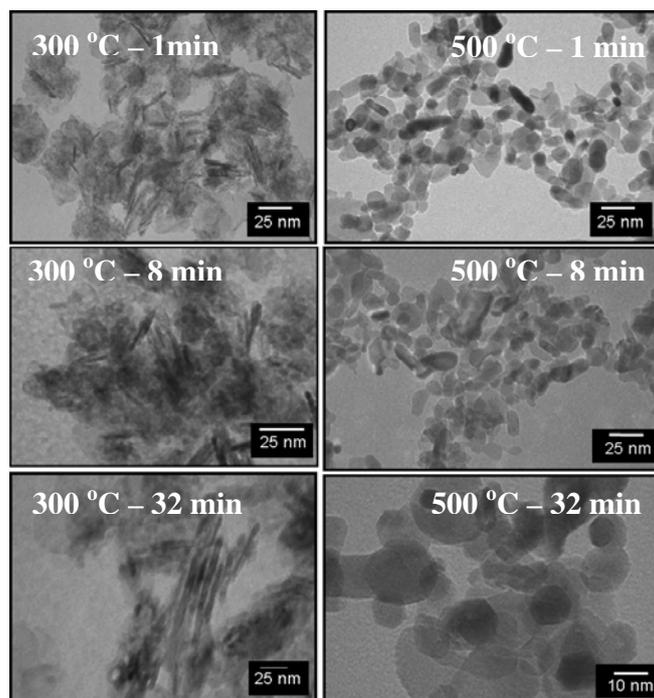
Já as amostras preparadas com CTAB apresentaram tamanhos médios de 13 a 27 nm para as amostras calcinadas a 300 °C (Figura 5.59 (A)) e tamanhos médios de 10 a 24 nm para as amostras calcinadas a 500 °C (Figura 5.59 (B)).



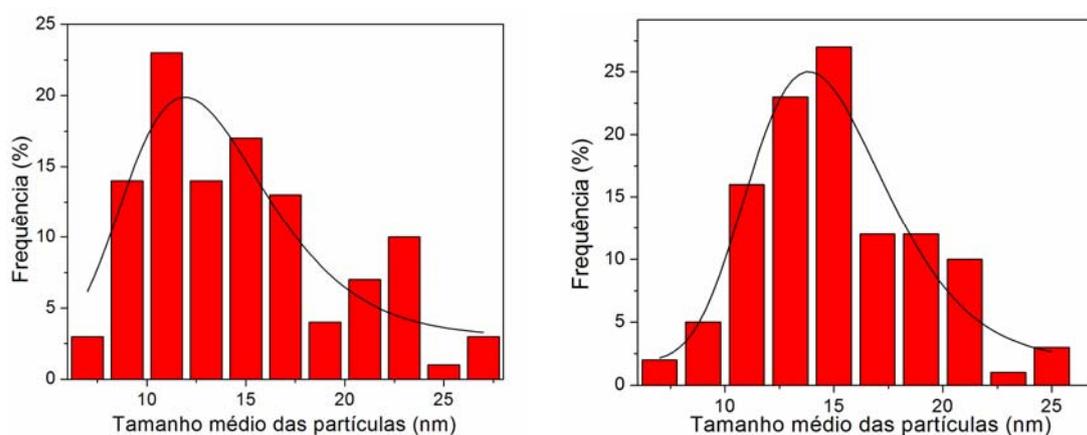
**Figura 5. 54:** *Imagens de MET de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor  $Ni(OH)_2$  obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas nos tempos nos tempos de 1, 8 e 32 min sem a presença de surfactante. As amostras foram calcinadas a 300 °C e 500 °C.*



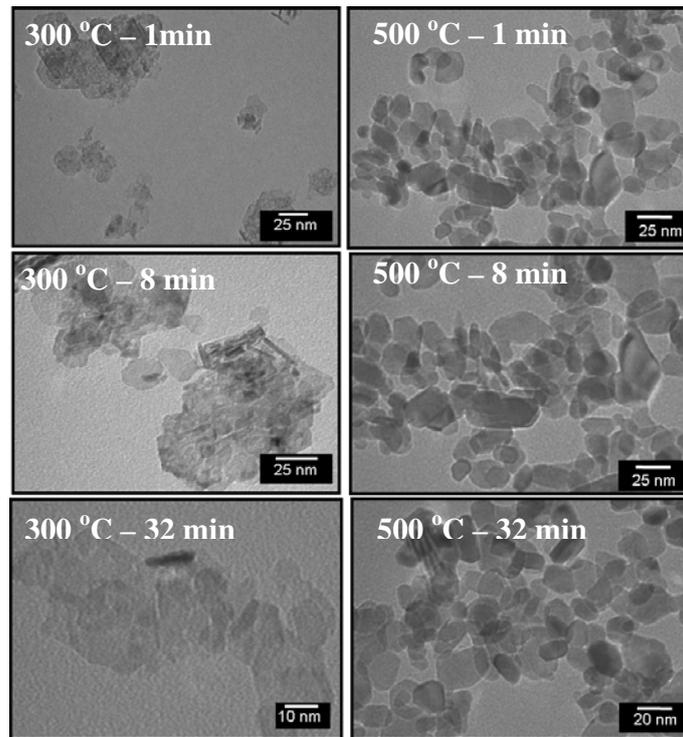
**Figura 5. 55:** *Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor  $Ni(OH)_2$  que foi obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas a 100 °C por 1 min sem a presença de surfactane. Amostras calcinadas a: (A) 300 °C e (B) 500 °C.*



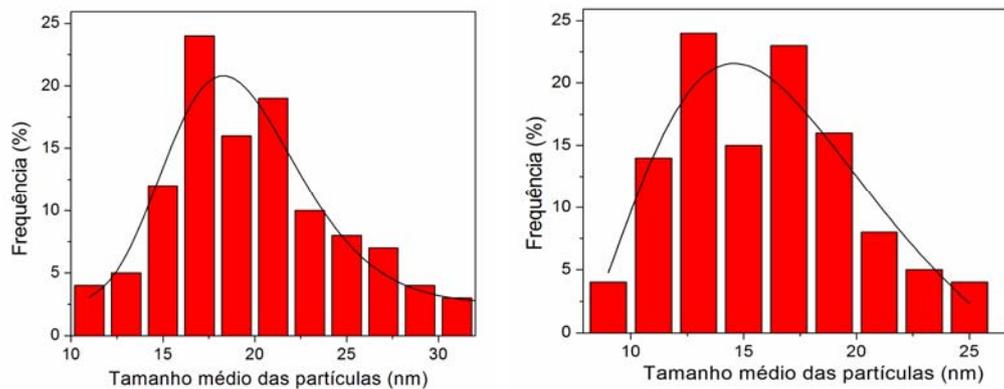
**Figura 5. 56:** *Imagens de MET de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas nos tempos nos tempos de 1, 8 e 32 min, na presença de PEG. As amostras foram calcinadas a 300 °C e 500 °C.*



**Figura 5. 57:** *Histogramas da distribuição de tamanho das nanoestruturas de óxido de níquel obtida pela decomposição do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foi obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas a 100 °C por 1min na presença de PEG. As amostras foram calcinadas a (A) 300 °C e (B) 500 °C.*



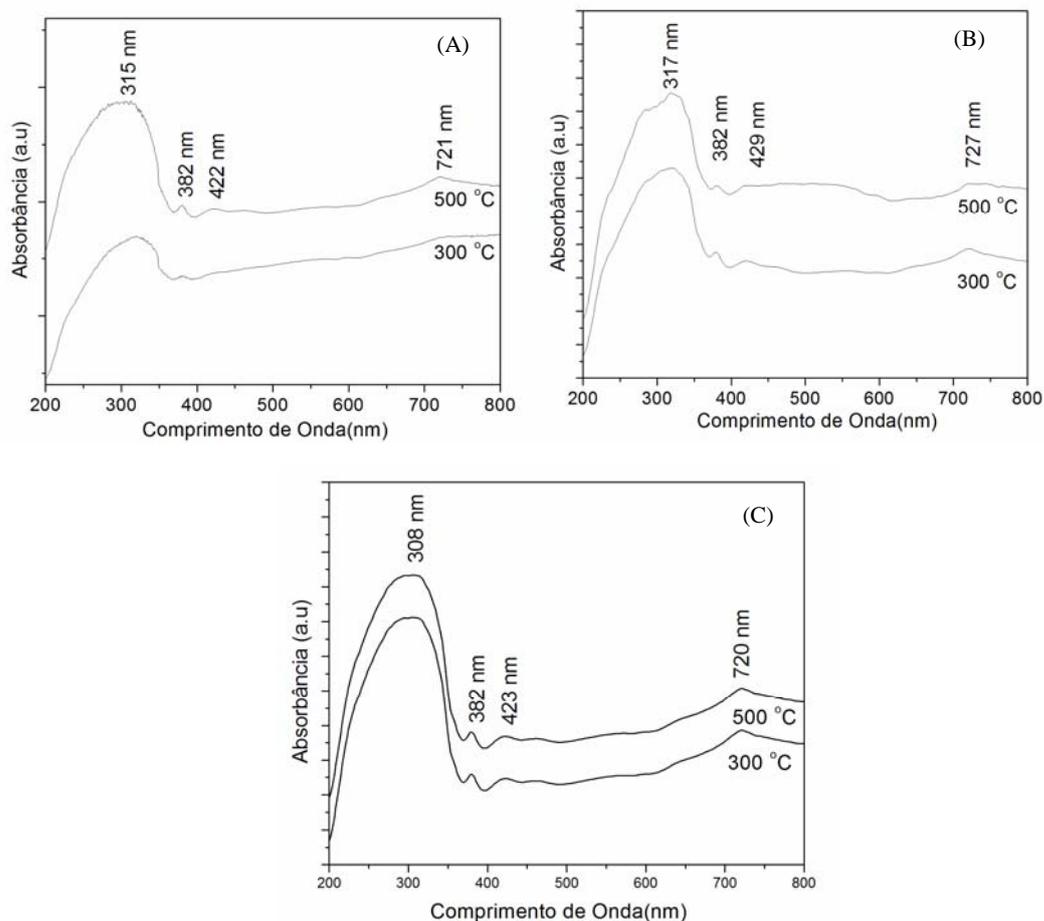
**Figura 5.58** : Imagens de MET de pós de NiO obtidos através da calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas nos tempos de 1, 8 e 32 min na presença de CTAB. As amostras foram calcinadas à  $300^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.59**: Histograma da distribuição de tamanho das nanoestruturas de óxido de níquel obtidas pela decomposição do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  que foi obtido pelo método hidrotérmal de micro-ondas à  $100^\circ\text{C}$  por 1min na presença de CTAB. As amostras foram calcinadas a (A)  $300^\circ\text{C}$  e (B)  $500^\circ\text{C}$ .

### 5.4.6 - Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A Figura 5. 60 ilustra os espectros de UV obtidos a temperatura ambiente na faixa de região UV-vis. Por meio da Figura 5.60 podemos verificar a presença de absorções ópticas características do NiO na região de UV, sendo que as amostras apresentaram picos de absorção na região de 315 nm (Figura 5. 60(A)), 317 nm (Figura 5. 60 (B)) e 308 nm (Figura 5. 60 (C)), essa banda óptica é referente a banda de “gap” do NiO.



**Figura 5. 60:** Espectros de absorção UV-Vis de pós de NiO obtidos após calcinação do precursor  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por  $1\text{ min}$ . (A) sem surfactante; (B) com PEG; (C) com CTAB. Todas as amostras foram calcinadas nas temperaturas de  $300$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para todas as amostras em estudo pode ser observada a presença de outras três bandas (Figura 5. 60). Essas bandas são referentes a bandas de absorção características do NiO. Conforme analisado anteriormente, essas três bandas são referentes às transições do Ni<sup>2+</sup> do estado <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> para os estados <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>(G), <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P) e <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F). As posições das bandas e suas transições estão representadas na Tabela 5.2.1

**Tabela 5.2.1:** Valores das bandas de absorção e transições do NiO referentes a Figura 5. 60.

NiO sem surfactante	NiO com PEG	NiO com CTAB	Transições
382 nm (3.24 eV)	382 nm (3.24 eV)	382 nm (3.24 eV)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>2g</sub> (G),
422 nm (2.94 eV)	429 nm (2.89 eV)	423 nm (2.93 eV)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P)
721 nm (1.71 eV)	727 nm (1.70 eV)	720 nm (1.72 eV)	<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> → <sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (F)

Sabendo então que, segundo Wood e Tauc, a banda do “gap” óptico está associada com a absorbância e a energia do fóton, pode ser representado de acordo com a seguinte equação:

$$h \nu \alpha = (h\nu - E_{\text{gap}})^2$$

onde :

- $\alpha$  é a absorbância;
- $h$  é a constante de Planck;
- $\nu$  é a frequência;
- $E_{\text{gap}}$  é a energia de “gap”.

Os valores de GAP calculados para as amostras de NiO obtidos pela calcinação do precursor (Ni(OH)<sub>2</sub>) nas temperaturas de 300 e 500 °C estão representados na Tabela 5. 16. Podemos verificar que para todos os casos os valores de GAP apresentaram valores bastante variados, isso pode ser decorrente da presença de diferentes níveis intermediário que possam estar acontecendo entre a banda de valência e banda de condução do material.

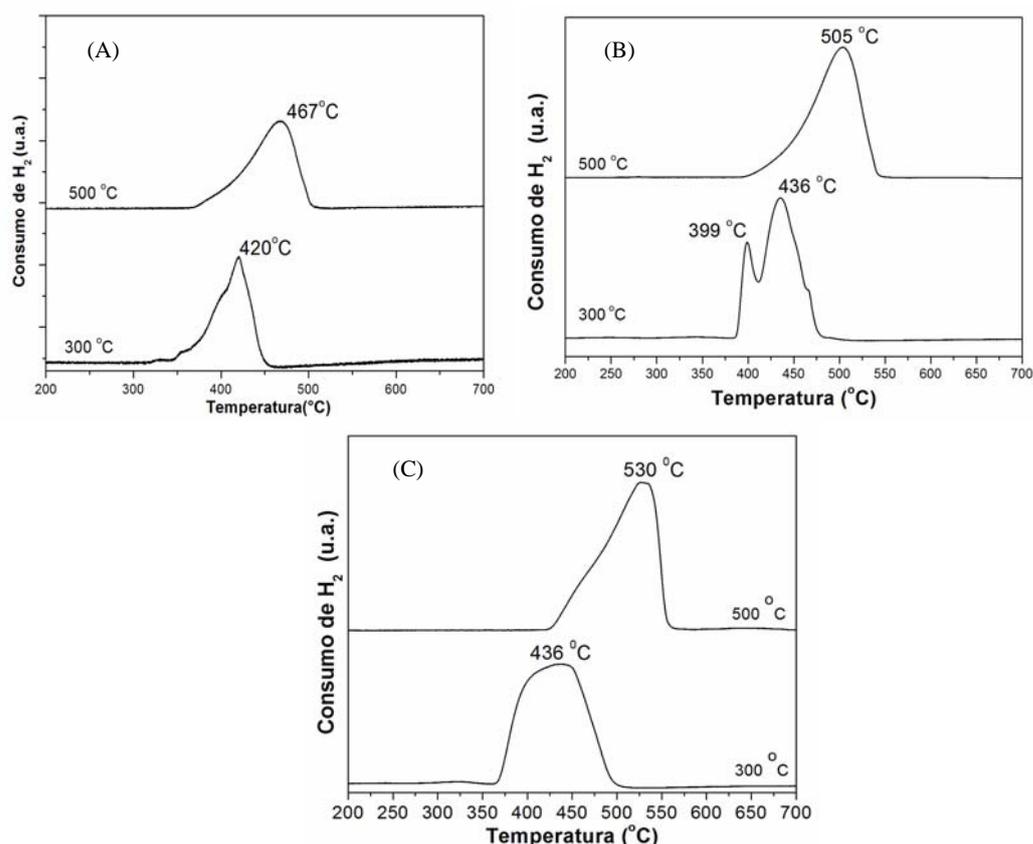
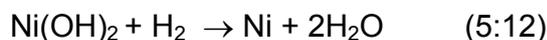
**Tabela 5. 16:** Valores da energia dos “gap” (eV) para as amostras de NiO.

<i>Amostras sem surfactantes</i>		
<i>Tempo (min) de preparação do precursor</i>	<i>Valores da energia de “gap” (eV) para as amostras calcinada a 300 °C</i>	<i>Valores da energia de “gap” (eV) para as amostras calcinada a 500 °C</i>
1	2,70	3,05
4	2.74	3.13
8	2.76	3.04
16	2.76	3.02
32	2.68	3.17
<i>Amostras com PEG</i>		
1	2.86	2.65
4	2,79	2,84
8	2,84	2,73
16	2,76	2,85
32	2,70	2,88
<i>Amostras com CTAB</i>		
1	2,68	2,43
4	2,40	2,71
8	2,54	2,68
16	2,48	2,56
32	2,56	2,50

### 5.4.6 – Análises de RTP-H<sub>2</sub>

Análise de RTP-H<sub>2</sub> realizadas para as amostras de NiO obtidos pela calcinação a 300 e 500 °C do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na temperatura de 100 °C no tempo de 1min; sem surfactante, com PEG e com CTAB estão apresentados na Figura 5. 61 (A, B e C) respectivamente.

Na Figura 5. 61 observamos que as amostras de NiO obtidas após a calcinação a 300 °C apresentaram dois picos. Sendo que o pico em 406 °C (Figura 5. 61 (A) e 399 °C (Figura 5. 61(B)) estão relacionados à redução do hidróxido de níquel (eq. 5.12) presente ainda no material.



**Figura 5. 61:** Gráficos de RTP-H<sub>2</sub> para o NiO obtido pela calcinação a 300 e 500 °C do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na temperatura de 100 °C e tempo de 1 min. (A) sem surfactante, (B) com PEG e (C) com CTAB.

Os picos em 420 °C e 436 °C presentes na Figura 5. 61 (A) e Figura 5. 61(B) são devidos a redução do NiO, conforme eq. 5.13.



As curvas de RTP-H<sub>2</sub> nas Figura 5. 61(A) e Figura 5. 61(B) para as amostras calcinadas a 500 °C apresentaram um único pico na região de 467 °C e 505 °C, que correspondem à redução dos íons Ni<sup>3+</sup> e/ou Ni<sup>2+</sup> para íons níquel metálico que podem acotecer simultaneamente, conforme a equação anterior.

Para as amostras obtidas pela calcinação (a 300 e 500 °C) do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na temperatura de 100 °C no tempo de 1 min com CTAB as curvas de RTP-H<sub>2</sub> que estão ilustradas na Figura 5. 61 (C), mostram que as amostras calcinadas a 300 °C apresentaram um pico largo na faixa de 375-500 nm. Esse pico largo pode ser decorrente da soma dos picos de redução do Ni(OH)<sub>2</sub> e NiO referentes as eqs.5.12 e 5.13. Para a amostra calcinada a 500 °C as curvas de RTP-H<sub>2</sub> apresentaram um pico em 530 °C correspondente à redução do NiO, conforme eq. 5.13.

Os valores das áreas superficiais e da temperatura de redução das amostras de NiO obtidas após calcinação (300 e 500 °C) do precursor que foi obtido a 100° C por 1 min estão representados na Tabela 5. 17.

Pela tabela observamos que os valores de temperatura de redução aumentam quando a temperatura de calcinação aumenta. Como já foi dito anteriormente, para as amostras obtidas na presença de hidróxido de amônia, uns dos fatores que influenciam a temperatura de redução é o tamanho de partículas das espécies redutoras, pois, partículas menores têm a tendência de possuírem uma maior área superficial, resultando assim em uma maior quantidade de espécies redutoras (NiO) presentes nessa superfície. Partículas maiores, entretando, implicam em menores áreas superficiais o que indica menores quantidades de espécies localizadas em áreas no material analisado.

**Tabela 5. 17:** Valores da temperatura de redução e área superficial das amostras de NiO obtidas após calcinação (a 300 e 500 ° C) do precursor que foi obtido a 100 ° C por 1 min .

Amostra sem surfactante		
	Amostra calcinada a 300 °C	Amostra calcinada a 500 °C
RTP-H <sub>2</sub> (°C)	406 e 420	467
Área superficial ( m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	130	142
Amostra com PEG		
	Amostra calcinada a 300 °C	Amostra calcinada a 500 °C
RTP-H <sub>2</sub> (°C)	399 e 436	505
Área superficial ( m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	140	146
Amostra com CTAB		
	Amostra calcinada a 300 °C	Amostra calcinada a 500 °C
RTP-H <sub>2</sub> (°C)	436	530
Área superficial ( m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	119	125

Comparando os valores das amostras obtidas com hidróxido de amônia (Tabela 5.9) e hidróxido de sódio (Tabela 5. 17), observamos que os valores de temperatura de redução das amostras sintetizadas com hidróxido de sódio foram superiores para todas as amostras calcinadas a 500 °C obtidas nas diferentes condições, uns dos fatores que pode estar relacionado a isso, é que o tamanho das partículas de NiO obtidos na presença de hidróxido de sódio tiveram uma maior área superficial que as amostras de NiO obtidas na presença de hidróxido de sódio. Já para as amostras calcinadas a 300 °C as temperaturas de redução são um tanto variadas, isso é devido à existência da presença de hidróxido de sódio e óxido de níquel, fazendo com que, mesmo as amostras obtidas com hidróxido de sódio possuíam maiores áreas superficiais. A presença de traços de Ni(OH)<sub>2</sub> pode fazer com que ocorra o deslocamento do pico da temperatura de redução para valores maiores ou valores menores.

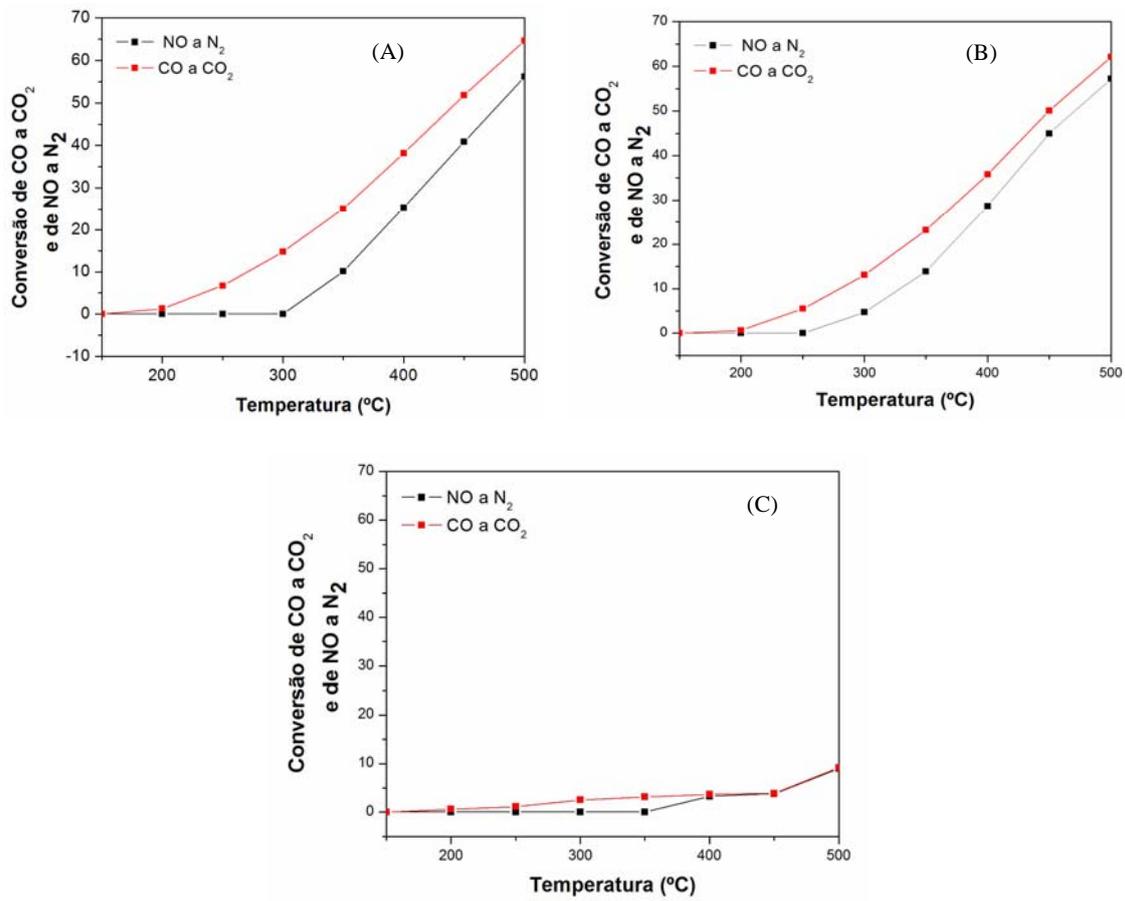
### **5.4.7 – Reações Catalíticas**

A avaliação dos catalisadores do NiO obtido na presença de hidróxido de sódio foi realizada através da redução de NO utilizando CO como agente redutor.

A Figura 5.62 ilustra a conversão de NO a N<sub>2</sub> e de CO a CO<sub>2</sub> das amostras de NiO obtido pela calcinação a 500 °C do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> que foi sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas na temperatura de 100 °C no tempo de 1min, na ausência de precursores e na presença de precursores ( PEG e CTAB).

Analisando a Figura 5.62 podemos verificar que todas as amostras apresentaram ativas frente à reação estudada. Sendo que as amostras sintetizadas sem surfactante (Figura 5.62(A), com PEG (Figura 5.62(B)) apresentaram conversões mais satisfatórias que as amostras obtidas na presença de CTAB (Figura 5.62(C)), que mostram conversões desprezíveis para essa reação até a temperatura de 350 °C, onde verificamos que acima dessa temperatura o NiO apresentou uma conversão de aproximadamente 5%. Já as amostras sem surfactante e com PEG mostraram conversões bem maiores. Para a temperatura de 350 °C, por exemplo, as amostras sem surfactante apresentaram uma conversão de 26% para reação de CO-CO<sub>2</sub> e de 10 % para à reação NO-NO<sub>2</sub> e para a amostra com PEG verificamos que a temperatura de 350 °C mostra uma conversão de 23% para a reação de CO-CO<sub>2</sub> e de 12, 5 % para a reação de NO-NO<sub>2</sub> .

Como as amostras apresentaram morfologias semelhantes, os fatores que podem estar afetando a conversão da reação são os tamanhos das partículas. Como vimos na Tabela 5. 17, os valores das áreas das amostras sem surfactante e com PEG são superiores aos valores de áreas superficiais da amostra com CTAB, o que faz com que as amostras com maiores áreas superficiais proporcionem uma maior quantidade de espécies ativas que facilitam a reação. Outro fator que pode estar afetando essas propriedades é a presença de defeitos estruturais.



**Figura 5.62 :** Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de CO a CO<sub>2</sub> sobre catalisadores de NiO obtidos após sinterização do precursor Ni(OH)<sub>2</sub> processado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas a 100 °C por 1 min na presença de hidróxido de sódio: (A) sem surfactante, (B) com PEG e (C) com CTAB. Em todos os casos a calcinação do precursor foi realizada num forno de micro-ondas a 500 °C no tempo de 2 min.

## **6- Conclusões**

---

- O sistema hidrotermal de micro-ondas provou ser um método eficiente para a formação de nanoplacas de Ni(OH)<sub>2</sub> em tempos baixos, otimizando tempo e a temperatura com relação aos métodos atualmente utilizados.
- A etapa de calcinação, via radiação de micro-ondas, contribuiu para uma rápida formação de NiO, otimizando tempo e temperatura com métodos estudados para esta síntese.
- A variação de base química na síntese de Ni(OH)<sub>2</sub> e NiO resultou em mudanças morfológicas nesses materiais, enquanto a presença de surfactante não alterou a morfologia;
- Medidas de fotoluminescência mostraram que o Ni(OH)<sub>2</sub> apresentou propriedades luminescentes;
- O NiO obtido apresentou propriedades catalíticas diante da reação de CO.

## 7. Referência Bibliográfica:

---

---

- [1] T.C. R. Da Rocha, “Nanopartículas Metálicas Anisotrópicas: Mecanismo de Formação e Aplicações Ópticas”, Tese de Livre Docência- Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.
- [2] Xia, Y.; Rogers, J. A.; Paul, K. E. Whitesides, G. M. “Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures” *Chem. Rev.* 99, 1823-1848, **1999**.
- [3] Frank, A. J.; Kopidakis, N. van de Lagemaat, J. “Coordination Chemistry Reviews” : 248, 1165, **2004**.
- [4] Oregan, B.; Gratzel, M. “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films” *Nature*, 353, 737-740, **1991**.
- [5] Hagfeldt, A.; Gratzel, M. “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems” *Chemical Reviews* 95, p. 49-68, **1995**.
- [6] Carreno, N. L. V.; Lima, R. C.; L. Soledade, E. B.; Longo, E.; Leite, E. R.; Barison, A.; A. Ferreira, G.; Valentini, A.; L. Probst, F. D.; “Synthesis of Metal-Oxide Matrix with Embedded Nickel Nanoparticles by a Bottom-up Chemical Process” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3, p. 516-520, **2003**.
- [7] Weller, D.; Moser, A.; “Thermal Effect Limits in Ultrahigh-Density Magnetic Recording” *IEEE Transactions on Magnetics*. 35, p. 4423-4439, **1999**.
- [8] Dai, J. B.; Tang, J. K.; Hsu, S. T.; Pan, W. “Magnetic Nanostructures and Materials for Magnetic Random Access Memory” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2, p. 281-291, **2002**.
- [9] Chen, W.; Grouquist, D.; Roark, J. “Voltage Tunable Electroluminescence of CdTe Nanoparticle Light-Emitting Diodes” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2, p: 47-53, **2002**.
- [10] Feldmann, C. “Preparation of Nanoscale Pigment Particles”. *Advanced Materials* . 13, p. 1301-1303, **2001**.
- [11] Iijima, S. “Helical Microtubules of Graphitic Carbon” . *Nature*. 354, p.56-58, 1991.
- [12] Alivisatos, A. P. “Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots” *Science*. 271, p. 933-937, **1996**.

- 
- [13] Hu, J. T.; Min, O. Y.; Yang, P. D.; Lieber, C. M. "Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires" *Nature*, 399, p. 48-51, **1999**.
- [14] Fasol, G. "Nanowires: Small Is Beautiful" *Science*, 280, p. 545-546, **1998**.
- [15] Yu, J. G.; Yu, J. C.; Ho, W. K.; Wu, L.; Wang, X. C.; "A Simple and General Method for the Synthesis of Multicomponent  $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  Single-Crystal Nanobelts" *Journal of the American Chemical Society*. 126, p. 3422-3423, **2004**.
- [16] Wang, X. Y.; Li, D. "Selected-Control Hydrothermal Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  Single Crystal Nanowires, *Journal of the American Chemical Society*. 124, p. 2880-2881, **2002**.
- [17] Hu, J. T.; Odom, T. W.; Lieber, C. M. "Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes" *Accounts of Chemical Research*, 32, p. 435-445, **1999**.
- [18] Wang, Y. W.; Zhang, L. D.; Wang, G. Z.; Peng, X. S.; Chu, Z. Q.; Liang, C. H. "Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties" *Journal of Crystal Growth*, 234, p.171-175, **2002**.
- [19] Wu, Y. Y. Yang, P. D. "Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth" *Journal of the American Chemical Society*. 123, p.3165-3166, **2001**.
- [20] Martin, C. R. "Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach" *Science*, v. 266, p. 1961-1966, **1994**.
- [21] Yin, Y. Li, Z. Y. Xia, Y. "Template-Directed Growth of (100)-Oriented Colloidal Crystals" . *Langmuir*, v. 19, p. 622-631, **2003**.
- [22] Jin, C. J. ; McLachlan, M. A. ; McComb, D. W. ; De La Rue, R. M. ; Johnson, N. P. "Template-Assisted Growth of Nominally Cubic (100)-Oriented Three-Dimensional Crack-Free Photonic Crystals" *Nano Letters*, 5, p. 2646-2650, **2005**.
- [23] Taniguchi, A. ; Fujioka, N. ; Ikoma, M. J. "Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs" *J.Power Souces* 100, p. 117-124, **2001**.
- [24] Shukla,A.K.; Venugopalan,S.; Hariprakas, B.J."Nickel-based rechargeable batteries" , *J. Power Sources*,100, p. 125-148, **2001**.

- [25] Ovshinsky, S.; Feteenko, M. A.; J, Ross. "A nickel metal hydride battery for electric vehicles" *Science*, 260, p.176-181, **1993**.
- [26] Li, X.L.; Liu. J.F.; Li. Y.D. "Low-temperature conversion synthesis of  $M(OH)_2$  (M=Ni, Co, Fe) nanoflakes and nanorods". *Materials Chemistry and Physics*. 80, p.222-227, **2003**.
- [27] Liu, X.; Lan, Y. "Synthesis of nanosized nickel hydroxide by solid-state reaction at room temperature" *Materials Letters*, 58, p.1327-1330, **2004**.
- [28] Liu, H-J.; Peng, T-Y.; Zhao, D.; Dai, K.; Peng, Z. "Fabrication of nickel oxide nanotubules by anionic surfactant-mediated templating method" *Materials Chemistry and Physics*. 87, p.81- 86, **2004**.
- [29] Zheng, M.; Cao, J.; Chen, Y.; Ma, X.; Deng, S.; Tao, J. "Facile Fabrication of Nickel Oxide Hollow Spheres and Amorphous Carbon/Nickel Nanoparticles Composites Using Colloidal Carbonaceous Microspheres as Template" *Chemistry Letters*, 8, p. 1174, **2005**.
- [30] Sanseverino, A. M. "Microondas em Síntese Orgânica" *Química Nova*, 25, p. 660-667, 2002.
- [31] Santos, J.L.; Lima, L.M.; Chung, M.C.; "Microondas doméstico na síntese de derivados Ftalimídicos" *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.* 27, p.163-167, **2006**.
- [32] Sutton, W. H. "Microwave processing of ceramic materials" *Am. Ceram. Soc. Bull.* V. 68, p. 376-386, **1989**.
- [33] Rosini, F.; Nascentes, C.C.; Nobrega, J.A. "Experimentos didáticos envolvendo radiação microondas". *Quím. Nova*, Vol. 27, p.1012-1015, **2004**.
- [34] Barboza, A. C. R. N.; Cruz, C. V. M. X.; Graziani, M. B.; Lorenzetti, M. C. F.; Sabadini, E. "Aquecimento em Forno de Microondas/Desenvolvimento de Alguns Conceitos Fundamentais". *Química Nova*, 24, p. 901-904, **2001**.
- [35] Tranquilin, R.L. "Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do  $BaMoO_4$  processado em hidrotermal assistido por microondas", *Dissertação apresentada á Universidade Estadual Paulista "Julio Mesquita Filho", Araraquara*, 2009.

- 
- [36] Komarneni, S.; Roy, R.; Li, Q. H. "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders". *Materials Research Bulletin*. 27, p. 1393-1405 , **1992**.
- [37] Komarneni, S.; Bruno, M.; Mariani, E. "Synthesis of ZnO with and without microwaves". *Materials Research Bulletin* 35, p. 1843-1847, **2000**.
- [38] Zhang, Q. H.; Luo, J.; Vilenó, E.; Suib, S. L. "Synthesis of Cryptomelane Type Manganese Oxides by Microwave Heating". *Chemistry of Materials*.9, p. 2090-2095, 1997.
- [39] Selmi, F.; Guerin, F.; Yu, X. D.; Varadan, V. K.; Varadan, V. V.; Komarneni, S. "Microwave calcination and sintering of barium strontium titanate" *Materials Letters*. 12, p. 424-428, **1992**.
- [40] Keyson, D.; Volanti, D.P.; Cavalcante, L.S.; Simões, A.Z. Varela, J.A.; Longo, E. "CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method". *Materials Research Bulletin*, 43, p. 771-775, **2008**.
- [41] Fukushima, H.; Yamanaka, T.; Matsui, M. "Microwave heating of ceramics and its application to joining". *Journal of Materials Research*, 5, p. 397-405, **1990**.
- [42] J. R. Brandon, J. Samuels, W. R. Hodgkins, *Materials Research Society Proceedings*, p. 237, 1992.
- [43] Cheng, J.; Qiu, J.; Zhou, J.; Ye, N. "Microwave Processing of Materials II". *Materials Research Society*, p. 323, **1992**.
- [44] Cavalcante, L.S.; Marques, V.S.; Sczancoski, J.C.; Escote, M.T.; Joya, M.R.; Varela, J.A.; Santos, M.R.M.C.; Pizani, P.S.; Longo, E. "Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO<sub>3</sub> powders: A comparative study of processing in different furnaces" *Chemical Engineering Journal*, 143, p.299-307, **2008**.
- [45] EPA - Environmental Protection Agency, Office of Communications, Education and Public Affairs Editorial Services Division, Abril, **1994**.
- [46] SMA – Secretaria de Estado do Meio Ambiente (Comitê Consultivo de Controle da Poluição do sistema de Transportes do Estado de Transportes do Estado de São Paulo). Diretrizes e proposta Preliminar de Anteprojeto de Lei de política de Controle da Poluição Veicular e Transporte Sustentável, Documento de Discussão Pública, São Paulo, **1997**.

- 
- [47] Armor, J. N. "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen: a Review". *Catalysis Today* 26, 147-158, **1995**.
- [48] Roseiro, M. N. V.; "Morbidade por Problemas Respiratórios em Ribeirão Preto-SP de 1995 a 2001 Segundo Indicadores Ambientais, Sociais e Econômicos" Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação da USP, **2002**.
- [49] Rangel, M. C.; Carvalho M. F. A. "Impacto dos Catalisadores Automotivos no Controle da Qualidade do Ar" *Química Nova*, 26, p. 265-277, **2003**.
- [50] CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; Manual para implementação de um programa de prevenção à poluição. 4ª ed. São Paulo, **2002**.
- [51] MACINTYRE, A. J. *Ventilação Industrial e Controle da Poluição*. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 399, **1990**.
- [52] Pârvulescu, V. I.; Grange, P.; Delmon, B. "Catalytic Removal of NO". *Catalysis Today* 46, 233-316, **1998**.
- [53] Iliopoulou, E.F.; Efthimiadis, E.A.; Vasalos, I.A.; Barth, J.O.; Lercher, J. A. "Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst". *Applied Catalysis B*. 47, p.165-175, **2004**.
- [54] Lima, R. K. C.; Dimitrov, L.; Batista, M. S.; Roncolato, R.; Lau Lam, Y., Urquieta-Gonzalez, E. A. "Abatimento de NO com CO sobre Perovskitas à base de Lantânio, Ferro e/ou Cobalto", In XVI COBEQ, **2006**.
- [55] Da Silva, E. D. "Catalisadores à Base de Cu, Co ou Fe Trocados ou Suportados em Zeólita USY – Avaliação na Redução de NO com CO". Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar, São Carlos, **2008**.
- [56] Parsekian, V. L. "Fotoluminescente das Perovskitas SrTiO<sub>3</sub> E SrZrO<sub>3</sub> com ordem desordem estrutural". Tese de livre docência, apresentada no programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, **2008**.
- [57] Albarici, V.C. "Síntese e Caracterização de pós de Li<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub> e Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>." Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, **2004**.

- [58] Blasse, G.; Grabmaier, B. C. "Luminescent materials". New York: Springer – Verlag, **1974**.
- [59] Skoog, D. A.; Leary, J. J. "Principles of instrumental analysis". 4<sup>a</sup> ed., Orlando: Saunders College Publishing, **1992**.
- [60] Figueiredo, A. T. de, "Influência da Ordem e Desordem Estrutural na Fotoluminescência do CaTiO<sub>3</sub>". Tese de livre docência, apresentada no programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, **2007**.
- [61] Blasse G.; GRABMAIER, B. C. "Luminescent Materials". Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1994**.
- [62] Pinheiro, C. D. "Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes". Tese de livre docência, apresentada no programa de Pós-Graduação em Química, São Carlos, **2003**.
- [63] Sen, A.; Panchan, P. "A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders (M=Ca, Co, Ni, Cu, Zn)" Journal of the European Ceramic Society, 21, p. 745-750, **2001**.
- [64] Groerer, T. H. "Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces". In: MEYERS, R. A. Encyclopedia of analytical chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, 1, cap.2, p. 9209, **2000**.
- [65] Anicete-Santos, M.; Orhan, E.; Maurera, M. A. M. A.; Simões, L. G. P.; Souza, A. G.; Pizani, P. S., Leite, E. R.; Varela, J. A.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Longo, E. "Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO<sub>4</sub>". Physical Review B, 75, p.165105, **2007**.
- [66] Cavalcante, L. S.; Gurgel, M. F. C.; Simões, A. Z.; Longo, E.; Varela, J. A.; Joya, M. R, Pizani. P. S. "Intense visible photoluminescence in Ba(Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sup>-3</sup> thin films" Applied Physics Letters, 90, p.011901, 2007.
- [67] Keyson, D.; Longo, E.; Vasconcelos, J. S.; Varela, J. A.; Éber, S.; DerMaderosian, A. "Synthesis and ceramics processing by domestic microwave oven". Cerâmica, 52, p. 50-56, **2006**.
- [68] SANDERSON, B .S. "Characterization of Pigment Particles". IN: Pigment Handbook. Lewis, P.A. (Ed.). Ohio, Wiley-Interscience publication. p.107-116, **1987**.

- 
- [69] Xu, L.; Ding, Y-S.; Chen, C-H.; Zhao, L. C. Rimkus, Joesten, R.; Suib, S. L. "3D Flowerlike  $\alpha$ -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method Chemistry of Materials". 20, p. 308 - 316, **2008**.
- [70] Yanga, L-X.; Zhua, Y-J.; Tonga, H.; Lianga, Z-H.; Lia, L.; Zhanga, L. "Hydrothermal synthesis of nickel hydroxide nanostructures in mixed solvents of water and alcohol". Journal of Solid State Chemistry. 180, p. 2095-2101, **2007**.
- [71] Deabate, S.; Fourgeot, F.; Henn, F. "Effect of coprecipitated metal-ions on the electrochemistry of nickel-hydroxide thin-films - cyclic voltammetry in 1m koh". Journal of Power Sources, Lausanne, 87, p. 125-136, **2000**.
- [72] Bernard, M.C.; Cortes, R.; Keddani, M.; Takenouti, H.; Bernard, P.; Senyari, S. "Structural defects and electrochemical reactivity of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>", Journal of Power Sources 63, 247, **1996**.
- [73] Wood, D.L.; Tauc, J. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". Physical Review B, 5, p. 3144-3151, **1972**.
- [74] Kulkarnia, S.B.; Jamadadea, V.S.; Dhawalea, D.S.; Lokhande, C.D. "Synthesis and characterization of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> up grown nanoflakes by SILAR method". Applied Surface Science. 255, p.8390-8394, **2009**.
- [75] Wang, D.; Xu, R.; Wang, X.; Li, Y. "NiO nanorings and their unexpected catalytic property for CO oxidation". Nanotechnology, 17, 979-983, **2006**.
- [76] Qi, Y.; Qi, H.; Li, J.; Lu, C. Journal of Crystal Growth, v.310, p.422, 2008
- [77] Hiifner, S.; Steiner, P.; Sander, I. F. Reinert, H. Schmitt, Condensed Matter 86, p. 207-215, 1992.
- [78] C-B Wang, G-Y Gau, S-J Gau, C-W. Tang and J-L Bi, Catalysis Letters, v.101, p. 241, 2005.
- [79] J. T. Richardson, B. Turk, M. V. Twigg, Applied Catalysis A, v.148, p.97, 1996.