

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE TITÂNIA NANOESTRUTURADA

Román Alvarez Roca

São Carlos

2013



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

SÍNTESE E PROCESSAMENTO DE TITÂNIA NANOESTRUTURADA

Román Alvarez Roca

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
de Ciência e Engenharia de Materiais como  
requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

Agencia Financiadora: CAPES

São Carlos

2013

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

A473sp

Alvarez Roca, Román.

Síntese e processamento de titânia nanoestruturada /  
Román Alvarez Roca. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
114 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2013.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Cerâmica. 3. Titânia. I.  
Título.

CDD: 620.5 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATORIA

A minha filha Annia Beatriz, minha Betty, inspiração e força. A minha família.

## VITEA DO CANDIDATO

Mestre em Ciências Físicas pela Universidad de La Habana, Cuba (2001)

Licenciatura em Física pela Universidad de Oriente, Cuba (1994)



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

ROMAN ALVAREZ ROCA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 09 DE MAIO DE 2013.

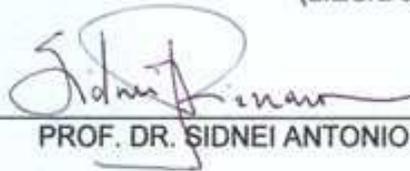
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. EDSON ROBERTO LEITE

ORIENTADOR

(LIEC/DQ, UFSCar)



PROF. DR. SIDNEI ANTONIO PIANARO

(DEMA/UEPG)



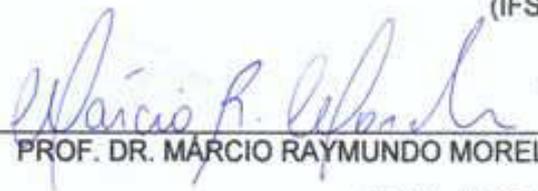
PROF.<sup>a</sup>. DR.<sup>a</sup>. DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA

(DeMa/UFSCar)



PROF. DR. VALMOR ROBERTO MASTELARO

(IFSC)



PROF. DR. MÁRCIO RAYMUNDO MORELLI

(DeMa /UFSCar)



## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José e Nancy, que possuem minha eterna admiração e mais profundo respeito. De características pessoais tão diferentes; aquele ditado “de trás de todo grande homem há uma grande mulher” foi feito para vocês. O amor, respeito e tolerância acima das diferenças, foi e será o seu maior legado na minha vida. Pela paciência, compreensão e sacrifício que sempre fizeram para nos educar. Vocês estiveram sempre prontos para me socorrer quando precisei. E ainda quando reclamavam “que eu não me abria para vocês”, foi porque já vocês tinham passado o “livrinho da vida” para mim. Obrigado por tudo.

A minha filha, Betty, por tua infinita compreensão desde teu olhar de adolescente. Desculpa a separação e a ausência quando precisaste de mim. Espero ter sido um bom pai no passado ...mas não tão bom como o pai que está por vir. Você é minha fonte de inspiração e de força. O futuro que nos aguarde juntos em outras grandes realizações.

Às minhas irmãs: Maite e Aime, pelo carinho, apoio e exemplo. Também fontes de inspiração e de força. Se eu conseguir ser de ajuda para vocês somente a metade do que vocês foram para mim, já será de bom tamanho. Muito obrigado pela nossa união.

Aos meus avôs, in memoriam, pela história de vida dedicada a ajudar. Pelo exemplo de superação, pela serenidade, a educação e as atenções.

Aos meus cunhados, Luis e Dismer, pela amizade e pela atenção que consagram a minha família. Aos meus tios, tias e primos que formam esta tão bela e unida família.

À minha esposa/namorada Rosangela. Companheira, amiga, fonte de força, serenidade e de amor. Obrigado pelo aprendizado e pela família que você me deu aqui em Brasil.

Ao meu orientador Edson Roberto Leite, pelo tempo, paciência, amizade, experiência e valiosas lições transmitidas para a realização desta pesquisa e, principalmente, para o meu desenvolvimento científico e pessoal.



Aos professores do PPGCEM e do LIEC, na UFSCar, que contribuíram grandemente para o meu enriquecimento intelectual. Aos docentes do Departamento de Física da Universidad de Oriente em Santiago de Cuba, Cuba. Primeiro professores; depois colegas, todos educadores, grandes culpados de minha paixão pela ciência.

A tantos e tantos amigos e colegas, nas ruas e universidades de Cuba e do Brasil, tantos que não alcançaria esta tese para listar todos; para não pecar de omissão, algo imperdoável, não vou mencionar nomes. Todos, independente da quantidade, estão no meu coração e na minha eterna gratidão. Porém, tem um pequeno grupo, não são amigos, não são colegas, ...nem bem sei o que são: Cleocir, Ednei, Ricardo, Bruno, Narcizo, Thiago, Marcos; obrigado pela identidade e a pele emprestadas no dia a dia.

A São Carlos e Brasil, complementos de minha vida e evolução pessoal e profissional.

À CAPES, pelo (des)auxílio financeiro para execução deste trabalho.

Ao DEMA e o LIEC pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora pelas correções e esclarecimentos.



## RESUMO

O  $\text{TiO}_2$  é amplamente utilizado em variadas aplicações. Nos últimos tempos, estas aplicações foram aprimoradas com o uso da nanotecnologia. Neste trabalho, foi investigado o processo de síntese por via sol-gel, a baixa temperatura, de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Na síntese, foi usado o  $\text{TiCl}_4$  como precursor em diferentes solventes (Octanol, Etanolamina e Terathane) e os produtos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Absorção de Gases (BET), Técnicas de Termoanálise (ATG, DSC) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). DRX e MET mostraram que o tamanho do cristalito varia de 4 a 16 nm, também foram mostradas diferentes morfologias de partículas e composições de fases (amorfa, anatase pura e mistura anatase/rutilo). As imagens de MET exibiram variações no comportamento morfológico dependendo das condições de síntese. Entre estas morfologias podem ser observadas nanoestruturas (1E e 3D) as quais são auto-montagens por coalescência orientada de nanopartículas primárias. O processamento cerâmico destas nanopartículas foi também investigado a partir do comportamento na compactação, a densificação e a sinterização. A curva de compressibilidade resulta num comportamento típico de amostras aglomeradas. O processo de densificação foi investigado por análise dilatométrica usando experimentos não-isotérmicos. Os parâmetros da densificação foram determinados e foi proposto o escorregamento do contorno de grão assistida por difusão superficial como o mecanismo de retração dominante. Foram aplicados diferentes métodos de sinterização (SC, TSS e *fast firing*). A microestrutura, por MEV, foi analisada e confrontada com os resultados das técnicas anteriores. Este trabalho mostrou que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podem ser facilmente manipuladas e adaptadas pela seleção do tipo de solvente, a concentração de  $\text{TiCl}_4$  e o tempo de síntese. Os principais processos de síntese e processamento são fortemente dependentes do alto estado de aglomeração das nanopartículas.



## **ABSTRACT**

### **SYNTHESIS AND PROCESSING OF TITANIA NANOSTRUCTURED**

The  $\text{TiO}_2$  is widely used in several applications. In recent times these applications have been enhanced with the use of the nanotechnology. In this work, the sol-gel synthesis process, at low temperature, of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles was investigated. The synthesis used  $\text{TiCl}_4$  as precursor in different solvents (Octanol, Ethanolamine and Terathane) and the products were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Gas Absorption (BET), Thermoanalytic Techniques (ATG, DSC) and Transmission Electron Microscopy (TEM). XRD and TEM showed the crystallite size ranging from 4 to 16 nm and different particles morphologies and phase compositions (amorphous, anatase pure, and anatase/rutile mixture) were also shown. TEM images displayed variations in the morphological behavior depending on the synthesis condition. Between these morphologies nanostructures (1D and 3D), which are primaries nanoparticles self-assembled by oriented attachment, can be observed. The ceramic processing of these nanopowders is also investigated from the compacting, densification and sintering behavior. The compressibility curve shows a typical behavior of agglomerates. The densification process was investigated by the dilatometric analysis using nonisothermal experiments. The densification parameters were determinate and the grain boundary sliding assisted by surface diffusion was proposed as the dominant shrinkage mechanism. Different sintering methods are applied (SC, TSS and fast firing). The microstructure, by SEM, is analyzed and confronted with previous results. This work showed that the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles could be easily engineered and adapted by the solvent type, the  $\text{TiCl}_4$  concentration and the synthesis time. The principal processes of the synthesis and processing are dependents strongly of the high agglomerate state of the nanopowders.



## PUBLICAÇÕES

- ROCA, R. ALVAREZ ; GONCALVES, R. ; E R LEITE . Influence of different processing conditions on performance of mesoporous TiO<sub>2</sub> electrodes for dye solar cells. 8th International Latin American Conference on Powder Technology. PETECH 2011, Florianopolis, Brasil, Anais (Mídia Eletrônica) 2011.
- ROCA, R. ALVAREZ ; E R LEITE . Compacting and sintering characteristics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Apresentado em 20 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECiMat, Joinville, Brasil, Resumo Estendido, 2012.
- ROCA, R. ALVAREZ ; E R LEITE . Different solvents in the nanocrystalline TiO<sub>2</sub> synthesis and effects on morphology and self-assembly evolution, Apresentado em 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. NANOMAT, São Carlos, Brasil, Livro de Resumos 2012.
- R. ALVAREZ ROCA AND E. R. LEITE, Size and Shape Tailoring of Titania Nanoparticles Synthesized by Solvothermal Route in Different Solvents., **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 96, p. 96-102, 2013.
- ROMAN ALVAREZ ROCA AND EDSON ROBERTO LEITE, Compacting and sintering characteristics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, SUBMETIDO PARA **Materials Research**, 2013.



## SUMARIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
ABREVIAÇÕES .....	xxi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Nanopartículas e nanoestruturas .....	3
2.2 Sínteses, estabilização coloidal e tratamento térmico de pós nanométricos .....	6
2.3 Conformação e sinterização de nano-pós cerâmicos .....	11
2.4 TiO <sub>2</sub> : Síntese, propriedades e aplicação .....	18
3. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	23
3.1 Reagentes e métodos de síntese .....	23
3.2 Técnicas Experimentais .....	23
3.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX) .....	23
3.2.2 Análise Termogravimétrica (ATG).....	25
3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - do inglês-) .....	25
3.2.4 Área Superficial Específica (BET) .....	25
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV) .....	26
3.2.6 Conformação dos corpos volumétricos por prensagem .....	26
3.2.7 Dilatometria .....	27
3.2.8 Sinterização .....	27
3.2.9 Análises da microestrutura .....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1 Síntese .....	31
4.1.1 Síntese das nanopartículas: formato, aglomeração e controle	

de fases .....	31
4.1.2 Efeitos dos solventes nos diferentes processos durante a síntese.....	44
4.2 Processamento .....	57
4.2.1 Tratamento térmico aos pós .....	57
4.2.2 Comportamento da compactação .....	72
4.2.3 Retração e cinética de densificação .....	77
4.2.4 Análise microestrutural .....	86
5. CONCLUSÕES .....	98
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	99
7. REFERÊNCIAS .....	100

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Valores obtidos para o tamanho médio das partículas e a porcentagem de transformação de rutilo com algumas das diferentes condições de síntese utilizadas .....	34
Tabela 4.2 Valores das perdas de massa experimentados para os pós de TiO <sub>2</sub> em diferentes condições de reação e diferentes solventes .....	60
Tabela 4.3. Expressões utilizadas e valores de energia de ativação determinados para diferentes modelos que descrevem a transformação a-r.....	69
Tabela 4.4. Algumas características relacionadas ao processos de transformação a-r reportadas e os resultados do deste estudo.....	71
Tabela 4.5 Valores de P <sub>b</sub> reportados para vários nano-óxidos .....	74
Tabela 4.6 Parâmetros da sinterização .....	85
Tabela 4.7 Ciclos utilizados para SC e TSS no presente trabalho e as correspondentes DR determinadas .....	88



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Crescimento de nanoestruturas, 1D e 3D, por AO e por coalescência aleatória .....	5
Figura 2.2 Etapas do método sol-gel até a obtenção do formato final do produto.....	8
Figura 2.3 Relação entre o balanço energético do sistema e sua estabilidade coloidal. São considerados somente os efeitos das interações de Van der Waals e estérica .....	10
Figura 2.4 Tipos de poros que podem-se formar em nanopós aglomerados.....	12
Figura 2.5 (a) comportamento da densidade do corpo a verde com a pressão de compactação para pós com ligação intra-aglomerados fraca e forte [37]; (b) etapas da compressibilidade de um pó fracamente aglomerado.....	14
Figura 2.6 Estruturas das fases anatase e rutilo do TiO <sub>2</sub> .....	18
Figura 3.1 Produto da síntese para os tempos de síntese de 24 e 72 horas.....	24
Figura 3.2 Forno tubular utilizado nos diferentes tratamentos térmicos as amostras.....	27
Figura 3.3 Esquema geral de um ciclo de Sinterização em Duas Etapas .....	28
Figura 4.1. DRX das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> preparadas em diferentes condições de reação: razão molar 1:10 (baixa concentração de TiCl <sub>4</sub> ) e 72 h de reação para os três diferentes solventes.....	32
Figura 4.2. DRX de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> preparadas em diferentes condições de reação: (a) razões molares de 5:10 e 10:10 (intermédia e alta concentração de TiCl <sub>4</sub> , respectivamente) e 72 h para Am e Tr utilizados como solventes e (b) Oc como solvente nas três razões molares (1:10 é apresentada novamente a modo de comparação) e tempo de síntese de 72 h. Picos da fase rutilo estão destacados com asterisco .....	33

- Figura 4.3 Curvas típicas das isotermas de absorção–dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para as amostras sintetizadas nos diferentes solventes utilizados.....35
- Figura 4.4. Imagens de MET das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> com razão molar 1:10 (concentração baixa de TiCl<sub>4</sub>). São apresentados detalhes da fase amorfa, aglomerados de nanopartículas com OA parcial ou completo e a morfologia das partículas para (a) Am, (b) Tr e (c) Oc. A barra das inserções em (a) é 5nm .....38
- Figura 4.5. Imagens de MET das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas em Tr com razão molar 5:10 de (a) e 36 h (b) 72. Inserida em (a) e (b) ampliações que mostram parcial ou completa OA entre as partículas. Nas inserções em (b) a barra é de 10 nm .....40
- Figura 4.6 Imagens de MET para nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas em Tr com razão molar 10:10 e 72 horas. O círculo em (a) destaca uma estrutura ramificada. (b) Estrutura de nanobastonete individual e (c) - (e) estruturas de nanobastonetes ramificadas mostrando os ângulos característicos.....42
- Figura 4.7. Imagens de MET das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas em Oc com (a) 5:10 e 72 h, (b) 10:10 e 36 h e (c) 10:10 e 72 h razão molar e tempo de síntese, respectivamente; (d) imagens de HRTEM das estruturas secundárias na forma de Wulff e duas imagens de projeções bi-dimensional .....44
- Figura 4.8. Imagens de HRMET de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizados em Oc apresentando: (a) elementos cristalográficos que confirmam a fase anatase; e (b) OA perfeito entre os grãos A e B e imperfeito entre os grãos B e C .....45
- Figura 4.9. Imagens de HRMET do nanofio de rutilo sintetizado em Oc .....46
- Figura 4.10. Diagrama de fases (DF) tamanho de partícula – temperatura para o TiO<sub>2</sub>: (a) representação esquemática da regra da alavanca utilizada nos cálculos; (b) sobre o DF proposto em [65] se mostram os valores de C<sub>A</sub> e C<sub>B</sub> determinados neste estudo. As linhas descontinua e continua representam os valores experimentais das

temperaturas utilizadas em [65] e no presente trabalho, respectivamente .....	50
Figura 4.11 Variação da morfologia das partículas de anatase, para a síntese em Oc a 72 h, com a variação da concentração de $TiCl_4$ , representada pela flecha .....	52
Figura 4.12. Esquema do mecanismo da reação a partir do complexo intermédio sugerido neste estudo para cada solvente e a fase resultante.....	55
Figura 4.13. Representação esquemática da reação: (a) sistema não homogêneo; (b) modelo de LaMer e evolução temporal da reação global para cada subregião e (c) morfologia final das partículas secundárias com o crescimento hierárquico .....	56
Figura 4.14. ATG para as sínteses em Tr e Oc com diferentes condições da reação. São destacados diferentes regimes no comportamento das curvas.....	59
Figura 4.15. Curvas de DSC para o produto de uma reação em diferentes solvente e diferentes condições .....	61
Figura 4.16. ATG para a sínteses em Tr, as condições da reação se indicam na figura, destacando um comportamento diferente entre diferentes regiões de uma mesma reação .....	62
Figura 4.17: DRX para os pós obtidos da reação em Tr e calcinados em ar a diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ....	63
Figura 4.18: DRX para os pós obtidos da reação em Oc e calcinados em ar a diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	64
Figura 4.19 Comportamento com a temperatura de calcinação de: (a) a porcentagem de rutilo durante a transformação para a síntese em ambos solventes; e (b) variação do tamanho da partícula para a síntese em Tr.....	65
Figura 4.20 DRX para os pós obtidos da reação em Am e calcinados em ar a diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	66

- Figura 4.21 Morfologia do pó calcinado a 700 °C (com taxa de aquecimento de 10 °C/min.) das amostras obtidas da reação em: (a) Am, (b) Tr e (c) Oc .....67
- Figura 4.22 Gráfico do  $\ln[f(x,d)]$  vs o inverso da temperatura para vários modelos cinéticos da transformação de fase. A figura mostra também o comportamento para o crescimento do grão .....70
- Figura 4.23 Densidade do compacto a verde (em % da densidade teórica) vs o log da pressão de compactação das amostras Tr400, Tr600 e PC500. As setas indicam a força do aglomerado .....73
- Figura 4.24 Relação entre os parâmetros  $P_0$  e  $b$ , da equação 4.5, para vários sistemas reportados na literatura e os deste estudo .....76
- Figura 4.25 Retração linear ( $\Delta L/L_0$ ) como uma função da temperatura, numa taxa de 10 °C/min, da amostra Tr400 para diferentes condições de compactação.....78
- Figura 4.26 Curva da taxa de retração linear em função da temperatura , numa taxa de 10 °C/min, para as amostras Tr400 e Tr600 e diferentes condições de compactação. Inserido o comportamento para a amostra PC500.....79
- Figura 4.27. Representação esquemática do processo de quebra dos aglomerados constituídos por um núcleo de partículas agregadas e uma camada de partículas mais fracamente aglomeradas ... 81
- Figura 4.28. Isoterma a 1150°C da retração lineal vs tempo, na forma log-log, da amostra Tr400 para duas diferentes pressões de compactação.....83
- Figura 4.29. Representação da retração lineal na forma  $\ln[\Psi/T]$  vs  $1/T$ , com três diferentes taxas de aquecimento, para a amostra Tr400 .....84
- Figura 4.30 Micrografias das amostras processadas por: (a) SC e (b) *fast firing*, a 1000°C; (c) 1150 °C e (d) 1250 °C .....89
- Figura 4.31 Micrografia mostrando regiões de grandes poros nas amostras sinterizadas por SC a 1000°C (a), e 1200°C (b) .....93

- Figura 4.32 (a) Microestrutura da amostra sintetizada a 1400 °C. Se mostram o esquema (b) e detalhes (c) de morfologias típicas do processo de cavitação por fluência .....94
- Figura 4.32 Evolução do sistema, por etapas, desde a síntese até resultar na microestrutura de cavidades observada a 1400 °C .....96



## ABREVIACOES

1D	uni-dimensional
2D	bi-dimensional
3D	tri-dimensional
Am	Amino-etanol; 2-Etanolamina
a-r	Transformação anatase – rutilo
ATG	Análise Termogravimétrica
BLi	Bateria de Lítio
C <sub>A</sub>	Valor do tamanho de grão para a línea que separa as regiões anatase puro-coexistência de fases, no DF Temperatura-tamanho.
C <sub>B</sub>	Valor do tamanho de grão para a línea que separa as regiões coexistência de fases-rutilo puro, no DF Temperatura-tamanho.
C <sub>o</sub>	Valor do tamanho de grao no interior da região de coexistência de fases, no DF Temperatura-tamanho.
D	Tamanho de particular ou de cristalito
D <sub>ARQ</sub>	Densidade determinada pelo Método de Arquimedes
D <sub>L</sub>	Densidade absoluta da gua
DF	Diagrama de Fases
DR	Densidade Relativa
DRX	Difraco de Raios X
E	Energia de ativação para a transformação anatase-rutilo
ESI	do inglês <i>Electronic Supplementary Information</i>
HRMET	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
JMKA	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
L	Comprimento das amostras nos ensaios de dilatometria
L <sub>o</sub>	Comprimento inicial das amostras nos ensaios de dilatometria
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m,n	Expoentes de equações empíricas
OA	Coalescência orientada
Oc	n-Octanol ou Octil-lcool
Q	Energia de ativação para o crescimento de grão
Q <sub>s</sub>	Energia de ativação da sinterização.
SC	Sinterização convencional

Tr	Politetrametileno Éter Glicol ou Teratane
TSS	Sinterização em Duas Etapas
$W_B$	Fração de fase
x	Porcentagem de rutilo.
$\alpha$	Identificação utilizada para um plano espacial.
$\gamma$	Tensão ou Energia superficial

## 1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento sócio tecnológico surgem novas áreas para o conhecimento humano, dentre as quais se pode citar a nanotecnologia. Esta consiste no “design”, manipulação e produção de partículas, dispositivos e sistemas nos quais a forma e o tamanho são controlados em escala nanométrica. Um estudo mais completo de nanopartículas explora os métodos de obtenção, as propriedades, as técnicas de caracterização e a correlação entre a estrutura e as propriedades. Os sistemas nanoparticulados são conhecidos por apresentarem excelentes propriedades químicas e físicas de interesse para aplicações como catalisadores, fotocatalisadores, células fotovoltaicas, sensores de gás e como precursor para a construção de dispositivos nanoestruturados. Desta forma, a nanotecnologia se enquadra, dentro das tecnologias emergentes, como a mais multidisciplinar, centrando a interação de conhecimentos e técnicas da Física, da Química, da Biologia, da Medicina e da Informática, bem como dos diferentes ramos da Engenharia. Áreas de grande impacto no cotidiano da vida humana estão sendo beneficiadas com essas pesquisas.

No presente estudo será explorada a via de síntese sol-gel não aquosa para a obtenção de nanopartículas de óxido titânio,  $\text{TiO}_2$ . Este material é tema de um grande número de pesquisas devido a suas propriedades e aplicações físico-químicas nas áreas da catálise e fotocatalise, pigmentos, sensores de gás, dispositivos fotovoltaicos, de sistemas óticos e eletro-eletrônicos. É em virtude desta importância das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que uma grande variedade de métodos e aproximações para a síntese têm sido reportadas na literatura, permanecendo em aberto um amplo campo de pesquisa nesta área. Além da síntese, muitos estudos mostram os variados métodos e técnicas utilizados e fenômenos que emergem durante o processamento cerâmico de pós nanométricos, assim como os esforços por aperfeiçoar as características do material para diferentes aplicações diante dos retos impostos pelas limitações e problemas que ainda existem.

Dificuldade tais como métodos de sínteses que resultam em fases amorfas não desejadas, problemas com o grau de dispersão/estabilização das soluções coloidais durante o processamento, tratamentos térmicos necessários para consolidar/sinterizar os nanomateriais que resultam num crescimento exagerado das partículas, entre outros, ainda são retos a serem superados nesta área. Neste contexto, a motivação deste trabalho é estudar e aprimorar vias de sínteses e condições de processamento do  $\text{TiO}_2$  nanométrico com o intuito de expor e/ou superar dificuldades típicas destes processos. Este trabalho explora a sólida competência do grupo de pesquisas na área de síntese não aquosa de óxidos nanométricos e a experiência nas mais variadas técnicas de caracterização. Sendo assim, foram estabelecidos os seguintes objetivos.

### **OBJETIVOS**

- Obter cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  nanométricas pelo método de síntese sol-gel não aquoso e avaliar o efeito, no nanopó, das diferentes condições de sínteses; como: diferentes solventes, diferentes tempos de reação, entre outras; nas características finais; entre elas: tamanho, distribuição e formato das nanopartículas, fases presentes e grau de aglomeração;
- Determinar o efeito destas características pós-síntese dos pós nanométricos no posterior processamento, assim como na evolução estrutural e morfológica;
- Estudar diferentes condições de conformação e sinterização das nanocerâmicas de  $\text{TiO}_2$ , avaliando o desempenho e eficácia dos diferentes métodos a serem utilizados.

Através da análise dos resultados obtidos procura-se conhecer e aperfeiçoar os processos, mecanismos e fenômenos físicos que acontecem no material de modo a otimizar suas características e seu comportamento final.

A finalidade do trabalho está na contribuição à descrição da via de síntese sol-gel não aquosa de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e o processamento destes nanopós desde o tratamento da solução coloidal até a sinterização final das cerâmicas. As contribuições científicas desta tese serão somadas ao acervo de trabalhos e ideias desenvolvidas pelo grupo no qual está sendo desenvolvido o trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nanopartículas e nanoestruturas.

Por conta do tamanho muito pequeno das partículas e, conseqüentemente, da alta área superficial, os nanomateriais cristalinos exibem uma variedade de propriedades que são diferentes e, em muitas ocasiões, consideravelmente melhoradas quando comparados com aquelas dos materiais convencionais com igual composição química [1]. Estas mudanças são devido a que muitos dos fenômenos responsáveis pelos comportamentos observados são fortemente dependentes, tanto dos efeitos de tamanho quanto das características físico-químicas das superfícies.

Várias propriedades químicas são favorecidas pelo grande área superficial típica dos sistemas nanoparticulados. Esta característica permite que um maior número de átomos encontre-se em contacto nas interfaces promovendo a difusividade e, portanto, a reatividade entre as partículas. Este aumento da reatividade influencia na diminuição de temperaturas características onde são ativados processos como a cristalização, as transformações de fases, a sinterização, entre outras [2]. Também para detecção e aplicações catalíticas, a elevada área superficial é uma propriedade importante e fundamental.

Em adição, propriedades físicas como as elétricas, óticas e magnéticas também apresentam forte dependência dos efeitos de tamanho e das características das interfaces [3]. A redução do tamanho de grão e o tipo e nível de concentração das imperfeições nos contornos de grão e interfaces têm grande influência na resistência elétrica, na propagação das vibrações, no espalhamento dos elétrons e da luz e na interação dos domínios magnéticos. Por outro lado, as distorções estruturais associadas às interfaces podem diminuir a Temperatura de Curie e reduzir o valor da Magnetização de Saturação [3]. Além disso, sistemas de partículas ultra pequenas podem cair num estado de transição das propriedades do material do domínio volumétrico ao domínio molecular que exhibe efeitos de quantização [4-6], tais como: aumento da energia da banda proibida com a diminuição do tamanho da partícula e de mudanças de cor.

Um aspecto particularmente interessante e que tem atraído muita atenção é a possibilidade que oferecem as nanopartículas de serem utilizadas como unidade básica estrutural, ou “bloco de construção”, no design, obtenção e aplicação de nanoestruturas ou nanodispositivos [7-12]. Estas nano-superestruturas podem ser 1D (com formatos de fios, fibras, tubos), 2D (folhas, recobrimentos) e 3D (esfera, flor, couve, ouriço). A utilização de nanoestruturas auto-organizadas 1D em construções hierárquicas de arquitetura 2D ou 3D tem atraído grande atenção porque eles podem apresentar propriedades interessantes por causa de: i) o grande número de sítios ativos, ii) a morfologia multi-dimensional, que pode produzir efeitos anisotrópico, e iii) a combinação dos efeitos nas escalas micro e nanométricas [8]. Em filmes finos as nanoestruturas 1D podem acelerar o movimento de elétrons em uma direção e reduzir a sua recombinação, como é mostrado em fotoeletrodos de células solares a base de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  [8,11,12]. Porém, nanoestruturas hierárquica 3D em forma de flor a base de  $\text{TiO}_2$ , mostraram pobre capacidade de carregamento do corante sensibilizante podendo não ser adequada para o fotoeletrodo na célula solar [13]. Além disso, o complexo emaranhado que pode ser construído com nanoestruturas 3D torna-se altamente desejado e mais eficiente em aplicações que requerem de “colheita” de luz devido à excelente dispersão que sofre a luz incidente no interior das estruturas. Esta diversidade de resultados é evidência da necessidade da mais completa descrição e compreensão do(s) mecanismo(s) de crescimento pelo qual passa a “montagem” da nanoestrutura. Além da identificação do mecanismo de crescimento, é vital o estudo da influência e dos efeitos dos parâmetros de síntese e processamento: tempos e temperaturas de reação, pressão, concentrações de solventes e aditivos, entre outros.

Nos últimos anos, um mecanismo que ganha espaços e força na interpretação do crescimento de nanoestruturas multidimensionais é o mecanismo de auto-montagem ou auto-organização por coalescência orientada, OA (do inglês “*oriented attachment*”) [14, 15-17]. Neste processo as nanopartículas, de grande área superficial e baixa massa, agrupam-se espontaneamente para reduzir a energia total, removendo a energia superficial.

Elas são atraídas através das superfícies expostas adjacentes com orientação cristalográfica comum, iso-orientação. Geralmente estas superfícies adjacentes resultam ser as de maior energia superficial maximizando assim a eficiência do processo de redução de energia superficial. O mecanismo de AO é relevante nos casos em que as partículas são livres para se mover colidindo e se reorientando. Isto pode ter lugar em suspeições coloidais bem dispersas ou em um estado fracamente flocladas [18]. A Figura 2.1 compara esquematicamente o crescimento de um cristal por coalescência aleatória, ou clássica, e o crescimento por AO. A figura também mostra nanoestruturas montadas por AO em 1D e 3D. A OA é considerada um mecanismo não clássico de cristalização. Em contraste com a cristalização clássica, por mediação iônica, os eventos não clássicos de cristalização são sempre por mediação de partículas como blocos iniciais e envolvem um processo de transformação mesoscópica.

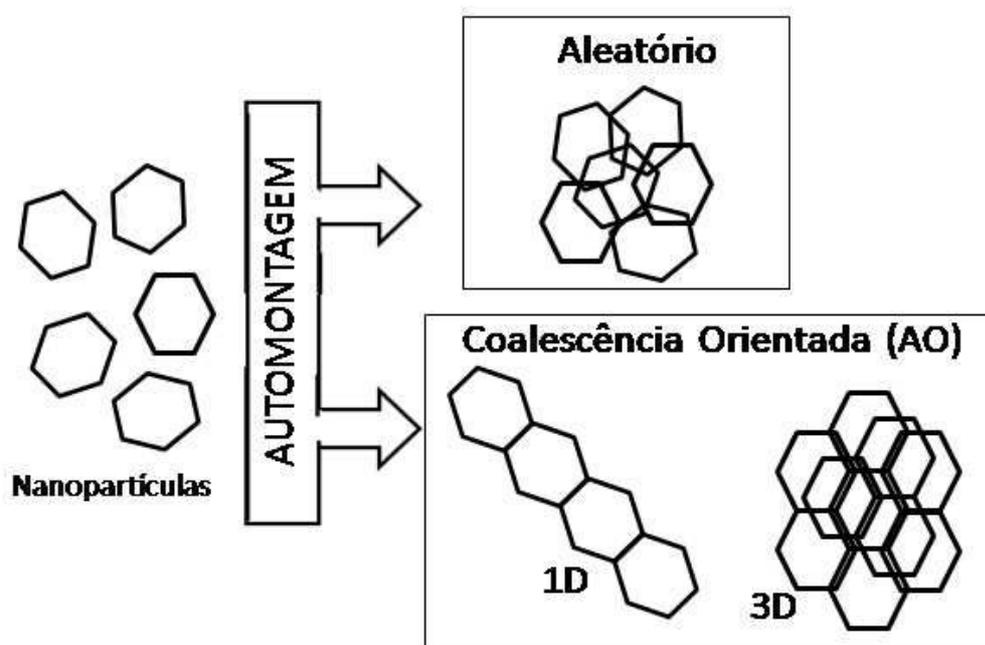


Figura 2.1 Crescimento de nanoestruturas, 1D e 3D, por AO e por coalescência aleatória.

O processo de cristalização não clássica envolve a disposição das nanopartículas primárias em um “cluster” iso-orientado cristalograficamente via OA, que pode formar um único cristal mediante fusão das partículas. Se estas estiverem revestidas com algum componente orgânico, eles podem formar um mesocristal, possivelmente seguido por fusão de um cristal iso-orientado e, finalmente, para um único cristal. Vários estudos foram realizados com o intuito de mostrar e interpretar os efeitos de diferentes parâmetros e condições sobre o mecanismo de AO tais como: temperaturas e tempos de reação, valores de pH, concentração e tipo de solvente, entre outros, e para tentar interpretar a cinética de crescimento destas nanoestruturas [7,15,18].

2.2 Sínteses, estabilização coloidal e tratamento térmico de pós nanométricos.

O desenvolvimento dos métodos de sínteses tem por objetivo a obtenção de nanomateriais de características altamente específicas para potencializar determinadas propriedades e aplicações. A escolha do método de síntese depende do tipo de material que se deseja obter e das possibilidades de ter o maior controle sob as mais importantes características do nanomaterial a ser obtido [1, 19]. Em alguns casos também são observados aspectos tecnológicos como: o volume de produção requerido e a relação custo-benefício. Para um pó cerâmico o método de síntese deverá permitir o controle sobre características físico-químicas ideais como: o tamanho e a distribuição e formato das nanopartículas, reduzir o grau de aglomeração, obter alto nível de pureza e homogeneidade química e um adequado controle dos defeitos e das propriedades superficiais [20,21].

Como processo inicial para a obtenção de nanopartículas cerâmicas, a etapa da síntese tem sido objeto de muita atenção [1,20,22,23]. São utilizados diferentes métodos de classificação das rotas de sínteses. Entre eles aquela que separa em duas categorias: os métodos por síntese física e os métodos por síntese química. A síntese física utiliza principalmente sólidos como matéria prima e com a aplicação de energia térmica e/ou mecânica, reduz o sólido a

um pó fino [22]. Por sua vez, a síntese por rotas químicas obtêm pós ultrafinos com reações simples, através de manipulação da cinética da reação favorecendo a nucleação das partículas [14,23]. Embora, em vários casos envolve técnicas mais complexas que os métodos cerâmicos convencionais, as rotas químicas apresentam varias vantagem sobre as rotas físicas. Com estas rotas pode-se ter um melhor controle das impurezas e de outros parâmetros da síntese aumentando a homogeneidade e a pureza do material obtido.

Por estas vantagens este trabalho escolheu uma rota de síntese por método químico. Particularmente é direcionado à aplicação da via sol-gel de síntese de nanopartículas. No método sol-gel, primeiramente é preparada uma solução precursora apropriada (sais ou compostos orgânicos de metais), seguida pela conversão numa rede homogênea do óxido (gel) após a hidrólise e a condensação. O óxido resulta da secagem e subsequente calcinação. Uma das vantagens desta rota é a possibilidade de obter materiais de variados formatos como filmes finos, fibras, materiais densos, entre outros. A Figura 2.2 mostra varias etapas e diferentes processamentos por este método.

O método via sol-gel aquoso provou ser altamente satisfatório na síntese de óxidos metálicos convencionais [14,24]. Entretanto, para a obtenção dos correspondentes nano-óxidos esta rota da síntese não mostra igual eficiência nem se consegue adaptar diretamente. A razão principal é que o método sol-gel aquoso conduz tipicamente a precipitados amorfos os que, para transformar-se ao material cristalino desejado, requerem de uma etapa de calcinação. Esta etapa leva, na maioria dos casos, a um crescimento de grão descontrolado. Por isto, para a síntese controlada do tamanho da partícula, uo outros parâmetros do sistema nanoparticulado, o método torna-se uma opção não viável. Além disso, outro problema resulta da ação dupla da água, atuando como ligante e solvente.

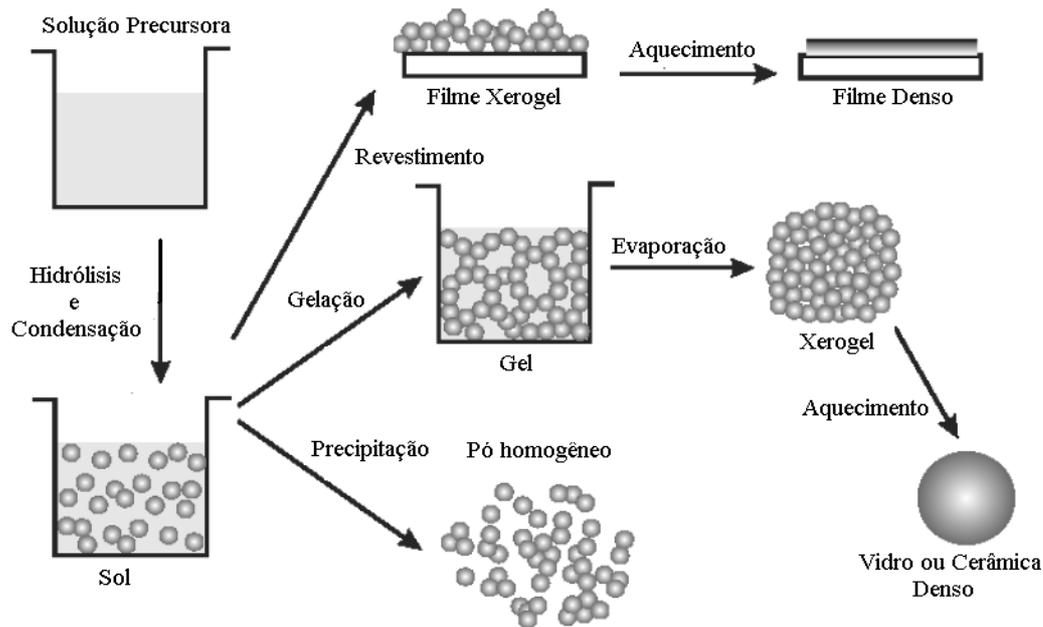


Figura 2.2 - Etapas do método sol-gel até a obtenção do formato final do produto.

Quando comparadas, diferentemente das rotas aquosas e as rotas assistidas por surfactantes [24,25], as rotas não-aquosas simples usam orgânicos como solventes que atuam como ligantes e permite o controle do crescimento das nanopartículas sem precisar de ligantes adicionais [14,15,26]. A mudança da química da reação em meio aquoso e da elevada reatividade da água para processos não hidrolíticos diminui drasticamente as velocidades de reação e conduz a uma cristalização que pode ser mais “manipulada”. Por outro lado, a química da ligação carbono-oxigênio é bem conhecido da química orgânica e, por conseguinte, esta via possibilita adaptar os princípios da reação da química orgânica para a síntese de nanopartículas inorgânicas. A grande variedade de compostos orgânicos que podem ser utilizados tanto como solventes quanto como precursores é outra das vantagens desta via não aquosa. Esta diversidade de características nas reações em meio não aquoso e os efeitos no tamanho, formato, estrutura, composição e propriedades de diferentes nanomateriais foram mostradas na literatura [14,15,26,27].

Os processos de síntese química em meio líquido, como é o caso do sol-gel não aquoso, passam pela obtenção das nanopartículas dissolvidas ou

dispersas numa suspensão coloidal. O sucesso no posterior processamento até atingir uma aplicação particular depende em grande medida da habilidade de dispersar corretamente estas nanopartículas no líquido [18,28-30]. Muitas das aplicações exigem que a suspensão seja inicialmente bem dispersada e que permaneçam, ao longo do tempo, nesse estado suprimindo qualquer tipo de aglomerados ou agregados. A suspensão coloidal é constituída pelo pó nanométrico e um solvente, ao qual podem ser adicionados dispersantes, plastificantes ou outros aditivos. Na consolidação da suspensão coloidal é importante observar as propriedades físico-químicas da superfície das partículas e a distribuição granulométrica do pó. O estado da estabilidade da suspensão coloidal depende da interação entre as partículas e destas com o meio [18,31]. Para as nanopartículas, a elevada área superficial acentua as forças de superfície aumentando a tendência à aglomeração [28,31,32]. As forças superficiais podem ser de natureza atrativa, como as interações de Van der Waals, e as de natureza repulsiva, como as interações eletrostáticas (tipo partícula-partícula ou tipo dupla camada) e as interações estéricas [28,31,33]. Uma suspensão é estabilizada quando as forças repulsivas excedem as atrativas. Os mecanismos básicos para a geração de forças repulsivas para aumentar a estabilidade baseiam-se nos efeitos: eletrostático, estérico e eletroestérico. Estes efeitos são conseguidos modificando as superfícies com aditivos incorporados durante ou posterior a síntese [28,33].

No caso particular da síntese não aquosa, o orgânico utilizado, que podem ser compostos poliméricos ou não, transfere à solução um forte componente estérico. Uma representação, do ponto de vista energético, do que pode acontecer na suspensão, quando consideradas somente os efeitos atrativos por Van der Waals e efeitos estéricos repulsivos, é mostrado na figura 2.3. A curva energética mostra dois mínimos e um ponto máximo de energia. A energia própria do sistema em relação a estes três pontos determinará o estado que pode ser alcançado na estabilidade de suspensão coloidal.

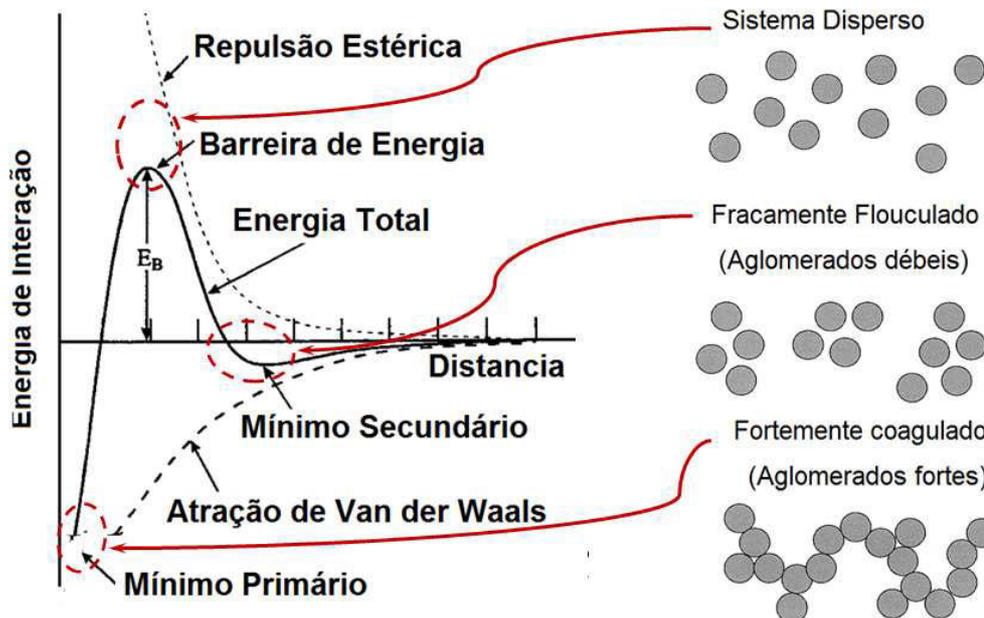


Figura 2.3 Relação entre o balanço energético do sistema e sua estabilidade coloidal. São considerados somente os efeitos das interações de Van der Waals e estérica.

Em muitas reações, os orgânicos utilizados apresentam dimensões relativamente grandes. Devido a isto dificilmente o sistema consegue acessar o mínimo primário de energia, isto é, o estado de coagulação mais forte. Tornando assim mais comumente observados estados de vão entre a dispersão e a aglomeração débil. O sucesso na preparação de suspensões com determinados requerimentos de estabilidade demanda da seleção de adequados parâmetros de síntese e aditivos e são frequentemente complementadas com técnicas de ultrasonificação ou moagem para atingir o estado de estabilidade mais favorável dependendo do resultado final desejado.

No processamento cerâmico e após a obtenção da solução coloidal resulta necessário aplicar na amostra determinados tratamentos térmicos. Isto é por duas finalidades fundamentais: secagem e/ou calcinação. Estas etapas podem ser separadas ou num mesmo processo. A secagem dos pós dá-se fundamentalmente de maneira convencional em fornos para eliminar solventes e/ou aditivos de processamento. Esta etapa deve ser observada com interesse, pois alguns materiais tendem a formar aglomerados densos, grandes e duros,

devido à polimerização e a efeitos de capilaridade e transporte de massa [34,35]. A calcinação é feita com o objetivo de consolidar ou estabilizar uma estrutura cristalina desejada. Esta etapa exerce grande influência nas características físicas dos pós obtidos dependendo de parâmetros como: a temperatura, o tempo e a atmosfera utilizados. Estes parâmetros são determinados pelas condições físicas necessárias para a formação dos óxidos. De modo geral, durante a calcinação, na medida em que a temperatura de calcinação aumenta, pode haver um aumento na taxa de reação levando ao aumento no tamanho das partículas e diminuindo a área superficial destas. Por outro lado, se a temperatura de calcinação for baixa, a taxa da reação pode ser muito lenta e resultar em pós com baixa homogeneidade química. Estes comportamentos impõem uma rigorosa observação do processo de tratamento térmico durante o processamento de pós nanométricos a fim de compreender os mecanismos e efeitos ativados.

### 2.3 Conformação e sinterização de nano-pós cerâmicos.

Além das vias de sínteses e o processamento da solução coloidal, a obtenção dos materiais cerâmicos passa por uma etapa na qual, o pó obtido é processado com o intuito de produzir microestruturas compactas, com contato inter-partículas consolidado e de alta densidade, tal que as propriedades intrínsecas possam ser aproveitadas na sua totalidade. Esta etapa, conhecida como sinterização, refere-se ao processo de queima e consolidação de um corpo (com a eliminação de espaços ou poros) a partir de um pó [22,36]. Mas, prévia à sinterização, necessariamente deve acontecer uma etapa na qual o pó é conformado num corpo volumétrico e pré-consolidado que é a etapa de compactação, nomeada também de conformação do corpo a verde. A compactação é necessária para colocar as partículas tão próximas quanto possível, com o objetivo de ter um corpo no formato desejado, com suficiente resistência ao manuseio e reduzir ao máximo a porosidade inicial. É necessário que a compactação seja adequada para aumentar o empacotamento das partículas e diminuir o estado de aglomeração do pó [22,36,37]. A

compactação é realizada basicamente por prensagem. Descrições das diferentes técnicas e variantes; prensagem uniaxial (uni ou bidirecional), prensagem isostática, entre outras; assim como as vantagens e desvantagens de cada uma destas técnicas são relatada na literatura [22,38].

O comportamento da compactação do pó, denominado frequentemente grau de compactação, é descrito com o acompanhamento do comportamento da densidade relativa do compacto a verde. A densidade ideal para pós de partículas idealmente esféricas do mesmo tamanho e com empacotamento denso é de 74 % [22]. No entanto, em pós cerâmicos reais, as partículas se apresentam em formatos irregulares e tamanhos diferentes. No caso particular das nanopartículas é comum a presença de aglomerados que podem ter ligação fraca ou forte entre as partículas, como é representado na Figura 2.4. Existem muitas dificuldades na preparação de compactos de nanopós [34,35,37], as quais são relacionadas à: baixa densidade aparente causada por problemas de aglomeração; alta área superficial em relação ao volume; alto conteúdo de gases adsorvidos e grande fricção interpartículas. Durante a compactação de um pó aglomerado, as amostras formadas resultam em duas diferentes populações, ou distribuição bimodal, de poros. Os poros formados entre os “clusters” ou aglomerados, chamados de poros interaglomerados, e os espaços entre as partículas, chamados de poros intra-aglomerado ou interpartícula.

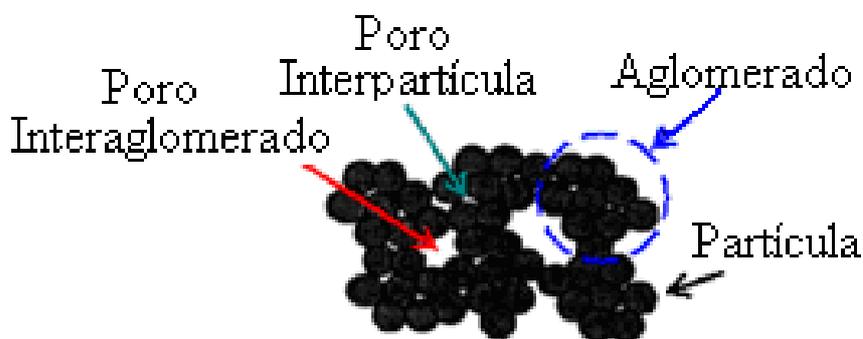
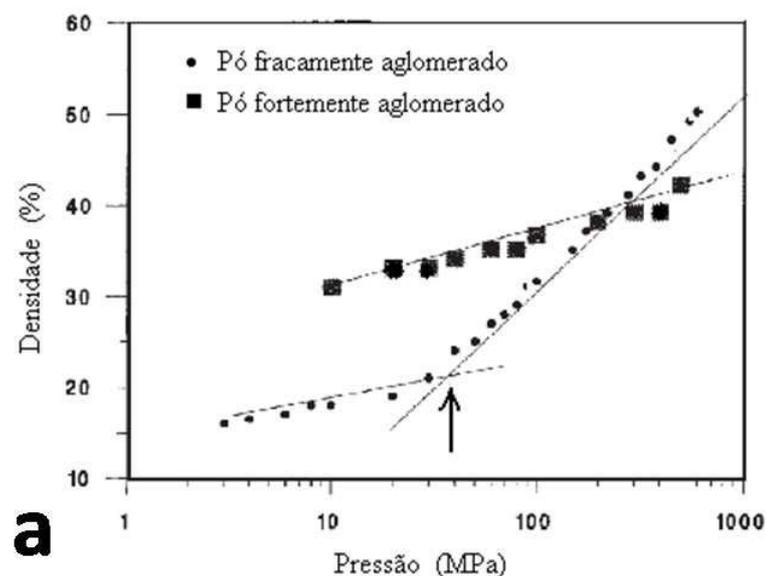


Figura 2.4 Tipos de poros que podem-se formar em nanopós aglomerados

Por estas características físicas, os nanopós cerâmicos requerem um cuidadoso estudo da sua compactação para minimizar os defeitos ocasionados por falhas de aglomeração e/ou empacotamento. Diferentes análises são realizadas para obter uma maior densidade a verde que resultará em maior densidade e microestrutura mais uniforme após a sinterização. Estudos do comportamento da densidade a verde em função da pressão de compactação numa ampla faixa de pressões, como o mostrado na Figura 2.5 (a), podem oferecer uma idéia do estado da aglomeração, isto é: aglomerados cujas partículas estão fraca ou fortemente ligadas; e da pressão,  $P_b$  (flecha na figura), a partir da qual os aglomerados fracamente ligados passam ao estado de desaglomeração. De acordo com as investigações da compactação de pós aglomerados,  $P_b$  é uma medida da resistência ou coesão do aglomerado [37]. Em valores de pressões abaixo de  $P_b$  os aglomerados somente conseguem ser rearranjados, mas o sistema mantém a distribuição bimodal de poros, daí o leve crescimento da densidade. No valor de  $P_b$  os aglomerados sofrem um processo de quebra e fragmentação nas nanopartículas primárias constituintes passando ao estado de desaglomeração.



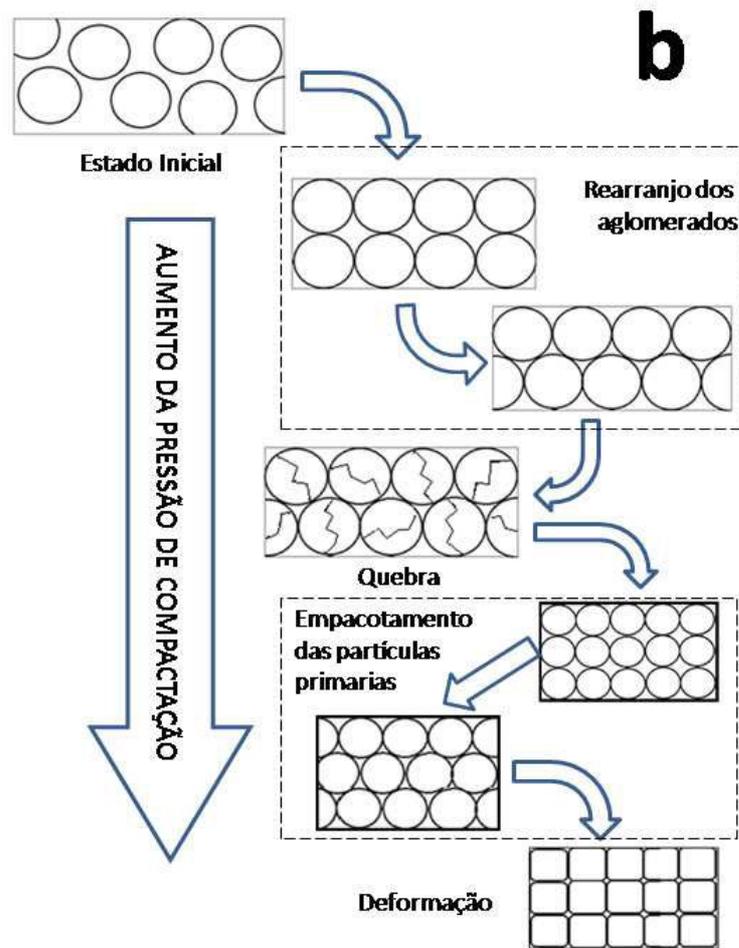


Figura 2.5 (a) Comportamento da densidade do corpo a verde com a pressão de compactação para pós com ligação intra-aglomerados fraca e forte [37]; (b) etapas da compressibilidade de um pó fracamente aglomerado.

A pressões de compactação maiores que  $P_b$  acontece o rearranjo das partículas primárias. Neste estado somente encontramos os poros interpartículas pelo que a densificação do material acontece mais rapidamente, refletida na maior inclinação da curva. A pressões suficientemente altas as nanopartículas se deformam. Estas etapas são representadas na figura 2.5 (b). Além de altas pressões de compactação, também recorre-se à moagem antes da compactação para tentar destruir os aglomerados e homogeneizar as amostras. Estudos mostraram um aumento da densidade a verde ao aumentar o tempo de moagem [35].

Vencida a etapa da compactação, os corpos a verde encontram-se prontos para serem submetidos à sinterização propriamente dita. A sinterização pode ser considerada como um tratamento térmico no qual os pós cerâmicos compactados são submetidos a uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão até suas partículas aderirem umas as outras, por meio de um ou mais mecanismos de transporte ativados termicamente, resultando numa mudança na microestrutura do material para se obter um corpo com densidade o mais próximo a densidade ideal. Nesta etapa do processamento cerâmico será produzido um compacto consolidado e com uma microestrutura definida como ótima para uma determinada aplicação. Para que a sinterização possa acontecer é necessário um mecanismo para o transporte de material, além de uma fonte de energia para ativar e manter este transporte [22,36]. Os mecanismos primários para o transporte são a difusão e o fluxo viscoso de matéria. O calor é a fonte primária de energia, em conjunção com os gradientes energéticos provocados pelo contato partícula-partícula e a tensão superficial.

Um processo clássico de sinterização no estado sólido é caracterizado por três estágios ou etapas: inicial, intermédia e final; aos quais correspondem três diferentes tipos de comportamento da microestrutura. Amplas discussões relativas a estes estágios e aos modelos e parâmetros característicos são apresentadas na literatura [22,36,37]. Usualmente os mecanismos básicos de transporte de matéria, na região de contacto entre duas partículas, que operam durante a sinterização são divididos em mecanismos densificantes e mecanismos não densificantes. Os mecanismos densificantes (difusão pelo contorno, difusão pela rede e escoamento viscoso) levam matéria desde o volume (mecanismos volumétricos) das partículas até o pescoço. O transporte de matéria com estas características reduz a distância entre os centros das partículas levando a um efeito de retração e, portanto, de densificação do material [22]. Mecanismos não densificantes, tais como difusão superficial e evaporação-condensação somente levam matéria desde as superfícies (mecanismos superficiais) até o pescoço e são associados somente ao aumento do tamanho das partículas (diminuição da área superficial) sem uma significativa densificação do material [22].

Como foi dito, a principal força motriz para a sinterização é a redução da energia livre, por unidade de superfície, do sistema; ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia. Esta variação de energia pode ser representada matematicamente, e de maneira simplificada, pelo membro esquerdo da equação 2.1,  $\Delta(\gamma A)$ . Onde  $A$  é a área superficial total do sistema e  $\gamma$  a energia superficial total do sistema. Esta redução pode ser conseguida basicamente por dois processos: *i*) o crescimento do grão ( $\Delta A$ ); isto é, redução da área superficial e das interfaces do compacto; e/ou *ii*) pela densificação ( $\Delta \gamma$ ); através da substituição da interface sólido-gás pela interface de menor energia sólido-sólido).

$$\Delta(\gamma A) = \gamma(\Delta A) + A(\Delta \gamma) \quad (2.1)$$

Assim, as variações microestruturais que resultam da sinterização devem-se à combinação do crescimento do grão e a densificação [22,36]. Desde o ponto de vista experimental, a avaliação do processo de sinterização é realizada pelo seguimento destes dois parâmetros, densidade e tamanho de grão, em função de variações nas condições experimentais. Entre as principais variáveis no processo de sinterização estão:

- A temperatura ( $T_s$ ) e o tempo ( $t_s$ ) utilizados em cada processo
- Características das partículas do pó cerâmico: tamanho, distribuição e formato
- Método de conformação, pressão de compactação e via (úmida ou seca)
- Outros: atmosfera, aditivos, etc.

Estas considerações gerais até agora mostrados são aplicáveis também à sinterização de cerâmicas nanométricas. Porém, o grande desafio para as técnicas de sinterização de nanocerâmicas é alcançar a condição máxima de densificação sem que os grãos da amostra sinterizada percam o tamanho nanométrico [2,37]. Esta tarefa de suprimir o crescimento das partículas exige de particular atenção, pois como foi dito, uns dos processos pelos quais acontece a sinterização é justamente o crescimento do grão. Outro aspecto de

interesse é estabelecer até que limite os processos clássicos de transporte de matéria, basicamente difusão atômica, são válidos quando confinados a espaços físicos tão pequenos como alguns centos de átomos que podem constituir um grão.

São variadas as técnicas utilizadas para a sinterização de nanocerâmicas. Desde técnicas de ampla aplicação como a sinterização convencional e as técnicas assistidas por pressão, entre elas a prensagem a quente [22,37,39,40]; até técnicas não convencionais como a sinterização por microondas e a sinterização assistida por campo elétrico [37,41-45]. Estas últimas oferecem vantagens, como taxa de aquecimento mais rápido, curto tempo de sinterização e reduzem gradientes de temperatura no material. Outras combinam altas pressões e campos, como a "*Spark Plasma Sintering*" [42]. Embora elas mostrassem bons resultados na relação alta densificação - pequeno tamanho de grão, estas técnicas não convencionais demandam maiores requerimentos tecnológicos e maiores consumos de energia. Aspectos estes que atentam contra a utilização a grande escala na sinterização de nanocerâmicas.

Mais recentemente vêm sendo testados procedimentos que dividem os tratamentos térmicos da sinterização em múltiplas etapas. Um destes, denominado sinterização em duas etapas, TSS (do inglês Two Steps Sintering), [37,46-49] tem mostrado interessantes resultados. Nesta técnica, a cerâmica é submetida a um primeiro tratamento térmico a uma temperatura tal que certos requerimentos mínimos de densificação sejam alcançados. Estes requerimentos têm a ver com a densidade relativa, o tipo de poro (aberto ou fechado), entre outros aspectos microestruturais e majoritariamente coincide com o primeiro estágio da sinterização [37,46]. Alcançado este estado da microestrutura, uma segunda temperatura, de menor valor que a primeira, é aplicada com o intuito de acessar os restantes estágios da sinterização até completar o processo todo, entretanto, esta menor temperatura suprime o crescimento do grão.

## 2.4 TiO<sub>2</sub>: Síntese, propriedades e aplicação.

O TiO<sub>2</sub> cristaliza em três estruturas distintas: rutilo, anatase e brookita. As três diferentes fases do TiO<sub>2</sub> dependem principalmente do arranjo e da distância interatômica entre os átomos de titânio e oxigênio. A fase cristalina anatase (tetragonal) possui densidade 3,84 g.cm<sup>-3</sup> e índice de refração entre 2,53 - 2,55. A estrutura anatase possui dimensões de  $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,502 \text{ \AA}$ . A fase rutilo (tetragonal) apresenta densidade 4,26 g.cm<sup>-3</sup> e índice de refração 2,68, sendo que a célula unitária do rutilo possui dimensões de  $a = b = 4,587 \text{ \AA}$  e  $c = 2,953 \text{ \AA}$ . A estrutura brookita é mais complexa, apresentando densidade 4,14 g.cm<sup>-3</sup> e índice de refração 2,58. Também é possível sintetizar a fase amorfa do óxido a qual apresenta densidade de aproximadamente 3,65 g.cm<sup>-3</sup> e índice de refração variando entre 2,2 – 2,45. Na Figura 2.6 é possível observar as células unitárias das duas fases mais comuns, a fase anatase e a fase rutilo. O Rutilo é a fase mais estável do TiO<sub>2</sub> a tamanhos relativamente grande das partículas (micrometros). As fases anatase e a brookita têm uma transformação irreversível ao rutilo quando são aquecidas [50,51].

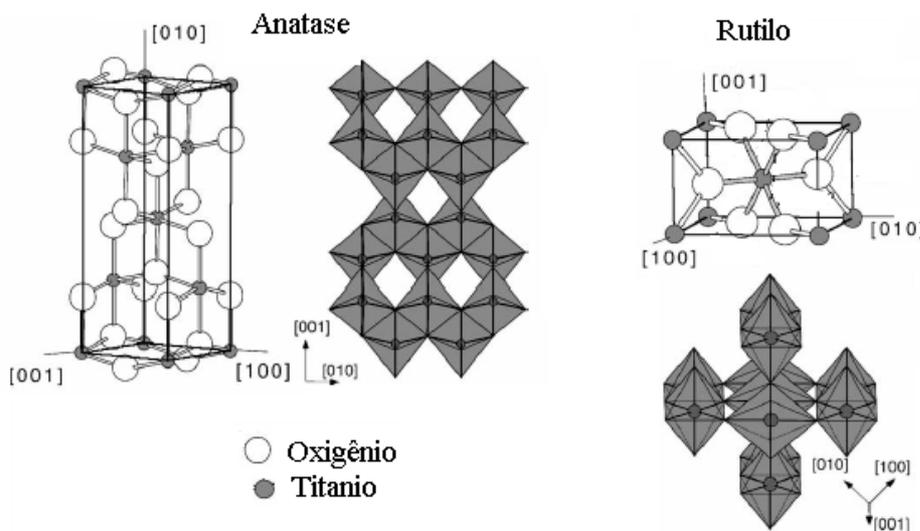


Figura 2.6 Estruturas das fases anatase e rutilo do TiO<sub>2</sub>.

Para o caso das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , devido à competição entre a energia superficial e a energia de transformação acontece uma inversão de estabilidade entre o anatase e o rutilo (inversão da estabilidade termodinâmica) [51]. Como consequência, para pequenas dimensões das partículas, o anatase é mais estável do que o rutilo [50,52,53]. Tipicamente para dimensão das partículas menores de 14 nm. A taxa da transformação não é muito rápida e acredita-se que ocorre independente em cada partícula [50]. Esta taxa de transformação (para uma dada temperatura) pode depender da forma da partícula e do tamanho [54-58], das condições de reação [55,57,58] ou do efeito da dopagem [60-62].

Algumas explicações têm sido propostas, tanto do ponto de vista termodinâmico [51] quanto do ponto de vista cinético [50], para tentar entender o efeito do tamanho das partículas sobre a transição de fase. Kumar encontrou que ambos, o tamanho de grão e a quantidade de rutilo, aumentam com tempo e temperatura de calcinação [51]. Gribb e Banfield encontraram que taxa da transformação anatase-rutilo é afetada significativamente pelas dimensões das partículas, eles concluíram que o aumento na taxa da reação é associado com a diminuição no tamanho [50,52]. Mais recentemente esta dependência com o tamanho foi explicada nos termos de distorção da estrutura e elevados valores da densidade de deslocações no contorno de grão da fase anatase [56]. A redução da densidade de deslocações nos grãos da fase rutilo contribui ao rápido aumento do tamanho das partículas nesta fase.

Barnard e colaboradores estudaram os efeitos da química da superfície sobre a morfologia e estabilidade das fases, anatase e rutilo, das nanopartículas usando um modelo termodinâmico baseado nas energias livres de superfície e as tensões de superfície obtidos a partir de cálculos por “*ab initio*” [63-65]. Verificou-se que a partir das condições das superfícies, representadas por condições ácidas (majoritariamente H) ou alcalinas (majoritariamente O), têm uma influência significativa tanto na forma dos nanocristais e no tamanho da transição anatase para rutilo. Eles mostraram que, no caso das partículas da fase anatase, apresentavam, como formato mais estável das nanopartículas, uma forma bipiramidal truncada. Para

quantificar o efeito das condições da superfície, foi definida a razão B/A, onde A e B são as áreas da base e da região truncada, respectivamente, na bipirâmide. Eles concluíram que com o aumento da condição ácida a razão B/A diminui. Este, e outros, resultados introduziram a possibilidade de modificar o formato e da indução de transições de fase através da modificação química da superfície.

Como foi relatado neste trabalho, o método sol-gel mostrou a vantagem de permitir o controle sobre o tamanho das partículas obtidas na síntese. Para o  $\text{TiO}_2$ , embora tenha sido mais explorada a síntese via sol-gel em meio aquoso, também se reportam inúmeras sínteses em meio não aquoso. Esta via mostrou-se especialmente versátil ao poder obter nanopós de  $\text{TiO}_2$  com diferentes morfologias (esferas, fibras, tubos), utilizar diferentes solventes, conformar em filmes, membranas ou volumétricos, obter materiais mesoporosos, entre outras vantagens [66-71]. Particularmente, o método sol-gel tem permitido, de maneira bastante simplificada, a obtenção de  $\text{TiO}_2$  em formato de filmes finos para diferentes aplicações.

De modo geral, são muito variados os campos de aplicações encontrados para o  $\text{TiO}_2$  [7,26,68]. Particularmente, uma das áreas mais promissoras para a aplicação de filmes de  $\text{TiO}_2$  é como fotoeletrodo em células solares [7, 9,11,68,69]. Estes dispositivos, conhecidos como células solares sensibilizadas com corantes (DSSC, do inglês *Dye Sensitized Solar Cells*) ou células de Gratzel, representam uma tecnologia emergente como alternativa às células solares de Silício ou de outras ligas de elementos semicondutores. Embora as células baseadas em Silício apresentem maior eficiência na conversão da energia solar, as células a base de  $\text{TiO}_2$  nanométrico mostraram outras vantagens entre elas:

- Requerimentos e instalações simples para o funcionamento,
- A conversão é independente da incidência angular da radiação,
- Aumento da eficiência de conversão com a temperatura,
- Os filmes podem ser depositados em substratos flexíveis ou rígidos e podem ser utilizados diferentes métodos de deposição (“*coating*”, “*printing*”, “*spray*”).

- Podem ser usados diferentes corantes.

Também tem-se estudado o  $\text{TiO}_2$  como componente das Baterias de Lítio (BLi). Em comparação com outros materiais para eletrodo, tanto ânodo quanto cátodo, de BLi, o  $\text{TiO}_2$  tem vantagens tais como: menores custos, segurança relativamente mais elevada e ciclo de vida mais longo, no entanto, a sua aplicação nas BLi têm sido historicamente dificultado pela sua relativamente baixa condutividade iônica e elétrica, o que resulta em baixa densidade de armazenamento de energia. Por isso, nas últimas décadas, as abordagens para criar nanoestruturas a base de  $\text{TiO}_2$  para servir como ânodos de BLi têm sido exploradas visando melhorar a difusão dos íons de Lítio e, conseqüentemente, melhorar a condutividade elétrica [72,73].

Do ponto de vista das propriedades elétricas, o aproveitamento do comportamento semicondutor do  $\text{TiO}_2$ , assim como do seu comportamento dielétrico, não fica restrito à aplicação como filme fino. Também foram realizados estudos do material em formato volumétrico [74-79]. Destes trabalhos podem-se estabelecer comparações do comportamento entre materiais com grãos na ordem dos nanos e das micras e mostrar os efeitos de tamanho sobre os principais parâmetros elétricos [74-76,78]. Na maioria dos casos, durante a conformação no formato volumétrico é necessário um processo de sinterização para o melhor aproveitamento das propriedades intrínsecas do material. Os efeitos dos principais parâmetros da sinterização: temperatura e tempo de sinterização; sobre as propriedades elétricas também foi estudado [76,77,79]. Pela avaliação e pelo comportamento dos parâmetros elétricos envolvidos em função das condições de sinterização é possível analisar e obter conclusões relativas aos estados da sinterização no material.



### 3. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.

#### 3.1 Reagentes e métodos de síntese.

Dos reagentes de partida, como precursor de titânio foi utilizado o Tetracloreto de Titânio ( $\text{TiCl}_4$ , 99.99%) e como solventes para o sistema reacional foram utilizados n-Octanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ , 99%), 2-Etanolamina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\geq 99.0\%$ ) e Politetrametileno Éter Glicol  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n(\text{OH})_2$ , 99.9%) –Teratane, peso molecular médio  $M_w = 1000 \text{ g/mol}$  –; todos adquiridos da Sigma-Aldrich. Pós de uma titania comercial ultrafina (PC-105 e PC-500, Millennium Inorganic Chemicals) foram utilizados para testes comparativos. Todos os produtos químicos foram utilizados sem aplicar procedimentos de purificação adicional.

A síntese foi realizada em ambiente de atmosfera controlada de  $\text{N}_2$  com umidade menor que 1 ppm utilizando caixa seca, marca mBRAUN, modelo Labmaster, com painel de controle SIMATIC. Na caixa seca o Tetracloreto de Titânio (IV) foi adicionado aos diferentes solventes os quais, no adiante, serão identificados como: n-Octanol ,Oc, 2-Etanolamina, ou Aminoetanol, Am, e Teratane-1000, Tr. Prepararam-se soluções com diferentes razões molares  $\text{TiCl}_4$ :solvente; os valores destas razões são: 1:10, 5:10 e 10:10. O recipiente de reação, hermeticamente fechado, foi retirado da caixa seca e aquecido no banho de óleo de silicone sobre uma placa de aquecimento. A temperatura foi controlada com um termopar a  $120^\circ\text{C}$  e com tempos de síntese diferentes, que variavam de 12 a 72 horas. Ao final da reação obteve-se uma suspensão de um pó branco, como mostrada na Figura 3.1 para dois tempos de sínteses diferentes. Este precipitado foi centrifugado e lavado várias vezes com etanol absoluto para remoção de solventes e subprodutos. O pó foi então submetido a secagem a vácuo durante a noite a  $60^\circ\text{C}$ .

#### 3.2 Técnicas Experimentais.

### 3.2.1 Análise de Difração de Raios X (DRX)

As análises por DRX foram realizadas pelo método do pó para materiais cristalinos utilizando um difratômetro Rigaku D/MAX-2500. Os difratogramas foram coletados com radiação de Cu Ka ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ). O tamanho de passo de digitalização foi de 0,02 em  $2\theta$  com um tempo de contagem de 1segundo por passo. O conjunto de fendas de espalhamento, divergência e recepção procuraram garantir que o feixe de raios X estivesse dentro da área da amostra para toda a faixa angular estudada.

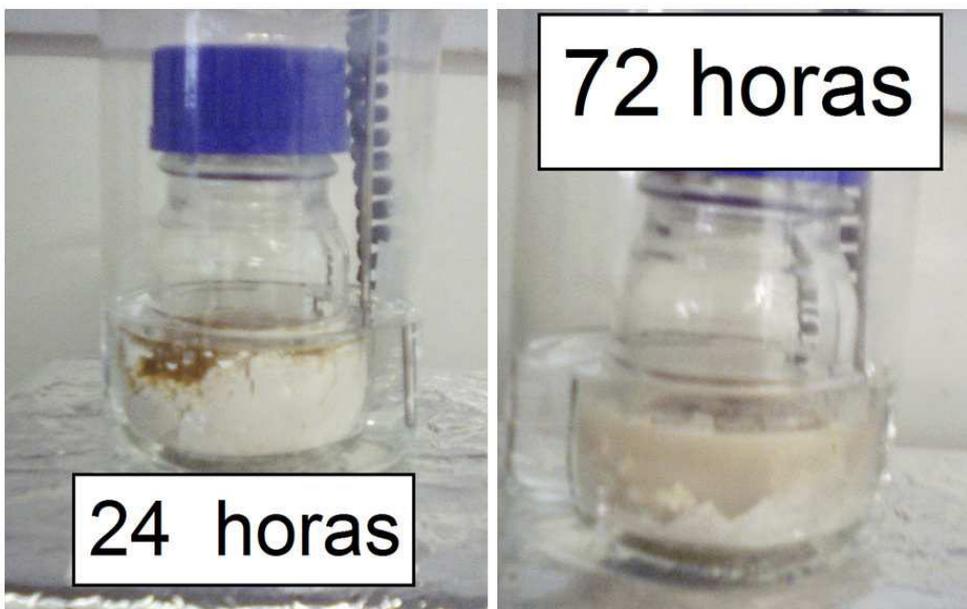


Figura 3.1 Produto da síntese para os tempos de síntese de 24 e 72 horas.

A identificação das fases do  $\text{TiO}_2$  foi realizada pela base de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS-ICDD*, com os números de identificação: 21-1272, para a fase anatase tetragonal, e 21-1276, para o rutilo tetragonal. Além da identificação das fases por esta técnica, também foi possível determinar os tamanhos de cristalitos para a anatase,  $D_a$ , e o rutilo,  $D_r$ , a partir da fórmula de Debye-Scherrer [20], utilizando o pico (101) e o pico (110) de anatase e rutilo, respectivamente. Esta técnica também permitiu determinar a porcentagem (%) em massa das fases. No caso particular da porcentagem, ou fração, de rutilo utilizou-se a equação:

$$\% \text{ de rutio } (W_B) = \frac{1}{\left(1+0.8\left(\frac{I_A}{I_R}\right)\right)} \quad (3.1)$$

onde  $I_A$  e  $I_R$  são a intensidade integrada dos picos (101) e (110) da anatase e do rutilo, respectivamente (a intensidade integrada foi calculada a pós o alargamento instrumental foi corrigido).

### 3.2.2 Análise Termogravimétrica (ATG).

As curvas termogravimétricas das amostras previamente dessecadas e pesada numa balança analítica da Denver Instruments – Modelo APXAY 200 - foram obtidas em um Analisador Termogravimétrico Netzsch TG209 F1. Cada amostra, com massa aproximada de 10,0 mg, foi colocada em um cadinho de alfa-alumina e as medidas foram realizadas sobre linha base obtida com anterioridade. Algumas das principais condições de análise foram: atmosfera de ar sintético com vazão de 250 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, e temperatura inicial de 25 °C e final de 900 °C. Para a obtenção, visualização e análises das curvas, foi utilizado o programa *Proteus Analysis* fornecido pelo fabricante.

### 3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - do inglês-).

As curvas de DSC foram obtidas em um equipamento com célula de DSC marca NETZSCH, modelo DSC404C controlada por um controlador TASC 414/3. Cada amostra foi previamente pesada numa balança analítica com massa aproximada de 10 mg. Um cadinho vazio, idêntico ao da amostra, foi utilizado como referência. Algumas das principais condições de análise foram: atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, e temperaturas, inicial de 25 °C e final de 1200 °C. Para a obtenção e processamento das curvas experimentais foram utilizados programas fornecidos pelo fabricante.

### 3.2.4 Área Superficial Específica (BET).

A determinação da área superficial específica foi realizada pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), com as medidas de adsorção e dessorção

física realizadas a temperatura do nitrogênio líquido ( $- 196^{\circ}\text{C}$ ) em um equipamento da marca MICROMERITRICS, modelo STA-2000. Na determinação da área superficial, volume específico e diâmetro médio de poros e das isotermas de adsorção com este equipamento, as amostras foram previamente tratadas a  $100^{\circ}\text{C}$ , a vácuo, por 1 horas para eliminar possíveis condensados, gases adsorvidos e umidade existentes nos sólidos.

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV).

A análise da morfologia das partículas foi observada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), e realizada com um microscópio Tecnai FEI F20 operado a 200 kV. Previa a observação, os pós bem diluídos em água deionizada foram depositados por gotejamento sobre porta amostra submetida a lavagem em acetona e clorofórmio.

A análise da morfologia de superfície dos corpos sinterizados foi investigada em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os parâmetros de operação utilizados foram uma voltagem de 30 kV e uma distância de trabalho média de 10 mm. Para evitar carregamento das superfícies não condutoras, as amostras foram recobertas com ouro, depositado por um metalizador Emitech - K550X sob corrente de 100 mA por 150 s.

### 3.2.6 Conformação dos corpos volumétricos por prensagem.

Os pós foram prensados uniaxialmente a seco para conformação em corpos volumétricos em uma prensa hidráulica, SCHWING SIWA, com capacidade de 15 Tons. Foram acrescidos 2-3%, em massa, de ligante (solução de álcool polivinílico e etileno glicol) na massa total de cada composição. Os pós, colocados em moldes de aço, foram submetidos a pressões entre 125 e  $10^3\text{MPa}$ . Os corpos previamente conformados por prensagem uniaxial nas menores pressões foram prensados isostaticamente a frio. As amostras foram colocadas em moldes de látex, utilizando como fluido óleo incompressível, em um equipamento da marca AIP, modelo CP 360. A pressão utilizada foi de 190 MPa por um período de 1 minuto.

### 3.2.7 Dilatometria.

Para estudar a retração e os respectivos estágios da sinterização, foram realizados ensaios de dilatometria utilizando-se um dilatômetro horizontal de marca NETZSCH-GmbH, modelo 402 PC. Os ensaios foram conduzidos em ar sintético, com taxas de aquecimento entre 10 e 25 °C/min até 1400 °C, em ar sintético. As pastilhas tinham massa entre 150 e 250 mg. As medidas foram realizadas tanto na direção radial quanto longitudinal, comprovando-se um comportamento isotrópico da retração. Os softwares de aquisição e processamento dos dados foram fornecidos pelo fabricante.

### 3.2.8 Sinterização.

Tanto a sinterização, quanto tratamentos térmicos em etapas prévias do processamento cerâmico realizaram-se num forno elétrico, tubular e bipartido, marca *Maitec*, modelo FT-1200, como o mostrado na figura 3.2. A sinterização convencional (SC) foi realizada mediante tratamentos térmicos iniciados a temperatura ambiente até valores de 1000, 1150, 1250 e 1400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo nestas temperaturas por 30 minutos. A taxa de resfriamento foi de 25 °C/min, até que o forno atingisse a temperatura de 100°C.



Figura 3.2 Forno tubular utilizado nos diferentes tratamentos térmicos as amostras.

Amostras também foram submetidas a ciclos de Sinterização em Duas Etapas (TSS, do inglês *Tow Step Sintering*). Um esquema clássico de um ciclo de TSS é mostrado na figura 3.3. Neste trabalho, a temperatura  $T_1$  foi variada em valores similares às temperaturas utilizadas para a SC. Depois de permanecer nestes valores de  $T_1$  apenas um tempo  $t_1$  de um minuto, ela foi diminuída até  $T_2$ , cujos valores foram entre 50 e 100 °C menores que a  $T_1$ . A taxa de resfriamento entre  $T_1$  e  $T_2$  foi de 40 °C/min. Nesta segunda temperatura o tempo de patamar,  $t_2$ , foi entre 4 e 20 horas.

Além destes dois métodos de sinterização um terceiro, denominado de *fast firing*, também foi aplicado. Em este método a temperatura de sinterização é acessada aplicando na amostra uma taxa inicial de aquecimento muito rápida. Para conseguir este efeito de rápido aquecimento o forno foi inicialmente aquecido até 1000 °C. Estabilizada esta temperatura, a mostra foi introduzida até o centro de forno. A distância entre a entrada do forno, à temperatura ambiente, e o centro do mesmo, a 1000 °C, que é de 35 cm, foi percorrida em um minuto. Desta maneira foi garantida a aplicação de uma taxa rápida de aquecimento de aproximadamente 930 °C/min.

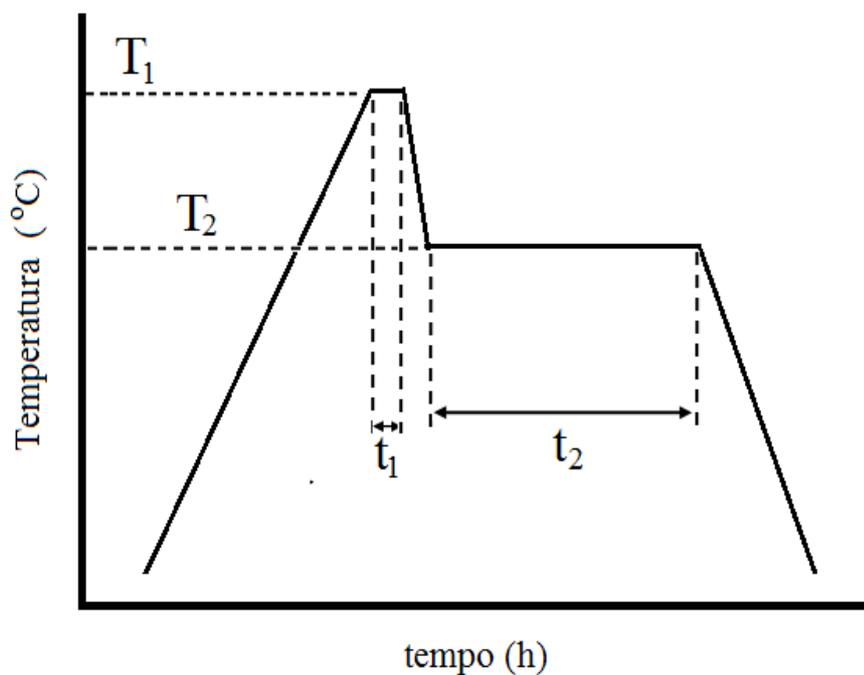


Figura 3.3 Esquema geral de um ciclo de Sinterização em Duas Etapas.

### 3.2.9 Análises da microestrutura.

Para a determinação das densidades dos corpos empregou-se o método geométrico para os corpos a verde pela medida das dimensões geométricas, com um micrometro, modelo Mitutoyo; e a sua massa, por meio da balança analítica. As densidades dos corpos sinterizados determinou-se pelo Método de Arquimedes. Neste método, as amostras sinterizadas foram lavadas para remover sujeira das superfícies. Primeiro foram aquecidas durante 24 h a 150°C para determinar a massa a seco,  $m_c$ . Depois desta etapa foram submergidas em água de um dia para outro. Em seguida, as amostras foram removidas da água e foi medida a massa em condição de imersão,  $m_s$ . Na sequência foram transferidas para um pano absorvente durante alguns segundos, a fim de obter chamada condição de superfície saturada, e realizada a medida da massa,  $m_u$ . Os valores das massas medidos foram relacionados na equação:

$$D_{ARQ} = \left( \frac{m_c}{m_u - m_s} \right) \cdot D_L \quad (3.2)$$

$D_L$  é a densidade absoluta da água a 25 °C, 0.997 g/cm<sup>3</sup>.

Após determinada a densidade, as amostras foram embutidas em resina, lixadas na série de granulometria 360; 600 e 1200. Após o lixamento, as amostras foram polidas com pasta de diamante com granulometria de 9 µm por um período de 5 horas; e seguidamente com pastas de diamante de granulometrias de 3 e 1 µm, em seqüências decrescentes, por um período de uma hora, em cada pasta. Após o polimento, foi realizado o ataque térmico a temperaturas de 50°C abaixo das temperaturas de sinterização por um tempo de 20 minutos, para a revelação dos grãos.

A estimativa do tamanho de grãos foi realizada seguindo o método da interceptação linear, utilizando a equação 3.3 da ASTM.

$$d = \left( \frac{L}{i} \right) \cdot \left( \frac{1}{M} \right) \quad (3.3)$$

onde,  $d$  é o tamanho de grão;  $L$  é o comprimento das linhas;  $i$  é o número de interceptos ao longo de  $L$  e  $M$  é o aumento utilizado.



## 4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### 4.1 Síntese.

#### 4.1.1 Síntese das nanopartículas: formato, aglomeração e controle de fases.

A Figura 4.1 mostra o padrão de DRX dos produtos da reação para a razão molar 1:10, a qual no adiante será identificada como concentração baixa, para cada um dos diferentes solventes utilizados neste estudo. É possível verificar que todos os picos podem ser atribuídos a estrutura do  $\text{TiO}_2$  com fase anatase e que nenhum pico de fase secundária ou impureza é observado. Os picos de difração são largos devido à pequena dimensão das partículas. Para a sínteses em Tr e Oc, o pico (101) de anatase é de grande intensidade, o que indica um processo intensivo de cristalização. No entanto, o  $\text{TiO}_2$  obtido da reação com Am como solvente exibe o pico (101) consideravelmente mais alargado e de menor intensidade do que o pico correspondente nas amostras com os outros dois solventes, e praticamente nenhum outro pico do anatase é observado nitidamente no padrão. Isto pode estar indicando que com este solvente obtêm-se partículas de  $\text{TiO}_2$  tanto com dimensões menores quanto com menor grau de cristalinidade; ou seja, uma grande quantidade de material amorfo. Note-se também que no entorno do pico cristalino principal (101) para a síntese em Tr é observada uma anomalia, não muito intensa, em forma de corcova o que pode ser atribuído a uma percentagem relativamente baixa de material não cristalizado.

Em vista destes resultados pode-se estabelecer que, embora 72 horas seja um tempo relativamente grande, o solvente tem um forte efeito sobre as condições que transcorre a cinética da cristalização da fase anatase. Cálculos baseados na equação de Scherrer, e cujos valores são mostrados na Tabela 4.1, revelam que os cristais obtidos para esta baixa concentração possuem diâmetro médio entre 3 e 5 nm, tendo maior erro de determinação para o produto da síntese em Am. Estes difratogramas indicam que os parâmetros experimentais empregados nesta síntese originaram partículas nanocristalinas,

com estrutura anatase e com alguma fração de material amorfo, a qual varia dependendo do solvente utilizado.

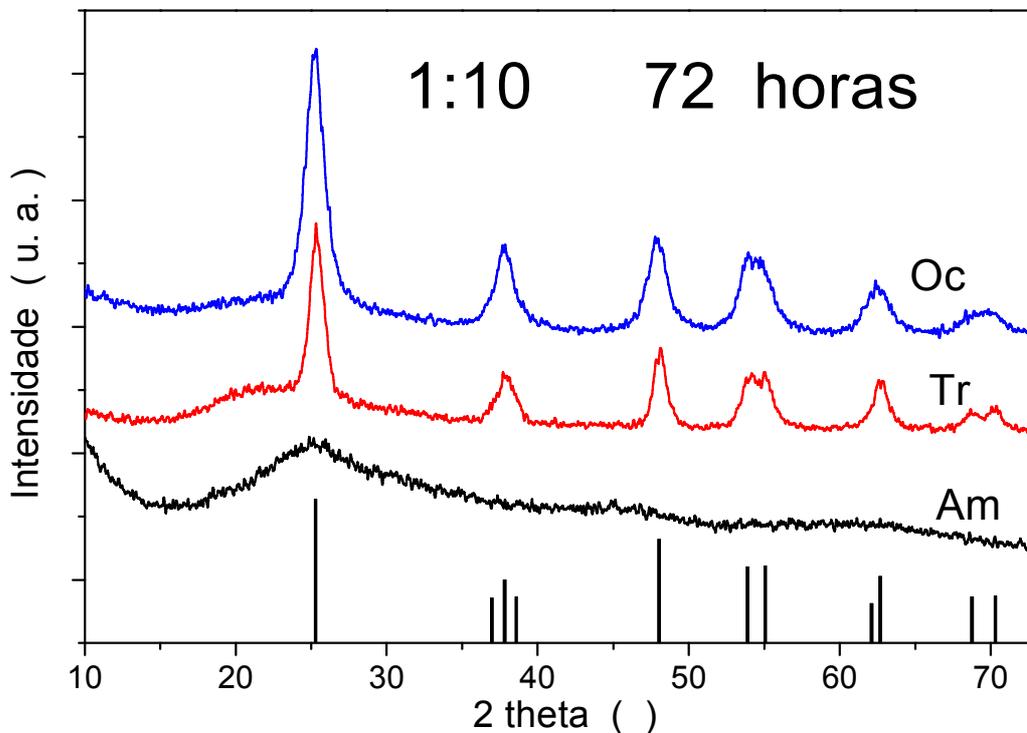


Figura 4.1. DRX da fase anatase das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparadas em diferentes condições de reação: razão molar 1:10 (baixa concentração de TiCl<sub>4</sub>) e 72 h de reação para os três diferentes solventes, após secagem (60°C/vácuo/12 h).

Com o intuito de estudar o efeito do aumento da concentração de TiCl<sub>4</sub>, foi aumentada a razão molar para 5:10, que será denominada concentração intermediária, e 10:10, nomeada de concentração alta. Os padrões de DRX dos pós sintetizados após 72 horas em Am e Tr são mostrados na Figura 4.2 (a). Estes exibem pequenas variações em relação à baixa concentração. Pelo perfil da síntese em Am, é possível especular sobre a existência ainda de uma apreciável quantidade de fase amorfa. O efeito das variações tanto da concentração quanto do tempo de síntese sobre o tamanho de partícula são listados na Tabela 4.1. Os produtos continuam a ser monofásicos, fase anatase, sem qualquer evidência das restantes fases do TiO<sub>2</sub>.

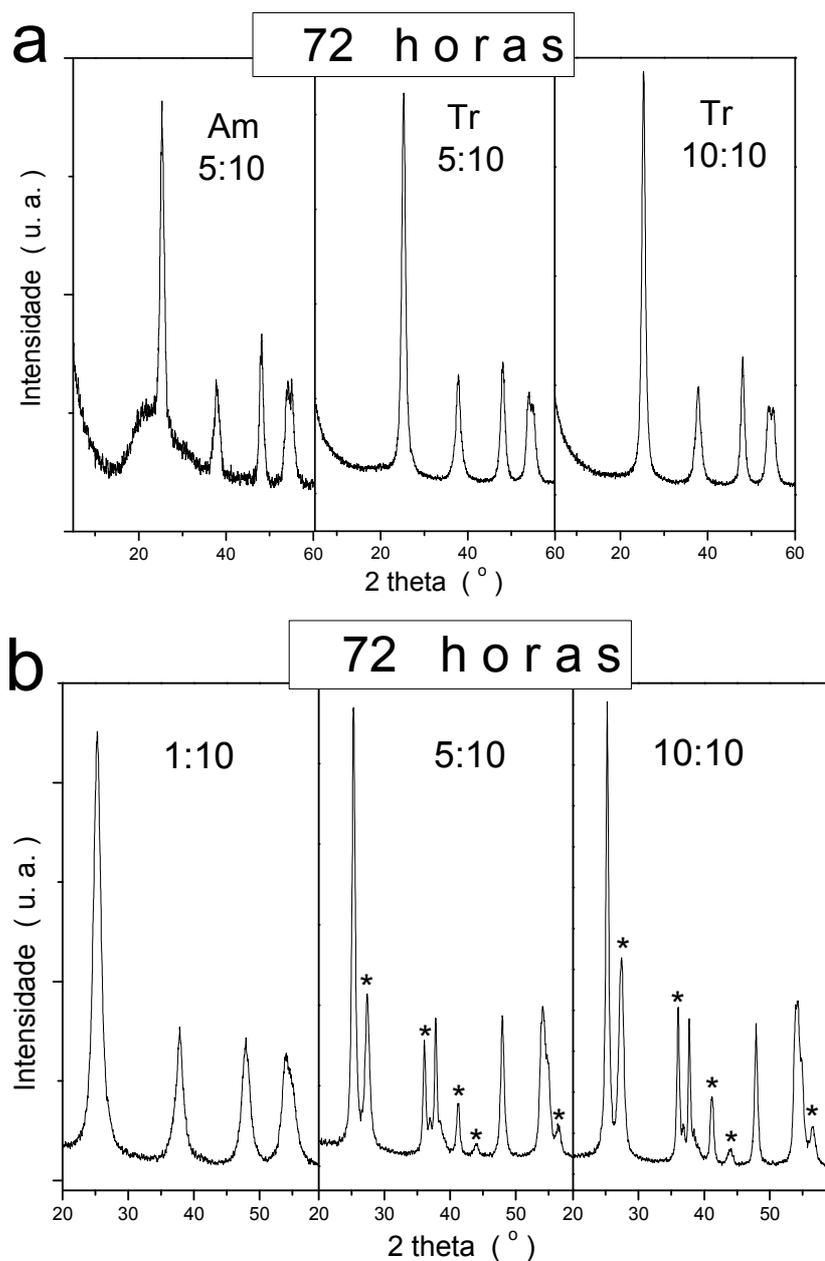


Figura 4.2. DRX de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , majoritariamente em fase anatase, preparadas em diferentes condições de reação: (a) razões molares de 5:10 e 10:10 (intermédia e alta concentração de  $\text{TiCl}_4$ , respectivamente) e 72 h para Am e Tr utilizados como solventes e (b) Oc como solvente nas três razões molares (1:10 é apresentada novamente a modo de comparação) e tempo de síntese de 72h. Picos da fase rutilo estão destacados com asterisco.

Entretanto, quando o solvente é o Oc, são observadas variações mais significativas, como ilustra a Figura 4.2 (b) e a Tabela 4.1. Para esta síntese começam a aparecer picos correspondentes à fase rutilo do  $\text{TiO}_2$  e tornam-se mais evidentes com o aumento tanto da razão molar quanto do tempo de síntese. A porcentagem da fase rutilo presente nos produtos da síntese foi calculada pela equação (3.1) e os valores reportados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Valores obtidos para o tamanho médio das partículas e a porcentagem de transformação de rutilo com algumas das diferentes condições de síntese utilizadas.

Solvente	Razão Molar ( $\text{TiCl}_4$ :Solvente)	Tempo de Síntese (h)	$d_0$ - anatase (nm)	$d_0$ - rutilo (nm)	% Rutile
<b>Am</b>	1:10	72	3.9	-	-
<b>Tr</b>	1:10	72	4.98	-	-
	5:10	36	6.00	-	-
	5:10	72	7.64	-	-
	10:10	72	8.46	*	*
<b>Oc</b>	1:10	72	5.14	-	-
	5:10	36	6.03	*	*
	5:10	72	13.78	8.88	27.5
	10:10	36	15.96	8.9	24.7
	10:10	72	16.56	10.10	36

\* não detectada a fase rutilo por DRX

A porosidade dos pós de  $\text{TiO}_2$  para as diferentes condições de sínteses foi investigada por análise de adsorção e dessorção de Nitrogênio. De modo geral, para todos os solventes as curvas apresentam uma isoterma tipo IV com histerese típica de materiais porosos, mesoporos na faixa de 2-50 nm, segundo [80.]. A aparência das curvas pode ser agrupada basicamente em dois comportamentos, como mostra a Figura 4.3. Para as síntese com Am e Oc a histerese, confinada na região das altas pressões relativas, é de tipo H1, como

é observado na Figura 4.3 (a). Este ciclo de histerese estreito, com curvas de adsorção e dessorção quase paralelas, pode indicar poros aproximadamente cilíndricos, com tamanho de mesoporo e geometria aproximadamente regular. Mas, pelo revelado nos padrões de DRX, os pós resultantes das sínteses em Oc e Am parecem ter características bastante diferentes. No caso da reação em Am esta apresenta partículas em duas fases: amorfa e anatase. Também duas fases estão presentes na reação com Oc mas neste caso: anatase e rutilo. A natureza e disposição dos sítios adsorvedores das superfícies é diferente entre estas fases, assim como deve resultar diferente também a disposição das partículas no aglomerado poroso. Desta maneira supõe-se que vários fatores de natureza diferente podem estar influenciando no comportamento das curvas de adsorção-dessorção trazendo resultados parecidos entre elas.

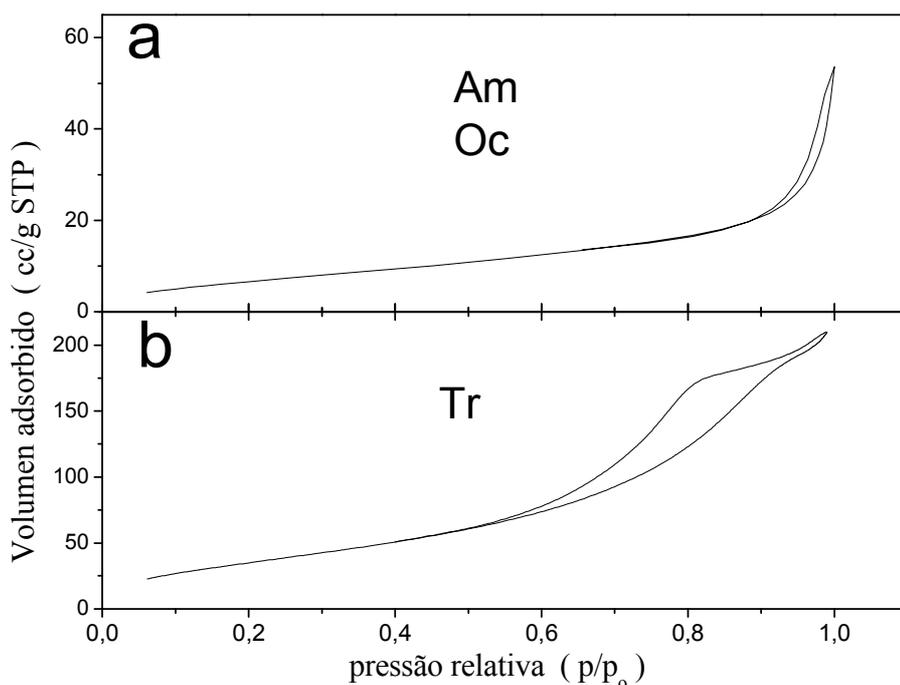


Figura 4.3 Curvas típicas das isotermas de absorção–dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para as amostras sintetizadas nos diferentes solventes utilizados.

Para a síntese em Tr, mostrada na Figura 4.3 (b), é observada uma histerese Tipo H2. A isotérmica de adsorção-dessorção exibe múltiplas inflexões, o que pode indicar um pó com distribuição de poros multimodal ou não uniforme, tanto em tamanho do poro quanto no formato.

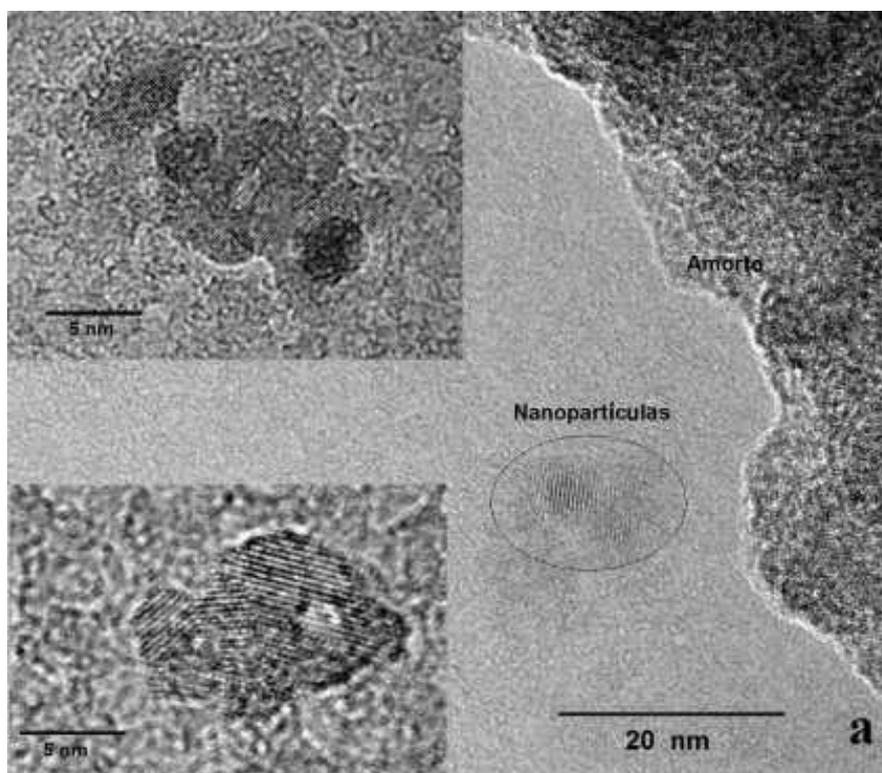
Tentando explicar a mudança no formato da histerese entre a reação em Oc e Tr encontrou-se que, para um mesmo sistema cerâmico poroso, já foram reportados mudanças no formato da histerese dependendo dos parâmetros da reação. Para a síntese de  $\text{TiO}_2$  foi reportada a mudança na histerese de tipo H2 para tipo H1 ao aumentar a temperatura de calcinação [81]. Em sílica mesoporosa uma mudança similar foi observada ao diminuir os valores do pH da reação [82]. A mudança destes parâmetros resultaram em variações no tamanho, formato e distribuição de tamanho de poros e na relação tamanho de poro-tamanho de partícula. Embora o pó resultante da reação em ambos solventes apresente característica de pó altamente aglomerado e poroso, é evidente, pelo tipo de histerese, que o solvente vai influenciar significativamente na estrutura mesoporosa do material.

A caracterização por MET dos pós resultantes da síntese para a baixa concentração de  $\text{TiCl}_4$ , 1:10 de razão molar, revelou partículas entre 3 e 5 nm de tamanho para todos os solventes, em boa concordância com as observações de DRX. As imagens, apresentadas na Figura 4.4, mostram pós nanoparticulados bastante aglomerados. Para esta razão molar, a síntese em Am exibe maior grau de aglomeração, diminuindo levemente para a síntese em Tr e mostrando menor grau para o Oc. A Figura 4.4 (a) mostra uma grande quantidade de material amorfo quando Am é o solvente utilizado. Este fato de apresentar uma grande quantidade de material amorfo está em acordo com os resultados de DRX. Quando é usando Am e Tr como solvente, a microestrutura do  $\text{TiO}_2$  foi composta de nanopartículas de morfologia majoritariamente irregular e orientações aleatórias nas junções interpartículas, como se vê na Figura.4.4 (a) e (b). No entanto, a síntese em Oc, Figura.4.4 (c), exibiu partículas com morfologia mais uniforme, num formato de bipirâmide tetragonal truncada. Em adição, nas junções interpartículas pode-se observar um aumento dos eventos de auto-organização por coalescência orientada (OA).

Para o subsequente aumento da concentração de  $\text{TiCl}_4$ , razão molar 5:10, a reação com o Am não apresentou alterações significativas no baixo grau de cristalinidade do pó, isto é, uma quantidade apreciável de material amorfo ainda persiste no produto final. No entanto, quando Tr ou Oc são usados como

solventes na reação os resultados mostraram-se mais diversos. Esta persistência de material amorfo na reação com Am leva, no posterior processamento, à necessidade de tratamentos térmicos adicionais para a cristalização do pó.

Estes tratamentos térmicos constituem uma desvantagem pois geralmente causam crescimento não controlado das partículas e conseqüentemente a perda do regime nanométrico. Embora estes solventes sejam alcoóis, o Am apresenta adicionalmente um grupo amina. Várias abordagens para a síntese não aquosa e a baixa temperatura de  $\text{TiO}_2$  envolvendo solventes com grupo amina são relatados na literatura. Em Etanolamina e Dietanolamina [83,84] foi reportada a síntese de  $\text{TiO}_2$  amorfo como produto final. Liu e colaboradores [85] também obtiveram  $\text{TiO}_2$  amorfo em Dietanolamina com elevada perda de massa (~70%) durante o tratamento térmico. Mais adiante mostraremos que foi registrada uma perda de massa de 52 % em nossos experimentos, o maior entre todos os solventes utilizados.



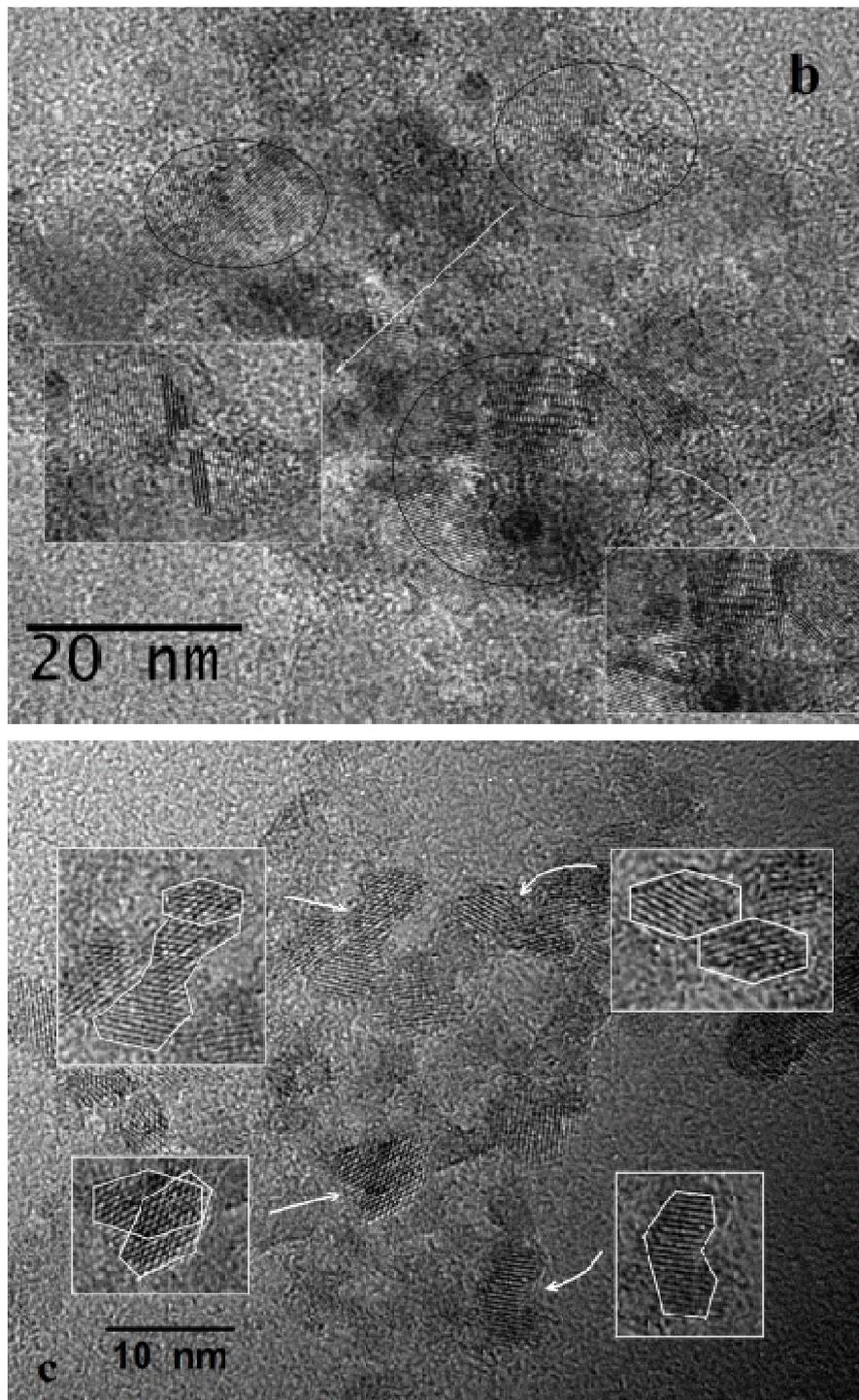
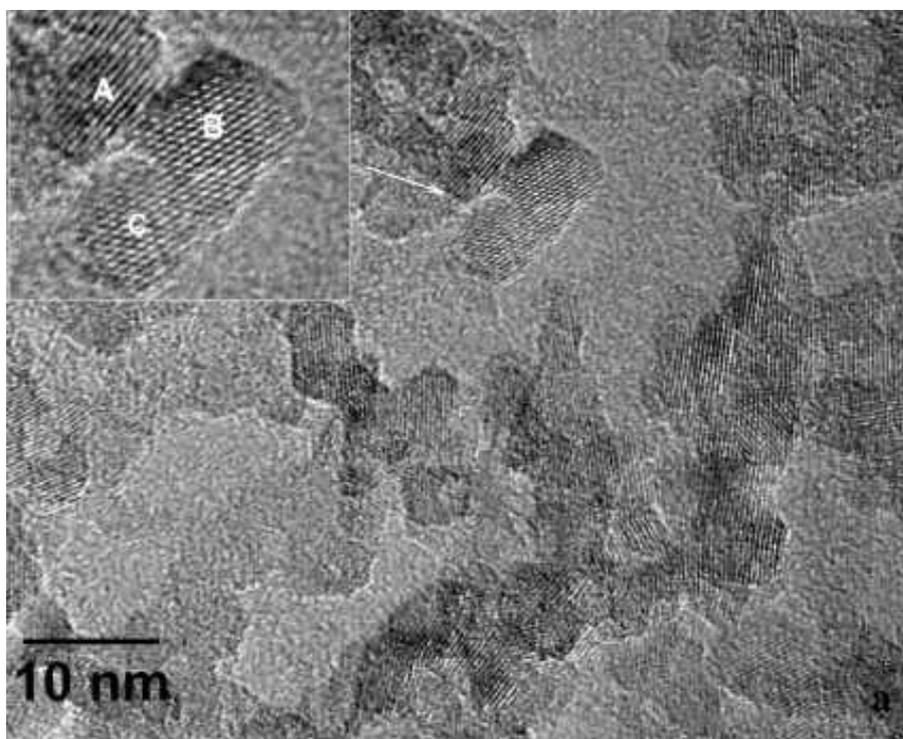


Figura 4.4. Imagens de MET das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com razão molar 1:10 (concentração baixa de  $\text{TiCl}_4$ ). São apresentados detalhes da fase amorfa, aglomerados de nanopartículas com AO parcial ou completo e a morfologia das partículas para (a) Am, (b) Tr e (c) Oc.

Resultados da literatura indicam que as nanopartículas sintetizadas resultaram mais cristalinas na medida em que foi aumentado o comprimento da cadeia do solvente com grupo amina e/ou a temperatura de síntese. Mas, no momento, o mecanismo de formação e o papel do grupo amina na estabilidade da superfície e do estado de cristalização ainda não estão claros. Devido à inconveniência do material amorfo, análises e processamento futuros deste trabalho estarão focados majoritariamente aos resultados da sínteses em Tr e Oc. Embora, quando conveniente, alguns resultados em Am poderão ser apresentados para ajudar a esclarecer fenômenos o mecanismos.

As imagens de MET dos produtos obtido na síntese em Tr para a razão molar 5:10 são mostrados na Figura 4.5. As amostras sintetizadas durante 36 e 72 h, Figura 4.5 (a) e (b) respectivamente, apresentam o fato comum da formação de aglomerados a grande escala sem uma clara definição para a auto-organização. Porém, como aumento do tempo, fica mais evidente a tendência a maior organização por OA.



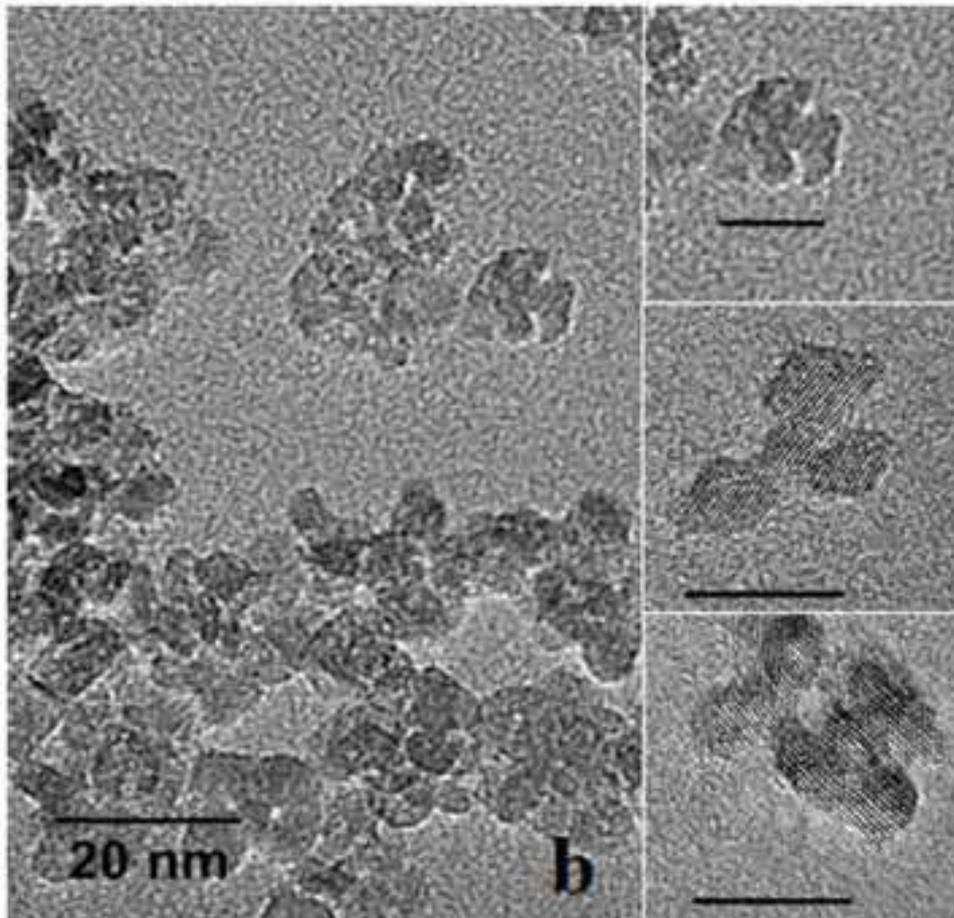
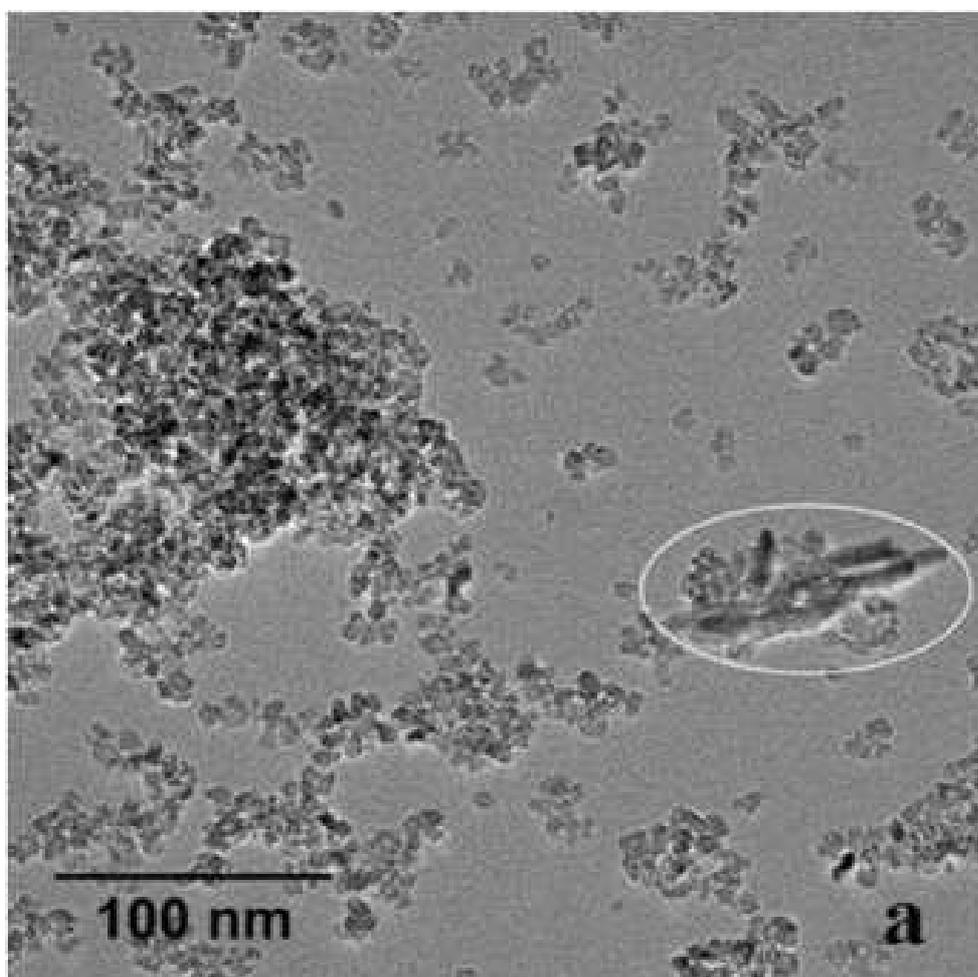


Figura 4.5. Imagens de MET das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas em Tr com razão molar 5:10 de (a) 36 e (b) 72 h. Inserida em (a) e (b) ampliações que mostram parcial ou completa OA entre as partículas. Nas inserções em (b) a barra é de 10nm.

Continuando a análise no Tr e para a maior concentração de  $\text{TiCl}_4$ , razão molar 10:10, foi obtido um pó aglomerado constituído de nanopartículas com uma melhor definição morfológica. Particularidade interessante resulta a síntese a 72h, mostrada na Figura 4.6 (a), na qual é possível observar, além da majoritária população de nanopartículas de anatase, um reduzido número de estruturas em formato de bastonetes nanométricos. No sistema do  $\text{TiO}_2$ , tais estruturas 1D são comumente atribuído à fase rutilo.

A baixa frequência de observação destes nano bastões é consistente com a não detecção da fase rutilo por DRX para esta amostra. Além da estrutura de bastonete individual, Figura 4.6(b), também foram observadas estruturas de

nanobastões ramificados. Na Figura 4.6 (c) - (e) são mostradas ampliações das imagens de MET destas estruturas ramificadas. O comprimento da ramificação o braço central varia entre 60 e 90 nm e do braço lateral varia entre 25 e 40 nm. Dois valores angulares típicos podem ser observados para as estruturas ramificadas:  $114^\circ$ , Figura 4.6 (c), (d),(e),e $55^\circ$ , Figura 4.6(e). Estruturas multiramificadas têm sido reportadas na síntese de  $\text{TiO}_2$  com fase rutilo em diversos trabalhos [17,59,86,87]. Alguns destes trabalhos explicam estes dois valores dos ângulos na morfologia ramificada devido ao fato de que existem dois tipos de interconexão ou ligação entre duas partículas por faces, ou planos cristalográficos, coerentes. Estes dois tipos de ligações coerentes são as que resultam em dois valores típicos de ângulos. O mais comum, segundo a literatura e coincidentemente no nosso trabalho, de  $114^\circ$  está relacionado à coerência pelo plano (101).



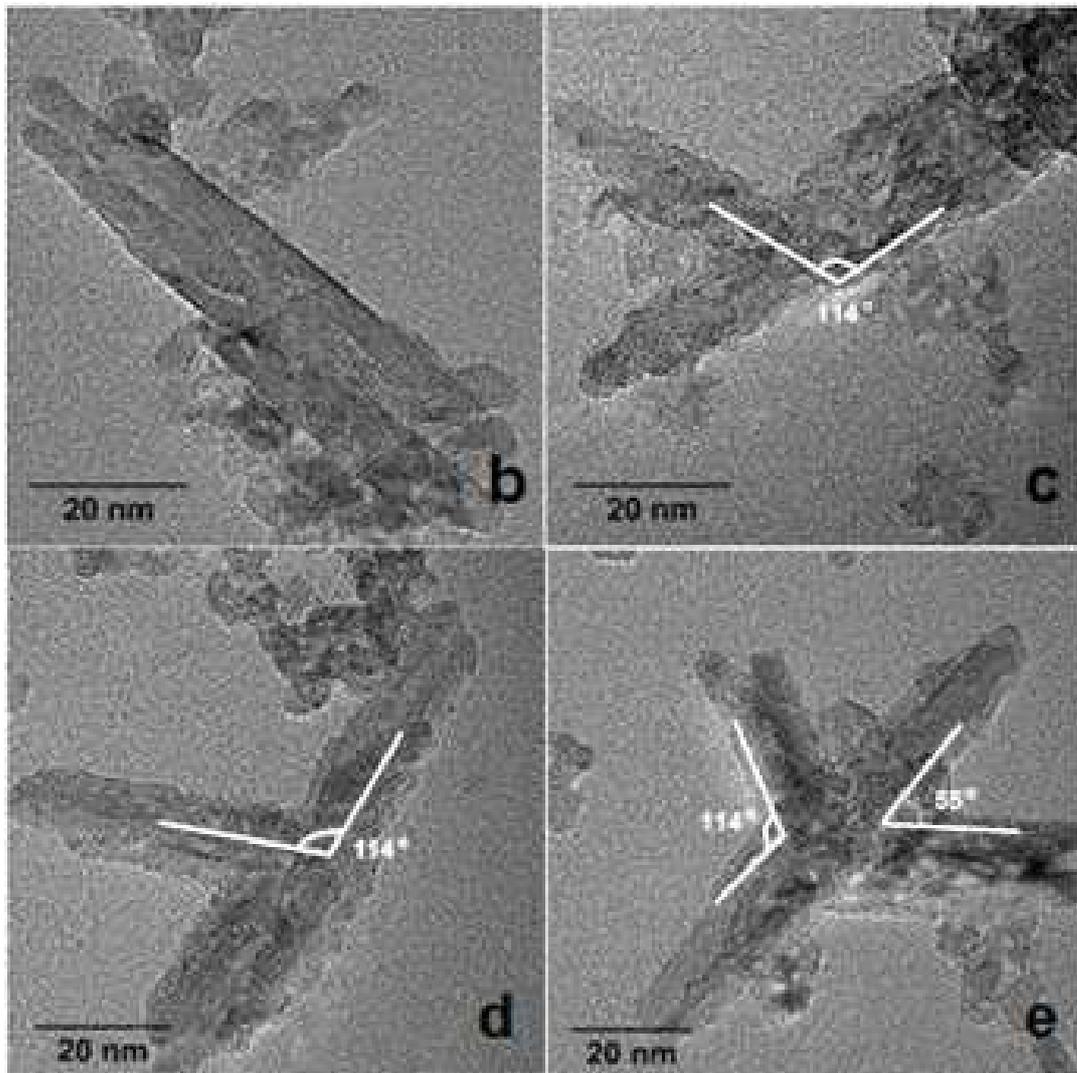


Figura 4.6 Imagens de MET para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas em Tr com razão molar 10:10 e 72 horas. O círculo em (a) destaca uma estrutura ramificada. (b) Estrutura de nanobastonete individual e (c) - (e) estruturas de nanobastonetes ramificadas mostrando os ângulos característicos.

O outro angulo de  $55^\circ$  é relacionado à coerência pelo plano (301). Nos dois casos o eixo de ramificação cresce ao longo da direção [001]. Estas nanoestruturas multidimensionais são constituídas a partir das partículas primárias organizadas por OA devido à minimização da energia superficial. De fato, as superfícies de energia mais elevadas na fase rutilo são as (101), isto

poderia explicar porque a conexão coerente por este plano e, por conseguinte o ângulo de  $114^\circ$ , é a mais comumente encontrada.

As mesmas razões molares, 5:10 e 10:10, e tempos de síntese, 36-72h, foram utilizadas em experimentos com Oc como solvente. As imagens de MET das amostras obtidas nestas diferentes condições de reação são apresentadas na Figura 4.7 (a), (b) e (c). Com estas condições experimentais foi observada a formação de grandes partículas secundárias com arquitetura bem definidas. As imagens mostram comportamento morfológico similar aos estudos prévios realizados no nosso grupo [71] para síntese realizada a  $100^\circ\text{C}$  neste mesmo solvente.

Os nanopós são compostos principalmente por partículas secundárias com estruturas de Wulff bipiramidal truncada com uma superfície irregular. As estruturas ou formas de Wulff são figuras geométricas construídas a partir do princípio de minimização da energia do sistema. Estas partículas secundárias são constituídas por nanocristalitos de morfologia bipiramidal os quais estão auto-organizados por OA.

Também é observada a formação de estruturas de Wulff incompleta em algumas partículas secundárias. A distribuição de tamanhos das estruturas de Wulff é relativamente ampla e pode ser resultado de um processo de crescimento hierárquico durante a auto-montagem, tal como sugerido em [71]. Na Figura 4.7 (d) é apresentada a imagem correspondente a duas geometrias alternativas para a projeção bidimensional da Figura de Wulff bipiramidal em dois eixos de zona cristalográfica diferentes.

Para confirmara fase das estruturas de Wulff, foi realizada uma análise por microscopia eletrônica de alta resolução (HRMET) e a imagem é mostrada na Figura 4.8 (a). As imagens apresentam claramente franjas reticulares que permitem identificar o espaçamento cristalográfico. O espaçamento reticular de 0,35 nm corresponde ao plano cristalográfico (101) da estrutura anatase, enquanto a 0,47 nm corresponde ao espaçamento do plano (002). Na figura se mostram os pontos do padrão da Transformada de Fourier ao longo do eixo de zona [010].

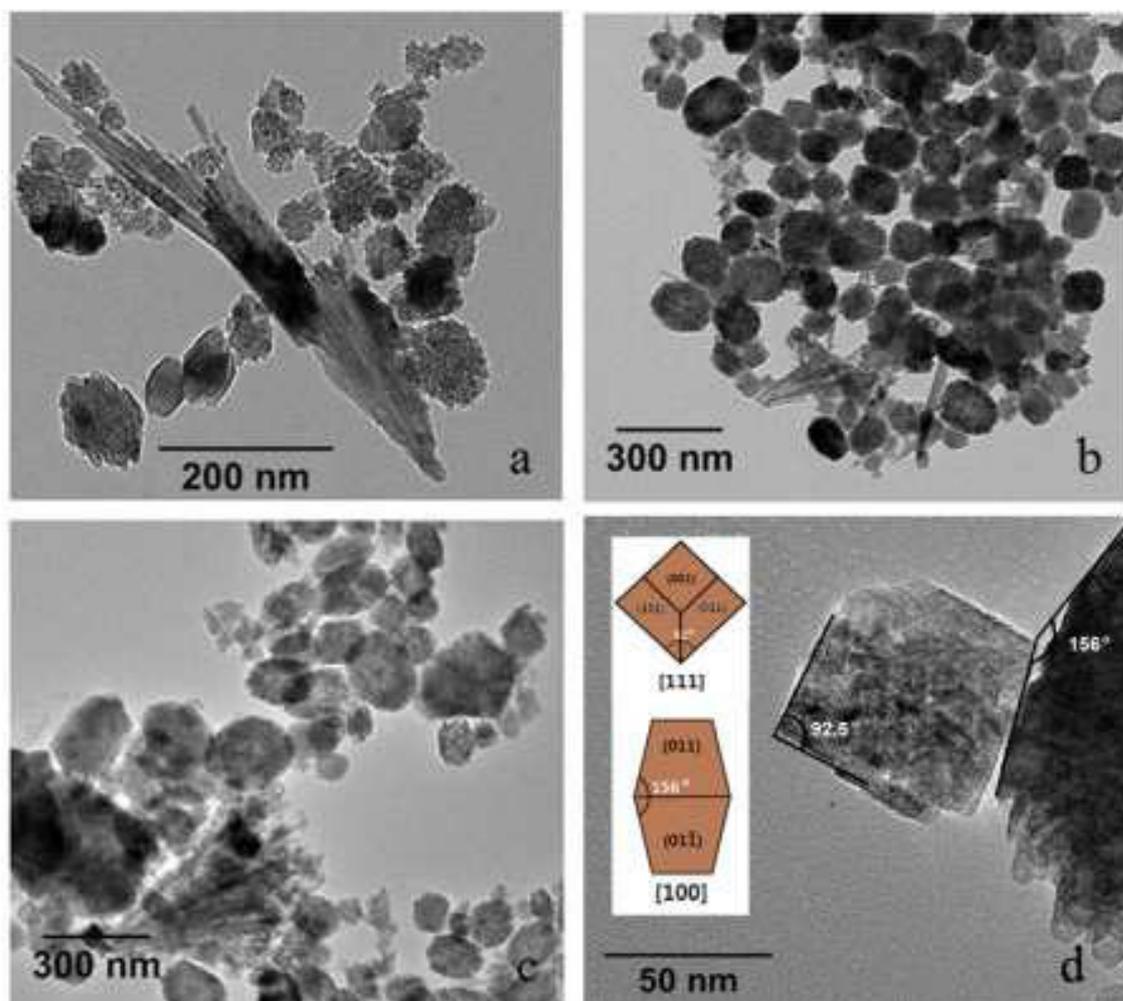


Figura 4.7. Imagens de MET das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas em Oc com (a) 5:10 e 72 h, (b) 10:10 e 36 h e (c) 10:10 e 72 h de razão molar e de tempo de síntese, respectivamente; (d) imagens de HRTEM das estruturas secundárias na forma de Wulff e duas imagens de projeções bi-dimensãois.

Também são mostrados valores dos ângulos interplanares. A análise confirma a estrutura anatase. A imagem da Figura 4.8 (b) revela que a coalescência entre grãos pode ser por OA com alinhamento perfeito entre os planos cristalográficos de um grão para outro (grãos A e B). Entretanto, também pode acontecer um alinhamento imperfeito entre os grãos (grãos B e C) ao longo do contorno do grão.

A imagem de MET da Figura 4.7 mostrou que nanofios com dimensões relativamente grandes e com diversos tamanhos coexistem nas amostras junto

as estruturas de Wulff. Estas nanoestruturas 1D podem ser ligadas à fase rutilo detectada por DRX. O amplo range de valores nos tamanhos e o grau de aglomeração torna difícil determinar e atribuir valores médios às dimensões dos nanofios. Isto limita o estudo dos efeitos do aumento da concentração  $\text{TiCl}_4$  e de tempo de síntese sobre o crescimento destas estruturas 1D.

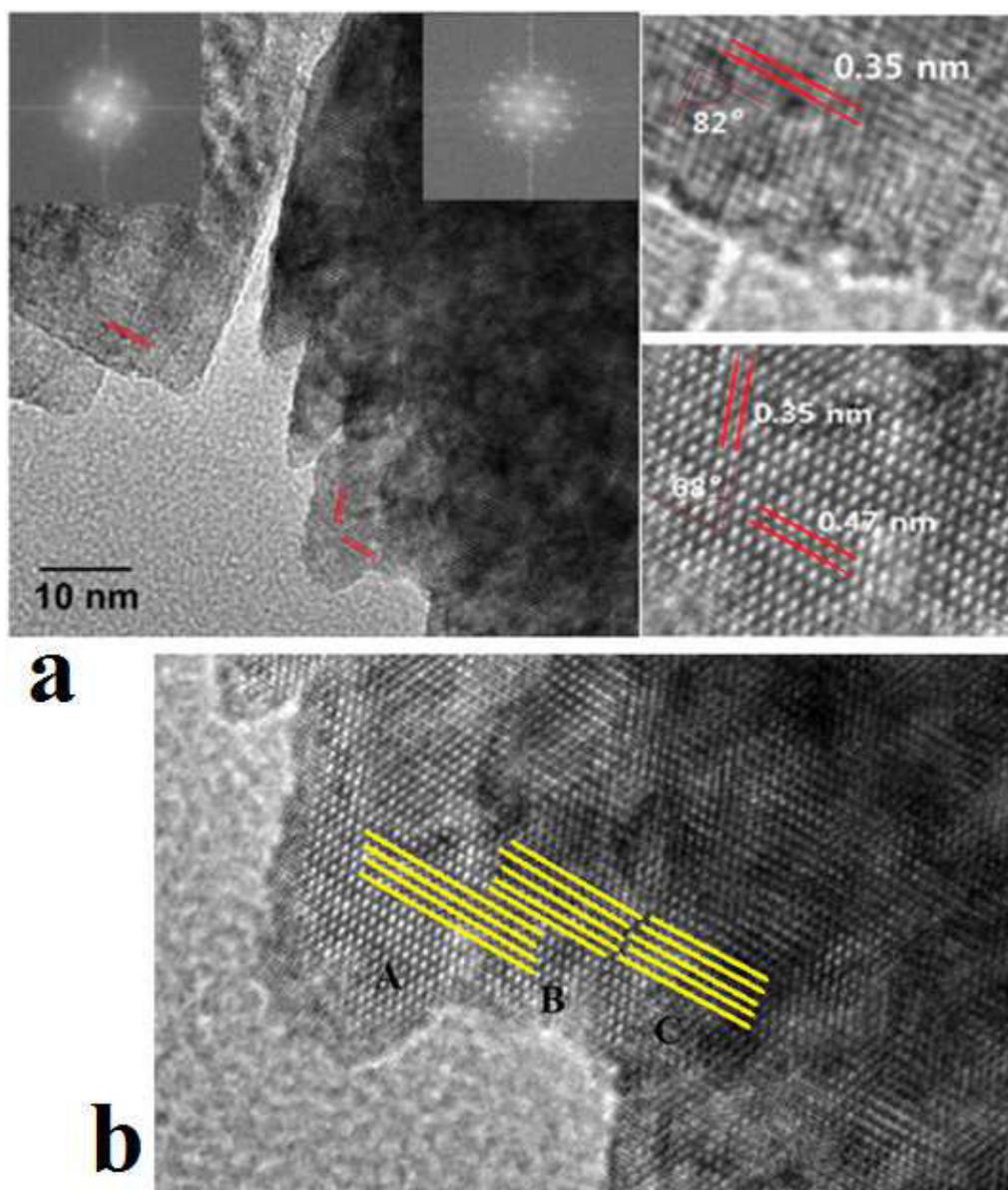


Figura 4.8. Imagens de HRMET de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizados em Oc apresentando: (a) elementos cristalográficos que confirmam a fase anatase; e (b) OA perfeito entre os grãos A e B e imperfeito entre os grãos B e C.

Embora, se pode estimar que para a síntese em 5:10 a 72 horas e para 10:10 a 36 h, o tamanho do nanofio está na faixa de 250 a 350 nm de comprimento; e são maiores que 450 nm para 10:10 a 72 h. A análise de fase realizada através das imagens de HRMET, inserida na Figura 4.9, comprova a estrutura rutilo. O espaçamento interplanar de 0,32 nm corresponde ao plano cristalográfico (110) do rutilo, confirmado pela Transformada de Fourier, inserido na figura, ao longo do eixo de zona [001].

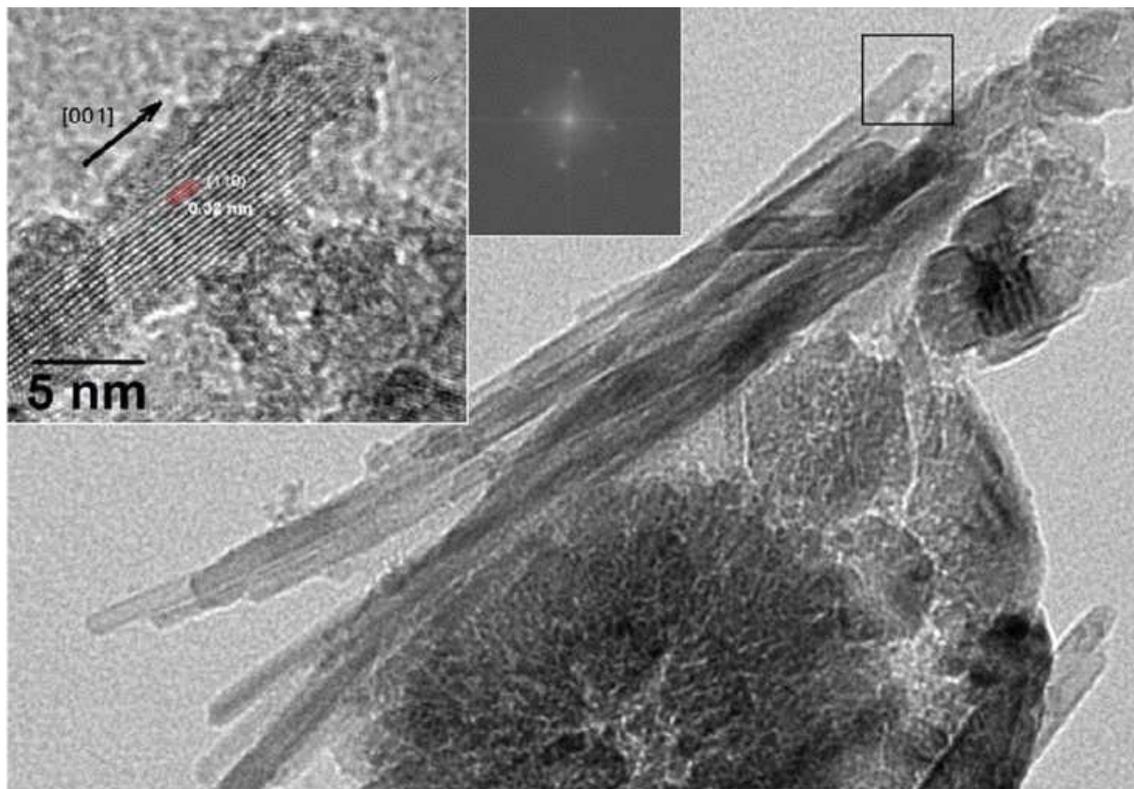


Figura 4.9. Imagens de HRMET do nanofio de rutilo sintetizado em Oc.

#### 4.1.2 Efeitos dos solventes nos diferentes processos durante a síntese.

A presença de rutilo numa percentagem inferior a 5 % foi reportado por nosso grupo para a síntese de anatase na reação de  $\text{TiCl}_4$  com Oc a  $100^\circ\text{C}$  em condições estáticas (sem agitação) [71]. Entretanto, quando é utilizado um agitador magnético durante a síntese (condição dinâmica) foi observado um considerável aumento da percentagem de rutilo (ver ESI de [71]). Como tem sido reportado nesse e outros estudos, um ambiente ácido irá suprimir o crescimento de partículas de anatase e é favorável para a formação da fase

rutilo [87-89]. Por outro lado, a síntese em condições dinâmicas ajuda a vencer a barreira do solvente ligado na superfície da partícula promovendo a interação entre estas e o HCl resultando na formação de uma maior quantidade de rutilo em comparação com a condição estática.

No presente trabalho a porcentagem de rutilo aumenta com o aumento da concentração de  $\text{TiCl}_4$  e tempo de síntese provavelmente porque mais HCl é formado como produto da reação incrementando assim o caráter ácido do ambiente químico. Isto confirma o efeito favorável do ambiente ácido na formação de rutilo. Em contraste com [71], para uma razão molar similar obteve-se uma porcentagem de rutilo mais elevada. Isto pode ser atribuído à temperatura de reação mais alta utilizada em nosso estudo. Este incremento da energia térmica pode promover o movimento Browniano, semelhante ao agitador magnético, e conseqüentemente aumenta a frequência e intensidade das colisões entre as partículas. Estes dois fatores podem contribuir para a quebra da ligação do solvente com a superfície da partícula e promover a interação HCl-superfície. O grande volume de área superficial esperados para pós nanométricos é outro fator a ter em consideração, o qual aumenta a reatividade do sistema. Portanto, do ponto de vista energético, partículas nanométricas necessitam de menor energia para ativar a transformação de fase e aumentos relativamente pequenos na temperatura podem fornecer energia suficiente para aumentara taxa de transformação.

Para aprofundar um pouco mais no processo de transformação de fase foi realizado um estudo cinético. Este estudo é baseado nos resultados experimentais do trabalho precedente [71], a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , e deste trabalho, a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando a porcentagem em peso de rutilo,  $x$ , a partir dos difratogramas de DRX, em função do tempo,  $t$ , e a temperatura,  $T$ , de síntese. De acordo com a Equação de Avrami [90]:

$$x = 1 - \exp(kt)^n \quad (4.1)$$

onde  $k$  e  $n$  são a constante de velocidade e uma constante que depende do mecanismo, respectivamente. Graficamente é representada a relação de

$\ln[\ln(1-x)]$  versus  $\ln t$ , e são determinados os valores de  $k$  e  $n$ . A energia de ativação para a transformação anatase-rutilo pode ser determinada a partir de um gráfico de Arrhenius pela inclinação da curva do  $\ln k$  versus  $1/T$ . Os valores calculados para  $n$  estiveram no range de 1.1-1.2 e a energia de ativação foi de 35 kJ/mol. Este último valor é maior do que valores reportados anteriormente: 7,5-21 kJ/mol [91] e 20 kJ/mol [92] para sínteses não-aquosa de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Deve ter-se em consideração que esta análise refere-se somente às temperaturas em uma faixa relativamente pequena, entre 100 e 120 °C, e de valores de temperatura baixos. Embora poderíamos tentar explicar este valor de energia de ativação maior como resultado de fatores como a distribuição ampla e não uniforme do tamanho das partículas e o estado das interfaces e/ou superfícies. Neste último aspecto, o qual desempenha um papel importante no processo de transformação de fase, o nosso sistema poderia ter superfícies com uma alta variedade e alta densidade de defeitos, o que é típico de processos de OA; além do grande volume de orgânico ligado nas superfícies. Para vencer o efeito adverso destes fatores no processo de transformação de fase seria requerido um consumo energético adicional. Por isso o aumento da energia de ativação quando comparado com os estudos reportados na literatura.

Ao analisar comparativamente os efeitos do Tr e do Oc, em reações onde são mantidas idênticas as restantes condições experimentais, foram observados algumas diferenças interessantes. Estas são, fundamentalmente, a percentagem de rutilo e a extensão do OA as que podem estar associados com a taxa de transformação de fase e com as características da superfície. Pode-se explicar estes comportamentos diferentes considerando que eles estão baseados principalmente na diferença do comprimento da cadeia polimérica principal de cada um dos solventes. Como mostrado, a porcentagem da fase rutilo aumenta com a razão molar, isto é, com o  $\text{TiCl}_4$ . Este efeito sobre a porcentagem tem sido atribuído à variação da acidez (HCl). No entanto, com razão molar igual foi detectado um teor de rutilo muito mais baixo na reação com Tr quando comparamos com o Oc. Portanto, poderíamos considerar que o ambiente ácido não é uma condição suficiente. Nesse caso pode ser tida em

conta com maior peso a eficácia da interação entre a superfície e o HCl. Quanto maior é a “capacidade de proteção” da camada de Tr sobre a superfície de anatase (devido ao maior comprimento de cadeia) esta será, em maior extensão, um fator limitante para uma efetiva interação HCl-superfície. Isto tem certa similitude a os resultados para condições estáticas e dinâmicas (agitador magnético) na mesma concentração de  $\text{TiCl}_4$  reportados em [71]. Além da influência na interação HCl-superfície, pode ser considerado um outro efeito relacionado com o comprimento da cadeia: a influência no grau de aglomeração das nanopartículas e o favorecimento à auto-organização por OA. Como pode-se observar nas Figuras de MET, as partículas sintetizadas em Oc, com menor comprimento de cadeia, exibem maior grau de aglomeração e as estruturas secundárias são mais densas e melhor auto-organizadas por OA. Esta auto-organização é tida como o mecanismo pelo qual o sistema reduz sua energia superficial total e, por sua vez, esta redução facilita a nucleação da fase rutilo a partir das interfaces.

Os resultados experimentais até agora mostrados dizem muito da forte dependência que têm tanto o tamanho e formato das partículas quanto as fases resultantes com o ambiente químico da reação. Uma tentativa interessante para modelar esta conexão foi reportado em [65]. Nesse trabalho é desenvolvido um modelo termodinâmico o qual contempla a dependência com o tamanho, o formato e a temperatura para gerar um diagrama de fases (DF) das nanopartículas de anatase e de rutilo e que inclui o efeito do estado química (básico ou ácido) da superfície. O DF permite estabelecer o limite de equilíbrio entre as fases anatase e rutilo e a região de coexistência de fases. O modelo teórico é confrontado com resultados experimentais para uma reação por via aquosa (a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) na qual é possível variar o pH da reação. Para analisar qualitativamente estes efeitos em nosso trabalho tomamos a síntese em Oc como objeto de estudo por apresentar maior diversidade nos resultados. A partir da possibilidade mostrada em [65] de desenvolver um DF e dos nossos resultados experimentais listados na Tabela 4.1, aplicamos a regra da alavanca, como é mostrado na Figura 4.10 (a), para determinar os limites das regiões do DF (anatase puro, coexistência de fases e rutilo puro) para o nosso

sistema.  $W_B$  representa a porcentagem de fase rutilo e  $C_0$  os correspondentes tamanhos de partícula para o anatase. Utilizando os resultados para as razões molares 5:10 e 10:10 é formado um sistema de duas equações com duas incógnitas:  $C_A$  e  $C_B$ , os quais, ao resolver o sistema de equações, podem assim ser determinados. Na Figura 4.10 (b), sobre o DF reportado em [65] são mostrados os resultados calculados para nosso estudo. Os valores resultaram 5.46 e 36.29 nm para  $C_A$  e  $C_B$ , respectivamente. Nota-se que para a razão molar 1:10 (ver Tabela 4.1) com tamanho de partícula de 5,14 nm somente é detectada a fase anatase, como esperado para valores de tamanho abaixo de  $C_A$ .

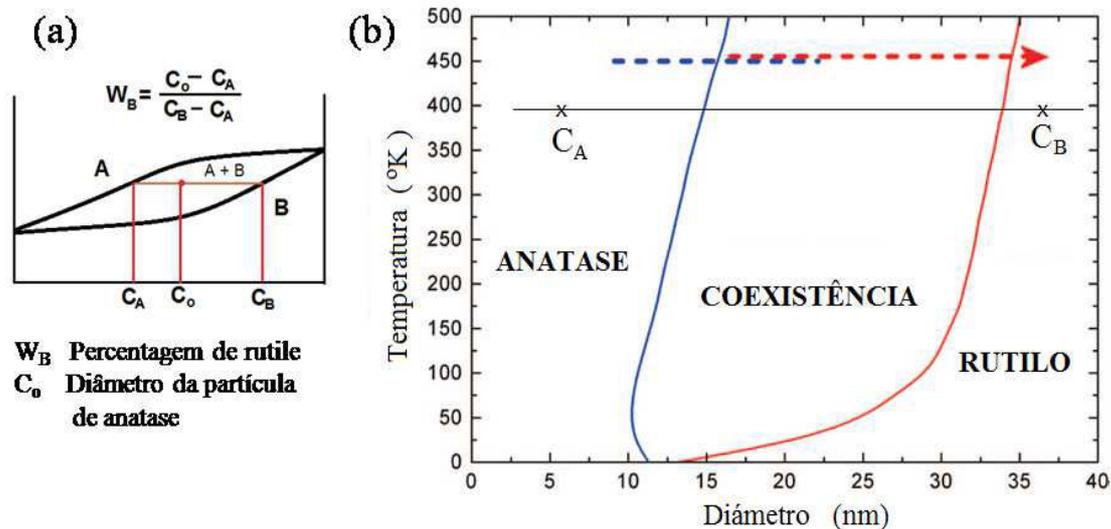


Figura 4.10. Diagrama de fases (DF) tamanho de partícula – temperatura para o  $\text{TiO}_2$ : (a) representação esquemática da regra da alavanca utilizada nos cálculos; (b) sobre o DF proposto em [65] se mostram os valores de  $C_A$  e  $C_B$  determinados neste estudo. As linhas descontínua e contínua representam os valores experimentais das temperaturas utilizadas em [65] e no presente trabalho, respectivamente.

Em comparação aos resultados da literatura é observada uma redução significativa para o valor do tamanho da partícula no limite entre o anatase puro e o surgimento das primeiras partículas de rutilo. Entretanto, o tamanho da

partícula limite no qual se completa a transformação a rutilo aumenta ligeiramente. O tamanho a partir do qual começa a transição também é menor que o reportado nos trabalhos de Banfield e colaboradores [50,52,53,93]. Eles estudaram a dependência da transformação com o tamanho da partícula e propuseram a existência de um tamanho crítico, 11-14 nm, até o qual a anatase é termodinamicamente estável e a transformação de fase não começará em quanto tal tamanho crítico não é atingido. Deve-se apontar que tanto os trabalhos de Barnard como os de Banfield se referem a reações em meio aquoso. Tais reações aquosas permitem variar com maior facilidade o pH do meio para estudar os possíveis efeitos do caráter básico ou ácido do ambiente; esta possibilidade é uma limitação presente nos sistemas não aquosos.

Embora, pelos resultados apresentados, podemos concluir que a reação em meio não aquoso com Oc como solvente, e dentro dela o incremento da concentração do precursor  $TiCl_4$ , conferem um forte caráter ácido à reação, o qual resulta na aparição da fase rutilo com menor tamanho de partícula. Ainda que até agora não seja proposta uma equação da reação específica, é claro que tal equação, para o caso do Oc, passa pela obtenção de complexos intermediários ou compostos finais com abundância de espécies  $-OH_2$  e de  $-Cl$ , os que dotem da alta acidez ao ambiente químico. Para a reação no Tr isto parece acontecer a maior concentração de  $TiCl_4$  que a utilizada neste trabalho.

Outro resultado a analisar em relação ao ambiente químico é o efeito do mesmo sobre a morfologia das partículas. Nesta análise continuaremos a tomar como exemplo a reação no Oc. Como previsto na modelação teórica de Barnard [63-65] as partículas de anatase resultaram mais estáveis no formato bipiramidal truncado e as de rutilo num formato 1D. No caso particular das partículas de anatase verificou-se, também em acordo com os reportes anteriores, que acontece uma variação da razão B/A. Lembrando que A é a área da base da bipirâmide e B a região truncada dos extremos da bipirâmide. Esta variação é mostrada na Figura 4.11 para a síntese a 72 horas com as três razões molares em estudo. Como pode ser notado, com o aumento da concentração de  $TiCl_4$ , representado pela flecha na figura, a uma diminuição da

razão B/A. Nos estudos teóricos, esta diminuição acompanhou o aumento do caráter ácido no sistema simulado. Por esta analogia de comportamentos podemos estabelecer que também o nosso sistema pode estar experimentando um aumento do caráter ácido na medida que aumenta a concentração de  $\text{TiCl}_4$ .

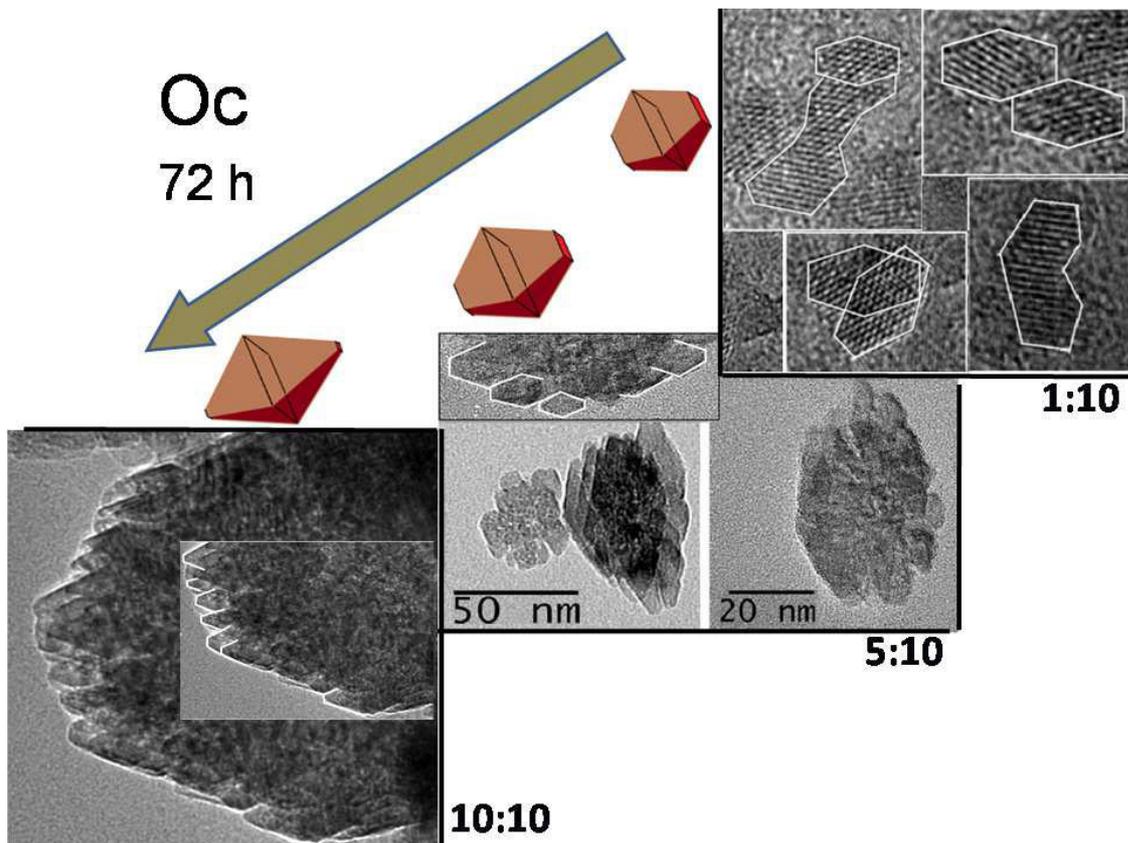


Figura 4.11 Variação da morfologia das partículas de anatase, para a síntese em Oc a 72 h, com a variação da concentração de  $\text{TiCl}_4$ , representada pela flecha.

Banfield e colaboradores [52] mostraram também que o valor crítico de 14 nm obteve-se quando é tido em conta o efeito do estresse superficial na energia livre, um fato difícil de desconsiderar nas escalas nanométricas. Quando este efeito é desconsiderado o valor crítico abaixo para 8 nm. Este estresse superficial, manifestado como um excesso de pressão, geralmente é, em uma aproximação razoável, algumas vezes o valor da energia livre superficial. Como foi mostrado experimentalmente, os aglomerados de partículas secundárias apresentam um alto grau de auto-organização por OA

nesta reação com Oc. O mecanismo de OA reduz a energia superficial do sistema e conseqüentemente pode acontecer uma redução do estresse superficial. Então, se pode esperar que, em adição à acidez do ambiente químico, o alto grau de auto-organização por OA seja outro fator a ter em consideração como responsável pela diminuição do tamanho na estabilidade da partícula de anatase.

Para esclarecer esta questão necessariamente devem-se discutir algumas idéias a cerca do mecanismo mais provável pelo qual pode transitar a reação até a formação da estrutura rutilo a baixa temperatura e a tão pequeno tamanho de partícula. Inicialmente várias rotas podem ser consideradas. Uma primeira poderia considerar a formação inicial de todas as partículas primárias na fase anatase, seguido da auto-organização 3D destas por OA. Finalmente aconteceria a transformação a rutilo nas próprias partículas secundárias, das 3D de anatase às 1D do rutilo. Mas esta rota é pouco provável pela própria dependência do tamanho que apresenta a transformação. As dimensões maiores observadas nos mesocristais das partículas secundárias do anatase levariam a uma maior temperatura para a aparição das primeiras partículas de rutilo. Por tanto parece mais provável que a rota seguida no mecanismo de surgimento do rutilo esteja conectada essencialmente às partículas primárias com menor dimensão e ainda sem aglomerar. Uma variante desta primeira rota inicialmente proposta poderia contemplar a “desmontagem” das estruturas secundárias de Wulff pelo desacoplamento das partículas primárias e a posterior transformação destas. Este processo de desacoplamento de partículas primárias em  $\text{TiO}_2$  já foi descrito em estruturas 1D pelo nosso grupo de trabalho [94]. Porém, desde o ponto de vista energético, as estruturas 3D de Wulff são energeticamente mais estáveis que as 1D e também o processo de desacoplamento antes descrito aconteceu a temperaturas mais elevadas (260 °C) que a utilizada neste estudo. Estas considerações tornam também pouco provável a ocorrência de um processo destas características durante a síntese.

Em vista das anteriores desconsiderações, as próximas propostas de mecanismos passam por dotar a reação com um caráter não homogêneo. A não homogeneidade é entendida como que o sistema é composto por um

conjunto de  $i$  sub-regiões homogêneas, que apresentam variações nas condições de reação de uma sub-região para outra. Mais adiante esta idéia será retomada e ampliada desde o ponto de vista químico. Nestas condições não homogêneas, partículas primárias de anatase se formariam inicialmente em todo o sistema; porém se desenvolveriam, de subregião a subregião, em diferentes condições. Algumas destas regiões resultariam favoráveis para a transformação a fase rutilo. O processo seguiria com a automontagem das partículas de cada fase em nanoestruturas secundárias. Como uma variante poderia ser considerado inclusive que tais condições diferenciadas poderiam conduzir de forma direta à nucleação, estabilização e crescimento de partículas da fase rutilo. A nucleação da fase anatase ou rutilo é explicada a partir do octaedro básico da estrutura cristalina,  $\text{TiO}_6$ . A forma em que este octaedro se apresenta como complexo intermediário leva a um particular arranjo entre eles e do qual resulta uma ou outra fase [95,96]. É conhecido que a ligação entre os octaedros de  $\text{TiO}_6$  pelas arestas da base resulta na estrutura do rutilo. A ligação pelas esquinas das caras laterais resulta na fase anatase. Por exemplo; em reações aquosas geralmente é proposto um complexo intermédio do tipo  $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{X}_m]^{2-}$  onde se cumpre que  $n+m=6$  (pela coordenação octaedral do Ti) e X é um anion. A condição de acidez elevada conduz a um menor número de grupos OH, enquanto que uma condição de baixa acidez irá produzir menos anions X. No caso particular deste trabalho poderia-se propor um complexo intermédio do tipo  $[\text{Ti}(\text{O}-\text{R})_{6-n-m}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]$ . O mecanismo sugerido pelo qual pode estar acontecendo a reação no nosso sistema não homogêneo para cada solvente é representado esquematicamente na Figura 4.12. Como pode ser apreciado, é sugerido que, devido ao predomínio de um ambiente químico com caráter mais básico, o mecanismo para a reação com Tr pode conduzir a um complexo intermédio do tipo  $[\text{Ti}(\text{O}-\text{R})_{6-n-m}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]$  com  $n < m$ , o que leva à obtenção da fase anatase. Quando a reação acontece em Oc, a não homogeneidade do sistema de reação parece ser mais acentuada. Neste solvente poderiam acontecer ambientes químicos que levassem ao cumprimento tanto da condição  $n < m$  quanto a condição  $n > m$ , a qual resulta na nucleação da fase rutilo. Para os parâmetros de síntese utilizados neste

estudo, esta dualidade se dá com maior freqüência que quando comparado com o Tr . Para a reação com Am é preciso ainda alguns estudos que permitam esclarecer o real efeito do grupo amina. Ainda precisa ser esclarecida qual poderia ser a modificação ao complexo intermédio proposto neste estudo pela presença da amina e como este grupo ativo influencia na relação entre  $m$  e  $n$ . No entanto, o resultado de uma fase amorfa poderia indicar que a amina suprime qualquer tipo de preferência para a ligação entre determinados sítios do octaedro de  $TiO_6$ .

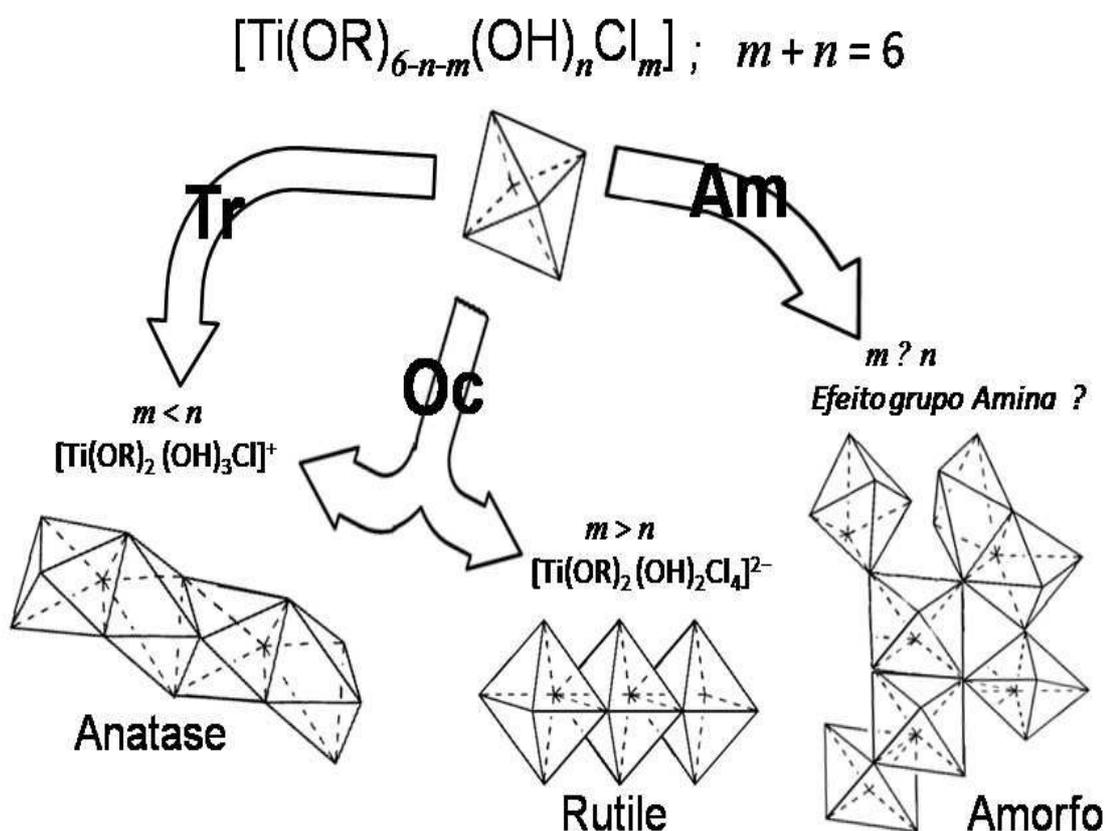


Figura 4.12. Esquema do mecanismo da reação a partir do complexo intermédio sugerido neste estudo para cada solvente e a fase resultante.

Por outro lado, os resultados observados no presente estudo apontam que as unidades secundárias nanoestruturadas evoluem de acordo com o mecanismo de crescimento hierárquico. O processo de crescimento hierárquico com diferentes morfologias tem sido reportado por outros autores em síntese de  $TiO_2$  [17,81,86,87]. Para entender esse processo de formação é preciso assumir novamente a idéia que nosso sistema de reação é altamente

heterogêneo composto por um conjunto de sub-regiões com variações nos parâmetros da reação de uma sub-região para outra e é ilustrada na Figura 4.13 (a). Esta não homogeneidade no sistema pode dar-se devido à condição estática (sem agitador) utilizado neste estudo. Individualmente para cada uma destas sub-regiões se assume que a nucleação e crescimento das nanopartículas pode ser descrita pelo modelo de LaMer [97]. Embora os mecanismos de formação das nanopartículas sejam mais complexo, o modelo de LaMer é usado para a interpretação e descrição qualitativa da evolução deste processo.

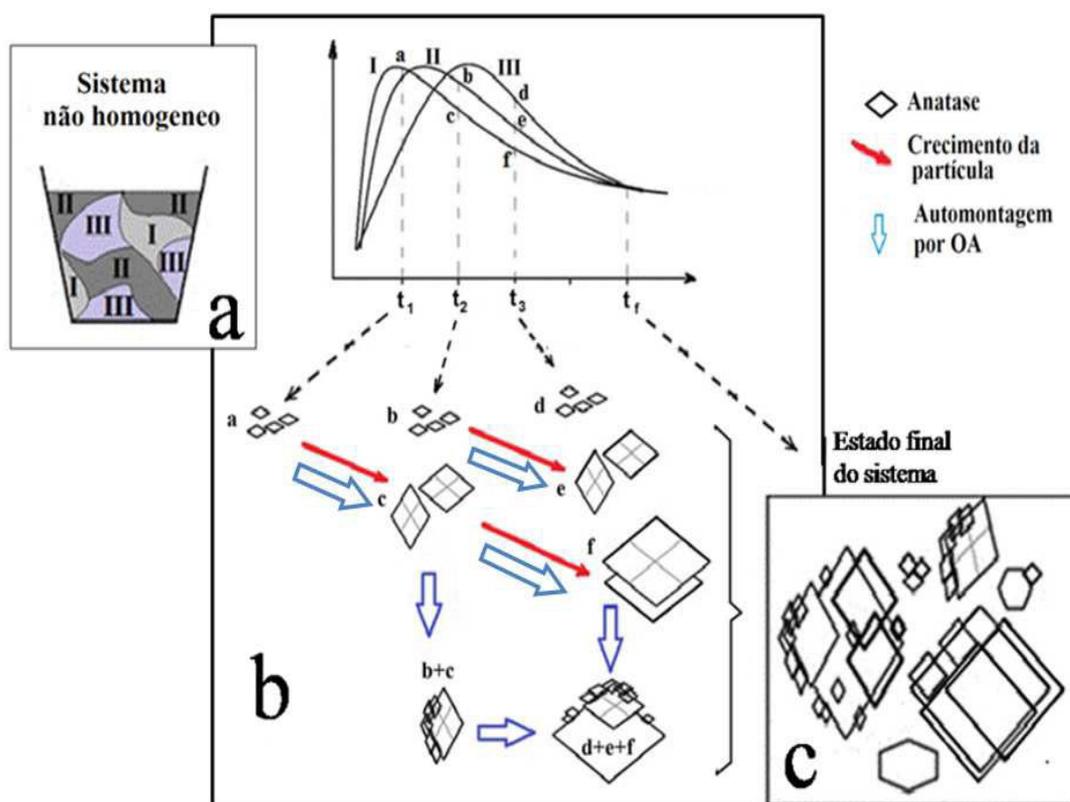


Figura 4.13. Representação esquemática da reação: (a) sistema não homogêneo; (b) modelo de LaMer e evolução temporal da reação global para cada subregião e (c) morfologia final das partículas secundárias com o crescimento hierárquico.

De acordo com o modelo, a formação de partículas coloidais começa por um processo de nucleação rápida a partir de uma solução super-saturada, seguindo de um processo de crescimento o qual pode ser controlado por uma

reação de difusão ou de superfície. As variações nas condições de reação (acidez do meio, grau de dispersão, nível de supersaturação, etc) conduzem a diferenças no diagrama de LaMer para cada  $i$ -ésima sub-região. Esquemáticamente na Figura 4.13 (b) cada curva (no exemplo da figura  $i=I, II$  e  $III$ ) descreve qualitativamente esta diferença. A cinética da reação e o desenvolvimento das nanopartículas evoluem diferentemente de uma sub-região para outra. Como não há restrições ao transporte e intercâmbio de massa através dos limites imaginários de cada subregião, no tempo acontece que simultaneamente há: (i) confluência de nano-unidades de diferentes tamanhos e (ii) auto-organização espontânea por OA. O resultado final é o crescimento hierárquico exibido esquemáticamente na Figura 4.13 (c) em boa concordância com os fatos experimentais observados.

Em vista dos resultados analisados até aqui, pode-se concluir parcialmente que o tipo de solvente influencia significativamente nas características do nanopó sintetizado. E que uma apropriada seleção deste solvente e de outras condições de reação permite obter o  $TiO_2$  com características específicas no relativo à morfologia e tamanho de partícula assim como a composição de fase.

## 4.2 Processamento.

### 4.2.1 Tratamento térmico aos pós.

Inúmeras vezes, posterior à síntese, o processamento de um sistema nanoparticulado inclui um ou vários tratamentos térmicos aos quais é submetido o sistema com a finalidade de alcançar condições requeridas (tamanho e morfologia das partículas, composição de fases, comportamento de uma propriedade física, etc.). Porém, esta evolução térmica não só permite acessar um estado desejado. Por ser esta evolução dependente das condições iniciais (antes do tratamento térmico) é possível também conhecer e estudar algumas das características iniciais do sistema. Neste trabalho, os testes e análises térmicos realizados nas amostras obtidos das reações dos diferentes solventes foram duplamente direcionados. Por um lado visou-se aprofundar

nas características após a síntese, prévio ao tratamento térmico, e por outro estudar a evolução morfológica com a temperatura.

Os resultados da Análise Termogravimétrica (ATG) são apresentados na Figura 4.14 para as sínteses em Tr e Oc com diferentes condições da reação. De modo geral, se observa uma maior perda de massa total para a reação em Tr. Em princípio se poderia associar esta diferença a um maior comprimento da cadeia do solvente ligado na superfície da partícula de  $\text{TiO}_2$  quando a reação utiliza Tr. Acreditamos que outros fatores também podem influir nesta diferença. A reação com Oc mostrou maior grau de aglomeração e maior tamanho médio das partículas; estes dois fatores reduzem significativamente a área superficial total acessível para a ligação de solventes ou outros resíduos da reação. Além, a presença da fase rutilo na reação com Oc modifica a relação de sítios de adsorção.

A perda de massa total até  $500^\circ\text{C}$  é mostrada na Tabela 4.2 para cada reação e podem ser separada basicamente em dois regimes, I e II, de temperatura, como mostra a Figura 4.14. Embora, para algumas condições de síntese, no Tr aprecia-se um regime adicional, o II', intermédio aos anteriores e de menor perda de massa. O regime I, de maior perda de massa, vai até aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ . Este processo está diretamente associado à sinal de DSC mostrada na Figura 4.15, para o pico endotérmico abaixo de  $100^\circ\text{C}$ . Pela natureza endotérmica e a faixa típica de temperatura este processo pode ser identificado como devido à perda da água adsorvida ou grupos OH. O segundo regime a  $T=150-450^\circ\text{C}$  pode ser associado à perda de componentes orgânicos, incluindo também perda de grupos OH mais fortemente ligados no interior do material. Pós obtidos da reação com os três solventes e calcinados a  $400^\circ\text{C}$  apresentaram uma cor escura indicando a presença na superfície das partículas de material orgânico em via de decomposição.

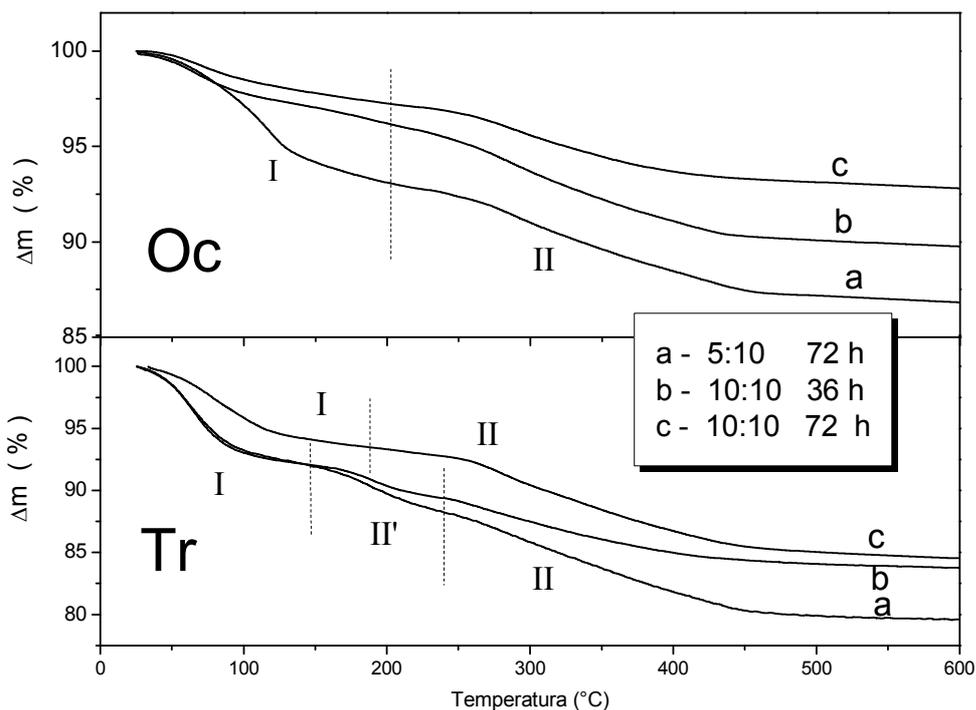


Figura 4.14. ATG para as sínteses em Tr e Oc com diferentes condições da reação. São destacados diferentes regimes no comportamento das curvas.

Não obstante o regime II de perdas de massa se apresentar como um processo contínuo (com a variação II'), pelas curvas de DSC pode-se observar a ocorrência de múltiplos picos exotérmicos. Isto revela que a eliminação dos orgânicos acontece pela conjunção de diversos processos (podendo ser decomposição, dessorção, combustão, etc) e pode envolver mais de uma espécie (Cl, OH, CO<sub>x</sub>). Na Figura 4.15 se mostra também a curva de DSC para o produto de uma reação com Am como solvente. Nela se observa variações em relação aos outros solventes na quantidade de processo e a intensidade e temperatura dos picos que caracterizam estes processos que pode indicar alguma diferença em relação as etapas pelas quais transcorre o mecanismo da reação. Na curva não é facilmente reconhecível um pico típico de cristalização pelo que será preciso do auxílio de outras técnicas experimentais para poder descrever este processo.

Tabela 4.2. Valores das perdas de massa experimentados para os pós de  $\text{TiO}_2$  em diferentes condições de reação e diferentes solventes

$\Delta m$ (%) para a reação em Oc				
	Regime I	Regime II	Total	
a) 5:10 - 72 h	7.3	5.5	12.8	
b) 10:10 - 36 h	4.3	5.7	10	
c) 10:10 - 72 h	3	3.9	6.9	
$\Delta m$ (%) para a reação em Tr				
	Regime I	Regime I'	Regime II	Total
a) 5:10 - 72 h	8	3.7	8.3	20
b) 10:10 - 36 h	8	2.6	5.4	16
c) 10:10 - 72 h	6.6	-	8.4	15
$\Delta m$ (%) para a reação (b) em Tr e diferentes regiões				
	Regime I	Regime I'	Regime II	Total
Região 1	6.6	4.7	7.1	18.4
Região 2	6	4.4	5.8	16.2
Região T	8	2.6	5.4	16

Se observa que para a reação com Tr não há grande diferença entre as curvas de DSC para duas concentrações diferentes. Entretanto, ao comparar as curvas da síntese com Oc a diferença entre ambas curvas se torna maior, fundamentalmente em quanto à intensidade dos processos. Como foi mostrado, a variação nas condições da síntese tem influenciado mais na reação com Oc em fatores tais como o grau de aglomeração, tamanho das partícula e presença da fase rutile. Acreditamos que esta maior diferença no comportamento das curvas para Oc é resultado destas diferenças já mostradas, agora refletidas na evolução térmica dos pós.

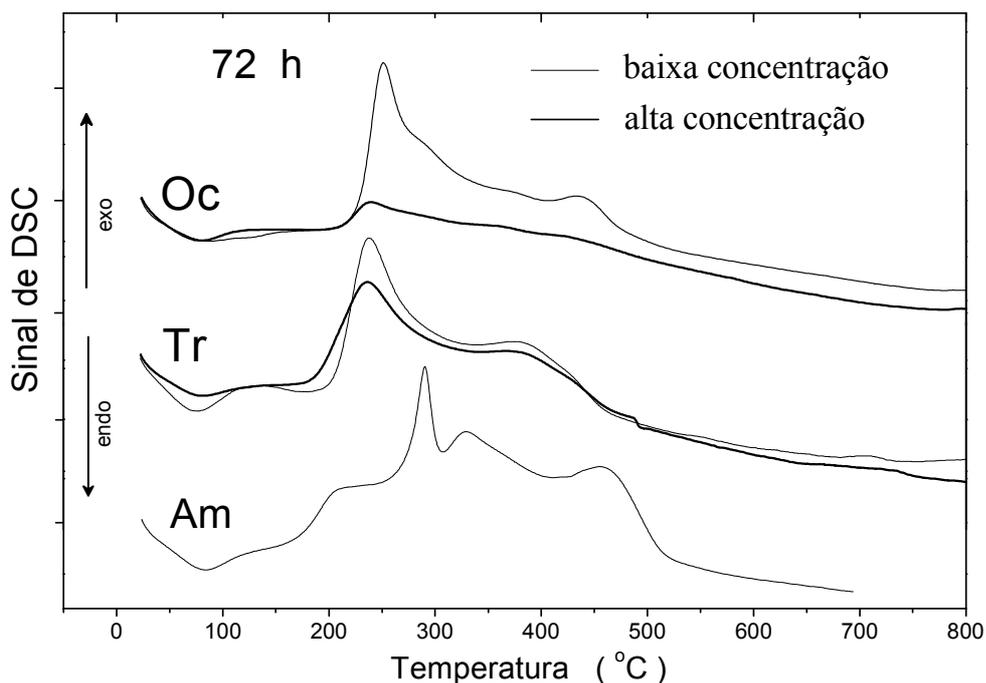


Figura 4.15. Curvas de DSC para o produto de uma reação em diferentes solvente e diferentes condições.

Anteriormente foi sugerido o caráter heterogêneo da reação para explicar o crescimento hierárquico das nanoestruturas aglomeradas. Para tentar confirmar esta hipótese através da Análise Térmica foram separadas alíquotas de diferentes partes do sistema de reação na síntese com Tr para as condições de 10:10 de razão molar e um tempo de 36 h de reação. A Figura 4.16 mostra a ATG para alíquotas de três regiões diferentes. Inserido na figura se apresenta o desenho das regiões a partir das quais foram tomadas as alíquotas. As regiões encontram-se sobre o mesmo plano  $\alpha$  que por sua vez é coincidente com o diâmetro do recipiente da reação e contem o termopar de medida da temperatura. Podem-se observar diferenças entre as curvas.

Nas regiões 1 e 2 (na superfície, mas em posições oposta) é observada mais similaridade no comportamento para o intervalo de temperaturas relacionado à perda de água. Entretanto, na região de temperaturas relativas às perdas de orgânicos a similaridade é maior entre as curvas da região 2 e a do interior da reação, T. Para ajudar na análise comparativa, os valores das perdas se listam na Tabela 4.2. Embora sejam ligeiras diferenças podemos aceitar que a nosso

sistema de reação não foi inteiramente homogêneo. Outras técnicas, como a Espectroscopia de Infra-Vermelho, também foram aplicadas para provar e corroborar esta hipótese.

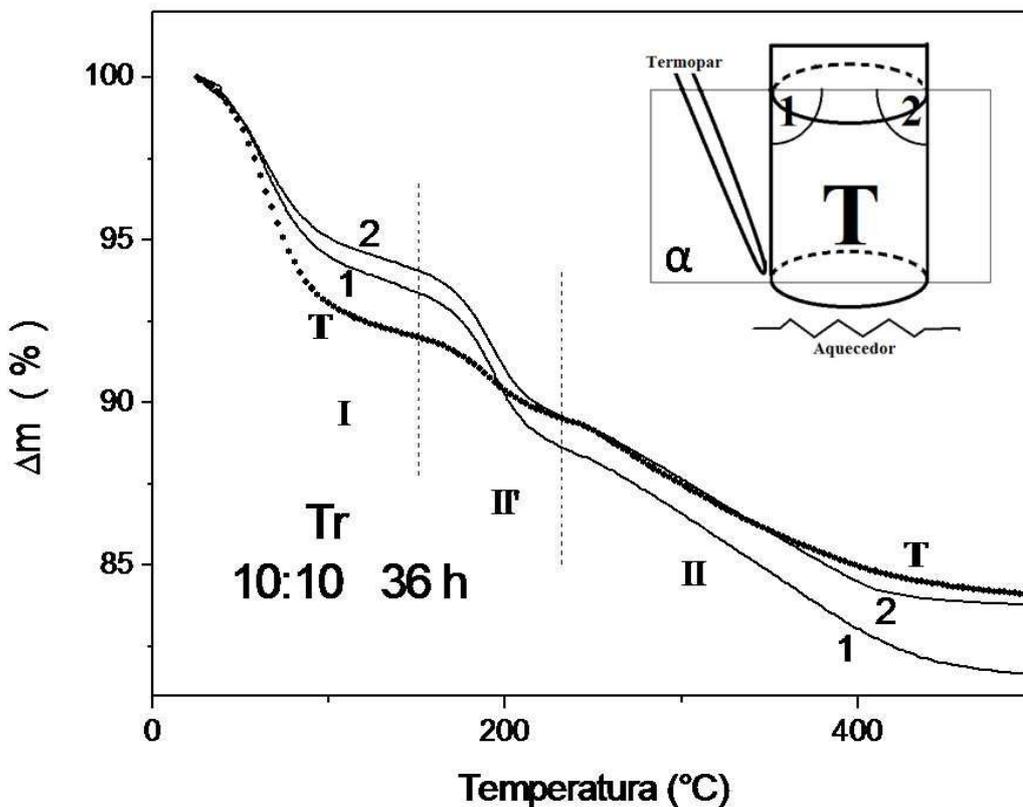


Figura 4.16. ATG para a sínteses em Tr, as condições da reação se indicam na figura, destacando um comportamento diferente entre diferentes regiões de uma mesma reação.

A Figura 4.17 apresenta os padrões de DRX dos pós obtidos para a reação em Tr e calcinados a diferentes temperaturas de calcinação, com uma taxa de aquecimento de 10 °/min. Na figura se apresentam quatro diferentes temperaturas de calcinação: 600, 650, 700, 800 °C; mostrando a transformação dos pós da fase anatase estabilizada durante a síntese à fase rutilo. O pó se mantém monofásico até aproximadamente 650 °C onde são detectados os primeiros traços da fase rutilo.

O processo de transformação transcorre até temperaturas ligeiramente acima de 800 °C. Não foram observadas grandes diferenças no processo de transformação para as amostras obtidas nas razões 5:10 e 10:10 a 72 horas.

Este fato pode ser explicado a partir da dependência da transformação com o tamanho de partícula e a pouca diferença de tamanho entra as partículas obtidas em cada uma destas sínteses. Os picos da fase anatase são alargados indicando que ainda nestas temperaturas as partículas são nanométricas.

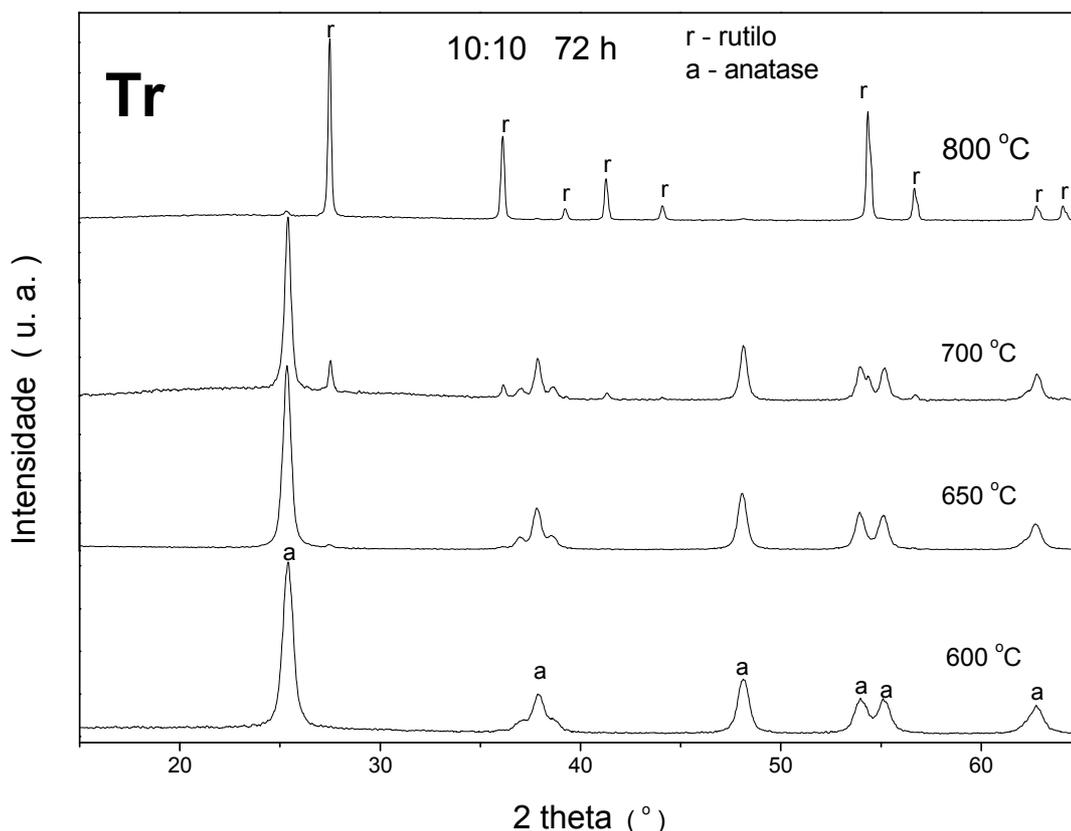


Figura 4.17: DRX para os pós obtidos da reação em Tr e calcinados em ar a diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os padrões de DRX dos pós obtidos para a reação em Oc e calcinados a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.18. Estes pós, que apresentaram alguma porcentagem da fase rutilo, mantém praticamente constantes os valores da porcentagem obtidas da síntese até aproximadamente 450 °C. A partir desta temperatura começa a mudar a correlação de intensidades entre os picos das fases até a completa transformação a rutilo. Diferentemente do acontecido para o Tr, o processo de transformação para as amostras obtidas nas razões 5:10 e 10:10 a 72 horas é diferente.

Como é mostrado na Figura 4.18, a 900 °C o processo de transformação para a razão 5:10 está completo enquanto que o difratograma para 10:10 ainda mostra um pico de menor intensidade da reflexão mais intensa de fase anatase. Este fato também pode ser entendido devido ao efeito do tamanho da partícula sobre a taxa da transformação. Como é listado na Tabela 4.1, o tamanho de partícula inicial para a síntese em Oc na razão 5:10 é menor que para a razão 10:10 e esta diminuição pode aumentar a taxa de transformação.

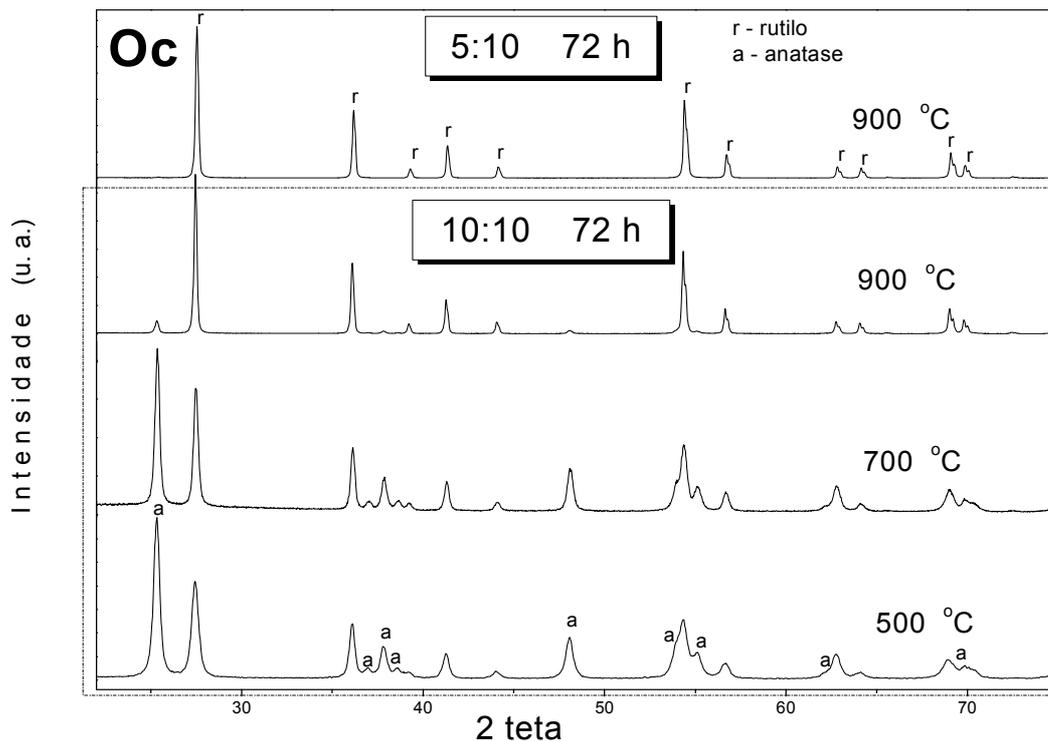


Figura 4.18: DRX para os pós obtidos da reação em Oc e calcinados em ar a diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Na Figura 4.19 (a) é mostrado comparativamente o processo de transformação entre os pós obtidos da síntese de ambos solventes. Nos pós sintetizados em Tr a taxa de transformação é visivelmente mais rápida como esperado para amostras de menor tamanho de partícula. O menor tamanho de partícula leva ao aumento da reatividade pela maior área superficial nos pós. No entanto, no pó produto da síntese em Oc, de maior tamanho de partícula, o processo de transformação começa a ativar-se a menor temperatura (faixa 450-500 °C, por faixa 600-650 °C no Tr) o que resulta em uma aparente contradição. Porém, este comportamento pode ser devido à diferença que

apresentam os pós nas características da aglomeração. As imagens de MET mostraram que os pós da síntese com Oc apresentam a aglomeração em maior extensão e com maior grau de auto-organização por OA.

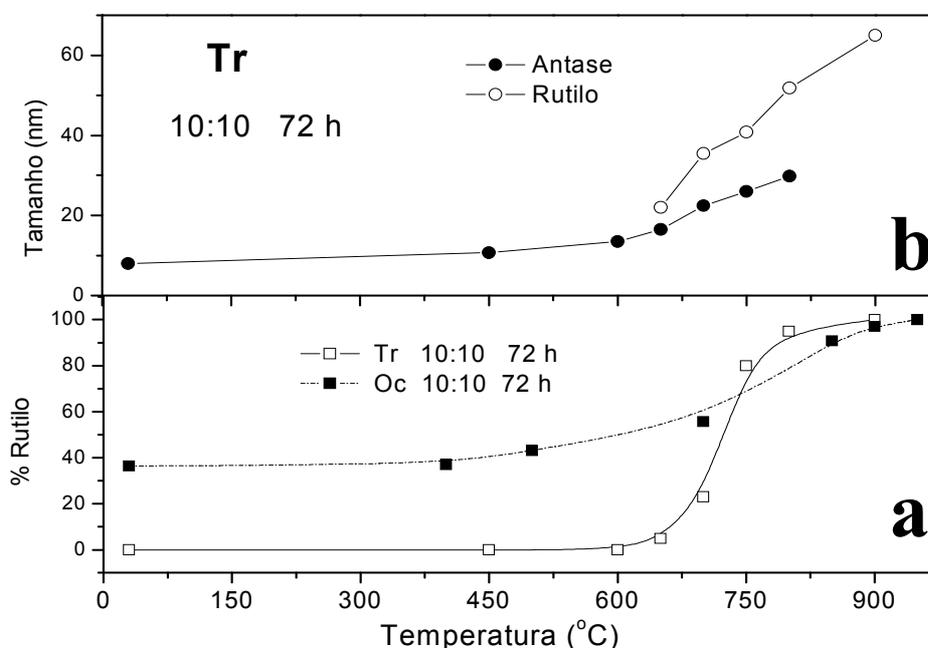


Figura 4.19 Comportamento com a temperatura de calcinação de: (a) a porcentagem de rutilo durante a transformação para a síntese em ambos solventes; e (b) a variação do tamanho da partícula para a síntese em Tr.

Esta maior abundância de interfaces traz consigo o aumento da população de sítios de nucleação (geralmente defeitos interfaciais) e de crescimento. Por outro lado podemos pensar também que a presença da porcentagem inicial de fase rutilo obtida diretamente na síntese se torna um elemento indutor da transformação a menor temperatura. As superfícies das partículas de rutilo presentes no sistema, em seu contato com as de anatase, operaram de forma natural como sítios para o surgimento e crescimento de novos núcleos de rutilo. Esta combinação de fatores leva à ativação da transformação a menor temperatura nos pós da síntese com Oc, embora eles apresentem um tamanho de partícula maior.

A Figura 4.19 (b) mostra o comportamento do tamanho da partícula com a temperatura de calcinação para a síntese em Tr. Durante a transformação, a

nucleação e crescimento da fase rutilo resulta em partículas de maior tamanho que as da antiga fase. Este é um comportamento típico deste processo. Independente da diminuição da fase anatase, calor e transporte de massa fazem com que as partículas de anatase cresçam, provavelmente, através de um processo da coalescência das partículas.

Os padrões de DRX resultantes da calcinação a diferentes temperaturas de calcinação do pó obtido da síntese em Am são mostrados na Figura 4.20. Observa-se que a amostra contém ainda uma significativa quantidade de material amorfo até 400 °C. Já o pó obtido a 500 °C apresenta apenas picos de anatase e quase nenhuma evidência de material amorfo. Esta taxa de transformação elevada para a cristalização mostra que deve haver, ainda nesta faixa de temperaturas, um tamanho de partícula tão pequeno que justifique tal rapidez. O valor obtido para 500 °C, aplicando a Equação de Scherrer, de 12,31 nm, justifica este comportamento. Não obstante este valor pequeno do tamanho, outros fatores tais como: o grau de aglomeração, o estado químico das superfícies, entre outros; mantêm a estabilidade da fase anatase num amplo intervalo de temperaturas. A transformação a-r não começa até o intervalo de 650-700 °C.

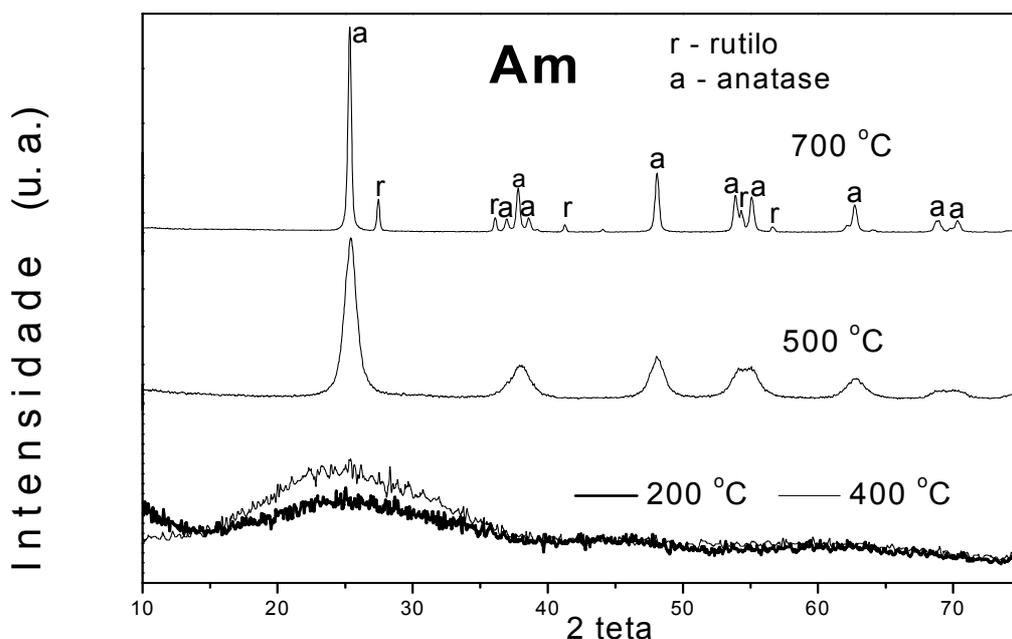


Figura 4.20 DRX para os pós obtidos da reação em Am e calcinados em ar a diferentes temperaturas e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A morfologia dos pós obtidos após calcinados a 700 °C foi observada pelas imagens de MEV e são mostradas na Figura 4.21. As imagens confirmam o alto grau de aglomeração dos pós. Contudo, o formato do aglomerado não é igual para cada solvente. O tamanho dos aglomerados para as sínteses em Tr e Am são menores que os aglomerados do pó da síntese com Oc; também são menores as partícula primaria constituente dos aglomerados. A síntese em Tr apresenta aglomerados mais irregulares. Entretanto as partículas da síntese em Oc apresentam majoritariamente uma morfologia alongada. Todas estas variações mostram a forte influência do solvente não só durante a síntese, mas também nos processamentos pós-síntese.

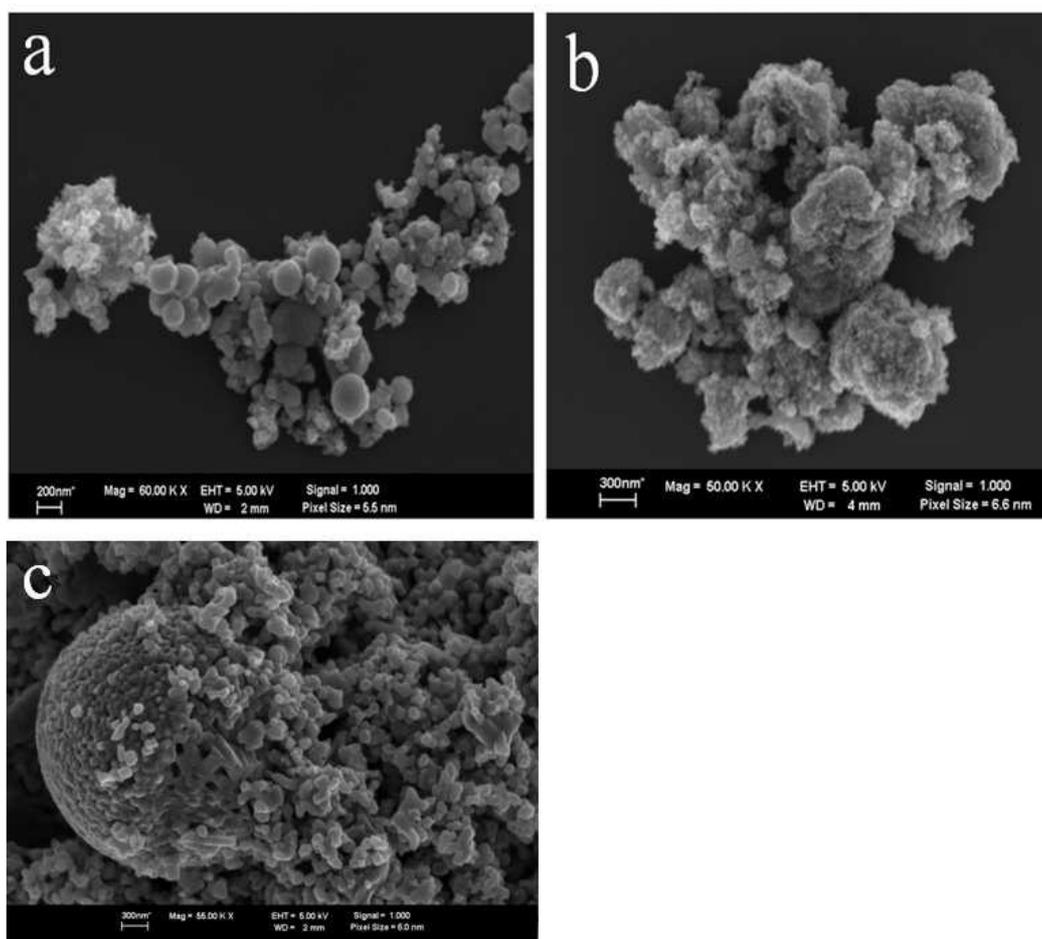


Figura 4.21 Morfologia do pó calcinado a 700 °C (com taxa de aquecimento de 10 °C/min.) das amostras obtidas da reação em: (a) Am, (b) Tr e (c) Oc.

No intuito de se obter mais informação da transformação a-r foi realizado o estudo cinético da mesma. Este foi baseado nos resultados da síntese em Tr para a razão 10:10 e 72 h de síntese. Existem vários trabalhos de estudos cinéticos na transformação de fase da titânia nanocristalina [60,93,98-102]. Geralmente, a equação de Avrami, também conhecida como equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMKA) pelas sucessivas adaptações, é amplamente utilizada para descrever esta transformação de fase no estado sólido. Contudo, ela apresenta algumas limitações em sistemas nanométricos. Neste trabalho é utilizado o modelo cinético proposto por Zhang e Banfield [100], que combina a nucleação interfacial nas áreas de contacto entre duas partículas de anatase com a formação e crescimento do rutilo, através da porcentagem de rutilo ( $x$ ). A expressão matemática para este modelo, equação 4.3 na Tabela 4.3, é desenvolvida em [100] considerando uma cinética de segunda ordem. Utilizando as mesmas considerações que o artigo citado foi desenvolvida e obtida neste trabalho a expressão para a cinética de primeira ordem, equação 4.2 na Tabela 4.3.

Nesta tabela, os parâmetros  $d_0$ ,  $x$ ,  $k$ ,  $t$ ,  $R$  e  $T$  mantêm os significados atribuídos anteriormente (tabela 4.1 e equação 4.1);  $d$  representa o valor do tamanho da partícula para a fase anatase em cada temperatura de calcinação, segundo o gráfico da Figura 4.18 (b). Também é mostrada a equação para o modelo JMKA e as expressões de trabalho para o regime não-isotérmico deste estudo a partir da substituição do parâmetro  $k$  pela sua dependência tipo Arrhenius com a temperatura. Nestas expressões a energia  $E$  é entendida como uma energia de ativação efetiva global do mecanismo como um todo.

A representação gráfica da dependência do membro esquerdo das expressões,  $f(x,d)$ , com o inverso da temperatura resulta em uma linha reta da qual é obtida, pela inclinação, a energia de ativação,  $E$ , do processo. Nesta representação o gráfico experimental para cada modelo é mostrado na Figura 4.22. Também foi analisada a cinética do crescimento do grão. Este processo de crescimento de grão foi representado graficamente em função da temperatura de acordo com a equação 4.4 mostrada na Tabela 4.3, onde  $k_G$  é uma constante e  $Q$  a energia de ativação do processo. O parâmetro cinético  $m$ ,

usualmente na faixa 2-5, foi assumido com o valor de 3, segundo [100,103]. Os valores da energia de ativação para todas as representações gráficas são listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Expressões utilizadas e valores de energia de ativação determinados para diferentes modelos que descrevem a transformação a-r.

Modelo	Equação	Em regime não-isotérmico	E (kJ/mol) *
JMKA	(Equação 4.1)	$\ln[-\ln[(1-x)]] = n \ln(k_o t) - \frac{nE}{RT}$	$232 \pm 24.94^{\S}$ [0.966]
1ra Ordem	$\ln[(1-x)(d_o/d)^3] = -kt$  (Equação 4.2)	$\ln[-\ln[(1-x)(d_o/d)]] = \ln(k_o t) - \frac{E}{RT}$	$69.24 \pm 2.38$ [0.993]
2da Ordem	$\frac{1}{(1-x)(d_o/d)^3} - 1 = kt$  (Equação 4.3)	$\ln\left[\frac{1}{(1-x)(d_o/d)^3} - 1\right] = \ln(k_o t) - \frac{E}{RT}$	$220 \pm 28.45$ [0.935]
Cresc. de grão	$(d/d_o)^m - 1 = k t$  (Equação 4.4)	$\ln[(d_o/d)^m - 1] = \ln(k_G t) - \frac{Q}{RT}$	$104 \pm 7.34$ [0.963]

\* Entre colchetes o fator de correlação do ajuste linear.

<sup>§</sup> O valor obtida da inclinação na equação 4.1 é nE e não exatamente E

Como pode ser observada na tabela 4.3, entre colchetes, a melhor correlação para a regressão lineal é obtida para uma cinética de primeira ordem. Desde o ponto de vista físico uma equação cinética de transformação de fase de primeira ou segunda ordem pode ser entendida como a rapidez com a qual a transformação à nova fase afeta a matriz na qual ela surge. Pode ser lógico que uma nucleação a partir da interface afete com menos rapidez o restante do sistema (o volume todo) quando comparada com uma nucleação na qual os núcleos surgem no próprio volume. Esta última resultaria melhor descrita por uma equação cinética mais rápida, o seja, de segunda ordem.

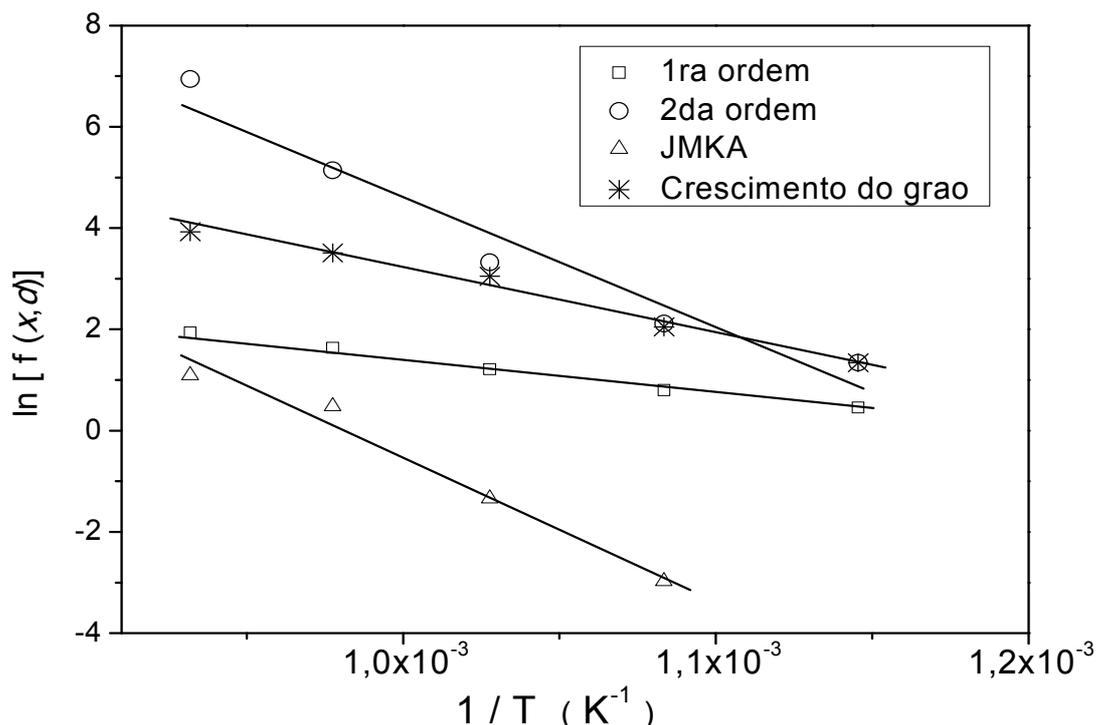


Figura 4.22 Gráfico do  $\ln[f(x,d)]$  vs o inverso da temperatura para vários modelos cinéticos da transformação de fase. A figura mostra também o comportamento para o crescimento de partícula.

Então, no nosso sistema físico, onde as interfaces estão tendo uma forte influência, é esperado que a transformação possa ser descrita adequadamente por uma equação cinética de primeira ordem se é considerada que a nucleação do rutilo acontece a partir das interfaces. Este resultado confirma hipóteses anteriores. Reações de primeira ordem já foram reportadas para transformações no  $TiO_2$  [93,98,99]. O valor da energia de ativação, 69 kJ/mol, resulta menor que outros valores já reportados como pode ser observado, comparativamente, na Tabela 4.4

Dos valores listados se observa, de modo geral, uma dependência da Energia de Ativação para a transformação com o tamanho da partícula. Na medida em que é reduzido o tamanho inicial da partícula também diminui a energia de ativação do processo. Desta maneira podemos estabelecer que a redução do tamanho da partícula de anatase é um fator importante na redução da energia de ativação da transformação. Consequentemente, a transformação pode ser ativada a menores temperaturas, como tem sido mostrado até agora

neste estudo. Contudo, neste estudo foi obtida uma energia de ativação bastante menor em comparação a faixas similares de tamanho de partícula. Este resultado leva a supor que alguns outros fatores podem influenciar também nesta redução da energia de ativação. O modo pelo qual o método de síntese modifica as interfaces, o grau e a natureza da ligação da aglomeração e o estado de defeitos na superfície podem ser alguns destes fatores.

Tabela 4.4. Algumas características relacionadas aos processos de transformação a-r reportadas e os resultados do deste estudo.

Tamanho inicial (nm)	Energia (kJ/mol)	Método de síntese	Modelo / Mecanismo	Referência
6	147	Sol-gel aquoso	JMAK	99
6	165	Sol-gel aquoso	2 <sup>da</sup> ordem - JMAK modificado	100
12	180	deposição química de vapor organo-metálico	Transformação de 1 <sup>ra</sup> ordem	101
18	236			
27	299			
NR	328.4	Precipitação (TiCl <sub>4</sub> :uréia)	Nucleação e crescimento de núcleos sobrepostos	60
200-700	439-448	NR	JMAK	98
8	69	Sol-gel não aquoso	1 <sup>ra</sup> ordem - JMAK modificado	Este trabalho

NR - Não reportado

Embora fosse considerado o modelo JMAK com falhas para sistemas nanométricos, pela sua ampla utilização e possível realizar algumas análises de utilidade para a interpretação do mecanismo a partir da expressão para tal modelo. Da Tabela 4.4 pode-se observar que a inclinação da representação gráfica da função  $f(x, d)$ , segundo a equação 4.1, providência o valor de  $nE$  e não diretamente  $E$ . O parâmetro  $n$ , conhecido como expoente de Avrami, é

frequentemente utilizado para identificar o mecanismo da transformação [104]. Uma estimativa do valor de  $n$  pode ser obtida da razão entre as inclinações das representações lineais das equações 4.1 e 4.2. Esta razão,  $232/69$ , resulta num valor de  $n=3.36$ . Este valor próximo de 3 é típico de mecanismos limitados por processos de interface [104]. As determinações desta análise empírica são bastante compatíveis com os resultados experimentais pelo que podemos aceitar que o mecanismo que domina a transformação a-r está relacionado a um processo ativado na interface. Concretamente se dá ao longo da grande população de contornos de grãos num sistema com um alto grau de aglomeração.

#### 4.2.2 Comportamento da compactação.

Diversos testes, experimentos e até mesmo aplicações requerem da conformação do pó em um corpo volumétrico e compacto de formato determinado e com propriedades específicas. Neste sentido este trabalho visa explorar as características e o comportamento do  $\text{TiO}_2$  durante os processos de compactação e o posterior tratamento térmico para a consolidação e sinterização dos corpos volumétricos. Para este estudo foi utilizado o produto da reação com Tr por ser inicialmente puro em fase anatase e ter menor heterogeneidade no formato das partículas.

Os pós submetidos a compactação foram previamente calcinados para a eliminação dos orgânicos. A dependência da densidade relativa, DR, do compacto a verde como função do logaritmo da pressão de compactação para amostras calcinadas a duas temperaturas diferentes é apresentada na Figura 4.23. As temperaturas de calcinação utilizadas foram  $400^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , nomeando as amostras como Tr400 e Tr600, respectivamente. Para o comportamento da amostra Tr400 o gráfico mostrou duas partes lineares com um ponto de intersecção a uma pressão que denominaremos de  $P_b$ . De acordo com as investigações anteriores sobre a compactação de nanopós aglomerados,  $P_b$  é uma medida da resistência ou força de coesão do aglomerado [37]. Pressões de compactação maiores que  $P_b$  são

suficientemente fortes para fragmentar os aglomerados, em quanto que a pressões inferiores a  $P_b$  os mesmos são apenas rearranjados. Neste trabalho, o valor determinado para  $P_b$  foi  $\sim 380$ MPa, valor este muito mais elevado que o valor de 37 MPa reportado para  $TiO_2$  na literatura [105]. No entanto, este valor está de acordo com os valores reportados para outros nano-óxidos [48,106,107] preparados por diferentes métodos químicos. Estes valores podem ser comparados na Tabela 4.5. A resistência dos aglomerados pode variar desde algumas dezenas de MPa [105,108,109], classificando o aglomerado como fraco; até centenas de MPa [48,106,107], nomeados de aglomerados fortes. O valor de  $P_b$  para o nosso material é elevado, o que indica uma forte ligação entre as partículas primárias que compõem os aglomerados. A Figura 4.23 mostra também a curva para um pó comercial de  $TiO_2$  (*Millennium Inorganic Chemicals*), nomeado PC500. Este pó não foi submetido a tratamento térmico, as partículas primárias têm um tamanho de 5 a 10 nm e um conteúdo de aproximadamente 15 % em massa de orgânicos.

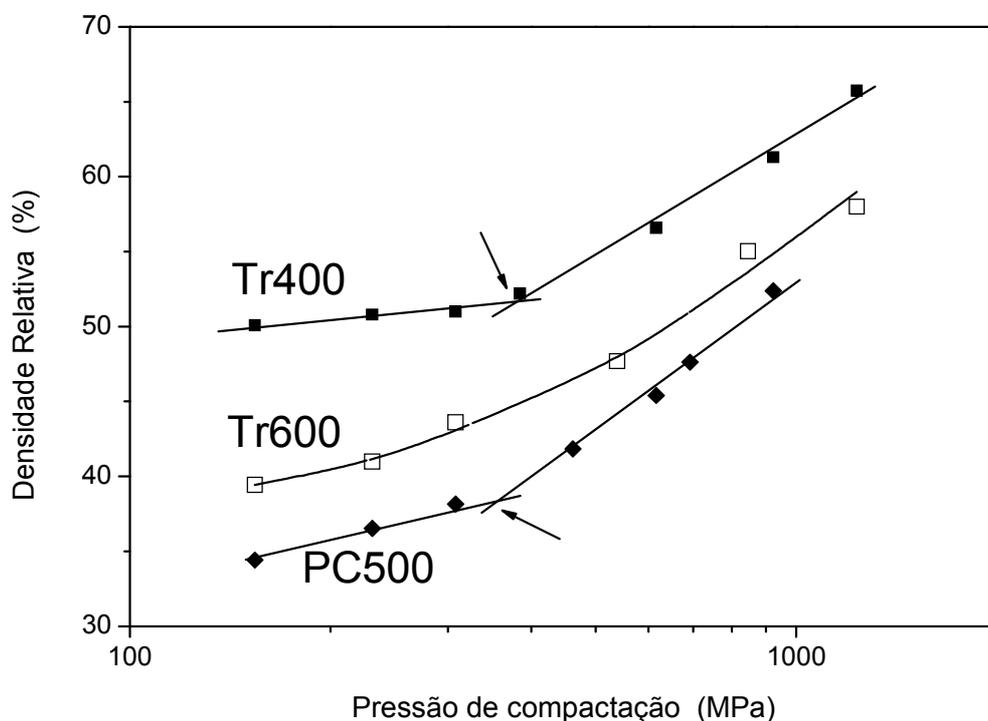


Figura 4.23 Densidade do compacto a verde (em % da densidade teórica) vs o log da pressão de compactação das amostras Tr400, Tr600 e PC500. As setas indicam o ponto de quebra dos aglomerados.

Apesar de este pó apresentar características diferentes, o ponto de intersecção dos comportamentos lineais,  $P_b$ , tem um valor de aproximadamente 350 MPa, similar ao valor do pó sintetizado neste trabalho. Para a amostra calcinada a 600°C, com menor densidade a verde, não foi possível identificar ponto de mudança na inclinação. No entanto, a curva não é completamente linear. Este comportamento é devido a que o valor de  $P_b$  excede a faixa de valores de pressão de compactação utilizados neste trabalho. A formação de aglomerados está relacionada com a coalescência das nanopartículas durante a precipitação e secagem, por meio da colisão e adesão das partículas coloidais. O controle sobre a coalescência é possível através da manipulação e modificação da superfície da partícula usando-se aditivos como surfactantes ou outros compostos moleculares modificadores de superfície. Como mostrado anteriormente, os aglomerados apresentados neste trabalho se originam por um mecanismo de AO formando mesocristais.

TABELA 4.5 Valores de  $P_b$  reportados para vários nano-óxidos.

Material	Método Síntese	Força (MPa)	Tamanho (nm)	Observação	Ref.
8Y-FSZ	Co-precipitação	80	22	Calcinado a 400° C	108
Y-TZP	Co-precipitação	32	6		109
8YSZ	Glicine-nitrate	370	24.5	Sintetizado e moído	48
Y-TZP	Co-precipitação	200-400		Calcinado a 700° C	106
CeO <sub>2</sub> -8YSZ	Co- precipitação	250	NR		107
CeO <sub>2</sub> -8YSZ	Co- precipitação	573	NR	Calcinado a 350° C	107
TiO <sub>2</sub> (P25, Degussa)	Spray pirólise	37	11-27		105
TiO <sub>2</sub>	Solvotermal não aquoso.	380	10		Este estudo

A formação de aglomerados fortes nas amostras em análise pode estar relacionada com os efeitos de modificadores superficiais e também com o aumento da adesão interfacial pelo OA. Na amostra calcinada a 600°C não foi observada mudança na inclinação. Isto pode ser devido ao fato de que esta maior temperatura de calcinação torna os aglomerados tão fortes que não podem ser quebrados. O aumento da temperatura de calcinação pode ter ativado a difusão superficial o suficiente para promover a formação de pescoços entre as partículas dentro do aglomerado resultando em um aumento da resistência mecânica. Nestas condições os aglomerados passam a ser considerados agregados. Estes resultados evidenciam que a resistência do aglomerado depende fortemente do método de síntese, da microestrutura do aglomerado (tamanho e empacotamento das partículas primárias e porosidade), da história térmica e das propriedades mecânicas intrínsecas.

Cada região linear da curva de compressibilidade pode ser descrita pela equação empírica [107,110]:

$$DR = b \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) + 1 \quad (4.5)$$

O parâmetro  $b$  descreve quão intenso é a compressibilidade ou densificação do pó compactado. O aumento de  $b$ , promovido pelo aumento da resistência dos aglomerados, indica um aumento da intensidade da densificação [107]. O parâmetro  $P_0$  é o valor crítico da pressão de compactação extrapolada à condição de zero porosidade. Define o limite de elasticidade do corpo a verde sob pressão. A redução de  $P_0$  melhora as propriedades de plasticidade do compacto a verde. Cada uma das sessões lineares do gráfico da Figura 4.23 foi ajustada pela equação 4.5 a fim de caracterizar o comportamento dos compactos durante sua deformação através da análise dos parâmetros  $b$  e  $P_0$ . A partir de dados relatados na literatura e dos resultados obtidos é possível obter a relação existente entre estes parâmetros para pós nanométricos e que é mostrada na Figura 4.24. Esta

figura relaciona os valores de ambos os parâmetros tanto para a região linear onde  $P < P_b$ , no estado aglomerado, quanto para a região de  $P > P_b$ . Resulta facilmente apreciável a relação inversa entre estes dos parâmetros. Quanto maior é a compressibilidade dos pós perante deformações experimentadas pelo sistema, menor será o valor da pressão crítica  $P_o$  para a qual é alcançado o estado de compacto livre de porosidade. Analisando particularmente os pós de  $TiO_2$  pode-se observar que para o estado aglomerado os valores de  $P_o$  abrangem uma ampla faixa entre  $10^6$  e  $10^{11}$  unidades, círculos abertos na Figura 4.24. Entanto que para o estado não aglomerado os valores encontram-se na mesma ordem de grandeza, círculos fechados na mesma figura. Acredita-se que esta ampla faixa no comportamento esteja estreitamente relacionada com as características da porosidade intrínseca dos aglomerados para cada uma das amostras de  $TiO_2$ . As particularidades desta porosidade intra-aglomerados puderam ser bastante diferentes de uma amostra para outra no relativo à distribuição do tamanho e formato dos poros, a razão entre tamanho de poro e tamanho de partícula, entre outras.

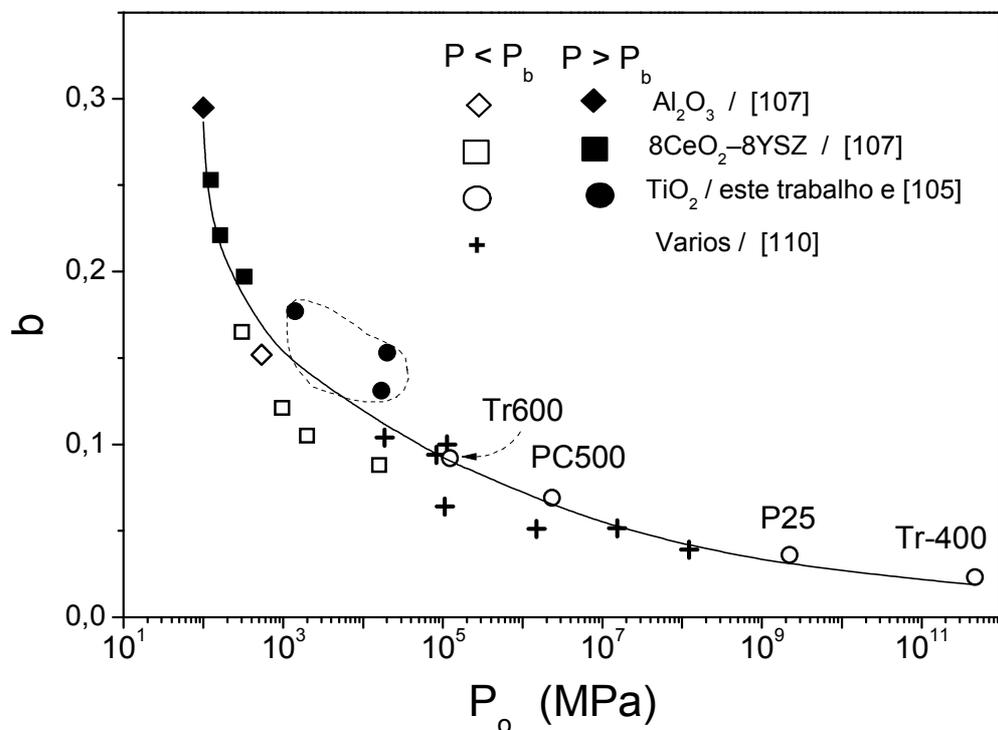


Figura 4.24 Relação entre os parâmetros  $P_o$  e  $b$ , da equação 4.5, para vários sistemas reportados na literatura e os deste estudo.

Por outro lado, no estado não aglomerado, o menor intervalo de valores encontrado para todas as amostras de  $\text{TiO}_2$  pode ser um reflexo de um mesmo comportamento nas propriedades mecânicas das partículas primárias de um mesmo composto. No caso particular dos compactos deste estudo, a amostra Tr600, em relação a Tr400, mostrou maior valor no parâmetro de compressibilidade,  $b$ . Este comportamento está relacionado com o aumento da forças aglomerados, sendo condizente com a literatura. Contraditoriamente, maiores valores para  $b$  nas amostras PC500 e P25, esta última reportado em [105], quando comparadas a Tr400, não eram esperados já que elas apresentaram menor resistência do aglomerado, refletido em seus valores de  $P_b$ . Tal inconsistência mostra que a análise da compressibilidade de pós nanométricos é um processo bastante complexo.

#### 4.2.3 Retração e cinética de densificação.

Previamente aos estudos de sinterização foram realizadas análises de dilatométrica e da cinética de densificação. O comportamento dilatométrico, pela relação retração linear ( $\Delta L/L_0$ ) vs temperatura, da amostra Tr400 aquecida até  $1250^\circ\text{C}$  numa taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  é mostrado na Figura 4.25. São mostrados os comportamentos para três diferentes condições de compactação. As curvas dilatométricas podem ser separadas em duas etapas ou estados de sinterização. A primeira termina ligeiramente abaixo de  $800^\circ\text{C}$ , na qual é alcançada uma retração de 18 %. A segunda etapa acima de  $800^\circ\text{C}$  apresenta uma menor retração. Não são observadas alterações significativas entre as três curvas na primeira etapa da densificação, no entanto, após esta primeira etapa e com o aumento da temperatura as curvas tornam-se mais diferenciadas entre elas quando comparado o efeito da pressão de compactação, observando-se uma redução da densificação com o aumento da mesma.

Na Figura 4.26 é mostrada a taxa de retração linear (ou retração linear diferenciada),  $d\Psi/dt$  ( $\Psi = \Delta L/L_0$ ), em função da temperatura para algumas amostras com diferentes condições de processamento. Para as curvas dilatométricas da amostra Tr400 compactadas a pressões antes e depois da

pressão de ruptura dos aglomerados, 190 e 540 MPa, respectivamente, é observada a presença de dois picos ou máximos na taxa de retração. Este comportamento em compactos de pós aglomerados comumente é relacionado à sinterização entre os aglomerados, pico de menor temperatura (P1), e à sinterização das partículas primárias dentro dos aglomerados, pico de maior temperatura (P2).

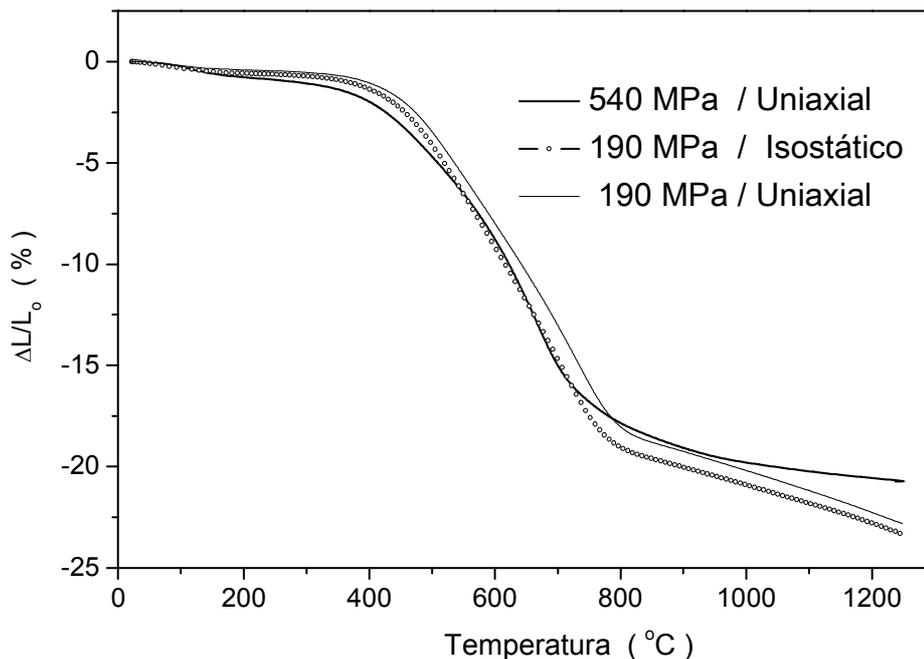


Figura 4.25 Retração linear ( $\Delta L/L_0$ ) como uma função da temperatura, numa taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , da amostra Tr400 para diferentes condições de compactação.

Em contraste, amostras compactadas acima de  $P_b$  apenas apresentam um máximo na taxa de retração, P2 [111]. Contrário ao estabelecido na literatura, as amostras deste estudo apresentaram o mesmo comportamento antes e depois de  $P_b$ . O comportamento do  $\text{TiO}_2$  comercial (PC500), também foi pesquisado e inserido na Figura 4.26. Como se pode observar ele apresenta dois máximos, P1 e P2, para amostras compactadas a  $P < P_b$  e um máximo somente, P2, para amostras compactadas acima de  $P_b$ . Um terceiro pico, P3, foi observado nesta amostra e relacionado com a transformação anatase-rutilo. Para efeitos de comparação também é mostrado na figura o comportamento para a amostra Tr600 onde se observa também os dois picos. Este

comportamento típico de pós aglomerados poderia ser esperado nesta última amostra pois não foi possível achar nela, para a faixa de pressões utilizadas neste trabalho, o valor de pressão de ruptura dos aglomerados,  $P_b$ . A similitude no comportamento na Tr400 independente da pressão de compactação, salvando as pequenas diferenças na posição e intensidade dos picos, indica a presença ainda de uma grande quantidade de aglomerados na amostra compactada acima de  $P_b$ . Nestas condições o processo de desaglomeração e o ponto de ruptura  $P_b$  poderiam deixar de ser considerados com suas definições típicas.

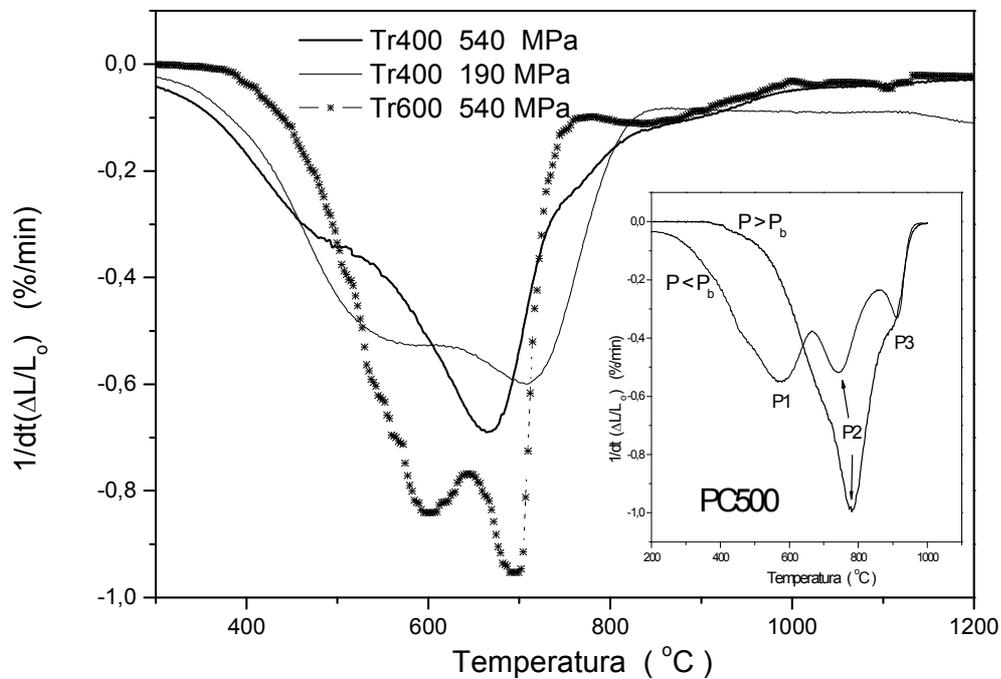


Figura 4.26 Curva da taxa de retração linear em função da temperatura, numa taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , para as amostras Tr400 e Tr600 para diferentes condições de compactação. É inserido a comportamento para a amostra PC500.

A partir dos resultados experimentais das curvas de compressibilidade e de dilatometria, duas possíveis explicações são sugeridas para interpretar os resultados observados:

I) Existe uma “distribuição” nas características da força dos aglomerados, e por conseguinte, nos valores da pressão de ruptura. Sendo assim, o valor de  $P_b$  encontrado no experimento resultaria de um valor médio de ruptura dos aglomerados,  $\bar{P}_b$ . Acima dele pode-se encontrar tanto partículas primárias que constituíam os aglomerados de menor resistência já quebrados (com valor de pressão de ruptura abaixo ou aproximado a  $\bar{P}_b$ ) além dos aglomerados que ainda não puderam ser quebrados por apresentarem maiores valores que  $\bar{P}_b$ . Este processo de ruptura acontece de modo “clássico”, isto é, através do volume dos aglomerados, como mostrado na Figura 2.5 (b). Esta distribuição poderia dar-se pelo caráter não homogêneo da síntese das nanopartículas e a aglomeração das mesmas, expostas anteriormente.

II) Do ponto de vista microestrutural, os aglomerados estariam constituídos por um núcleo de partículas primárias mais fortemente ligadas, formando agregados, e uma camada externa, ao redor deste núcleo, de partículas aglomeradas com menor força de ligação. Ao atingir o valor de pressão  $P_b$ , a fragmentação dos aglomerados não se produziria do modo “clássico”, ver Figura 2.5 (b), através do volume dos aglomerados e sim pela camada externa de partículas menos fortemente ligadas. Nesta situação,  $P_b$  teria sua definição habitual como ponto de ruptura de partículas aglomeradas e ficariam sem quebrar os núcleos das secundárias, formado pelas partículas primárias agregadas. A Figura 4.26 apresenta esquematicamente esta situação de ruptura não “clássica”. A partir do estado inicial ao ser atingido o valor de  $P=P_b$  inicia a fragmentação da camada externa de partículas aglomeradas mais fracamente ligadas, Figura 4.27 (b), a diferencia da fragmentação tradicional pelo volume do aglomerado, Figura 4.27 (c). Desta primeira fragmentação surgem partículas secundárias maiores constituídas basicamente por agregados de nanopartículas primárias e partículas secundárias menores formadas por nanopartículas aglomeradas. Sucessivos aumentos da pressão de compactação acima de  $P_b$  levam a: i) fragmentação, em muita menor extensão que em b, e rearranjo dos agregados de maior tamanho e ii) fragmentação e rearranjo dos aglomerados de menor tamanho, como

representado em Figura 4.27 (d). Esta situação poderia dar-se principalmente pelo caráter hierárquico do crescimento das nanoestruturas já discutido anteriormente.

Ambas situações conduzem finalmente a um estado no qual, microestruturalmente, há uma distribuição bimodal de partículas, sendo umas de maior tamanho, os agregados que não podem ser quebrados nestas pressões de trabalho, e as outras as partículas primárias. Este estado bimodal acima de  $P_b$  é refletido em dois picos de taxa de retração diferentes obtidos na dilatométrica. Se considerada como mais provável a situação I, uma distribuição de valores de  $P_b$  deveria talvez levar a uma transição entre as duas seções lineares de forma muito mais contínua e suave que a mudança abrupta de valor nas inclinações observadas em torno da  $P_b$  experimental. Mas este é um critério puramente matemático. A escolha da situação que mais provavelmente esteja acontecendo no comportamento da compressibilidade precisará do auxílio de outras análises experimentais.

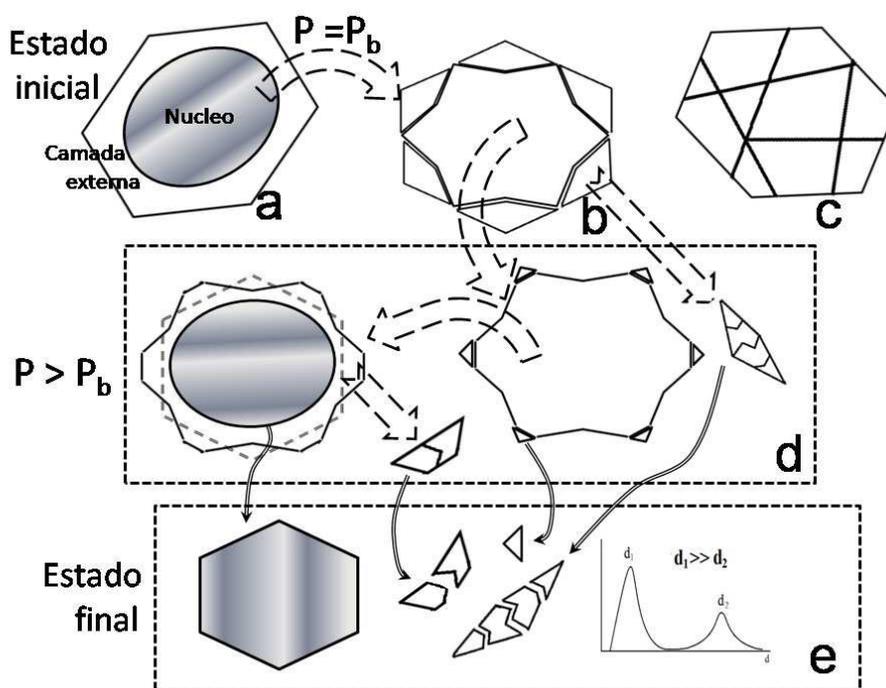


Figura 4.27. Representação esquemática do processo de quebra dos aglomerados constituídos por um núcleo de partículas agregadas e uma camada de partículas mais fracamente aglomeradas.

Uma vez que a variação da pressão de compactação altera muito pouco o estado de aglomeração da amostra Tr400, é possível também entender as semelhanças observadas nas curvas de retração quando comparadas as amostras compactadas a 190 MPa nos modos uniaxial e isostático. A alta heterogeneidade e resistência dos aglomerados não permitem acessar as vantagens de um método sobre o outro para a obtenção de melhorias na densificação.

Contrariamente ao observado na amostra PC500 na faixa de temperaturas até 1000 °C, as taxas de retração da Tr400 e Tr 600 não revelam facilmente o terceiro pico, P3, que foi atribuído a transição de fase a-r. Considerou-se neste estudo que este processo encontra-se muito próximo ou quase encoberto pelo máximo P2. Esta redução da temperatura do pico P3 se deve ao menor tamanho de partícula, maior densidade de área superficial e ao algo grau de aglomeração das amostras sintetizadas neste trabalho. Por isso é possível considerar nas nossas amostras que o processo revelado pelo máximo P2 é, de maneira global, um pico associado a uma sinterização assistida por transição de fase das partículas primárias.

Embora as curvas dos compactados a 190 e 540 MPa tenham mostrado semelhanças no comportamento da retração linear até 1000 °C, Figura 4.25; também foram apontadas diferenças acima desta temperatura. Estas diferenças foram constatadas em uma análise isotérmica a 1150°C. A relação da retração linear com o tempo, em um gráfico log-log, para esta isoterma é mostrada na Figura 4.28. Como observado, até um tempo de aproximadamente 5 minutos o mecanismo de densificação é o mesmo para ambos os compactos, pela igualdade do valor da inclinação, podendo estar relacionado aos aglomerados, pois são elementos microestruturais presentes em ambas as amostras. Acima desse tempo, na amostra compactada a 540 MPa aprecia-se uma ligeira variação do valor da inclinação em relação ao valor para menores tempos. O inverso do valor da inclinação é um parâmetro adimensional (em teoria deve ser um valor inteiro) indicador do mecanismo que domina a densificação [112-114]. Embora a literatura associe valores diferentes deste parâmetro para um mesmo mecanismo, de modo geral, ele aumenta ao passar

de um mecanismo dominante de difusão pelo volume a um mecanismo de difusão pelo contorno de grão. No nosso trabalho, a mudança observada na inclinação da reta, ao passar de menores tempos a maiores, é leve pelo qual se preferiu assumir não como uma mudança de mecanismo, e sim como que começa a ser perceptível a influência de outro mecanismo a tempos maiores. Para esta amostra compactada a 540 MPa, obteve-se uma diminuição da inclinação que está relacionada ao aumento do parâmetro da densificação. Sendo assim, é sugerido que acima de 5 minutos há o início da influência de um mecanismo de densificação associado à difusão pelo contorno de grão. Este resultado é condizente com o aumento do número das pequenas partículas, e conseqüentemente da área superficial, produto da quebra parcial que os aglomerados experimentam nesta pressão de compactação. Contrariamente, o pó compactado a 190 MPa (abaixo de  $P_b$ ) e que manteve a integridade dos aglomerados, não experimentou mudanças da inclinação indicando o domínio do mecanismo associado a o estado aglomerado em todo o intervalo de tempo do teste isotérmico.

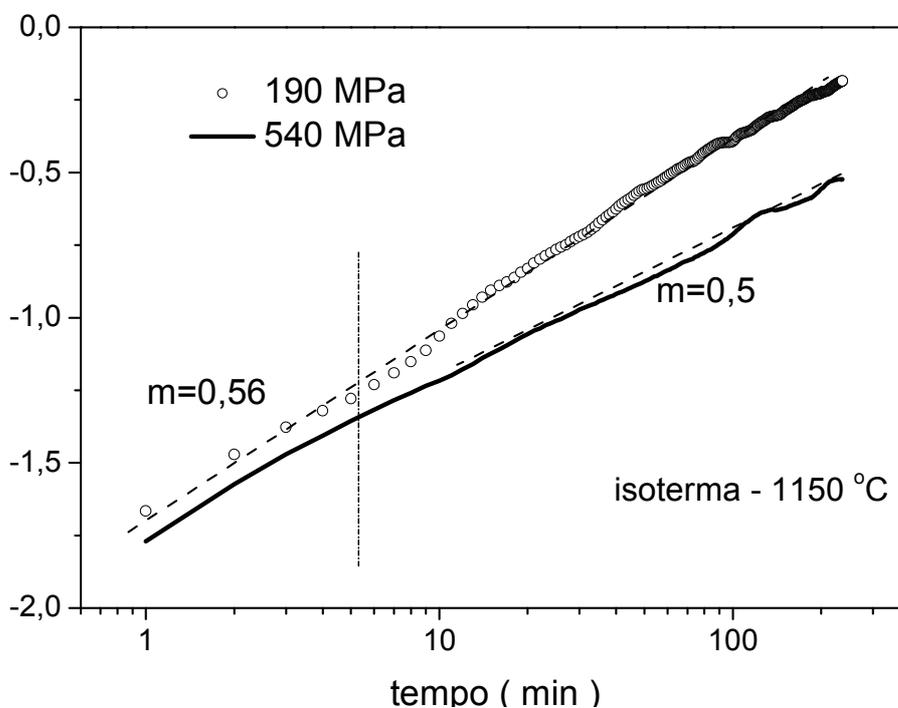


Figura 4.28. Isoterma a 1150°C da retração lineal vs tempo, na forma log-log, da amostra Tr400 para duas diferentes pressões de compactação.

As curvas dilatométricas também permitiram realizar uma análise da cinética da densificação. A análise é baseada na teoria de sinterização do estágio inicial de acordo com Young e Cutler [115] e foi aplicada nas curvas de retração até 1000°C utilizando as equações para a densificação não isotérmica com taxa de aquecimento constante segundo [112, 116].

A Figura 4.29 mostra o gráfico, segundo um comportamento de Arrhenius, do  $\ln [(\Delta L/L_0)/T]$  vs  $1/T$  com diferentes taxas de aquecimento. As curvas não são completamente lineares em toda a faixa de temperaturas em análise, o que é esperado para compactos microestruturalmente não homogêneos. A não homogeneidade está refletida, de maneira simplificada, nas duas seções aproximadamente lineares e é mais evidenciada na curva 1 para a taxa de 10 °C/min. Nesta taxa de aquecimento as faixas de temperatura das seções lineares coincidem com os dois máximos revelados no comportamento da retração lineal diferencial com a temperatura como representado na figura (P1 e P2).

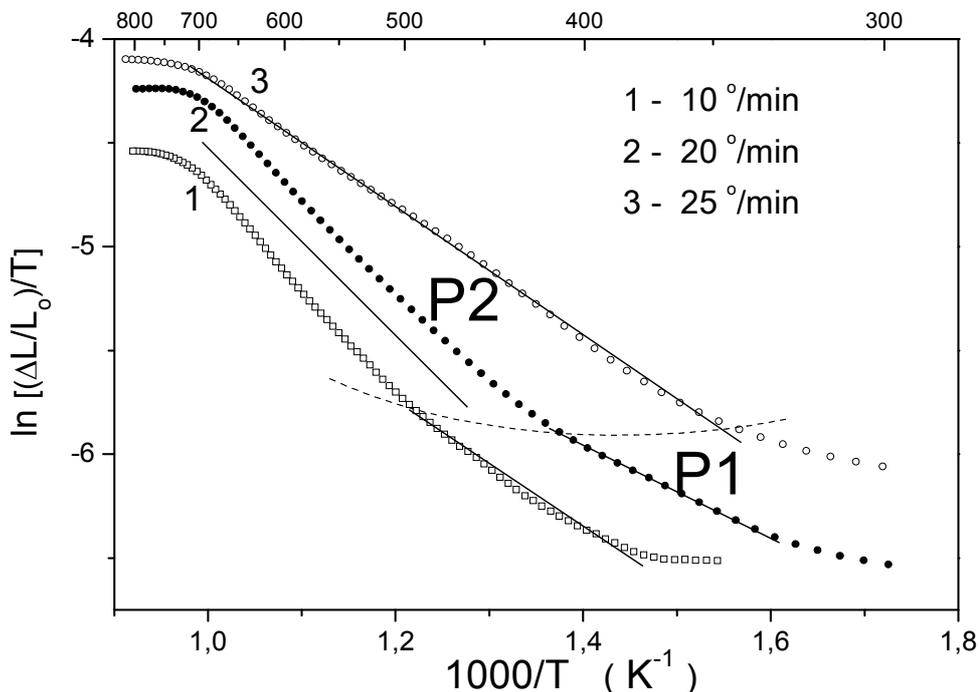


Figura 4.29. Representação da retração lineal na forma  $\ln[\Psi/T]$  vs  $1/T$ , com três diferentes taxas de aquecimento, para a amostra Tr400.

Nota-se que com o aumento da taxa de aquecimento as seções lineares relativas a P1 e P2 têm a tendência a se unificar em uma seção linear como mostra a curva para a taxa de 25 °C/min (curva 3). Este comportamento sugere que com o aumento da taxa de aquecimento os aglomerados e as partículas individuais sinterizam com comportamentos similares. Um resultado semelhante foi reportado por [111] mostrando que taxas de aquecimento altas podem levar a uma microestrutura mais homogênea.

O valor da inclinação das curvas da Figura 4.29 é igual à relação  $Q_s/nR$ , onde  $Q_s$  é a energia de ativação e  $n$  é o parâmetro que identifica o processo de sinterização. Os resultados experimentais também são analisados segundo a expressão, obtida em [117]

$$\ln\left(T \cdot \Psi \frac{\partial \Psi}{\partial t}\right) = \frac{-Q_s}{RT} + \text{constante} \quad (4.6)$$

De maneira semelhante, valores de  $Q_s$  são obtidos da inclinação da relação do membro esquerdo *versus*  $1/T$ . Os valores dos parâmetros da sinterização determinados a partir das relações anteriores são listados na Tabela 4.6

Tabela 4.6 Parâmetros da sinterização.

Equação	Parâmetros	10 °C/min.	20 °C/min.	25 °C/min.
$\ln\left(T \cdot \Psi \frac{\partial \Psi}{\partial t}\right)$	$Q_s$ (kJ/mol)	94,47	88,85	78,70
$\ln(\Psi/T)$	$Q_s/n$ (kJ/mol)	43,64	39,92	25,45
	$n$	2,16	2,22	3,09

Note-se que existe uma ligeira dependência dos parâmetros da sinterização com a taxa de aquecimento. Isto pode indicar uma possível mudança no mecanismo dominante da sinterização neste primeiro estágio com o aumento da taxa de aquecimento. Destes resultados, quatro características podem ser destacadas:

- (i) a temperatura de início da retração é dependente da taxa de aquecimento e diminui com o aumento da mesma;
- (ii) a temperatura do máximo da curva de retração diferencial foi praticamente independente da taxa de aquecimento;
- (iii) este primeiro estágio da densificação finaliza aproximadamente na mesma temperatura independentemente da taxa de aquecimento;
- (iv) o valor do máximo da taxa de retração é muito elevada ( $1,33-2,59 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ) e estes valores elevados não podem ser explicados por processos de difusão [113,118]. Para processos de retração dominados apenas por mecanismos de difusão são sugeridos valores entre  $10^{-8}-10^{-5} \text{s}^{-1}$  [118].

Por estes fatos, principalmente (iv), considera-se que a primeira etapa da retração observada na curva dilatométrica, até 850-900°C, ocorre mais provavelmente devido a um rearranjo das partículas por um mecanismo de deslizamento ou escorregamento pelos contornos de grão. Esta “deslizabilidade” requer um certo grau de “flexibilidade” do contorno de grão, que poderia dar-se durante o estado de relativo desordem ao acontecer a transformação a-r. O baixo valor determinado para a energia de ativação, menor do que qualquer mecanismo de difusão puro, pode ser compatível com o escorregamento de contorno de grão assistido por difusão superficial. Além disso, o efeito da mudança de fase, que levam a mudança de volume, também deverá ser considerado.

#### 4.2.4 Análise microestrutural.

Na continuação da análise do comportamento do processo de sinterização foi avaliada a evolução da microestrutura. Os pós foram submetidos a um processo de sinterização convencional (SC) às temperaturas de 1000, 1150, 1250 e 1400 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os valores das densidades relativas (DR), determinadas pelo Método de Arquimedes, são resumidas na Tabela 4.7. Uma amostra foi submetida a temperatura e tempo de

sinterização maiores, 1500 °C e 4 horas, respectivamente; mas, por limitações do equipamento, a taxa de aquecimento aplicada nestas condições foi de 5 °C/min. O valor da DR desta amostra é reportado também na Tabela 4.7. Como pode ser observado, as DR resultaram, majoritariamente, em valores < 92 % da sua densidade teórica. Geralmente, 92% de DR está atribuído ao valor limite entre a porosidade aberta e a porosidade fechada. Nas amostras analisadas, este valor não é atingido e por isso se assume que uma grande quantidade de poros abertos ainda permanece nas cerâmicas.

A fim de promover a densificação das amostras foi aplicado o método de sinterização de duas etapas (TSS). A tabela 4.7 lista alguns dos diferentes esquemas de TSS utilizados e os correspondentes valores de DR obtidos. Nestas amostras observa-se um aumento de densidade em relação às amostras submetidas à SC. Porém, deve-se notar que os corpos sinterizados não são suficientemente densos já que não são alcançados valores de DR >97%, típicos de uma microestrutura final quase totalmente densa. Normalmente, em TSS, um pré-requisito para uma densificação bem sucedida durante a segunda etapa de sinterização é que ao final da primeira etapa os poros tenham adquirido um tamanho crítico que os tornem instáveis durante a retração. Este pré-requisito é alcançado, por exemplo, a 75% [47] e 82% [119] da DR para nano-pós de ítria e alumina, respectivamente. No entanto, estes valores não podem ser aceitos como estritamente válidos. Nossos resultados experimentais mostram que para 92% de DR, não é alcançado um estado de instabilidade da porosidade. Isto indica que uma porosidade “crítica” a partir da qual obter uma boa densificação na segunda etapa da TSS depende não só dos valores absoluto de porosidade, mas também, entre outros, de parâmetro como: distribuições de formato e tamanho de poro e a mobilidade do contorno.

Como foi reportado [111] e sugerido anteriormente neste trabalho, taxas de aquecimento altas podem levar à homogeneização da microestrutura. Com esse intuito, foi aplicado um processo de sinterização no qual a amostra é submetida a uma taxa de aquecimento muito alta, denominado *fast firing*. Os detalhes do procedimento foram explicados no capítulo dos procedimentos

experimentais. Os valores de DR estão listados na tabela 4.7 para duas amostras com diferentes condições de compactação.

Tabela 4.7 Ciclos utilizados para SC e TSS no presente trabalho e as correspondentes DR determinadas.

Regime	T <sub>1</sub> (°C)	t <sub>1</sub> (min)	T <sub>2</sub> (°C)	t <sub>2</sub> (h)	DR (%)
CS  (5 °C/min.)  ( <i>Fast Firing</i> )	1000	1	-	-	82.2
	1150	1	-	-	87.1
	1250	1	-	-	89.5
	1400	1	-	-	91.1
	1500	240	-	-	93.6
	1000	20	-	-	84.3*-88.7‡
TSS	1000	1	950	20	86
	1150	1	1050	4	90.4
	1250	1	1150	4	90.9
	1250	1	1150	10	92.8
	1250	1	1200	4	90.1
	1400	1	1300	4	93.2

\* Compactada a 540 MPa / uniaxial

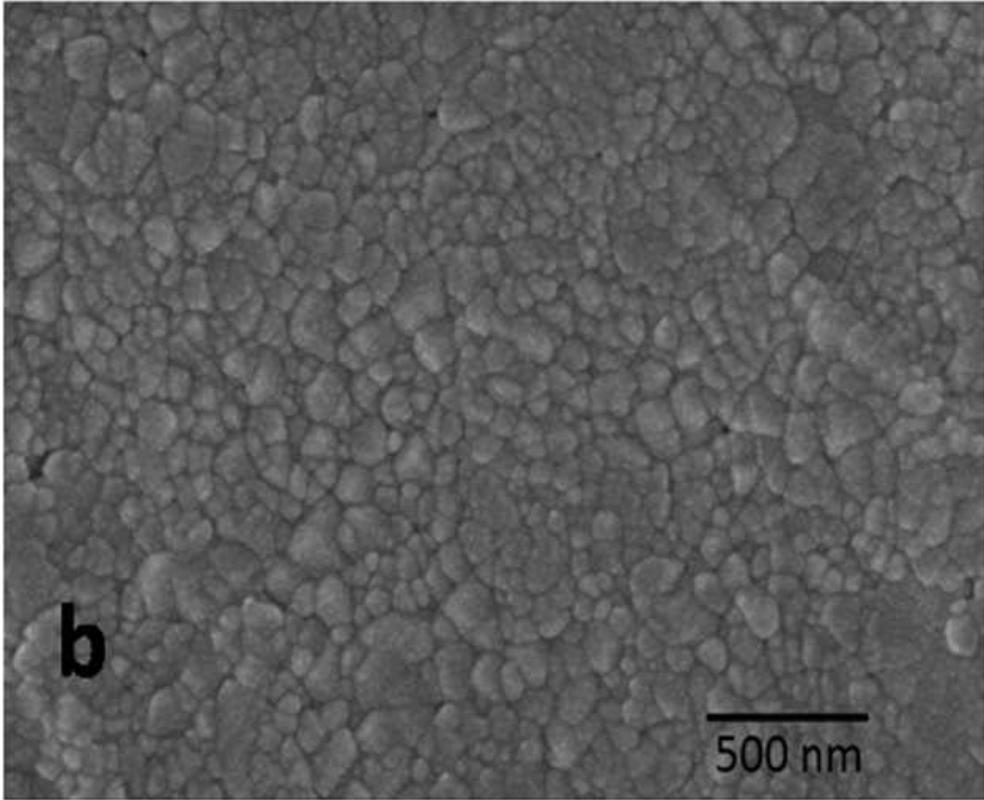
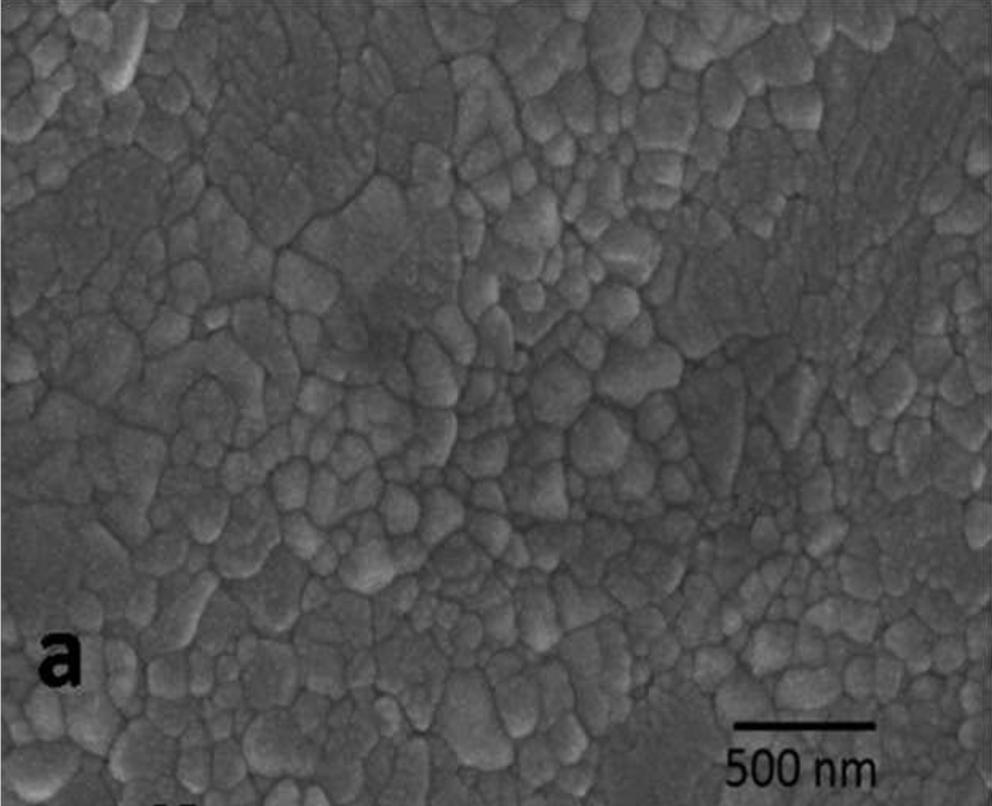
‡ Compactada a 190 MPa / isostática

Inicialmente, e como era esperado, a amostra compactada a menor pressão apresentou uma densidade a verde, 50.8 %, menor que a amostra compactada a maior pressão, 55 %. Apesar disso, após o *fast firing*, a amostra

de menor pressão de compactação, e conformada por prensagem isostática, apresentou um valor maior de DR, 88.7%, que a amostra conformada a maior pressão; porém, por prensagem uniaxial, 84.3%. De modo geral a aplicação do *fast firing* não representou uma melhoria significativa na DR destas amostras com alto grau de aglomeração quando comparada aos métodos de SC e TSS.

Entretanto, no comportamento da SC estas diferentes condições de compactação tiveram, até 1000°C, uma quase nula influência na DR, comportamento muito diferente ao observado agora para o *fast firing*. Este último mostrou uma maior eficiência na relação compacto a verde-compacto sinterizado. Como é conhecido, com a prensagem isostática é possível homogeneizar as amostras reduzindo ou eliminando gradientes de densidade que a prensagem uniaxial impõe aos pós. Por estes resultados é possível sugerir que efeitos relacionados a altas taxa de aquecimento como: gradientes de temperatura e stress térmica; resultam mais favoráveis durante a sinterização em amostra com maior homogeneidade na sua conformação.

As imagens da microestrutura das amostras sinterizadas foram observadas por MEV. A Figura 4.30 mostra estas imagens para superfícies polidas e atacadas termicamente. As imagens 4.30 (a) e 4.30 (b) correspondem às amostras processadas por SC e *fast firing*, respectivamente, a uma temperatura de sinterização de 1000 °C. Ambas as amostras apresenta range nanométrico no tamanho de grão e uma microestrutura não uniforme. Esta não uniformidade é mais acentuada na amostra obtida por SC como foi sugerido por análises anteriores. Ela apresenta uma distribuição ampla de tamanho de grão, com dimensões desde < 100 nm chegando até os 400 nm, e alta porosidade. Estas características microestruturais também estão presentes na amostra obtida por *fast firing*, embora o tamanho médio dos grãos e a aglomeração são menores. A Figura 4.30 (c) e 4.30 (d) mostra a microestrutura das amostras sinterizadas por SC a 1150 e 1250 °C, respectivamente. Destaca-se como fato interessante a microestrutura apresentada pela amostra sinterizada a 1150 °C. É evidente a presença de uma distribuição bimodal de tamanhos de grão. São observadas agrupações de partículas de tamanho nanométrico em adição a partículas de maior tamanho, 1-2 µm.



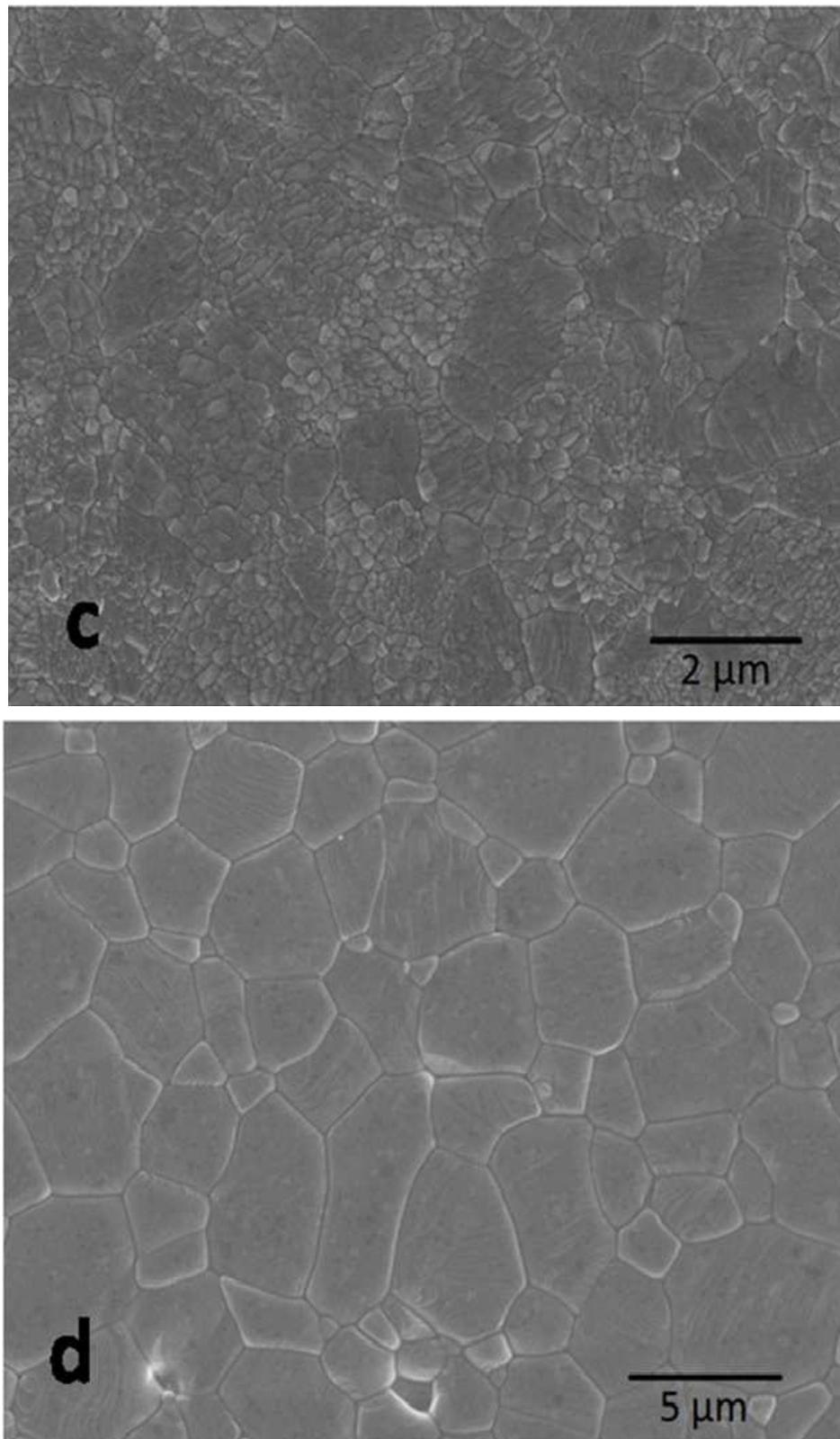


Figura 4.30 Micrografias das amostras processadas por: (a) SC e (b) *fast firing*, ambas a 1000°C; e por SC a (c) 1150 °C e (d) 1250 °C.

Estas partículas maiores poderiam ser inicialmente os aglomerados de partículas primárias mais fortemente ligadas que devido a esta condição de forte coesão começaram a sinterizar entre elas a temperaturas entre 1000 e 1150 °C. Entretanto, as partículas menores constituíam os aglomerados mais fracamente ligados que foram quebrados durante a compactação e que estão em um estágio menos avançado de sinterização entre elas. Esta diversidade pode levar à ativação de mais de um mecanismo de sinterização (entre partículas menores, entre partículas maiores e entre partículas menores e partículas maiores). Resultado este que condiz com o resultado mostrado na Figura 4.28 para a retração isotérmica a 1150 °C. Também permite sugerir, pelo agrupamento bem localizado das partículas menores, que o comportamento observado durante a compressibilidade parece ser melhor descrito pela situação I). A micrografia da amostra tratada a temperatura de sinterização de 1250 °C, Figura 4.30 (d), parece indicar que as partículas menores já terminaram de sinterizar entre elas e a microestrutura, embora não uniforme, não resulta em uma marcada distribuição bimodal de tamanho de grão.

Em todas as temperaturas de sinterização, as micrografias das amostras apresentaram regiões com presença de poros grandes. Este tipo de característica da microestrutura pode ser observada na Figura 4.31 para duas condições distintas de sinterização. Esses poros grandes provavelmente foram originados a partir de defeitos ocorridos durante o processo de conformação e devido ao alto grau de aglomeração dos pós. Mesmo após longos períodos de sinterização, como temperatura e tempo de sinterização de 1500 °C e 4 horas, respectivamente; estes poros não foram eliminados. Provavelmente sejam os responsáveis pelo limite da DR determinado neste trabalho.

A não uniformidade de distribuição do tamanho dos grãos continua-se manifestando para a amostra sinterizada a 1400°C, como é observado na Figura 4.32 (a). Nesta temperatura podem ser ressaltados alguns fatos que, em princípio, poderiam ser associados a um processo de cavitação, isto é, grandes poros de diferentes morfologias que não foram observados em anteriores micrografias e estão presentes nesta temperatura. Esta variedade de

morfologias pode ser comparada à microestruturas típicas de processos de cavitação por fluência [120,121].

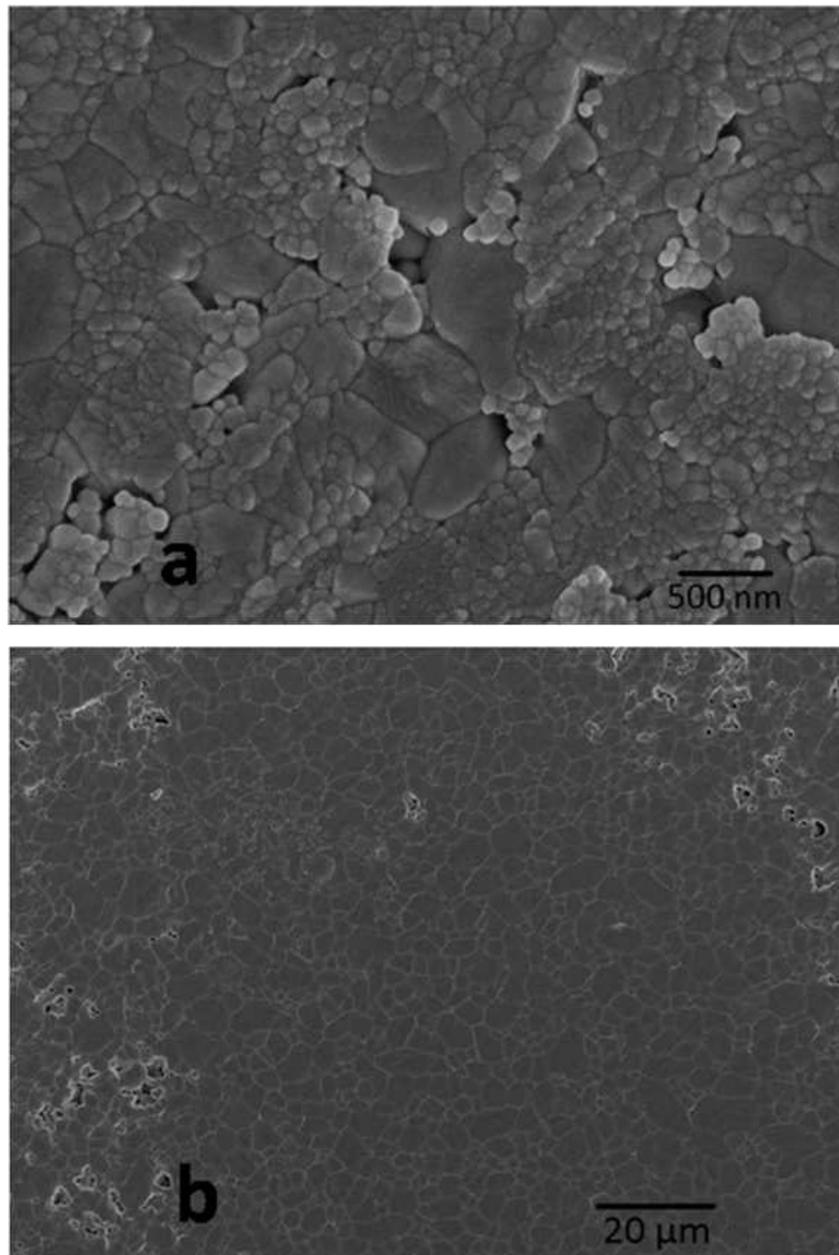


Figura 4.31 Micrografia mostrando regiões de grandes poros nas amostras sinterizadas por SC a 1000°C (a), e 1200 °C (b).

Muitos materiais cerâmicos exibem deformação por fluência através da cavitação nos contornos de grãos em temperaturas entre 1/3 e 2/3 do ponto de fusão a baixas tensões, bem abaixo de 100 MPa [121]. Estas cavidades podem

nuclear em pontos triplos do contorno, em saliências nas facetas intergranulares, entre outros. Algumas dessas morfologias são representadas esquematicamente, na Figura 4.32 (b), e ampliadas a partir das micrografias experimentais, na Figura 4.32 (c).

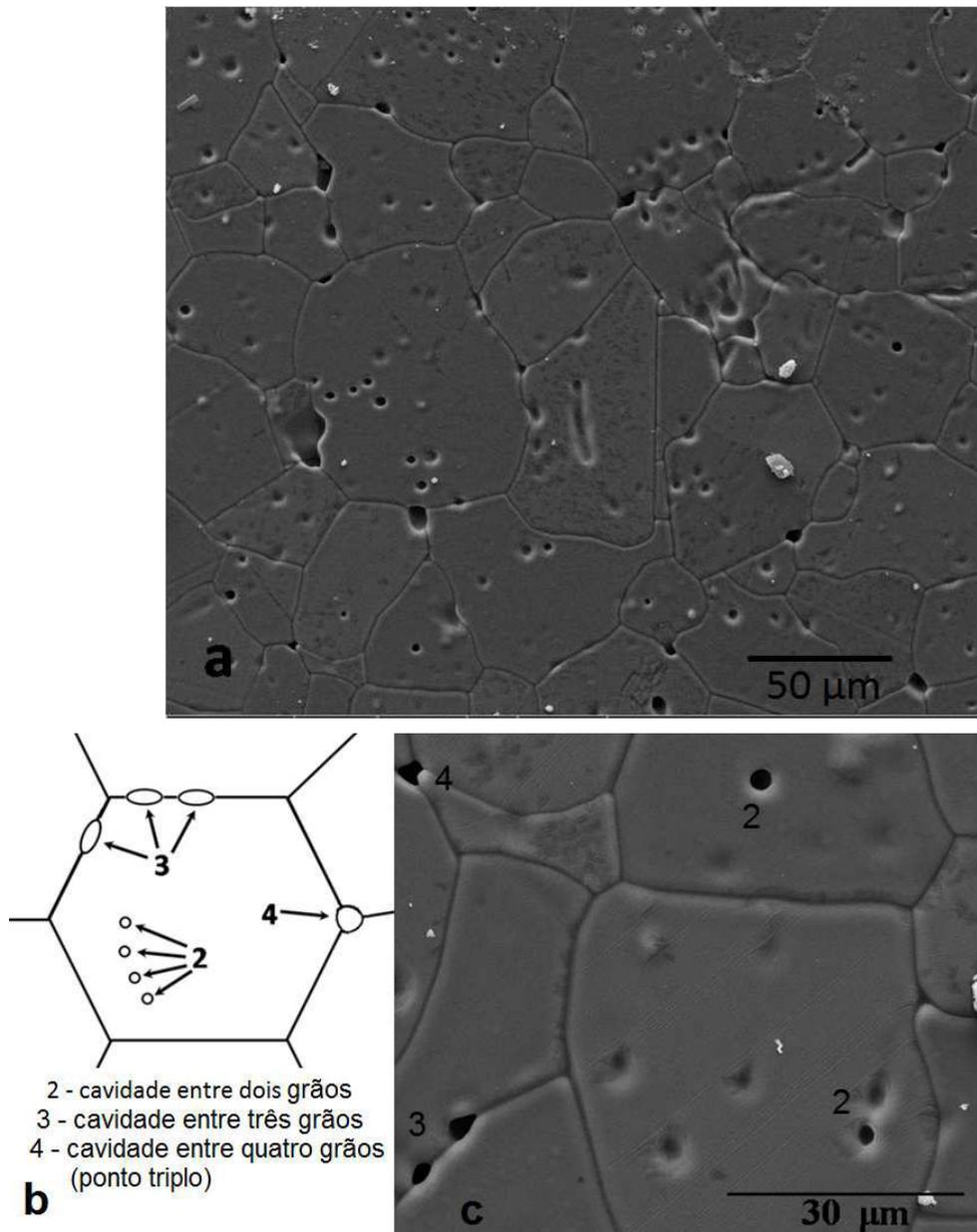


Figura 4.32 (a) Microestrutura da amostra sintetizada a 1400 °C. Se mostram o esquema (b) e detalhes (c) de morfologias típicas do processo de cavitação por fluência.

Por outro lado, têm sido reportadas evidências experimentais em cerâmicas que apresentam o escorregamento de contorno de grão como a força motriz para processo de cavitação [121-123]. O escorregamento de contorno de grão pode ser promovido por (i) uma densidade de contorno de grão relativamente elevada e/ou por (ii) o movimento de discordâncias nos contornos de grãos. Diversos mecanismos têm sido propostos por meio dos quais o movimento de discordâncias pode acomodar contornos de grão deslizantes. Este processo pode levar, inclusive, à formação de uma deformação localizada, ou campo de tensões, adjacente a pontos de juntura tripla de grãos [124-126]. Em adição, a alta densidade de contornos de grão é típica de sistemas nanométricos e as discordâncias são defeitos comumente gerados durante a coalescência de grãos e/ou crescimento de cristais por OA [123, 127-129].

Este trabalho mostrou a OA como um mecanismo presente durante síntese do  $\text{TiO}_2$  e também o escorregamento do contorno de grão foi proposto como o mecanismo dominante no estágio inicial da retração. A conjunção dos elementos anteriores, desde a síntese até a sinterização a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , poderiam levarmos a aceitar a possível ocorrência de uma nucleação de cavidades por fluência nos contornos de grão, podendo resultar na morfologia observada na figura 4.32.

No sentido de compreender como poderiam estar conectados todos estes elementos é proposto na Figura 4.33 um esquema onde são mostradas diferentes etapas, desde a síntese até a sinterização, e como vão se inserindo estes elementos até resultar na microestrutura final de cavidades. As etapas a e b estão associadas à síntese, na qual o mecanismo de OA tem um importante papel na aglomeração e formação de defeitos como as discordância, já consolidadas na etapa c. Evidências experimentais relativas a estas discordâncias foram mostradas na microestrutura da Figura 4.8. Na etapa d se representa o movimento destas discordâncias durante o escorregamento do contorno de grão; mecanismo que foi proposto como responsável principal pela retração na primeira etapa da sinterização. Este movimento de discordâncias gera uma zona, ou campo, de tensões adjacente a pontos de juntura de três o mais grãos, os quais são sinalados na etapa e.

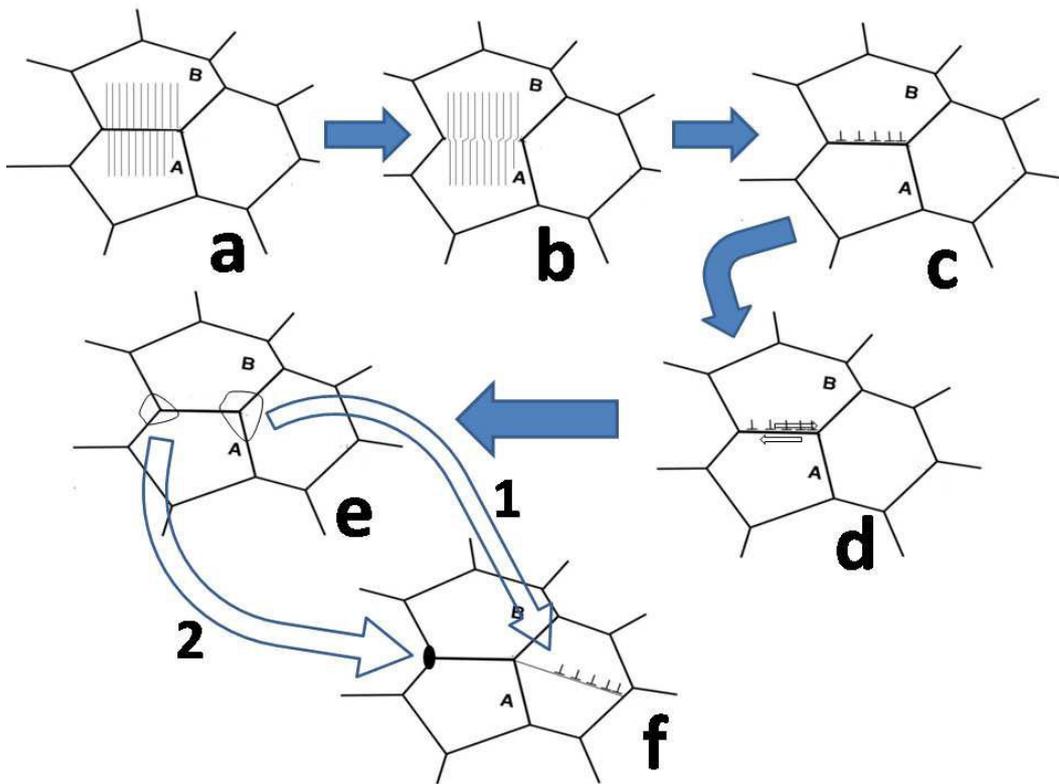


Figura 4.33 Evolução do sistema, por etapas, desde a síntese até resultar na microestrutura de cavidades observada a 1400 °C.

Estas tensões ficam retidas até que por ativação térmica a altas temperaturas, podendo ser 1400 °C para o nosso sistema, podem: 1) provocar um “pulo” de discordâncias aos grãos adjacentes provocando saliências nas facetas intergranulares (etapa f, via 1); ou 2) descolar os contornos de grãos nucleando cavidades (etapa f, via 2) de diferentes morfologias como as representadas na Figura 4.32. Embora pareça fortemente sustentada esta hipótese, ela falha diante do alto grau de aglomeração e a força destes aglomerados mostrados até agora por anteriores procedimentos experimentais. Estas características do pó aglomerado transferiram para a cerâmica um alto caráter não homogêneo da densificação, ver figura 4.31, e principalmente altos valores de porosidade. O tamanho de poro, 3-5  $\mu\text{m}$  de valor medio, atingido a este temperatura de sinterização resulta muito superior aos valores típicos dos poros o cavidades originados por um processo de cavitação por fluência; <100 nm a temperaturas entre 1150 e 1600°C, segundo [120].

A impossibilidade de atingir alta eficiência no processo de sinterização, nas suas diferentes variantes, para remover a porosidade final pode ser explicada como uma consequência do alto grau de aglomeração e a dureza que estes apresentaram. Estas características impediram eliminar efeitos diretos indesejados ou foram responsáveis pelo surgimento de outros efeitos igualmente nocivos para a densificação.



## 5. CONCLUSÕES

Foram obtidas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por via sol-gel não aquosa; os diferentes solventes e condições de síntese utilizados permitiram a manipulação das características das nanopartículas conseguindo-se variações do tamanho da partícula, na faixa entre 5 e 16 nm; na composição das fases: amorfo, anatase puro e mistura anatase/rutilo e na morfologia com: partículas bipiramidais, na anatase, e alongadas, no rutilo.

Os pós sintetizados resultaram altamente aglomerados em diferentes graus dependendo das condições de síntese, variando desde aglomerações irregulares até nanoestruturas auto-organizadas, 1D e 3D, por o mecanismo de coalescência orientada. Foi sugerido o mecanismo de crescimento hierárquico para estas nanoestruturas. A través da evolução térmica dos nanopós foi avaliada a transformação de fase anatase-rutilo, concluindo-se que esta acontece por um mecanismo de nucleação e crescimento interfacial.

A aglomeração impôs efeitos nocivos durante o processamento cerâmico. Entre eles, grandes poros responsáveis pela não completa densificação do material independentemente dos diferentes métodos de sinterização utilizados. Além de possíveis problemas de densificação não homogênea pela presença de aglomerados mais duros e aglomerados mais moles. Esta densificação não homogênea pode implicar a coexistência de mais de um mecanismo de sinterização o que dificulta a abordagem do processo integralmente.

Embora esta marcante dificuldade, foi possível propor o mecanismo de escorregamento do contorno de grão como responsável pela densificação durante o primeiro estágio da sinterização, fato este coerente com uma possível alta população de discordâncias no contorno de grão produto da auto-montagem por coalescência orientada operada durante a síntese. Ao mesmo tempo, este processo de escorregamento foi indicado como responsável por um processo de nucleação de cavidades observado em estágios mais avançados da sinterização.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Submeter os materiais analisados neste trabalho a testes de dispersão das partículas e avaliar o processamento dos mesmos no estado desaglomerado a fim de comparar o comportamento de processos, mecanismos e fenômenos entre as condições de aglomeração e desaglomeração no TiO<sub>2</sub>.

Realizar análises e testes com outras técnicas de caracterização físico-químicas na síntese com Am a fim de avaliar o real efeito e os mecanismos pelos quais o produto resulta majoritariamente num material amorfo e as condições pelas quais pode-se conseguir a cristalização do mesmo sem perda do caráter nanométrico das partículas.

Aplicar métodos não convencionais de sinterização, tais como prensagem a quente, *Spark Plasma Sintering*, entre outros; visando melhorar a densificação do material e estudar a eficácia destas técnicas para contornar os problemas da sinterização de pós aglomerados.

Aplicar técnicas de caracterização mecânica que permitam corroborar as propostas sugeridas neste trabalho de processos relativos ao escorregamento do contorno de grão e a cavitação por fluência.



## 7. REFERÊNCIAS

- [1] CAO, G. and WANG Y., **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications**, 2<sup>nd</sup> ed., Imperial College Press, London, 2011.
- [2] LU, K. Sintering of nanoceramics. **Intern. Mater. Rev.**, v.53, p. 21-38, 2008.
- [3] ANDREIVSKI, R. A. Size-dependent effects in properties of nanostructured materials. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, v.21, p. 107-133, 2009.
- [4] KORMANN, C.; BAHNEMENN, D.W. and HOFFMAN, M.R. Preparation and Characterization of Quantum-Size Titanium Dioxide, **J. Phys. Chem.**, v. 92, p. 5196-5201, 1988.
- [5] SERPONE, N.D. LAWLESS, R. KHAIRUTDINOV, Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO<sub>2</sub> Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?, **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 16646-16654. 1995.
- [6] JOSELEVICH, E. and WILLNER, I., Photosensitization of Quantum-Size TiO<sub>2</sub> Particles in Water-in-Oil Microemulsions, **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 7628-7635, 1994.
- [7] LEITE, E. R. . Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage., Springer, New York, 2008.
- [8] ZHANG, Q.; DANDENEAU, C.S.; ZHOU, X. and CAO, G. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells, **Adv. Mater.**, v. 21, p. 4087–4108. 2009.
- [9] OH, J.K.; LEE, J. K.; KIM, H. S.; HAN, S. B. and PARK, P. W. TiO<sub>2</sub> Branched Nanostructure Electrodes Synthesized by Seeding Method for Dye-Sensitized Solar Cells, **Chem. Mater.**, v. 22, p. 1114–1118, 2010.
- [10] THONG, L.V.; NGOC LOAN, L.T. and HIEU, N.V., Comparative study of gas sensor performance of SnO<sub>2</sub> nanowires and their hierarchical nanostructures, **Sens. Actuators. B**, v.150, p.112–119, 2010.
- [11] SHAO, F.; SUN, J.; GAO, L.; YANG, S. AND LUO, J. Template-Free Synthesis of Hierarchical TiO<sub>2</sub> Structures and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells, **Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, p. 2148–2153, 2011.

- [12] ZHANG Q. AND CAO, G. Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, **Nano Today**, v. 6, p. 91-109, 2011.
- [13] ZHANG, Q.F.; CHOU, T.R.; RUSSO, B.; JENEKHE, S.A. and CAO G.Z. Aggregation of ZnONanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, **Angew. Chem. Int.**, v. 47, p. 2402–2406, 2008.
- [14] GARNWEITNER, G. and NIEDERBERGER, M. Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis, **J. Mater. Chem.**, v. 18, p. 1171-1182, 2008.
- [15] NIEDERBERGER M. and CÖLFEN, H. Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, p. 3271–3287, 2006.
- [16] ZHANG, Q.; LIU, S. J. and YU, S. H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future, **J. Mater. Chem.**, v. 19, p. 191–200, 2009.
- [17] WANG, H.; LIU, Y.; LIU, Z.; XU, H.; DENG, Y. and SHEN, H. Hierarchical rutile TiO<sub>2</sub> mesocrystals assembled by nanocrystals-oriented attachment mechanism, **CrystEngComm**, v. 14, p. 2278-2282, 2012.
- [18] DALMASCHIO, C. J.; RIBEIRO, C. and LEITE, E. R. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism, **Nanoscale**, v.2, p. 2336–2345, 2010.
- [19] SEGAL D. Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Nanomaterials, 1<sup>st</sup> ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [20] RIMAN, R.E. Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing: The chemical synthesis of ceramic powders.v.51, Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- [21] LANGE, F.F. Structural ceramics: A question of fabrication reliability. **J Mater. for Energy Systems**, v.6, p.107-113, 1984.
- [22] RAHAMAN, M.N. Ceramic Processing and Sintering, Dekker, New York, 1990.
- [23] PATHAK, A. and PRAMANIK, P. Nano-particles of oxides through chemical methods. Proc. of the Indian National Sci. Academy -Part A, v.67, p. 47-70, 2001.

- [24] LIVAGE, J.; HENRY, M. and SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Prog. Solid State Chem.**, v.18, p. 259–341, 1988.
- [25] JUN, Y.W.; CHOI, J. S. and CHEON, J. Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes. **Angew. Chem. Inter.**, ed. 45, p. 3414-3439, 2006.
- [26] NIEDERBERGER, M. and PINNA, N. Metal oxides nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application, Springer-Verlag, Londres, 2009.
- [27] DJERDJ, I.; ARČON, D.; JAGLIČIĆ, Z. and NIEDERBERGER, M. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Short review and doped titanium dioxide as case study for the preparation of transition metal-doped oxide nanoparticles. **J. Solid State Chem.**, v.181, p. 1571– 1581, 2008.
- [28] LEWIS, J.A. Colloidal Processing of Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.83, p. 2341-2359, 2000.
- [29] JUNG, H.S.; LEE, S.W.; KIM, J.Y.; HONG, K.S.; LEE, Y.Ch. and KO, K.H. Correlation between dispersion properties of TiO<sub>2</sub> colloidal sols and photoelectric characteristics of TiO<sub>2</sub> films. **J. Coll. and Interface Sci.**, v.279, p. 479-483, 2004.
- [30] XIAO-HUA, L.; SHU-QIN, Y.; YU, Z.; ZHI-AN, W. and NING-KANG, H. Effects of Different Dispersion Methods on the Microscopical Morphology of TiO<sub>2</sub>Film. **Chin. Phys. Lett.**, v.24, p. 3567-3571, 2007.
- [31] HORN, R.; Surface Forces and Their Action in Ceramic Materials. **J. Am. Cer. Soc.**, v.73, p. 1117-1135, 1990.
- [32] ISRAELACHVILI, J. Intermolecular and Surface Forces. Academic Press, New York, 1995.
- [33] SIGMUND, W. M.; BELL, N. S. and BERGSTRÖM, L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.83, p. 1557-1574, 2000.
- [34] GROZA, J. R. and DOWDING, R. J. Nanoparticulate materials densification. **Nanostructured Mater.**, v.7, p. 749-768, 1996.

- [35] LIU, D. M. and LIN, J. T. Influence of ceramic powders of different characteristics on particle packing structure and sintering behaviour. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 1959-1972, 1999.
- [36] REED, J. S. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**, New York, Wiley & Sons, 1988.
- [37] GROZA, J. R., Nanocrystalline Powder Consolidation Methods, Chapter 4, in: Nanostructured materials: processing properties and potential applications, ed. by: C.C. Koch, William Andrew Publishing, New York, 2002.
- [38] KUCZYNSKI, G.C. Materials science research – Sintering Processes – v. 13, Plenum Press Inc., New York, 1980.
- [39] HAHN, H.; LOGAS, J. and AVERBACH, R. S. Sintering Characteristics of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **J. Mater. Res.**, v.5, p. 609-614, 1990.
- [40] WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; DENOYEL, R. and KNAUTH, P. Hot pressing of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase) ceramics with controlled microstructure. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.27, p. 2641-2646, 2007.
- [41] RAMAKRISHNAN, K. N. Powder particle size relationship in microwave synthesized ceramic powders. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 259, p.120-125, 1999.
- [42] DAHL, P.; KAUS, I.; ZHAO, Z.; JOHNSON, M.; NYGREN, M.; WIJK, K.; GRANDE, T. and EINARSRUD, M.A. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques, **Ceram. Inter.**, v.33, p.1603-1610, 2007.
- [43] ORRU, R.; LICHERI, R.; LOCCI, A. M.; CINCOTTI, A. and CAO, G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. **Mater. Sci. Eng. R**, v.63, p. 127-287, 2009.
- [44] JUNG, S. and KIM, J.H. Sintering characteristics of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by microwave processing. **Korean J. Chem. Eng.**, v.27, p. 645-650, 2010.
- [45] BAI, Z.; XIE, CH.; ZHANG, SH.; XU, W. and XU, J. Microwave sintering of ZnO nanopowders and characterization for gas sensing. **Mater. Sci. Eng. B**, v.176, p. 181-186, 2011.
- [46] CHEN, W. and WANG, X.H., Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth, **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.

- [47] WANG, X.H.; DENG, X.Y.; BAI, H.L.; ZHOU, H.; QU, W.G.; Li, L.T. and CHEN, I.W. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, II: BaTiO<sub>3</sub> and Ni–Cu–Zn Ferrite, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 89, p. 438-443, 2006.
- [48] MAZAHERI, M.; VALEfi, M.; RAZAVI, Z.; HESABI, S.K. SADRNEZHAAD, Two-step sintering of nanocrystalline 8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> synthesized by glycine nitrate process, **Ceram. Int.**, v. 35, p. 13–20, 2009.
- [49] MACA, K.; POUCHLY, V. and ZALUD, P. Two-Step Sintering of oxide ceramics with various crystal structures, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 30, p. 583-589, 2010.
- [50] GRIBB, A. A. and BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **Am. Mineral.**, v.82, p. 717-728, 1997.
- [51] KUMAR, P. Growth of Rutile Crystallites During the Initial Stage of Anatase-to-Rutile Transformation in Pure Titania and in Titania-Alumina Nanocomposites, **Scripta Metall. Mater.**, v.32, p. 873-877, 1995.
- [52] ZHANG, H. and BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, **J. Mater. Chem.**, v. 8, p. 2073–2076, 1998.
- [53] ZHANG, H. and BANFIELD, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. **J. Phys. Chem. B**, v.104, p. 3481-3487, 2000.
- [54] YOGANARASIMHAN, S. R. and RAO, C. N.R. Mechanism of crystal structure transformations, Part 3 -factors affecting the anatase–rutile transformation. **Trans. Faraday. Soc.**, v.58, p.1579-1589, 1962.
- [55] DING, X. Z. and LIU, X. H. Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders. **J. Alloy Compd**, v.248, p.143–145, 1997.
- [56] GHOSHA, T. B.; DHABAL, S. and DATTA, A. K. On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, **J. Appl. Phys.**, v.94, p. 4577-4582, 2003.
- [57] HA, P. S.; YOUNG, H. J.; JUNG, H. S.; HONG, K. S.; PARK, Y. H. and KO, K. H. Anatase–rutile transition of precipitated titanium oxide with alcohol rising. **J Colloid. Interface Sci.**, v.223, p. 16–20, 2000.

- [58] LI, Y.; WHITE, T. J. and LIM, S. H. Low-temperature synthesis and microstructural control of titanianano-particles. **J. Solid State Chem.**, v.177, p. 1372-1381, 2004.
- [59] KUMAR, A.; MADARIA, A R. and ZHOU, C. Growth of Aligned Single-Crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanowires on Arbitrary Substrates and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. **J. Phys. Chem. C**, v.114, p.7787-7792, 2010.
- [60] BORKAR, S. A. and DHARWADKAR, S. R. Temperature and Kinetics of Anatase to Rutile transformation in doped TiO<sub>2</sub> heated in microwave field, **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 78, p. 761–767, 2004.
- [61] BARAKAT, M. A.; HAYES, G. and SHAH, S.I. Effect of Cobalt Doping on the Phase Transformation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v.10, p. 1-7, 2005.
- [62] MATTEUCCI, F.; CRUCIANI, G.; DONDI, M. and RAIMONDO, M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments, Part 1: Crystal structure and phase transformations. **Ceram. Inter.**, v.32, p. 385-392, 2006.
- [63] BARNARD, A. S. and ZAPOL, P. Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals, **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 18435-18440, 2004.
- [64] BARNARD, A. S. and CURTISS, L. A. Prediction of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry, **Nano Lett.**, v. 5, p. 1261-1266, 2005.
- [65] BARNARD, A. S and XU, H. An Environmentally Sensitive Phase Map of TitaniaNanocrystals, **ACS Nano**, v. 2, p. 2237–2242, 2008.
- [66] WANG, Ch.; DENG, Z.X. and LI, Y. The synthesis of nanocrystalline Anatase and Rutile Titania in mixed organic media. **Inorg.Chem.**, v.40, p.5210-5214, 2001.
- [67] DU, W.; WANG, H.; ZHONG, W.; SHEN L. and DU, Q. High Refractive Index Films Prepared from Titanium Chloride and Methyl Methacrylate via a Non-Aqueous Sol–Gel Route.**J. Sol-Gel Sci. Tech.**, v.34, p. 227–231, 2005.

- [68] CHEN, X. and MAO, S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. **Chem. Rev.** v.107, p.2891-2959, 2007.
- [69] HOSSIAN, M.F.; BISWAS, S.; SHAHJAHAN, M.; MAJUMDER A. and TAKAHASHI, T. Fabrication of dye-sensitized solar cells with TiO<sub>2</sub> photoelectrode prepared by sol-gel with low annealing temperature. **J. Vac. Sci. Tech. A**, v.27, p.1042-1046, 2009.
- [70] JIA, H.; ZHENG, Z.; ZHAO, H.; ZHANG, L. and ZOU, Z. Nonaqueous sol-gel synthesis and growth mechanism of single crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods with high photocatalytic activity. **Mater. Res. Bull.**, v.44, p. 1312-1316, 2009.
- [71] SILVA, R.; GONÇALVES, R. H.; STROPPA, D. G.; RAMIREZ, A. J. and LEITE, E. R. Synthesis of recrystallized anatase TiO<sub>2</sub> mesocrystals with Wulff shape assisted by oriented attachment, **Nanoscale**, v. 3, p. 1910-16, 2011.
- [72] DENG, D.; KIM, M. G.; LEE, J. Y. and CHO, J. Green energy storage materials: Nanostructured TiO<sub>2</sub> and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, **Energy Env. Sci.**, v. 2, p. 818–837, 2009.
- [73] SU, X.; WU, Q.; ZHAN, X.; WU, J.; WEI, S. and GUO, Z. Advanced titania nanostructures and composites for lithium ion battery, **J. Mater. Sci.**, v. 47, p. 2519–2534, 2012.
- [74] DEMETRY, Ch. and SHI, X. Grain size-dependent electrical properties of rutile TiO<sub>2</sub>. **Solid State Ionics**, v.118, p. 271-279, 1999.
- [75] KNAUTH P. and TULLER, H. L. Electrical and defect thermodynamic properties of nanocrystalline titanium dioxide. **J. Appl. Phys.**, v.85, p. 897-902, 1999.
- [76] SONG, S.H.; WANG X. and XIAO, P. Effect of microstructural features on the electrical properties of TiO<sub>2</sub>. **Mater. Sci. Eng. B**, v.94, p. 40-47, 2002.
- [77] MENG, F. Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO<sub>2</sub>-based varistor ceramics. **Mater. Sci. Eng. B**, v.117, p. 77–80, 2005.
- [78] CHAO, S.; PETROVSKY V. and DOGAN, F. Effects of sintering temperature on the microstructure and dielectric properties of titanium dioxide ceramics. **J. Mater. Sci.**, v.45, p. 6685–6693, 2010.

- [79] YAN, J. K.; GAN, G.Y.; DU, J.H. and SUN, J. L. Effects of Sintering Temperature on Microstructure and Properties in TiO<sub>2</sub>Varistor Ceramics. **Adv. Mater. Res.**, v.105-106, p. 324-328, 2010.
- [80] SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUR, A. W. L; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. and SIEMIENIEWSKA, T.; Reporting physisorption data for gas/solid systems, **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, p. 603—619, 1985.
- [81] TANG, Y.; WEE, P.; LAI, Y.; WANG, X.; GONG, D.; KANHERE, P.D.; LIM, T.; LIM, DONG, Z. and CHEN Z. Hierarchical TiO<sub>2</sub> Nanoflakes and Nanoparticles Hybrid Structure for Improved Photocatalytic Activity, **J. Phys. Chem. C**, v.116, p. 2772-2780, 2012.
- [82] LIU, J. ; ZHANG, L.; YANG Q. and LI, C. Structural control of mesoporous silicas with large nanopores in a mild buffer solution, **Microporous Mesoporous Mater.**, v.116 p. 330–338, 2008.
- [83] JUNG, S.; KONG, J.; SONG, S.; LEE, K.; LEE, T.; HWANG, H. and JEON, S. Resistive Switching Characteristics of Solution-Processed Transparent TiO<sub>x</sub> for Nonvolatile Memory Application, **J. Electrochem. Soc.**, v. 157, p. H1042-1045, 2010.
- [84] VALVERDE-AGUILAR, G.; GARCÍA-MACEDO, J. A.; RENTERIA-TAPIA, V. and AGUILAR-FRANCO, M. Photoconductivity studies of gold nanoparticles supported on amorphous and crystalline TiO<sub>2</sub> matrix prepared by sol-gel method, **Appl, Phys. A**, v.103, p. 659-663, 2011.
- [85] LIU, G. Q. ; JIN, Z. G.; LIU, X. X.; WANG, T. and LIU, Z. F. Anatase TiO<sub>2</sub> porous thin films prepared by sol-gel method using CTAB surfactant, **J. Sol-Gel Sci. Techn.**, v. 41, p. 49–55, 2007.
- [86] ZHOU, W.; LIU, X.; CUI, J.; LIU, D.; LI, J.; JIANG, H.; WANG, J. and LIU, H. Control synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> microspheres, nanoflowers, nanotrees and nanobelts via acid-hydrothermal method and their optical properties, **CrystEngComm.**, v. 13, p. 4557-4563, 2011.
- [87] YANG, X.; ZHUANG, J.; LI, X.; CHEN, D.; OUYANG, G.; MAO, Z.; HAN, Y.; HE, Z.; LIANG, C.; WU, M. and YU, J. C. Hierarchically Nanostructured

Rutile Arrays: Acid Vapor Oxidation Growth and Tunable Morphologies, **ACS Nano**, v. 3, p. 1212–1218, 2009.

[88] FINNEGAN, M. P.; ZHANG, H. and BANFIELD, J. F. Phase Stability and Transformation in Titania Nanoparticles in Aqueous Solutions Dominated by Surface Energy, **J. Phys. Chem. C**, v.111, p. 1962-1968, 2007.

[89] Ribeiro, C.; Barrado, C. M.; de Camargo, E. R.; Longo, E. and Leite, E. R. Phase Transformation in Titania Nanocrystals by the Oriented Attachment Mechanism: The Role of the pH Value, **Chem. Eur. J.**, v. 15, p. 2217–2222, 2009.

[90] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. and UHLMANN, D. R. Chapter 8 in Introduction to Ceramics, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York, 1991

[91] MOHAMMADI, M. R.; FRAY, D. J. and MOHAMMADI, A. Sol-gel nanostructured titanium dioxide: Controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering, **Microporous Mesoporous Mater.**, v.112, p. 392–402, 2008.

[92] MEHRANPOUR, H.; ASKARI, M.; GHAMSARI, M. S. and FARZALIBEIK, H. “Study on the Phase Transformation Kinetics of Sol-Gel Driven TiO<sub>2</sub> Nanoparticles,” **J. Nanomater.**, 2010, Article ID 626978, 2010.

[93] ZHANG H. and BANFIELD, J. F. Polymorphic Transformations and Particle Coarsening in Nanocrystalline Titania Ceramic Powders and Membranes, **J. Phys. Chem. C**, v.111, p. 6621-6629, 2007.

[94] DALMASCHIO, C. J. and LEITE, E. R. Detachment Induced by Rayleigh-Instability in Metal Oxide Nanorods: Insights from TiO<sub>2</sub>, **Cryst. Growth Des.**, v. 12, p. 3668–3674, 2012.

[95] KLEIN, S. M.; CHOI, J. H.; PINE, D. J. and LANGE, F. F., Synthesis of rutile titania powders: Agglomeration, dissolution, and reprecipitation phenomena, **J. Mater. Res.**, v. 18, p.1457-1464, 2003.

[96] D Reyes-Coronado, G Rodríguez-Gattorno, M E Espinosa-Pesqueira, C Cab, R de Cossand G Oskam, Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile, **Nanotechnology**, v.19, p. 145605 (10pp), 2008.

- [97] LAMER, V. K. and DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 72, p. 4847-4854, 1950.
- [98] SUZUKI, A. and TUKUDA, R. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 42, p. 1853–1857, 1969.
- [99] KUMAR, K.P.; KEIZER K. and BURGGRAAF, A.J. Textural Evolution and Phase Transformation in Titania Membranes: Part 1 .-Unsupported Membranes, **J. Mater. Chem.**, v. 3, p. 1141-1149, 1993.
- [100] ZHANG, H. Z. and BANFIELD, J.F. New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles **Am. Mineral.**, v. 84, p. 528–535, 1999.
- [101] LI, W.; NI, C.; LIN, H.; HUANG, C.P. and Shah, S.I. Size dependence of thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, **J. Appl. Phys.**, v. 96, p. 6663–6668, 2004.
- [102] MOGHADDAM, H. M. and NASIRIAN, S. Dependence of activation energy and lattice strain on TiO<sub>2</sub> nanoparticles, **Nanosci. Methods**, v. 1, p.201–212, 2012.
- [103] EASTMAN, J. A. Microstructural development in nanophase TiO<sub>2</sub> during annealing, **J. Appl. Phys.**, v. 75, p. 770-779, 1994.
- [104] HUBERTY, J. and XU, H. Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile, **J. Solid State Chem.**, V.181, p. 508–514, 2008.
- [105] MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A.M.; HAGHIGHATZADEH, M. and SADRNEZHAAD, S.K., Sintering of titaniananoceramic: Densification and grain growth, **Ceram. Int.**, v. 35, p. 685-691, 2009.
- [106] PQDZICH, Z. and HABERKO, K. Coprecipitation Conditions and Compaction Behaviour of Y-TZP Nanometric Powders, **Ceram. Int.**, v. 20, p. 85-89, 1994.
- [107] BUKAEMSKIY, A. A.; BARRIER, D. and MODOLO, G., Compressibility and sinterability of CeO<sub>2</sub>–8YSZ powders synthesized by a wet chemical method, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 1947-1954, 2009.

- [108] DURÁN, P.; VILLEGAS, M.; CAPEL, F.; FERNÁNDEZ, J. F. and MOURE, C. Nanostructured and near defect-free ceramics by low-temperature pressureless sintering of nanosized Y-TZP powders, **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 4507-4512, 1997.
- [109] GHOSH, A.; SURI, A.K.; RAO B. T. and RAMAMOCHAN, T.R. Low-Temperature Sintering and Mechanical Property Evaluation of Nanocrystalline 8 mol% Ytria Fully Stabilized Zirconia, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, p. 2015–2023, 2007.
- [110] KHASANOV, O.L.; DVILIS E.S. and SOKOLOV, V.M. Compressibility of the structural and functional ceramic nanopowders, **J Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 749–752, 2007.
- [111] LEITE, E. R. ; NOBRE, M.A.L.; RIBEIRO, M.D.; LONGO E. and VARELA, J.A. The effect of heating rate on the sintering of agglomerated  $\text{NaNbO}_3$  powders, **J. Mater. Sci.**, v. 33, p. 4791 – 4795, 1998.
- [112] HAN, J.; SENOS, A.M.R.; and MANTAS, P.Q. Nonisothermal Sintering of Mn Doped ZnO, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.19, p. 1003-1006,1999.
- [113] KOFERSTEIN, R.; JAGER, L.; ZENKNER, M.; MULLER T. and ABICHT, H.P. Shrinkage mechanism and phase evolution of fine-grain  $\text{BaTiO}_3$  powder compacts containing 10 mol%  $\text{BaGeO}_3$  prepared via a precursor route, **Mater. Chem. Phys.**, v. 112, p. 531–535, 2008.
- [114] AMARAL, L.; SENOS, A.M.R. and VILARINHO, P.M. Sintering kinetic studies in nonstoichiometric strontium titanate ceramics, **Mater. Res. Bull.**, v. 44, p. 263–270, 2009.
- [115] YOUNG, W. S. and CUTLER, I. B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 53, p. 659-663, 1970.
- [116] WOOLFREY, J. L. and BANNISTER, M. J. Nonisothermal Techniques for Studying Initial-Stage Sintering, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 55, p. 390-394, 1972.
- [117] BATISTA, R. M. and MUCILLO, E. N. S. Densification and grain growth of 8YSZ containing NiO, **Ceram. Int.**, v. 37, p. 1047-1053, 2011.
- [118] THUENISSEN, G. S. A. M.; WINNUBST, A.J.A. and BUGGRAAF, A,J. Sintering kinetics and microstructure development of nanoscale Y-TZP ceramics, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.11, p. 315-324, 1993.

- [119] LI, J and YE, Y. Densification and grain growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoceramics during pressureless sintering, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 89, p. 139-143, 2006.
- [120] BLANCHARD, C.R. and CHAN, K.S. Evidence of Grain-Boundary-Sliding-Induced Cavitation in Ceramics under Compression, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 1651-1660, 1993.
- [121] SURESH, S. Fatigue of Materials, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [122] SAYLE, T.X.T.; INKSON, B. J.; KARAKOTI, A.; KUMAR, A.; MOLINARI, M.; MÖBUS, G.; PARKER, S. C.; SEAL S. and SAYLE, D. C. Mechanical properties of ceria nanorods and nanochains; the effect of dislocations, grain-boundaries and oriented attachment, **Nanoscale**, v. 3, p. 1823-1837, 2011.
- [123] CHOKSHI, A. H., An evaluation of the grain-boundary sliding contribution to creep deformation in polycrystalline alumina, **J. Mater. Sci.**, v. 25, p.3221-3228, 1990.
- [124] GIFKINS, R. C. Grain-Boundary Sliding and its Accommodation During Creep and Superplasticity, **Met. Trans. A**, v. 7, p. 1225-1232, 1976.
- [125] ZEUCH, D. H. Application of a model for grain boundary sliding to high temperature flow of carrara marble, **Mech. Mater.**, v. 3, p. 111-117, 1984.
- [126] HASHIMOTO, S.; FUJII, T. K. and MIURA, S. Grain-boundary sliding and triple-point fold in aluminum tricrystals, **Scr. Metall.**, v.21, p. 169-174, 1987.
- [127] PENN, R. L. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals, **Science**, v. 281, p. 969-971, 1998.
- [128] TSAI, M. H.; CHEN, S. Y. and SHEN, P. Imperfect Oriented Attachment: Accretion and Defect Generation of Nanosize Rutile Condensates, **NanoLett.**, v. 4, p. 1197–1201, 2004.
- [129] HUANG, G.Y. and SVENDSEN, B. Model of mismatched contact for dislocation generation during coalescence of grains, **Philos. Mag. Lett.**, v. 93, p. 246-253, 2013.