

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

**“Síntese de nanocristais coloidais de TiO_2 via método
solvotermal”**

Giovanni Pimenta Mambrini *

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2008**

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

M263sn

Mambrini, Giovanni Pimenta.

Síntese de nanocristais coloidais de TiO_2 via método solvotermal / Giovanni Pimenta Mambrini. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

94 f.

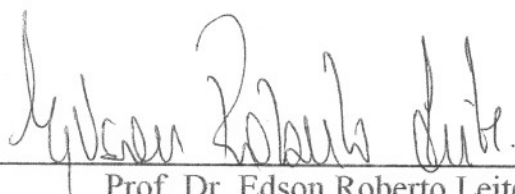
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Síntese de nanopartículas. 2. Físico-Química. 3. Síntese inorgânica. 4. Nanopartículas. 5. Óxidos. I. Título.

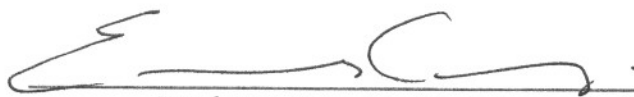
CDD: 541.393 (20^a)

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

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Giovanni Pimenta Mambrini** realizado em 07 de agosto de 2008:*



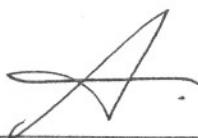
Prof. Dr. Edson Roberto Leite



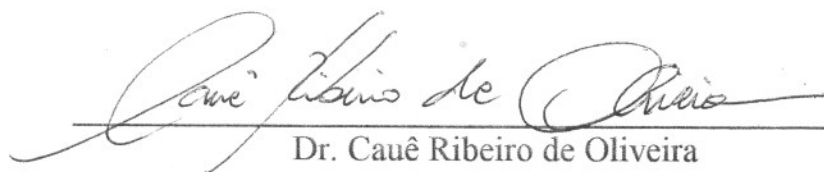
Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior



Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort



Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

Dedico este trabalho aos meus pais, Lenita Aparecida Pimenta Mambrini e João Mambrini Filho, pelo apoio que me deram não só durante a realização deste trabalho, mas em todas as etapas de minha vida.

“O primeiro passo é uma intuição – que surge como uma explosão – em seguida aparecem os problemas. Falha isto e aquilo, vão aparecendo os erros e dificuldades. Meses de ansiosa observação, estudo e trabalho são necessários antes que o sucesso ou o fracasso seja alcançado.”

Thomas Alva Edison

“Ninguém ignora tudo, ninguém sabe tudo. Por isso, aprendemos sempre.”

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo imenso apoio que sempre me deram.

Aos meus irmãos, Fabio e Giuliano, pela amizade e companheirismo.

A toda minha família, pela amizade e pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite, pela orientação, confiança e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, pelas discussões e por suas contribuições na realização deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e ao Dr. Jefferson Bettini, pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A todos os amigos do LIEC, pelos ensinamentos, discussões, brincadeiras, amizade e companheirismo desde janeiro de 2000. Não coloquei nomes na certeza de que cometeria falhas irremediáveis.

Aos amigos da Turma Química 98, pelos anos de amizade.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Departamento de Química da UFSCar, pelo apoio desde fevereiro de 1998.

Às agências de financiamento; CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 -	Reagentes utilizados neste trabalho.....	26
TABELA 3.1 -	Valores dos parâmetros de rede e domínio de coerência cristalográfica das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de HCl e tratadas por diferentes intervalos de tempo.....	45
TABELA 3.2 -	Parâmetros de rede e domínio de coerência cristalográfica das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de ácido oléico.....	60

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 -	Espectros de absorvância (a) e fotografia da fluorescência induzida por exposição à radiação ultravioleta (b) de nanocristais coloidais de CdSe com diferentes tamanhos. Adaptado de BURDA et al. ⁷	2
FIGURA 1.2 -	Ilustração da variação da energia da banda proibida com a diminuição do tamanho de partículas.....	3
FIGURA 1.3 -	Dependência da temperatura de fusão com o tamanho de partículas para o ouro (a) e sulfeto de cádmio (b). Adaptado de BURDA et al. ⁷	5
FIGURA 1.4 -	Conversão de CO a CO ₂ catalisada por nanopartículas de Pd de diferentes tamanhos. Adaptado de PICCOLO et al. ¹⁴	6
FIGURA 1.5 -	Entalpia de nanocristais de TiO ₂	8
FIGURA 1.6 -	Ilustração dos métodos “Top-down” e “Bottom-up”.....	9
FIGURA 1.7 -	Esquema ilustrativo da do impedimento estérico causado pelos surfactantes. Adaptado de XU et al. ⁵⁶	13
FIGURA 1.8 -	Esquema ilustrativo do crescimento de estruturas anisotrópicas a partir do uso de misturas de surfactantes. Adaptado de YIN e ALIVISATOS ³	14
FIGURA 1.9 -	Ilustração das estruturas dos polimorfos de TiO ₂	19
FIGURA 2.1 -	Fluxograma do método de síntese utilizado neste trabalho.....	28
FIGURA 2.2 -	Estruturas dos surfactantes usados neste trabalho.....	28
FIGURA 2.3 -	Configuração utilizada na aquisição de imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão-Varredura.....	34
FIGURA 3.1 -	Difratograma da amostra sintetizada nas condições iniciais.....	35
FIGURA 3.2 -	Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com adição de HCl ao meio reacional.....	37
FIGURA 3.3 -	Mecanismo de formação da ligação Ti-O-Ti em meio solvotermal.....	38
FIGURA 3.4 -	Mecanismo de policondensação alterado pela adição de cloreto ao meio reacional.....	39

FIGURA 3.5 -	Difratograma da amostra sintetizada com TiCl_4	40
FIGURA 3.6 -	Difratogramas das amostras sintetizadas com adição de 8 mmol/L de HCl.....	41
FIGURA 3.7 -	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra tratada por 192 h com 8 mmol/L de HCl.....	42
FIGURA 3.8 -	Difratogramas das amostras preparadas com 16 e 32 mmol/L de HCl e tratadas entre 12 e 192 horas.....	43
FIGURA 3.9 -	Difratogramas das amostras tratadas por 192 horas e sintetizadas com a adição de 64 e 80 mmol/L de HCl.....	44
FIGURA 3.10 -	Composição das amostras em função do tempo de reação	46
FIGURA 3.11 -	Composição das amostras em função da concentração de HCl.....	47
FIGURA 3.12 -	Diagrama [HCl] x tempo de reação.....	48
FIGURA 3.13 -	Espectros de espalhamento Raman das fases anatásio e rutilo do TiO_2	49
FIGURA 3.14 -	Espectros de espalhamento Raman das amostras sintetizadas com a adição de HCl.....	50
FIGURA 3.15 -	Largura a meia altura dos picos de espalhamento Raman em função do tamanho médio de cristalito. Adaptado de SWAMY et al. ⁹⁸	51
FIGURA 3.16 -	Micrografias da amostra sintetizada com 16 mmol/L de HCl e tratada por 12 horas.....	52
FIGURA 3.17 -	Distribuição de tamanho de partículas da amostra sintetizada com 16 mmol/L de HCl e tratada por 12 horas.....	53
FIGURA 3.18 -	Micrografias da amostra sintetizada com 80 mmol/L de HCl e tratada por 192 horas.....	54
FIGURA 3.19 -	Espectro de reflectância no infravermelho da amostra de anatásio comercial (a) e da amostra de anatásio sintetizada neste trabalho (b).....	56
FIGURA 3.20 -	Espectro de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com a adição de HCl.....	58

FIGURA 3.21 -	Difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de ácido oléico. $[HOI] / [Ti^{4+}]$ igual a 2 (a), 3(b), 4(c) e 5(d).....	60
FIGURA 3.22 -	Espectros de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de surfactante. $[HOI] / [Ti^{4+}]$ igual a 2(a), 3(b), 4(c) e 5(d).....	61
FIGURA 3.23 -	Difratogramas das amostras sintetizadas com oleilamina e óxido de trioctil fosfina.....	62
FIGURA 3.24 -	Difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina. $[OINH_2] / [Ti^{4+}]$ igual a 2, 3, 5 e 10 para os difratogramas a, b, c e d, respectivamente.....	63
FIGURA 3.25 -	Tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina.....	64
FIGURA 3.26 -	Micrografias das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina.....	65
FIGURA 3.27 -	Distribuição de tamanho de partícula das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina.	67
FIGURA 3.28 -	Tamanho médio e desvio padrão de tamanho de partícula para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina.....	68
FIGURA 3.29 -	Espectros de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de Oleilamina. $[OINH_2] / [Ti^{4+}]$ igual a 2(a), 3(b), 5(c) e 10(d).	68
FIGURA 3.30 -	Difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de TOPO.....	69
FIGURA 3.31 -	Espectros de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de TOPO. $[TOPO] / [Ti^{4+}]$ igual a 2(a), 3(b), 5(c).....	70
FIGURA 3.32 -	Fotografia das suspensões preparadas nas mesmas condições com os diferentes surfactantes.....	71
FIGURA 3.33 -	Difratogramas das amostras sintetizadas com a adição de HNO_3 (a) e H_2SO_4 (b).....	72
FIGURA 3.34 -	Micrografias da amostra sintetizada com H_2SO_4	74

FIGURA 3.35 -	Distribuição de diâmetros da amostra sintetizada com ácido sulfúrico.....	74
FIGURA 3.36 -	Espectros de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com ácido nítrico (a) e ácido sulfúrico (b).....	75
FIGURA 3.37 -	Difratograma da amostra inicial de ZrO_2	78
FIGURA 3.38 -	Difratogramas das amostras de ZrO_2 sintetizadas com diferentes concentrações de HCl. [HCl] = 8 mmol/L (a), 16 mmol/L (b), 32 mmol/L (c) e 64 mmol/L (d).....	78
FIGURA 3.39 -	Difratogramas das amostras de $BaTiO_3$	80
FIGURA 3.40 -	Difratograma da amostra de $BaTiO_3$ tratada a $700^\circ C$	80
FIGURA 3.41 -	Difratograma da amostra de $BaTiO_3$ sintetizada com 16 mmol/L de HCl.....	81

RESUMO

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS COLOIDAIS DE TiO₂ VIA MÉTODO SOLVOTERMAL: Este trabalho apresenta um estudo sistemático acerca do preparo de nanopartículas de óxido de titânio via método solvotermal. O TiO₂ é um material bastante estudado devido às suas aplicações em áreas como catálise, sensores, conversão de energia, dentre outras. Especula-se que todas estas tecnologias podem ser promovidas com a utilização do óxido nanoparticulado. Para confirmar isto, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de síntese que permitam preparar o material desejado com tamanho e forma de partículas controlados. O método utilizado neste trabalho consiste em dissolver isopropóxido de titânio em uma mistura de ácido oléico e difenil éter. Após a completa dissolução, é injetada rapidamente uma solução de peróxido de hidrogênio. Em seguida, a suspensão resultante passou por um tratamento solvotermal a 120°C por intervalos de tempo entre 12 e 192 horas. Foi analisada a influência da adição de bases de Lewis ao meio reacional, utilizando-se para isso cloreto, nitrato e sulfato. Analisou-se também a influência de diferentes surfactantes nas características do material obtido. Os pós foram caracterizados por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão-varredura. Verificou-se que a adição da base de Lewis ao meio reacional é fundamental para que ocorra a cristalização do TiO₂ pela rota proposta. Isso pôde ser observado tanto pela adição de bases simples bem como com a adição de surfactantes com caráter básico. A rota sintética desenvolvida permitiu o preparo de materiais com tamanho controlado de partículas, entre 7 e 4 nm, em geral com desvio padrão de distribuição de tamanhos da ordem de 1 nm. Observou-se que os materiais sintetizados têm caráter hidrofóbico, atribuído à presença de surfactante ligado à superfície dos mesmos, o que foi observado por ensaios de espectroscopia. Assim, foi desenvolvido um método de síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ que permite um bom controle das características do material sintetizado.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF TiO₂ COLLOIDAL NANOCRYSTALS BY SOLVOTHERMAL METHOD: This work presents a systematic study about preparing titanium oxide nanoparticles by solvothermal method. TiO₂ is a much studied material because its applications in areas like catalysis, sensors, energy conversion devices, and others. It is speculated that all this technologies can be promoted by using nanostructured oxide. In order to confirm this, it is necessary to develop synthetic routes that allow preparing the desired material with controlled size and shapes. The methodology utilized in this research work consists in dissolve titanium isopropoxide in a phenyl ether and oleic acid mixture. After the complete dissolution, a hydrogen peroxide aqueous solution is fast injected in the medium. Then, the resulting suspension is heated at 120°C and maintained by time intervals between 12 and 192 hours. It was analyzed the influence of Lewis' bases addition at the reaction medium, using chloride, nitrate and sulfate in these experiments. The influence of different surfactants on the oxide properties was analyzed too. The powders were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy and scanning-transmission electron microscopy. It was verified that the addition of a Lewis bases is a key rule to obtain crystalline TiO₂ by the proposed route. This could be observed by the addition of simple bases as well as by addition of basic surfactants. The synthesis methodology developed in this work allows the synthesis of nanostructured materials with narrow size distribution, with diameters between 7 and 4 nm and standard deviation of about 1 nm. It was observed that the materials have a hydrophobic character; this was attributed to the presence of surfactants bounded to the particles surface. Infrared spectroscopy allowed that confirmation. In summary, it was developed a synthetic methodology of TiO₂ colloidal nanocrystals that allows a good control of the final material characteristics.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Nanomateriais e suas propriedades.....	1
1.2 – Síntese de nanomateriais.....	8
1.3 – Síntese de nanocristais coloidais.....	12
1.4 – TiO ₂	18
1.5 – Síntese de nanopartículas de TiO ₂	20
1.6 – Objetivos.....	25
2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
2.1 – Método de síntese.....	27
2.2 – Caracterização dos materiais obtidos.....	29
2.2.1 – Difratomia de raios X.....	29
2.2.2 – Espectroscopia Raman.....	31
2.2.3 – Espectroscopia na região do infravermelho.....	32
2.2.4 – Microscopia eletrônica	33
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
3.1 – Resultados iniciais.....	35
3.2 – Influência da adição de Cloreto ao meio reacional.....	36
3.3 – Variação do tempo de reação e da concentração de HCl.....	40
3.4 – Variação da concentração de ácido oléico.....	59
3.5 – Influência de diferentes surfactantes.....	62
3.6 – Influência de diferentes bases de Lewis.....	72
3.7 – Aplicação do método na síntese de outros óxidos.....	77

4 – CONCLUSÕES.....	83
5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
ANEXO.....	94

1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, muita atenção tem sido dada aos materiais ditos nanoestruturados, definidos normalmente como materiais cujo tamanho de partícula se situa no intervalo entre 1 e 100 nm. O principal motivo por este interesse reside no fato de que as propriedades destes materiais diferem substancialmente daquelas do mesmo material em escala macrométrica. Para nanocristais de tamanho muito reduzidos, entre 1 e 10 nm, estas diferenças tendem a ser mais pronunciadas, podendo inclusive apresentar propriedades discretas devido ao fenômeno conhecido por confinamento quântico ¹⁻⁵.

A síntese de materiais nanoestruturados é hoje um dos assuntos mais estudados nas pesquisas em química e ciência dos materiais. A principal motivação disto é que com estes materiais, novas propriedades podem ser descobertas. Essas características inovadoras podem gerar novas tecnologias ou mesmo promover melhorias naquelas já existentes. Um exemplo bastante claro do sinergismo entre trabalho científico e desenvolvimento tecnológico é a indústria eletrônica, onde a descoberta de novos materiais semicondutores levou à transição de tubos de vácuo à utilização de diodos e transistores, acarretando no surgimento de dispositivos com maior desempenho, mais duráveis e de tamanho muito reduzido em relação àqueles fabricados anteriormente ¹.

1.1 – Nanomateriais e suas propriedades

A literatura apresenta uma série de estudos sobre diferentes propriedades que possuem relação com o tamanho de partículas. Além disso, muito se especula sobre potenciais aplicações destes materiais nas mais diferentes áreas do conhecimento, desde utilizações nas indústrias automotiva, química e eletrônica bem como aplicações na área de saúde ¹⁻⁵.

A correlação entre tamanho de partícula e propriedades é conhecida desde o século 19, quando FARADAY demonstrou que a coloração de partículas coloidais de ouro poderia ser modificada ao se modificar o tamanho médio das mesmas ⁶. A demonstração de propriedade relacionada com tamanho de partícula de maior popularidade é a emissão fluorescente de nanopartículas coloidais de

semicondutores, também conhecidos por pontos quânticos². A Figura 1.1 ilustra esta propriedade. Nesta figura, são mostradas suspensões coloidais de CdSe, em tolueno, cuja única diferença entre as mesmas é o tamanho médio de partícula, todas com forma esférica. Nota-se que quanto menor a partícula, maior é a energia de emissão e também de absorção. É importante ressaltar também que é possível obter suspensões fluorescentes de um mesmo material que emitem em todo o espectro visível, ou seja, emitem radiação com comprimento de onda entre 700 e 400 nm⁷.

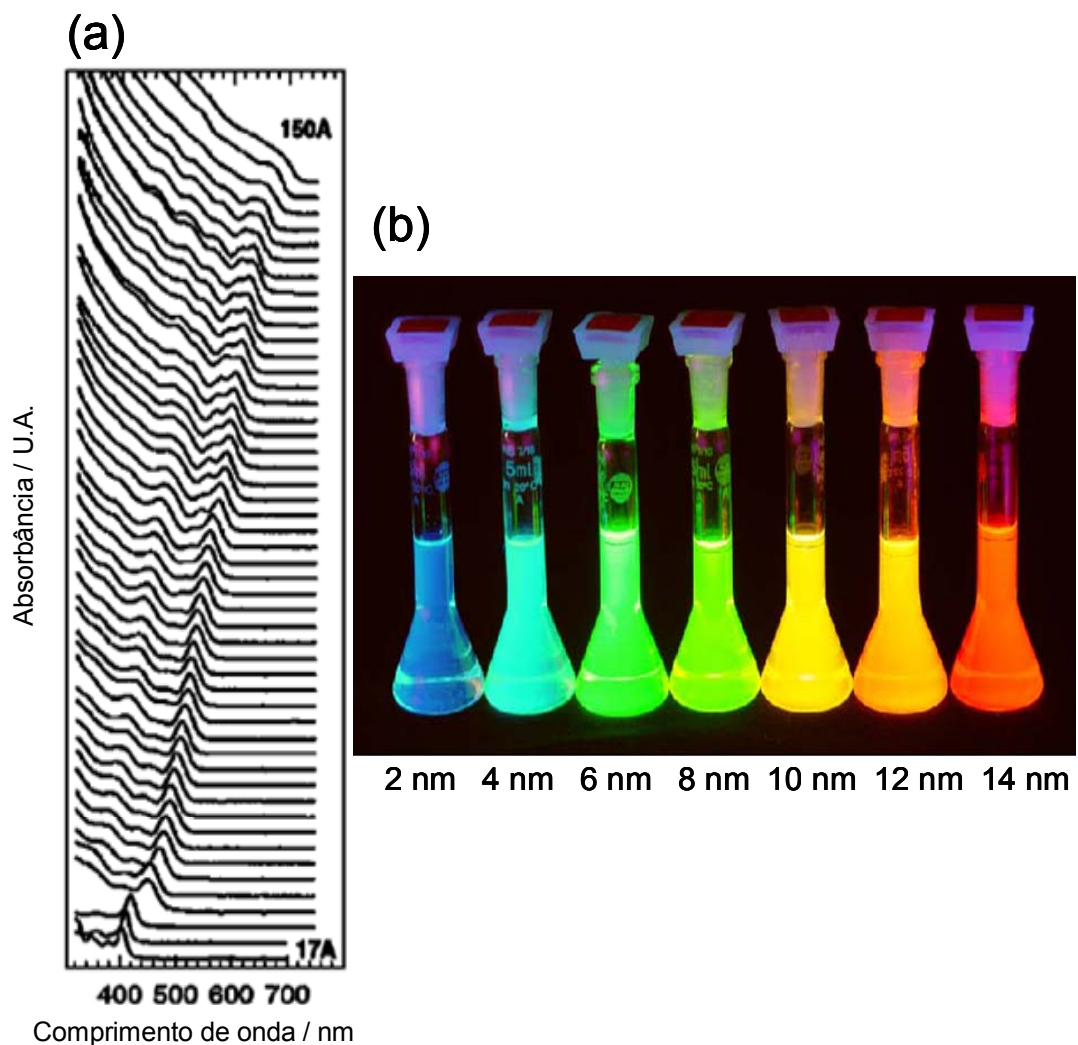


FIGURA 1.1 – Espectros de absorvância (a) e fotografia da fluorescência induzida por exposição à radiação ultravioleta (b) de nanocristais coloidais de CdSe com diferentes tamanhos. Adaptado de BURDA et al.⁷.

O aumento das energias de emissão e de absorção de nanopartículas de materiais semicondutores é conhecido como efeito de confinamento quântico.

Qualitativamente, este efeito é causado pelo surgimento de níveis discretos nas bandas de valência e de condução de um sólido. A Figura 1.2 ilustra este efeito. Estas duas bandas de estados permitidos são contínuas em um sólido macroscópico. Porém, numa partícula contendo um número reduzido de átomos ou moléculas, estas bandas passam a apresentar níveis discretos de energia, aumentando a energia da banda proibida. Quanto menor a partícula maior este efeito e, conseqüentemente, maior será a energia de emissão. Este efeito pode ser observado através de medidas ópticas, como mostradas anteriormente⁷⁻⁹.

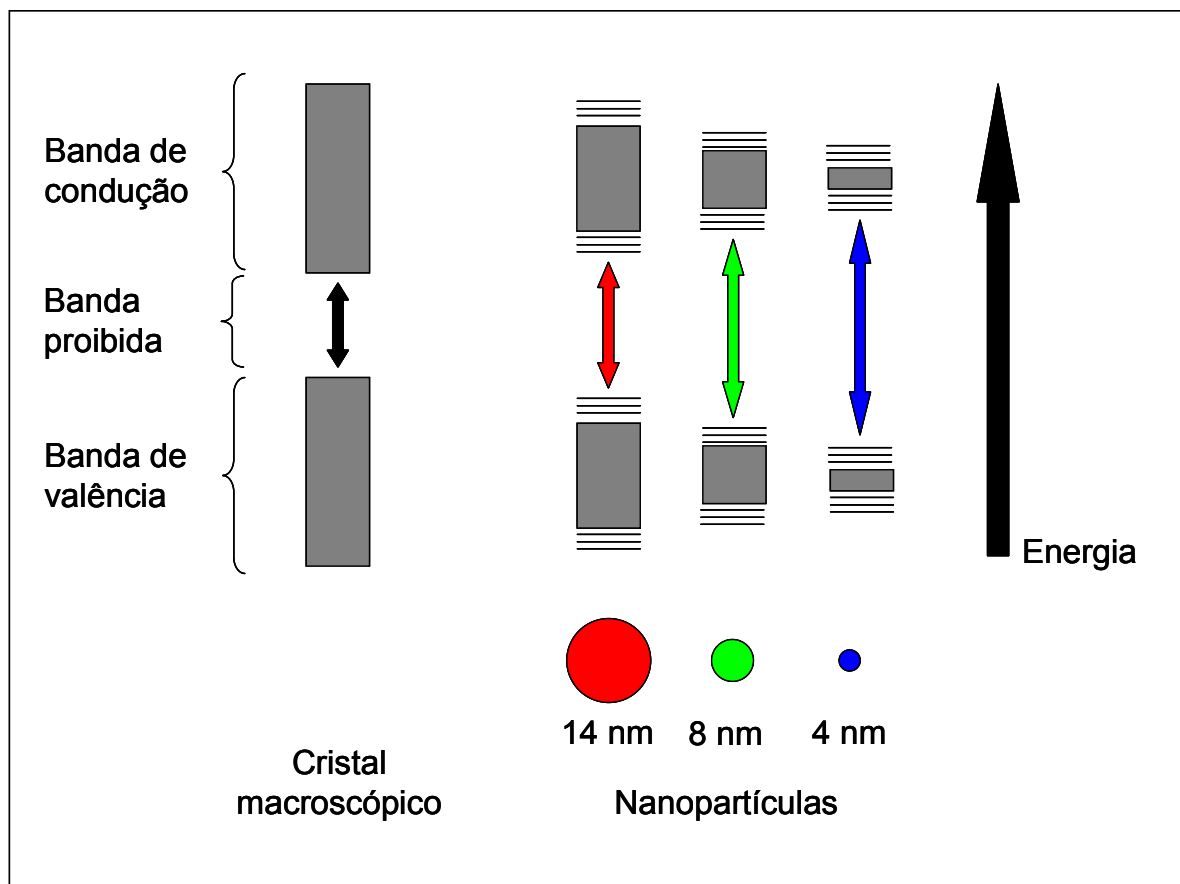


FIGURA 1.2 – Ilustração da variação da energia da banda proibida com a diminuição do tamanho de partículas.

Outro aspecto que interfere nas propriedades dos materiais nanoestruturados é a razão entre a área superficial e o volume das partículas. Para uma partícula esférica, esta razão pode ser calculada a partir da equação 1.1.

$$\frac{\text{Área}}{\text{Volume}} = \frac{4\pi R^2}{(4/3)\pi R^3} = \frac{3}{R} \quad (1.1)$$

Nesta equação, R é o raio da partícula. A razão entre área superficial e volume tende a um valor constante muito pequeno para partículas grandes. Já para materiais nanoestruturados, este valor tende a infinito. Isso equivale a dizer que em nanopartículas, a maior parte dos átomos constituintes da mesma estão situados em sua superfície. Na superfície, o átomo ou molécula possui ao menos um vizinho a menos em relação àqueles que se encontram no interior da partícula. Esta coordenação não satisfeita leva a um aumento da energia deste átomo e, conseqüentemente, da energia total da partícula. No caso de materiais nanoestruturados, este aumento passa a ser significativo e interfere nas propriedades do mesmo ^{5, 7, 8}.

Um exemplo de propriedade modificada pela energia superficial é o ponto de fusão de materiais nanoestruturados ⁷⁻⁸. A energia superficial é sempre menor na fase líquida que na fase sólida. Como em nanopartículas grande parte dos átomos está na superfície, a energia superficial é muito alta. Com a fusão das partículas, a energia total da partícula diminui. Desta forma, a fusão leva a uma diminuição da energia total da partícula. Assim, com a diminuição do tamanho de partícula, e conseqüente aumento da energia superficial, ocorre uma redução da temperatura de fusão. A diferença entre os pontos de fusão do material macrométrico e do material nanométrico pode chegar à casa dos 1000°C, como mostrado na Figura 1.3. Esta figura, adaptada da literatura, mostra a variação do ponto de fusão em função do tamanho de partícula para o ouro e para o CdS. Esta foi uma das primeiras propriedades relacionadas com o tamanho de partícula, e esse comportamento foi observado experimentalmente em uma vasta gama de materiais ¹⁰⁻¹³.

Devido à elevada área superficial específica, muitos estudos são realizados sobre a aplicação de materiais nanoestruturados em catálise e sensores. Ambas as propriedades, catalíticas e sensoras, estão relacionadas com fenômenos que ocorrem na superfície das partículas. Em conseqüência, esperam-se desenvolver melhores dispositivos nestas duas áreas com o advento da nanotecnologia, já que nanomateriais possuem elevada área superficial específica.

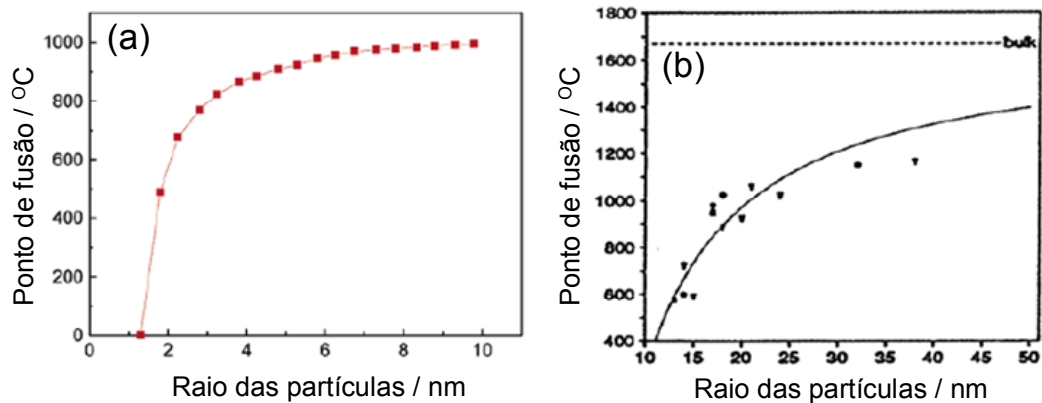


FIGURA 1.3 – Dependência da temperatura de fusão com o tamanho de partículas para o ouro (a) e sulfeto de cádmio (b). Adaptado de BURDA et al. ⁷.

Um bom exemplo da relação entre tamanho de partícula e atividade catalítica é mostrado no trabalho de PICCOLO e HENRY ¹⁴. Neste trabalho, os autores estudaram a reação de oxidação de monóxido de carbono por monóxido de nitrogênio catalisada por nanopartículas de paládio suportadas em MgO. A Figura 1.4, adaptada deste trabalho, mostra a taxa de conversão de CO a CO₂ em diferentes temperaturas, catalisadas por nanocristais de Pd com diferentes tamanhos médios. Pode ser observado que partículas menores possuem maior atividade catalítica. Este aumento de atividade foi atribuído à maior área superficial.

Além do tamanho de partícula, a forma do material nanoestruturado pode interferir de maneira significativa nas propriedades catalíticas. Os trabalhos de NARAYANAN e EL-SAYED são um exemplo disto ^{15,16}. Estes autores estudaram a reação de transferência de elétrons entre os íons hexacianoferrato(III) e tiosulfato catalisada por nanopartículas de platina. Foram utilizadas partículas esféricas e tetraédricas de tamanhos semelhantes. Observou-se então que as partículas tetraédricas possuem uma maior atividade catalítica. Isso foi atribuído ao fato de esta forma apresentar cantos nos quais os átomos superficiais são mais energéticos, por possuírem menor número de vizinhos.

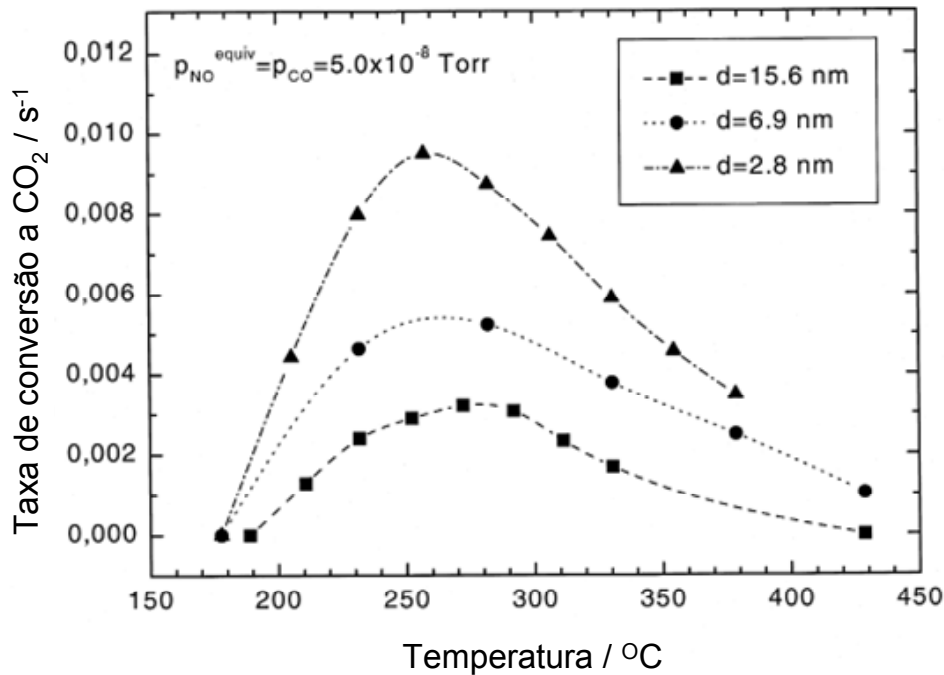


FIGURA 1.4 – Conversão de CO a CO₂ catalisada por nanopartículas de Pd de diferentes tamanhos. Adaptado de PICCOLO et al. ¹⁴.

O trabalho de PINNA e colaboradores mostra as vantagens em se usar materiais nanométricos em sensores ¹⁷. Neste trabalho, os autores sintetizaram nanopartículas de In₂O₃ via método solvotermal, e a partir do colóide obtido depositaram um filme deste óxido. Os teste como sensor de NO₂ em ar mostraram um limite de detecção da ordem de 1 ppb (parte por bilhão), resultado que não se alcança com a utilização de materiais micrométricos.

GIRALDI et al. prepararam filmes finos de óxido de estanho dopado com antimônio usando o método de polimerização de complexos ¹⁸. Os filmes obtidos por este método são formados por nanopartículas com diâmetro da ordem de 13 nm. Estes filmes também apresentaram boas propriedades sensitivas em relação ao NO₂. Uma vantagem deste método é a obtenção de filmes porosos, o que é uma vantagem para sensores, já que maior área superficial está disponível para detectar o gás em questão.

Propriedades elétricas de materiais também são afetadas pelo tamanho de partícula. Um bom exemplo disso é a ferroeletricidade. Esta propriedade consiste na polarização espontânea da rede cristalina do material. Esta polarização está associada ao deslocamento dos cátions em relação aos ânions na rede cristalina. Este deslocamento ocorre ao submeter o material à presença de um

campo elétrico externo. Em materiais ferroelétricos, a estrutura permanece polarizada após a retirada do campo ¹⁹. Exemplos de óxidos ferroelétricos são o titanato de bário (BaTiO_3), titanato de chumbo (PbTiO_3), niobato de lítio (LiNbO_3), entre outros.

Segundo RÜDIGER et al., materiais ferroelétricos sofreriam uma transição para uma fase paraelétrica quando o tamanho de partícula fosse menor que um determinado valor, da ordem de 10 nm ²⁰. A polarização da estrutura causaria a formação de um campo elétrico residual, chamado de campo de depolarização. Acredita-se que em partículas de tamanho muito reduzido, a energia eletrostática associada a este campo se torne maior que a energia ganha pelo ordenamento ferroelétrico, e conseqüentemente a estrutura polarizada se torna instável. Assim, a ferroeletricidade não seria observada em materiais nanométricos.

ROELOFS et al. utilizaram a microscopia de força por piezoresposta na análise de nanogrãos de titanato de chumbo ²¹. Estes pesquisadores verificaram que grãos de tamanho da ordem de 20 nm não apresentaram ordenamento ferroelétrico, e estimaram que este seria o tamanho limite para a existência desta propriedade. Por outro lado, FONG e colaboradores observaram ordenamento em filmes finos do mesmo material com espessura da ordem de 1,2 nm, utilizando para isso técnicas de espalhamento de raios X ²². Estes autores afirmaram então que não há limite para que ocorra a ferroeletricidade. Desta forma, pode-se concluir que alguns assuntos relacionados à nanotecnologia ainda não estão bem esclarecidos e necessitam de mais estudos. A ferroeletricidade é apenas um exemplo de propriedade ainda desconhecida em nanoescala ²⁰⁻²⁴.

Outra observação comum em nanomateriais é a formação de fases cristalinas que são instáveis em escala macrométrica. O óxido de titânio é um caso típico ²⁵. Este óxido apresenta três polimorfos: anatásio, brookita e rutilo. A fase rutilo é a mais estável termodinamicamente. Porém, em escala nanométrica, a fase anatásio é formada com mais freqüência. O grupo de BANFIELD apresentou estudos sobre a estabilidade de fases do TiO_2 em função do tamanho de partícula ²⁶⁻²⁹. A Figura 1.5 mostra resultados obtidos por este grupo, que relaciona a estabilidade das fases com a área superficial do material. Fica evidente que a fase anatásio é mais estável para partículas menores. Como a fase anatásio apresenta a menor entalpia superficial, ela é formada quando a área é muito grande. No balanço energético, a entalpia superficial compensa a formação de uma fase instável em

escala nanométrica. Desvios do comportamentos ilustrado na Figura 1.5 podem ser observados, segundo os autores, devido à presença de defeitos ou do meio no qual o material se encontra.

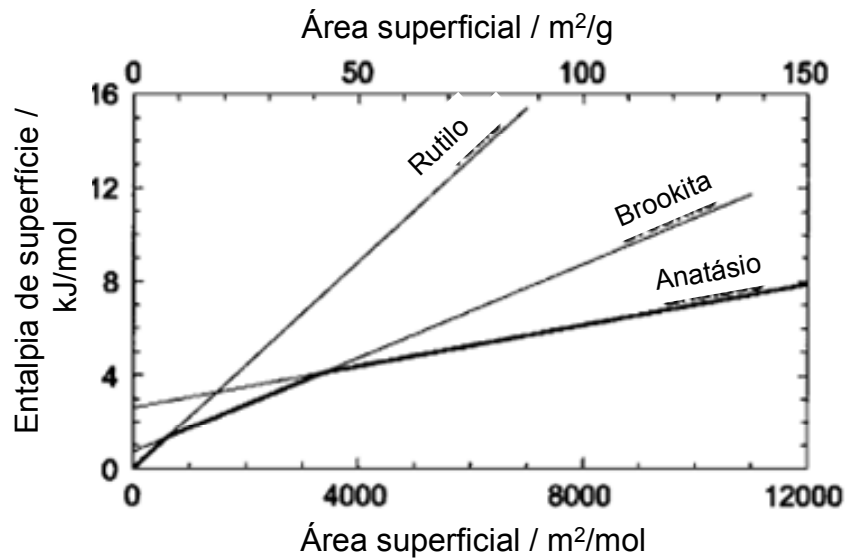


FIGURA 1.5 – Entalpia de nanocristais de TiO_2 . Adaptado de CHEN et al.²⁵.

A literatura mostra ainda diferenças entre nanopartículas e macropartículas no que diz respeito à pressão necessária para induzir transições de fase^{30,31}, propriedades magnéticas especiais³²⁻³⁴ dentre outras. Como foi dito antes, com estas novas propriedades, novas tecnologias podem surgir ou mesmo melhorias naquelas já existentes. Contudo, ainda há muito que se estudar em relação a estes novos materiais. Para tornar estas pesquisas viáveis, e consequentemente tornar a nanotecnologia possível, é necessário desenvolver métodos de síntese de materiais nanoestruturados que permitam um fino controle quanto à formação de fases cristalinas, tamanho e forma das nanopartículas bem como resultem em materiais não aglomerados. A seguir, é apresentada uma discussão acerca de métodos de preparo de materiais nanoestruturados.

1.2 – Síntese de nanomateriais

A literatura apresenta um grande número de revisões sobre a síntese de materiais nanoestruturados, sejam metais, óxidos metálicos ou semicondutores^{1-4,7,8,25,35-40}. Basicamente, dois tipos de métodos de síntese são utilizadas no preparo

de materiais nanoestruturados. Estes métodos são conhecidos por “Top-down” e “Bottom-up” e são ilustrados na Figura 1.6.

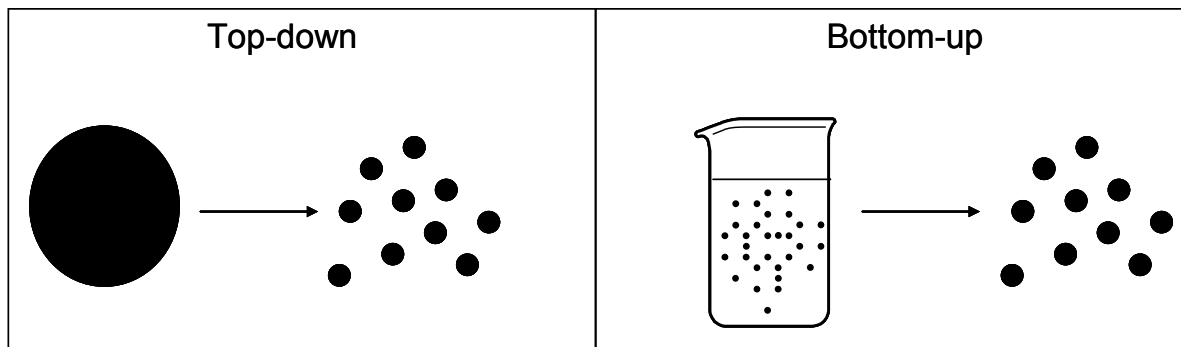


FIGURA 1.6 – Ilustração dos métodos “Top-down” e “Bottom-up”.

Nos métodos tipo “Top-down” parte-se de um material previamente preparado, em escala micrométrica ou mesmo nanométrica, e por processos de abrasão ou moagem de alta energia, prepara-se o material nanoestruturado com tamanho reduzido. A grande vantagem deste tipo de método é a possibilidade de trabalhar em grande escala, da ordem de quilogramas. Por outro lado, é difícil se obter um controle fino das características do material final. Em geral, processos de moagem resultam em materiais com larga distribuição de tamanhos de partícula. Outro inconveniente destes métodos é a formação de fase amorfa na superfície dos grãos ou mesmo a amorfização completa da amostra.

BAKKER et al. estudaram a formação de nanopartículas de ligas metálicas por meios mecânicos ⁴¹. Foi observada tanto a formação de materiais desordenados quanto transformações de fases devido ao processo. Um método semelhante foi utilizada por LEITE e colaboradores no preparo de $PbTiO_3$ nanoparticulado ⁴². Neste trabalho, os autores partiram de um pó ultrafino do material e o submeteram a um moinho de alta energia por intervalos de tempo até 200 horas. Foi verificado que o material final era formado de uma mistura entre fases cristalina e amorfa. Por outro lado, o material apresentou interessantes propriedades fotoluminescentes.

Os métodos tipo “Bottom-up” consistem no caminho inverso. Nestes, partem-se de precursores moleculares ou iônicos, que são submetidos a um processo de nucleação e crescimento de partícula a fim de formar o material de interesse. De maneira geral, com este tipo de método são produzidos menores

quantidade de material. Por outro lado, o controle quanto à formação de fase, forma e tamanho de partícula são muito superiores aos métodos do tipo “Top-Down”.

No caso específico de óxidos, destacam-se alguns métodos tipo “Bottom-up”, como a co-precipitação, métodos sol-gel, método de polimerização de complexos, método do peróxido oxidante, dentre outros.

A co-precipitação de cátions metálicos como carbonatos, oxalatos, dentre outros seguido de um tratamento térmico é um método comum no preparo de nanopartículas de óxidos ¹. É um método relativamente simples e já foram preparados vários materiais por este método. Consiste basicamente em preparar uma solução contendo os cátions de interesse, na qual é adicionado um agente precipitante. O precipitado policatiônico recebe um tratamento térmico a fim de se obter o material desejado. Um exemplo deste tipo de técnica é apresentado no trabalho de ALBUQUERQUE et al. ⁴³. Estes autores sintetizaram a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparando uma solução aquosa de nitratos de níquel, zinco e ferro. A solução foi precipitada com a adição de hidróxido de sódio. O hidróxido misto precipitado foi tratado em temperaturas entre 300 e 800°C. O processo resultou em nanopartículas do espinélio com tamanho médio de 9 a 90 nm, dependendo da temperatura. Contudo, a desvantagem deste tipo de método é que em alguns casos é impossível precipitar todos os cátions de interesse ao mesmo tempo. Um exemplo disto é a síntese de materiais que envolvem lítio, que dificilmente é precipitado de meio aquoso.

O método de polimerização de complexos vem sendo muito estudado na síntese de óxidos. Este consiste basicamente em preparar uma solução contendo os cátions de interesse, que são complexados por um agente quelante, em geral ácido cítrico. A polimerização é realizada com a adição de um poli-álcool como o etilenoglicol. O polímero então recebe um tratamento térmico, se degrada e forma o óxido de interesse. A vantagem deste método é que o polímero formado em geral possui boa homogeneidade em relação à distribuição de cátions na cadeia polimérica, isso leva à formação de materiais homogêneos. Esta homogeneidade também é vantajosa na obtenção de materiais cerâmicos com composições complexas. Isso também é importante na síntese de materiais dopados, nos quais se espera uma dopagem homogênea ⁴⁴. Pode-se também utilizar este método na deposição de filmes finos de interesse tecnológico. A resina polimérica é depositada sobre um substrato formando um filme líquido, que em seguida recebe um

tratamento formando o filme do óxido de interesse. A literatura apresenta uma série de estudos utilizando este método, na síntese dos mais diversos óxidos. Pode-se citar como exemplos o BaTiO_3 ⁴⁵, SrTiO_3 ⁴⁶, LiNbO_3 ⁴⁷, LaNiO_3 ⁴⁸⁻⁴⁹, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ⁵⁰, PbTiO_3 ⁵¹, $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ⁵², dentre muitos outros.

Um outro método para a síntese de nanopartículas de PbTiO_3 foi apresentada por CAMARGO et al.^{53,54}. O método se baseia na oxidação de titânio metálico por peróxido de hidrogênio, formando uma solução do complexo peroxo-titânio. A esta solução é adicionada uma solução de nitrato de chumbo, resultando em um precipitado amorfo cuja constituição é $\text{Pb}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Este precipitado amorfo é então tratado termicamente resultando no material cristalino nanoparticulado. O processo também foi aplicada com sucesso na obtenção de soluções sólidas do tipo $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ⁵⁵. A vantagem deste método em relação aos demais é a não utilização de compostos orgânicos e de haletos metálicos. Além da cristalização em forno convencional, o precursor amorfo pode ser utilizado como precursor em cristalizações em meio hidrotermal, levando à formação de suspensões coloidais do material cristalizado.

Cabe aqui ressaltar que todos os métodos até aqui apresentados geram primeiramente um precursor amorfo, que necessita de um tratamento térmico para que se obtenha o material cristalino de interesse. Por mais que em alguns casos materiais nanométricos tenham sido obtidos, tratamentos em temperaturas da ordem de 700°C levam invariavelmente à formação de aglomerados. Outro fator importante é que este tipo de processo também resulta em uma ampla distribuição de tamanho de partícula. Isso é decorrência da formação de núcleos em diferentes intervalos de tempo no decorrer do tratamento térmico, ou seja, como núcleos de cristalização são formados durante todo o processo de queima, estes têm uma história térmica diferente e conseqüentemente crescem de maneira heterogênea.

Um método alternativo de síntese muito utilizado atualmente é o crescimento de nanocristais coloidais. Estes métodos resultam em materiais com baixa aglomeração e permite alto controle quanto a tamanho e forma de partícula. Também não requerem uma etapa posterior de queima, ou seja, o material formado em solução já tem a estrutura cristalina desejada¹⁻⁴. A literatura apresenta exemplos tanto de nanopartículas de metal, como de óxidos metálicos e também de semicondutores sintetizados na forma de nanocristais coloidais.

1.3 – Síntese de nanocristais coloidais

De maneira geral, métodos de formação de nanocristais coloidais consistem de três componentes: um solvente, precursores e surfactante ³. Em alguns casos, o solvente também faz o papel de surfactante. Normalmente este tipo de processamento gera nanocristais dispersos em um solvente, estabilizados por uma monocamada de compostos orgânicos ligados na superfície dos mesmos. A presença deste surfactante previne a aglomeração, pois gera um impedimento estérico entre as superfícies de duas partículas. A denominação de método solvotermal também é empregada, tendo em vista que o tratamento térmico dos precursores ocorre em um meio solvente. No caso específico da água, utiliza-se a denominação hidrotermal.

Os surfactantes são uma peça chave neste tipo de método, por serem responsáveis pela não aglomeração das partículas. Em geral são moléculas que contêm um grupo polar, que se liga na superfície da partícula, e ligado a este grupo está uma cadeia carbônica responsável pelo impedimento estérico entre os nanocristais. A Figura 1.7 ilustra este fenômeno. Nesta figura, os círculos maiores representam nanopartículas, os círculos menores representam a parte polar do surfactante e os traços as cadeias carbônicas dos mesmos. Os surfactantes mais utilizados na literatura são ácidos carboxílicos, aminas primárias, ácidos alquil fosfônicos, fosfinas e óxidos de fosfinas, todos contendo uma cadeia carbônica longa, em geral, entre oito e vinte átomos de carbono ⁵⁶.

Surfactantes também podem ser utilizados no controle da forma de nanocristais coloidais ³. Em geral isso é feito utilizando-se misturas destes agentes estabilizantes. Diferentes grupos funcionais têm diferente afinidade com as faces do cristal, além do fato de que alguns se ligam mais fortemente que outros. Desta forma, a utilização de misturas de surfactantes pode deixar determinadas faces do núcleo de cristalização mais livres para crescerem e impedir o mesmo em outras faces, formando assim, estruturas anisotrópicas. Isto está ilustrado na Figura 1.8, onde círculos de cores diferentes representam grupos funcionais distintos.

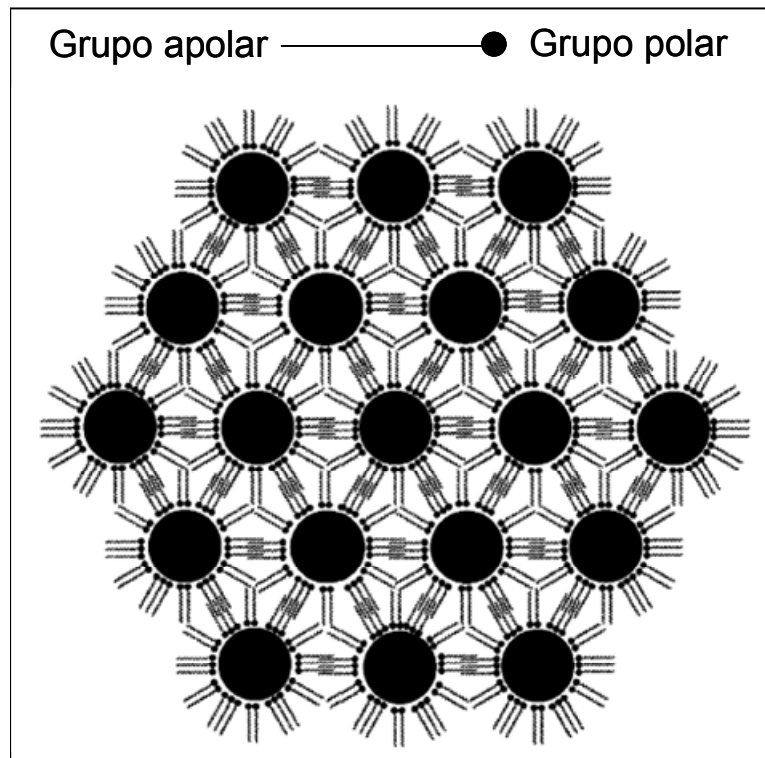


FIGURA 1.7 – Esquema ilustrativo da do impedimento estérico causado pelos surfactantes. Adaptado de XU et al. ⁵⁶.

Um fator importante nos métodos de cristalização em meio coloidal é que estes exigem baixas temperaturas quando comparados com os métodos apresentados anteriormente. Este é um fator que ajuda na formação de materiais não aglomerados. Em alguns casos, óxidos cristalinos podem se formar mesmo em temperatura ambiente, como no trabalho de LEITE et al. ⁵⁷. Neste trabalho, os autores desenvolveram uma técnica baseada na oxidação, hidrólise e policonsensação controladas de íons Sn^{2+} em solução etanólica. O método resultou em nanopartículas com tamanho médio no intervalo entre 1 e 3 nm. Este método também foi utilizado em trabalhos posteriores do grupo, nos quais foi estudado o crescimento das partículas em meio hidrotermal a partir de um mecanismo de coalescência orientada dos nanocristais ^{58,59}. Além disso, as suspensões coloidais desenvolvidas pelo grupo foram utilizadas para depositar filmes ultrafinos de óxido de estanho ⁶⁰. Neste trabalho, os colóides foram depositados sobre substratos de silício por meio da técnica de “spin-coating”. Controlando-se parâmetros como viscosidade e concentração das suspensões e o número de camadas depositadas, os pesquisadores obtiveram filmes com espessura controlada, desde 20 até 200 nm.

Eles ainda ressaltam a importância em depositar este tipo de nanoestrutura, devido às suas potenciais aplicações na área da eletrônica.

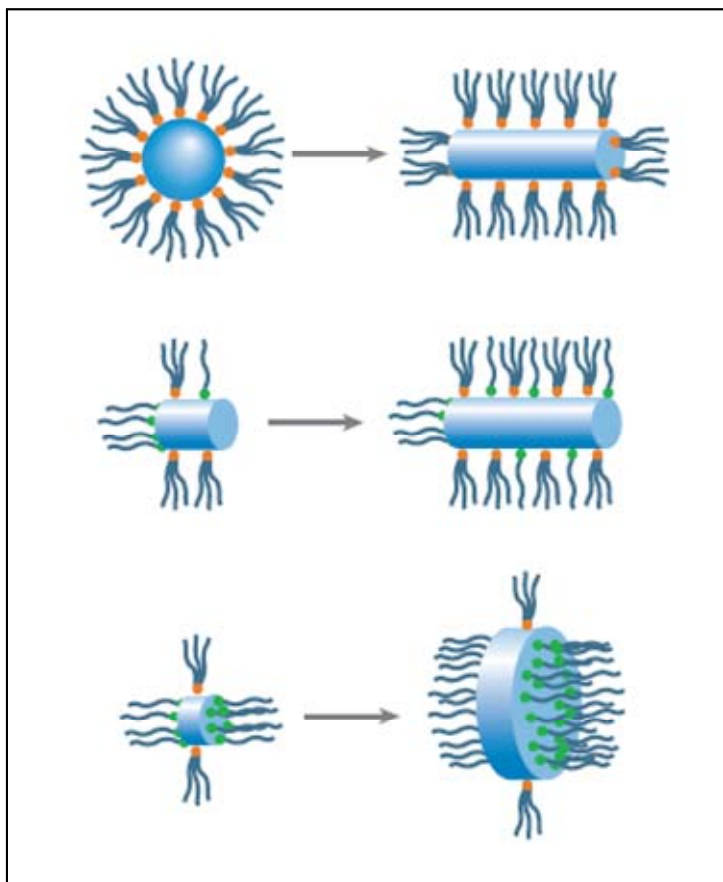


FIGURA 1.8 – Esquema ilustrativo do crescimento de estruturas anisotrópicas a partir do uso de misturas de surfactantes. Adaptado de YIN e ALIVISATOS ³.

Outro fator interessante de métodos solvotermiais é que estes permitem a síntese de nanomateriais com distribuição estreita de tamanho de partícula ou mesmo de amostras monodispersas ². Isto é possível pois estes métodos permitem separar as etapas de nucleação e crescimento das partículas. Desta forma, todos os núcleos de cristalização crescem de maneira homogênea.

Uma das maneiras de separar os dois processos é a utilização de nanopartículas pré-preparadas como sementes de cristalização. Neste caso, prepara-se uma solução não saturada dos precursores de interesse e em seguida adicionam-se as nanopartículas. Neste caso, como a solução inicial não está saturada, não ocorre nucleação, assim que os cristais são adicionados e a temperatura ajustada, estes passam a crescer consumindo o precursor dissolvido ². Com este tipo de processamento, PARK et al. sintetizaram nanopartículas esféricas,

monodispersas de óxido de ferro, com precisão de tamanho de 1 nm. Para isso, os autores utilizaram sementes de diferentes tamanhos iniciais e soluções com diferentes concentrações ⁶¹. Este tipo de processo também pode ser utilizado para se obter nanoestruturas do tipo “core@shell”, que são nanopartículas formadas de um material interno recoberto por uma camada de outro material. Neste caso, usam-se nanocristais de um material que são injetados em uma solução contendo precursores de outro material. HINES e GUYOT-SIONNEST sintetizaram nanopartículas de CdSe recobertas com ZnS a partir desta técnica ⁶².

Uma outra maneira de obter materiais monodispersos é o método conhecido por focalização de tamanho. Basicamente, este método consiste em promover uma primeira nucleação e em seguida realizar uma segunda injeção do precursor. Mesmo que partículas heterogêneas tenham se formado na primeira nucleação, a tendência é que se formem materiais homogêneos com a segunda injeção, já que os menores cristais crescem com maior velocidade que os maiores. Este procedimento foi aplicado com sucesso por PENG e colaboradores no preparo de nanocristais monodispersos de CdSe e de InAs ⁶³.

Em métodos nos quais não são utilizadas sementes de cristalização, a separação dos processos de nucleação e crescimento pode ser obtida a partir do processo de nucleação rápida, segundo PARK et al. ². Este processo consiste em promover a nucleação em solução em um intervalo de tempo muito curto e uma única vez. Desta maneira, os núcleos formados neste processo crescem de maneira semelhante levando a um material monodisperso. Experimentalmente, isso pode ser alcançado por meio de duas técnicas: degradação por aquecimento do meio e injeção a quente.

A primeira técnica é bastante simples, pois consiste em preparar uma solução dos precursores a frio e elevar a temperatura para promover a cristalização. O trabalho de GARNWEITNER et al. é um exemplo deste tipo de método ⁶⁴. O experimento apresentado pelos autores consiste em dissolver isopropóxido de zircônio em benzil álcool e elevar a temperatura da solução a 210°C. Com esta técnica, eles obtiveram nanopartículas de ZrO₂ monodispersas com 3 nm de diâmetro. WILLIS et al. utilizaram o mesmo tipo de processo na síntese de nanopartículas de óxido de ferro, cromo e manganês ³⁵. O método consiste basicamente em preparar uma solução de acetilacetato dos metais e aquece-las a

uma temperatura suficientemente alta para que ocorra a degradação do precursor e formação dos nanocristais de interesse.

HYEON et al. utilizaram a técnica de degradação a quente na síntese de nanopartículas esféricas monodispersas de maguemita ⁶⁵. O método desenvolvido consiste em preparar o oleato de ferro a partir da reação entre $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e ácido oléico em octil éter. Esta solução então é aquecida a 300°C a fim de degradar o complexo. Ajustando os parâmetros experimentais, os autores sintetizaram materiais com diâmetro entre 4 e 16 nm. Medidas de magnetização preliminares apresentadas no mesmo trabalho mostram uma dependência das propriedades magnéticas em função do tamanho de partícula.

A técnica de degradação por aquecimento também permite a síntese de nanopartículas de metais. Um bom exemplo disso é o trabalho de ELY et al. ⁶⁶. Estes pesquisadores prepararam nanopartículas de níquel metálico por meio da decomposição de um complexo do metal. A redução ao estado metálico se deu a partir do uso de atmosfera redutora de hidrogênio. Também foi utilizada polivinilpirrolidona como agente estabilizante. Foi observada formação de materiais com tamanhos da ordem de 4 nm, sendo que algumas amostras apresentavam um estado de aglomeração, dependendo do solvente utilizado. A presença ou não dos aglomerados teve reflexos nas propriedades magnéticas do material. Em outro trabalho, o mesmo grupo apresentou uma técnica semelhante para a síntese de nanopartículas de ligas metálicas entre cobalto e platina ⁶⁷. O método se baseia na decomposição de misturas de complexos dos dois metais a quente, sob agitação vigorosa e atmosfera de hidrogênio. Foi possível a síntese de nanopartículas com diferentes composições entre os metais, ajustando as concentrações iniciais dos precursores.

A técnica de injeção a quente foi introduzida por MURRAY et al. em um trabalho sobre a síntese de nanopartículas de calcogenetos de cádmio ⁶⁸. O método consiste em injetar rapidamente os precursores no solvente aquecido. Logo após a injeção a solução se torna saturada e ocorre a nucleação em um único evento. Neste trabalho, os autores obtiveram partículas de CdS, CdSe e CdTe monodispersas com tamanho variando entre 1,2 e 11 nm. Esta técnica permite uma melhor separação entre as etapas de nucleação e crescimento que a técnica de degradação por aquecimento. Nesta última, pode ocorrer nucleação durante as várias etapas de aquecimento, enquanto na injeção a quente, promove-se a

formação de um grande número de núcleos de cristalização somente na etapa de injeção, o que favorece uma distribuição mais estreita de tamanho de partícula.

No trabalho de PENG e colaboradores também foram obtidos nanomateriais monodispersos dos mesmos materiais ⁶⁹. O método consiste em dissolver óxido de cádmio em óxido de trioctil fosfina e após a dissolução, injetar uma solução do respectivo calcogênio à primeira solução. Foram obtidos materiais com estreita distribuição de tamanho de partícula. Os autores chamam a atenção para o fato de a técnica utilizar o óxido de cádmio como precursor, que tem toxicidade muito inferior ao dimetil cádmio, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, normalmente utilizado na síntese destes materiais.

XU et al. ⁵⁶ utilizaram a técnica de injeção a quente no preparo de nanopartículas de PbSe. O método apresentado consiste em dissolver acetato de chumbo em octadecilamina e após a completa dissolução, uma solução de selênio no mesmo solvente é injetada a 80°C sob vigorosa agitação. A suspensão é então aquecida a 200°C e permanece por noventa minutos nesta temperatura. Após este processo, foram obtidos materiais compostos de nanopartículas esféricas monodispersas. Variando a razão entre as concentrações de selênio e chumbo, os autores notaram que foi possível controlar o tamanho de partícula entre 11 e 50 nm. Este também é um caso no qual o próprio solvente atua também como surfactante.

A injeção a quente foi utilizada por PUNTES et al. no preparo de nanopartículas de cobalto. Neste trabalho, o precursor $\text{Co}(\text{CO})_8$ é injetado rapidamente à uma mistura entre óxido de trioctil fosfina e ácido oléico, aquecida a 180°C. O procedimento resultou em partículas cristalinas e monodispersas. Outro fator importante é o alto grau de controle quanto à forma das partículas. Dependendo das condições de síntese obteve-se nanopartículas esféricas ou nanofios com tamanhos controlados ⁷⁰.

As técnicas de crescimento de nanocristais coloidais têm a desvantagem de produzir pequenas quantidades de amostra, em geral, obtém-se massas menores que um grama de material em cada processo de síntese. Porém, o trabalho de PARK et al. mostra que é possível obter nanopartículas monodispersas de óxido de ferro, crescidas em solução em maior escala, por volta de quarenta gramas de material a cada processo de síntese ⁷¹. Além de produzir uma quantidade considerada grande, a técnica permitiu um bom controle das características do

material, sendo possível preparar pós monodispersos com tamanho de partícula variando entre 5 e 22 nm, em função das condições experimentais.

A discussão apresentada acima dá uma breve noção da variedade de métodos de síntese de nanomateriais apresentados na literatura. Pode-se mesmo dizer que é impossível fazer uma compilação de todos os métodos existentes atualmente, devido ao grande número de trabalhos sobre desenvolvimento de métodos sintéticos que são publicados periodicamente.

Também a partir das Seções 1.2 e 1.3 é possível notar que métodos baseados em crescimento de nanocristais coloidais possuem uma série de vantagens em relação aos outros métodos, principalmente no que diz respeito ao controle de formação de fases, tamanho e forma de partículas e a formação de materiais não aglomerados.

1.4 – TiO₂

Desde o início de sua produção em nível industrial, no começo do século XX, o óxido de titânio vem sendo amplamente utilizado em materiais cotidianos, como tintas, filtro solares, cremes dentais, só para citar alguns exemplos²⁵. Além destas aplicações, este material também vem sendo utilizado em sistemas fotovoltaicos, fotocatalíticos dentre outros.

Este óxido apresenta três principais polimorfos: anatásio, brookita e rutilo. Em todas estas fases o cátion Ti⁴⁺ se encontra hexacoordenado por ânions oxigênio. A diferença entre elas é a maneira como estes octaedros ligam entre si. A ilustração da Figura 1.9 mostra as estruturas destes três polimorfos.

Como dito anteriormente, a fase anatásio é mais estável em nanopartículas devido à menor energia superficial. Assim, grande parte dos trabalhos envolvendo síntese e aplicação de nanopartículas de TiO₂ tratam desta fase. A fase rutilo é mais utilizada em aplicações nas quais não há necessidade de tamanho reduzido de partícula, como no caso de pigmentos. Já a fase brookita é mais instável e difícil tanto de ser sintetizada como de ser encontrada na natureza.

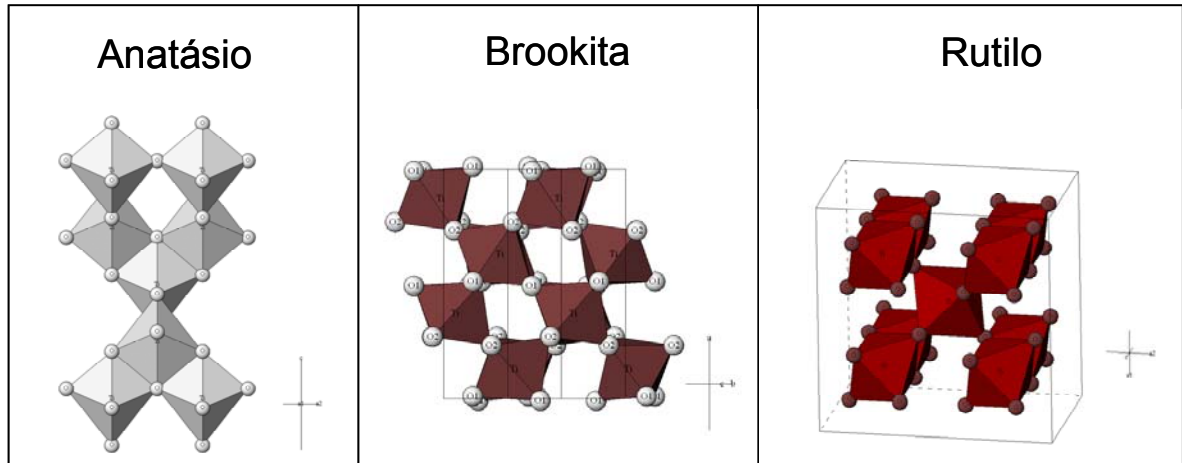


FIGURA 1.9 – Ilustração das estruturas dos polimorfos de TiO_2 .

Na área de fotocatalise, muito se fala na utilização do óxido de titânio na remoção de substâncias tóxicas de água. Exemplo disso é o trabalho apresentado por AGUADO e colaboradores ⁷². Estes autores verificaram que a utilização de TiO_2 nanoparticulado é eficiente na degradação de cianeto em meio aquoso. NGUYEN et al. também verificaram que sistemas fotocatalíticos de TiO_2 são capazes de oxidar substâncias contendo arsênio, de alta toxicidade, transformando estas em compostos inertes ⁷³.

Em 1991, O'REGAN e GRÄTZEL desenvolveram um novo tipo de célula solar baseado em um filme de nanopartículas de TiO_2 recobertas com um corante ⁷⁴. Os autores ressaltaram o uso de material nanoparticulado, o qual tem maior área superficial, que acomoda uma quantidade maior de corante. Isso por sua vez aumenta a absorção de luz pelo sistema e, conseqüentemente, aumenta o rendimento do dispositivo. Estes são apenas alguns exemplos de aplicações tecnológicas do óxido de titânio nanoparticulado. No entanto, para uma melhor compreensão destas tecnologias, é necessário que se tenham métodos de síntese de nanocristais de TiO_2 bem estabelecidos.

Ferroni et al. utilizaram um filme espesso de TiO_2 nanoparticulado como sensor ⁷⁵. Foi relatado que a adição de dopantes, tântalo e nióbio, inibiram tanto a formação de fase rutilo quanto o crescimento de grãos durante o tratamento térmico. A presença dos dopantes também aumentou a seletividade do filme no monitoramento de monóxido de carbono.

GARZELLA et al. desenvolveram um método tipo sol-gel modificado para produzir filmes finos compostos de anatásio nanoparticulado dispersos em uma matriz polimérica ⁷⁶. Estes filmes foram testados como sensores de vapor de etanol e metanol, apresentando boas respostas, mostrando que o TiO₂ é promissor para monitorar também a concentração destes gases.

O óxido de titânio também pode ser aplicado em componentes ópticos. Um exemplo deste tipo foi apresentado por WILL et al., no qual os autores prepararam um filme de TiO₂ nanoestruturado sobre vidro condutor, cuja superfície foi funcionalizada com complexos orgânicos de rutênio. Os autores mostraram ser possível sensibilizar o sistema com irradiação de luz azul. Ainda, o processo pode ser revertido com a aplicação de um campo elétrico ⁷⁷.

O trabalho de MONTICONE e colaboradores coloca em dúvida a existência de efeitos de confinamento quântico em nanomateriais de óxido de titânio ⁷⁸. Como discutido anteriormente, seria esperado que amostras compostas de partículas menores apresentassem energia de banda proibida maior. Contudo este efeito não foi observado no trabalho destes pesquisadores, na análise de amostras com tamanho entre 1,5 e 3 nm com forma aproximadamente esférica. Por outro lado, não foi apresentado nenhum resultado tratando da distribuição de tamanhos de partículas das amostras. Assim, as conclusões apresentadas pelos autores geram dúvidas, pois pode não haver diferenças significativas entre as amostras.

Os trabalhos citados acima são apenas exemplos de aplicações que o óxido de titânio pode encontrar. A versatilidade deste material faz com que o mesmo seja um dos óxidos mais estudados atualmente. Para que muitas destas aplicações de tornem viáveis, são necessárias técnicas de síntese que permitam o preparo do TiO₂ na forma desejada. Além de aplicações tecnológicas, trabalhos acerca de propriedades fundamentais deste óxido em escala nanométrica também precisam de amostras com características controladas. Esta é a principal motivação para o desenvolvimento de novos métodos de síntese de nanoestruturas de TiO₂.

1.5 – Síntese de nanopartículas de TiO₂

A literatura apresenta uma vasta gama de métodos de síntese de óxido de titânio nanoestruturado. Na literatura são encontrados exemplos de método tipo

sol-gel, métodos hidrotermais, deposição de vapor, dentre outros, como discutido recentemente em uma revisão sobre o assunto apresentada por CHEN e MAO ²⁵. Estes métodos permitem o preparo de diferentes nanoestruturas de TiO₂, desde partículas esféricas até nanofios ou nanotubos deste material.

O trabalho de KITAZAWA e colaboradores relata sobre a formação de filmes finos de TiO₂ depositados via abrasão a laser ⁷⁹. Neste trabalho, foi utilizado um alvo de titânio metálico, que ao ser bombardeado com laser gera um vapor do metal. Este vapor é então oxidado pela introdução de pequenas quantidades de oxigênio na câmara de deposição, e ao fim do processo se obtém um filme de óxido. Foi observada a formação de filmes nanoestruturados, porém formados de uma mistura entre as fases anatásio e rutilo. O método desenvolvido pelos autores envolve uma série de equipamentos de alto custo, como canhões de laser de alta potência e câmaras de alto vácuo. Mesmo assim, o método não se mostrou viável para a produção de materiais homogêneos, o que é característico de métodos do tipo “Top-down”.

XIA et al. desenvolveram uma técnica de preparo de TiO₂ nanoparticulado que envolve a hidrólise de cloreto de titânio em fase vapor. Os vapores de água e do cloreto são misturados em um reator aquecido resultando em um aerossol de óxido ⁸⁰. Além de se tratar de um método trabalhoso, resultou em partículas aglomeradas e com tamanho médio entre 50 e 200 nm, dependendo da temperatura do reator.

CASALI preparou pigmentos compostos de óxido de titânio dopado com metais de transição a partir do método dos precursores poliméricos ⁸¹. O método resultou em materiais com pureza de fase e permitiu a inserção dos dopantes Mn²⁺ e Cr³⁺, com teores entre 0,1 e 1,0% na rede cristalina do TiO₂. Por outro lado, os tratamentos térmicos em temperaturas da ordem de 700°C levaram à formação de aglomerados micrométricos de partículas.

RIBEIRO et al. prepararam nanopartículas de TiO₂ a partir do método do peróxido oxidante. Os autores sintetizaram um gel precursor pela reação entre isopropóxido de titânio e peróxido de hidrogênio, o qual foi tratado em meio hidrotermal por diferentes intervalos de tempo ⁸². As amostras obtidas eram compostas de misturas entre as fases anatásio e rutilo, sendo esta última formada a partir da coalescência orientada das nanopartículas da primeira.

O método de síntese em meio hidrotermal desenvolvida por LI e colaboradores permitiu o preparo de nanopartículas dos três polimorfos puros de TiO_2 . A rota também é baseada na formação do complexo peroxo-titânio, porém utilizou cloreto como precursor. Utilizaram-se também diferentes aditivos, cada um levando à formação de um polimorfo ⁸³. TIAN et al. estudaram a formação de nanopartículas de TiO_2 em meio aquoso irradiado por ultra-som ⁸⁴. Estes autores obtiveram também materiais puros e controle na formação da fase desejada. Porém, é observado nestes trabalhos que a utilização de meio aquoso em geral leva à formação de materiais aglomerados.

Nesse sentido, a utilização de meios orgânicos é superior, pois muitos trabalhos mostram a formação de materiais não aglomerados, fato em geral atribuído à utilização de surfactantes ³. Um bom exemplo disto é o trabalho de COZZOLI et al., no qual os autores sintetizaram nanopartículas de anatásio em meio de ácido oléico. O método envolve hidrólise controlada do alcóxido de titânio e resulta em partículas com diferentes formas, que dependem das condições reacionais ⁸⁵. Foi observado que hidrólise rápida resulta em nanocristais esféricos enquanto o processo lento resulta em nanofios. Este resultado é importante, pois mostra que fatores cinéticos também interferem no produto formado, e não somente fatores termodinâmicos. Outro fator que deve ser ressaltado é que a presença do surfactante ligado na superfície das partículas permitiu a dispersão das mesmas em solventes apolares resultando em suspensões coloidais transparentes.

Além da prevenção quanto à aglomeração, o surfactante parece ter um papel fundamental também no processo de cristalização em meios orgânicos. Isso foi observado por KIM et al. na síntese de nanopartículas de TiO_2 por método solvotermal em tolueno ⁸⁶. Foi verificado que na ausência de ácido oléico, o material formado se apresentou amorfo, enquanto aqueles sintetizados na presença do agente estabilizante eram de natureza cristalina. Também é possível sintetizar estruturas anisotrópicas de TiO_2 utilizando-se misturas de surfactantes ⁸⁷. Isso foi realizado por JUN e colaboradores, que observaram a formação de nano esferas utilizando-se óxido de trioctil fosfina como surfactante, e a formação de fios ao se utilizar este misturado com ácido láurico.

NIEDERBERGER et al. ⁸⁸ apresentaram uma técnica bastante simples para a síntese de nanopartículas de TiO_2 . O procedimento consiste em dissolver cloreto de titânio em benzil álcool à temperatura ambiente, seguido de aquecimento

em temperaturas da ordem de 60°C, na qual o sistema é mantido por diferentes intervalos de tempo. Este método resultou em partículas cristalinas e permitiu um bom controle do tamanho médio de partícula. Contudo, o método resultou em materiais com alta aglomeração. Outro inconveniente do método é a utilização do TiCl_4 como precursor de titânio, tendo em vista que esta substância é bastante reativa em relação à água.

Assim, pode-se notar que a utilização de meios reacionais orgânicos no preparo de nano estruturas de óxidos é vantajosa no sentido de controle de formação de fases, tamanho de partícula e não aglomeração das mesmas. Por mais que o uso de água como solvente seja estimulado atualmente, principalmente por questões ambientais, o uso de solventes orgânicos persiste, pois permite um controle muito maior das características do material a ser sintetizado.

Mesmo que o número de trabalhos acerca da síntese de óxido de titânio nanoestruturado seja grande, poucos trabalhos envolvem métodos do tipo injeção de precursores a quente. Também não se encontra na literatura um estudo sistemático sobre este tipo de procedimento, no qual se relaciona a influência dos diferentes parâmetros experimentais nas características finais do material sintetizado, como composição de fases, tamanho de partícula e presença dos surfactantes nas amostras.

O'BRIEN e colaboradores apresentaram uma técnica tipo injeção a quente para a síntese de titanato de bário nanocristalino monodisperso⁸⁹. O método consiste em preparar uma solução de ácido oléico em difenil éter, na qual é adicionado um alcóxido misto de titânio e bário. Após a dissolução o sistema é aquecido e é injetado, rapidamente, peróxido de hidrogênio. A partir de um processo de complexação e policondensação, são então formadas nanopartículas de BaTiO_3 , após um determinado tempo de tratamento solvotermal a 120°C. Os autores ressaltam a possibilidade de preparo de outros materiais, tendo em vista a vasta quantidade de alcóxidos disponíveis no mercado, atualmente.

Cabe aqui ressaltar que o procedimento experimental utilizado neste projeto de doutorado foi baseado no trabalho de O'BRIEN et al.⁸⁹. Este método apresenta uma série de vantagens. Uma delas é que o solvente utilizado, difenil éter, tem alto ponto de ebulição (258°C), o que permite trabalhar mesmo em temperaturas elevadas sem utilizar frascos pressurizados. Outro fator é que alcóxidos não reagem com este solvente, como com a água, podendo então se preparar soluções dos

metais de interesse com certa facilidade, sem que ocorra a decomposição do precursor. Também os surfactantes mais utilizados, ácido oléico e óxido de trioctil fosfina, são solúveis neste solvente. O solvente ainda é menos tóxico que outros utilizados em métodos semelhantes, como a trioctil fosfina e o tolueno. Além disso, por se tratar de um método tipo injeção rápida a quente, há a tendência de serem formadas nanopartículas com distribuição estreita de tamanhos, ou mesmo materiais monodispersos, como apresentado por O'BRIEN et al.⁸⁹. Estes são os principais fatores que levaram à escolha deste método como base para desenvolver uma rota de síntese de nanopartículas de TiO_2 .

1.6 – Objetivos

Baseado na discussão anterior pode-se dizer que ainda são necessários estudos sistemáticos acerca da síntese de nanopartículas na forma de nanocristais coloidais. Este projeto de doutorado visou uma pesquisa sobre a otimização das condições de síntese de nanocristais coloidais de TiO_2 e a análise detalhada da influência dos parâmetros experimentais nas características do material sintetizado.

Os objetivos específicos foram:

- Otimizar a rota de síntese, para que se obtenham materiais nano estruturados, compostos de uma única fase cristalina, com distribuição de tamanhos estreita e forma controlada.

- Realizar um estudo acerca da influência da adição de bases de Lewis ao meio reacional nas propriedades dos materiais sintetizados. Pretendeu-se com este estudo verificar qual a função destas bases no processo de cristalização e também qual a influência das mesmas nas propriedades superficiais das nanopartículas formadas.

- Verificar ainda se o método utilizado para se preparar nanopartículas de TiO_2 pode ser aplicado no preparo de ZrO_2 e BaTiO_3 nanocristalinos.

2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas coloidais de óxido de titânio, TiO_2 , por intermédio da técnica proposta por O'BRIEN e colaboradores⁸⁹. Testes também foram realizados para a síntese de nanocristais coloidais de ZrO_2 e BaTiO_3 , a fim de verificar se o método desenvolvido permite o preparo de colóides de diferentes óxidos. Foram analisadas as influências de diferentes parâmetros experimentais nas características das nanopartículas. Para isso, foram utilizadas a Difractometria de raios X, a espectroscopia Raman, a espectroscopia na região do infravermelho e também a microscopia eletrônica de transmissão-varredura. A Tabela 2.1 mostra os reagentes utilizados neste trabalho.

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Procedência	Pureza
Difenil éter	Aldrich	99 %
Ácido oléico (HOI)	Aldrich	90 % (99% ácidos graxos)
Oleilamina (OINH_2)	Aldrich	70 % (99% aminas primárias)
Óxido de trioctil fosfina (TOPO)	Aldrich	80 %
Isopropóxido de titânio	Aldrich	97 %
Cloreto de titânio	Aldrich	99,99 %
TiO_2 – anatásio	Aldrich	99%
TiO_2 – rutilo	DuPont	98%
Propóxido de zircônio	Aldrich	98 % (solução 80 % em massa em propanol)
2-etil-hexano isopropóxido de titânio e bário	Alfa Aesar	99,5 % (solução 13 % em isopropanol)
Peróxido de hidrogênio	Synth	35 % em água (P.A.)
Ácido clorídrico	Synth	37 % em água (P.A.)
Ácido nítrico	Synth	65% em água (P.A.)
Ácido sulfúrico	Synth	98 % (P.A.)
Hexano	Synth	P.A.

2.1 – Método de síntese

A técnica de síntese utilizada neste trabalho consistiu em preparar uma solução de ácido oléico em difenil éter com concentração de 0,06 mol/L. A esta solução adicionou-se isopropóxido de titânio em uma concentração igual a 0,02 mol/L. Após a total dissolução do alcóxido, injetou-se rapidamente a solução aquosa de peróxido de hidrogênio (35% em massa) ao sistema sob vigorosa agitação, cuja concentração utilizada foi de 0,16 mol/L. O meio reacional foi mantido a 70°C durante as etapas descritas. Manteve-se a solução resultante sob agitação na mesma temperatura por 15 minutos a fim de que ocorresse a completa eliminação do oxigênio excessivo, resultante da decomposição do excesso de peróxido adicionado anteriormente. Cabe aqui ressaltar que todas as etapas até aqui descritas foram realizadas dentro de uma caixa fechada, com atmosfera de nitrogênio com umidade relativa menor que 10%. A utilização de atmosfera controlada nestas etapas é importante para prevenir a decomposição prematura dos alcóxidos por meio da reação dos mesmos com água e oxigênio. Após as adições, o frasco reacional foi fechado e levado a uma estufa, onde permaneceu por 48h a uma temperatura de 120°C, sem agitação. Após o tempo de reação, a suspensão coloidal obtida foi separada por centrifugação. Lavou-se o pó resultante com hexano, por processo de dispersão e centrifugação, por três vezes a fim de extrair o solvente e o ácido oléico excedente. A Figura 2.1 mostra um fluxograma do método de síntese utilizado neste trabalho.

Esses valores foram escolhidos tomando como base a literatura já citada anteriormente⁸⁹, sendo os mesmos os parâmetros iniciais deste trabalho. Para um melhor entendimento do processo, todas essas variáveis de síntese foram modificadas. Variaram-se as concentrações dos reagentes, bem como as razões entre suas concentrações. Utilizaram-se também outros surfactantes, a oleilamina e o óxido de trioctil fosfina (TOPO). A Figura 2.2 mostra as estruturas os três surfactantes utilizados neste trabalho. Analisou-se também a influência da adição de bases de Lewis ao meio reacional nas propriedades dos materiais obtidos. Para isso, pequenas quantidades de ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico foram adicionadas ao sistema a fim de se verificar a influência dos íons cloreto, nitrato e sulfato na cristalização dos óxidos.

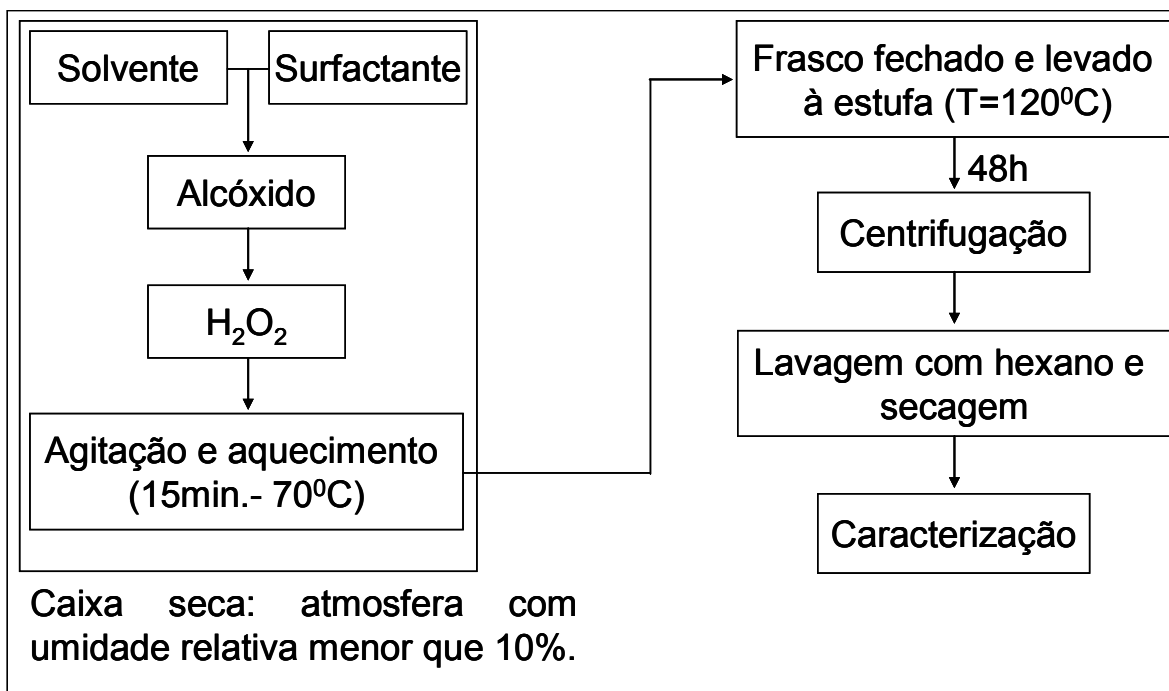


FIGURA 2.1 – Fluxograma do método de síntese utilizado neste trabalho.

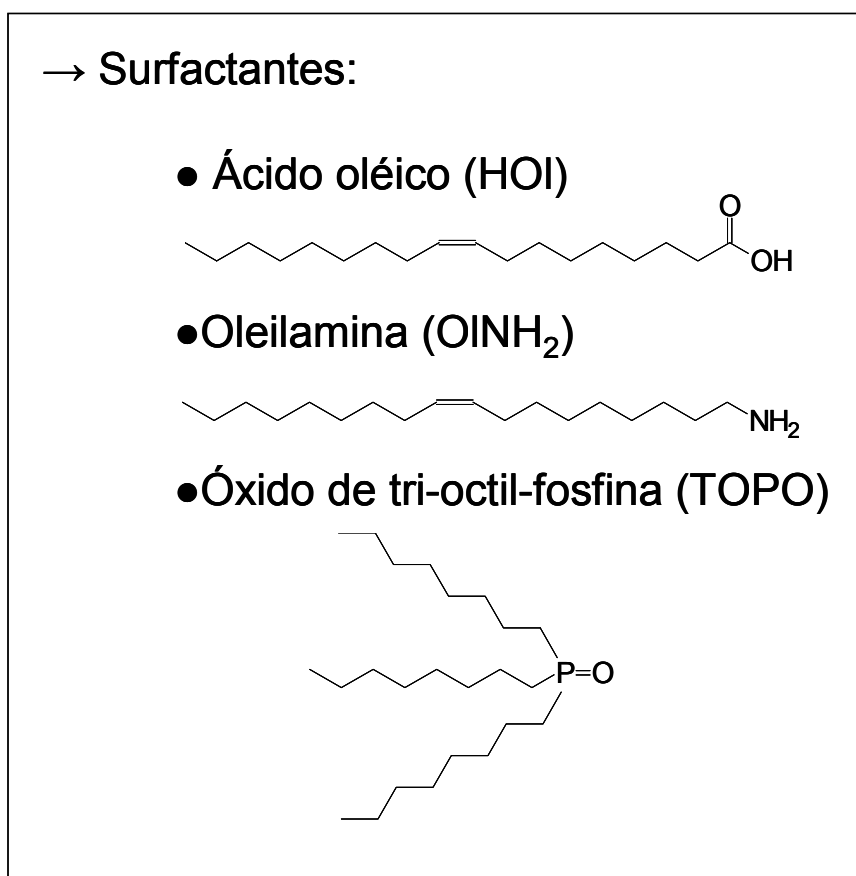


FIGURA 2.2 – Estruturas dos surfactantes usados neste trabalho.

2.2 – Caracterização dos materiais obtidos

2.2.1 – Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é a técnica de caracterização mais utilizada no estudo estrutural de cerâmicas. Pode-se atribuir este fato ao grande número de informações que esta técnica fornece acerca da estrutura do material a ser estudado.

Esta técnica relaciona os ângulos de difração com a distância entre os planos de um cristal. Para isso, considera-se que os planos cristalinos agem como uma rede de difração óptica⁹⁰. A primeira informação que se obtém utilizando-se esta técnica é se a amostra em questão é cristalina ou amorfa. A ausência de picos de difração está relacionada com materiais amorfos. Para as amostras cristalinas, podem-se verificar quais as fases presentes no sistema por meio de comparação dos difratogramas obtidos com aqueles mostrados no catálogo de fichas cristalográficas do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

No caso de amostras cristalinas, a distância entre os planos pode ser calculada a partir da lei de Bragg, mostrada na equação 2.1.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Em que d é a distância entre os planos, θ é o ângulo de difração, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda utilizado na análise.

Conhecendo-se as distâncias entre planos de difração e os índices de Miller referente a cada pico do difratograma, é possível calcular os parâmetros de rede do material obtido. Neste trabalho, estes valores foram calculados com auxílio do programa computacional UnitCell, usando-se os índices de Miller indicados nas fichas cristalográficas do JCPDS de cada fase cristalina.

A técnica também permite calcular o tamanho do domínio de coerência cristalográfica da amostra. No caso de amostras monocristalinas, este valor coincide com o tamanho médio de partícula. Estes valores foram calculados a partir da equação de Scherrer, que relaciona a largura à meia altura do pico de difração com o tamanho de cristalito.

$$D_m = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

D_m é o tamanho médio de cristalito e B a largura à meia altura do pico de difração. K é uma constante cujo valor é 0,9 para amostras esféricas. O valor de B é calculado a partir da equação 2.3.

$$B = \sqrt{(B_{obs})^2 - (B_p)^2} \quad (2.3)$$

Em que B_{obs} é resultado experimental da amostra e B_p é o valor obtido na análise de um padrão externo de quartzo micro cristalino, realizada nas mesmas condições da amostra. O valor B_p está relacionado com o alargamento de picos resultantes das condições de análise e do próprio equipamento. Os valores de B_{obs} e B_p foram obtidos ajustando os picos de difração a uma função do tipo gaussiana via métodos computacionais.

Utilizou-se a técnica também para quantificar a composição de fases das amostras compostas de misturas entre as fases anatásio e rutilo do TiO_2 . Para isso, foi usada a relação apresentada por ZHANG e BANFIELD ²⁶, mostrada na equação 2.4.

$$W_R = \frac{A_{R(110)}}{0,884A_{A(101)} + A_{R(110)}} \quad (2.4)$$

Nesta equação, W_R é a fração em massa da fase rutilo, $A_{R(110)}$ é a área do pico de difração (110) da mesma fase e $A_{A(101)}$ a área do pico (101) da fase anatásio.

Nestas análises, utilizou-se um difratômetro Rigaku modelo DMax 2500 PC, operando no modo θ - 2θ , 2θ variando no intervalo entre 20 e 70°. O passo angular utilizado foi de 0,02° com tempo de exposição de 1 s/ passo. A radiação usada foi a CuK_{α} de comprimento de onda igual a 0,15406 nm.

2.2.2 – Espectroscopia Raman

Em 1928, o físico indiano C. V. Raman observou que uma pequena fração de luz monocromática espalhada por certas substâncias, possui comprimento de onda diferente do feixe incidente. Também notou que os deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura molecular da substância responsável pelo espalhamento⁹¹.

A teoria do espalhamento Raman mostra que o fenômeno resulta do mesmo tipo de alteração vibracional quantizada que estão associadas com a absorção de radiação na região do infravermelho. A diferença de comprimento de onda entre a radiação incidente e a espalhada está nesta região do espectro. De fato, os espectros de espalhamento Raman e absorção na região do infravermelho são bastante semelhantes. Por outro lado, há diferenças suficientes para torná-las técnicas complementares na caracterização de materiais.

No caso de sistemas inorgânicos, a espectroscopia Raman é freqüentemente superior à espectroscopia na região do infravermelho. O principal motivo desta superioridade é que as energias vibracionais de ligações metal-não metal se situam na região entre 100 e 700 cm^{-1} . Esta região é de difícil análise quando se utiliza a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, por vários motivos experimentais. Por outro lado, é uma região facilmente estudada por espectroscopia Raman.

Outro fator importante no estudo de óxidos é que polimorfos de um mesmo material apresentam freqüentemente espectros diferentes. Isso é bem conhecido no caso das fases anatásio e rutilo do TiO_2 ²⁵. Desta forma, a espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho com o intuito de comparação com os resultados obtidos por difratometria de raios X.

Utilizou-se nestes ensaios um espectrômetro Raman com transformada de Fourier, marca Bruker modelo RFS 100, equipado com laser Nd:YAG com comprimento de onda de 1064 nm. A potência incidente utilizada foi de 200 mW, realizando-se 64 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

2.2.3 – Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho consiste na medição da radiação absorvida, transmitida ou refletida por uma amostra. Todos estes processos estão relacionados com transições entre os diferentes níveis vibracionais quantizados que existem na substância a ser analisada.

Diferentemente da espectroscopia de espalhamento Raman, na qual uma fonte monocromática é utilizada, na espectroscopia na região do infravermelho usam-se todos os comprimentos de onda e verificam-se quais são absorvidos pelo material a ser analisado. Este método analítico é bastante utilizado na análise de compostos orgânicos, já que os grupos funcionais que caracterizam as diferentes classes de compostos possuem regiões de absorção muito características ⁹².

A espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (em inglês, DRIFTS – diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) é uma técnica eficiente de se obter espectros diretamente de amostras pulverizadas com um mínimo de preparo de amostras. Além de poupar tempo, permite a aquisição de informações de amostras que não foram modificadas significativamente de sua forma original. A técnica é ainda bastante eficiente na análise de surfactantes ligados na superfície de óxidos metálicos, como pode ser visto nos trabalhos de THISTLETHWAITE ^{93,94}.

Neste trabalho, a espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada a fim de se verificar a presença dos diferentes agentes estabilizantes ligados na superfície das amostras, mesmo depois do processo de lavagem das mesmas. Com este propósito, utilizou-se um espectrômetro Bruker modelo Equinox 55, com módulo de reflectância difusa. Foram realizadas 32 varreduras entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Misturou-se uma alíquota de 5 mg de cada amostra com 100 mg de brometo de potássio e destas misturas pulverizadas foram obtidos os espectros.

2.2.4 – Microscopia eletrônica

Historicamente, microscópios eletrônicos foram desenvolvidos devido à baixa resolução alcançada com a microscopia óptica, na qual se utiliza luz visível. Louis de Broglie em seus trabalhos demonstrou o comportamento ondulatório de elétrons em movimento, com um comprimento de onda muito menor que da luz visível. Como a resolução é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação utilizada, a microscopia eletrônica permite a aquisição de imagens com uma resolução muito superior àquela obtida por microscópios ópticos. As primeiras imagens obtidas por esta técnica foram apresentadas por KNOLL e RUSKA em 1932. Atualmente, a microscopia eletrônica é uma ferramenta fundamental na análise da forma e homogeneidade de amostras nanoparticuladas ⁹⁵.

Utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão-varredura com o intuito de se verificar a forma, o tamanho e a distribuição de tamanhos das amostras sintetizadas neste trabalho. Para isso, foi utilizado um microscópio Zeiss modelo Supra 35, equipado com fonte de emissão por campo (FEG – Field Emission Gun), operando em 30 kV. A Figura 2.3 mostra a configuração utilizada para a aquisição destas imagens neste microscópio. Nesta configuração, posiciona-se um detector de elétrons retro espalhados sob a amostra, permitindo assim a formação de imagens a partir de elétrons transmitidos.

O detalhe na Figura 2.3 mostra o detector utilizado, do tipo quatro quadrantes. A parte quadrangular central é o detector de elétrons transmitidos, no qual se forma as imagens tipo campo claro. As demais estruturas quadradas periféricas são detectores de elétrons difratados, responsáveis pela formação de imagens de campo escuro. Cabe aqui ressaltar que esta configuração permite somente a aquisição de contraste de difração. Desta forma, as diferenças de tons entre as partículas se deve à orientação cristalográfica das mesmas.

O preparo das amostras consistiu em dissolver uma alíquota de 0,1 mL da suspensão coloidal obtida após o tratamento solvotermal em 2 mL de hexano. Em seguida, 0,1 mL do colóide diluído foi depositado sobre uma tela de cobre recoberta com um filme de carbono (Ted Pella Inc., 300 mesh, carbono tipo A).

A fim de obter uma medida representativa do tamanho de partícula das amostras, mediram-se 250 partículas de cinco imagens diferentes. Um histograma foi traçado com estas medidas e a distribuição foi ajustada a uma função tipo Log-

normal, com a qual foi possível calcular o tamanho médio e o desvio padrão da distribuição de tamanhos.

Utilizou-se também a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para caracterizar as amostras cujos resultados das técnicas utilizadas não foram conclusivos. Para isso, utilizou-se um microscópio JEOL modelo JEM 3010 URP, operando em 300 kV com resolução pontual de 0,17 nm. Este equipamento pertence ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS.

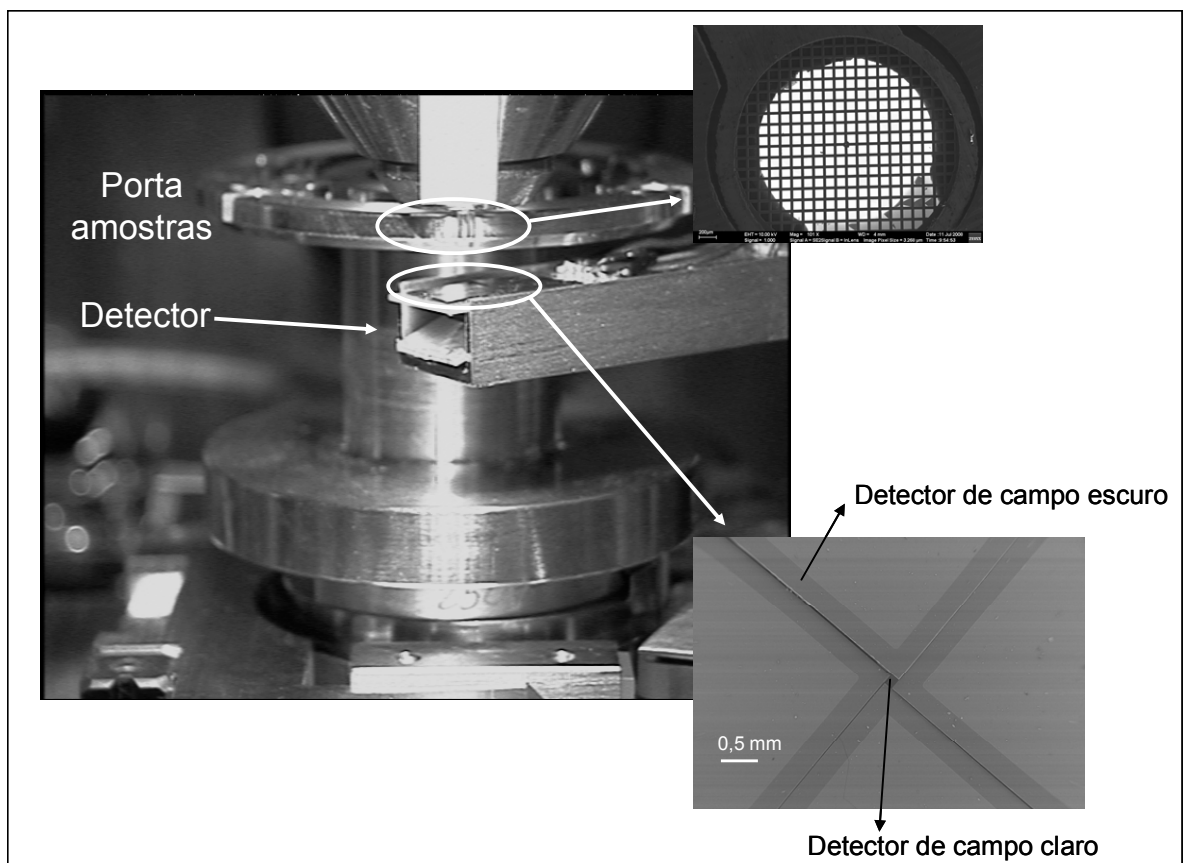


FIGURA 2.3 – Configuração utilizada na aquisição de imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão-Varredura.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Resultados iniciais

A primeira etapa deste trabalho consistiu em realizar testes preliminares, nos quais se verificou a influência dos diferentes parâmetros experimentais nas características do produto obtido. A Figura 3.1 mostra o resultado de difratometria de raios X obtido da amostra sintetizada nas mesmas condições apontadas pela literatura⁸⁹: $[HOI] = 0,06 \text{ mol/L}$, $[Ti^{4+}] = 0,02 \text{ mol/L}$, $[H_2O_2] = 0,16 \text{ mol/L}$, mantendo-se a solução a 120°C por 48h.

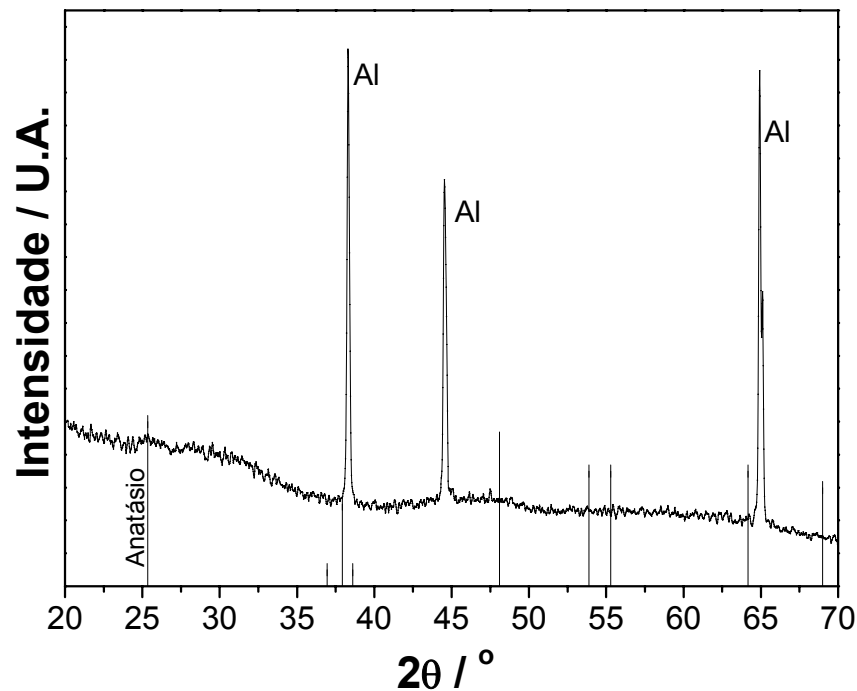


FIGURA 3.1 – Difratoograma da amostra sintetizada nas condições iniciais.

Como pode ser observado na Figura 3.1, a amostra sintetizada nestas condições não apresentou picos de difração, o que é característico de materiais não cristalinos. Os três picos que aparecem no difratograma são relacionados com o alumínio metálico, material do qual o porta amostra é fabricado. As linhas verticais na parte inferior da figura mostram as posições nas quais se esperava observar picos referentes à fase anatásio do óxido de titânio, segundo a ficha JCPDS 02-0387.

O procedimento aqui aplicado para a síntese de nanocristais coloidais de TiO_2 foi utilizada com sucesso por O'BRIEN et al. no preparo do titanato de bário na mesma forma. Contudo, as mesmas condições não se mostraram favoráveis para a obtenção de nanopartículas cristalinas de óxido de titânio. Assim, testaram-se algumas modificações no método proposto. Estes testes consistiram em aumentar a temperatura de tratamento para 140°C , aumentar a concentração de ácido oléico para $0,12 \text{ mol/L}$, aumentar a concentração de isopropóxido de titânio para $0,04 \text{ mol/L}$ e também a concentração de peróxido de hidrogênio a $0,32 \text{ mol/L}$. Cada uma destas modificações foi realizada individualmente, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Observou-se que em todos os testes obtiveram-se amostras ainda amorfas. Estes resultados mostraram que nenhum destes parâmetros é fundamental no processo de cristalização do TiO_2 no meio solvotermal proposto, para as condições de temperatura e pressão utilizadas. Assim, baseado nos trabalhos de TIAN ⁸⁴ e COZZOLI ⁸⁵, nos quais os autores afirmam ser necessária a adição de bases de Lewis ao meio reacional para que se obtenha o TiO_2 cristalino, optou-se por estudar a influência da adição das mesmas.

3.2 – Influência da adição de Cloreto ao meio reacional

A fim de se verificar a influência da adição de cloreto ao meio reacional, optou-se pela utilização de solução aquosa 37% de HCl, adicionada em pequenas quantidades ao sistema. Adicionou-se então o ácido clorídrico após a etapa de decomposição do peróxido excessivo presente no meio. É importante ressaltar que esta solução aquosa de HCl foi adicionada 5 minutos depois do H_2O_2 para prevenir a decomposição do mesmo pela reação com o ácido. Adicionou-se então o ácido clorídrico em concentrações iguais a 2, 4, 8, 16 e 32 mmol/L. As amostras foram tratadas por 48 h a 120°C . A Figura 3.2 mostra os resultados de DRX obtidos na análise destes materiais.

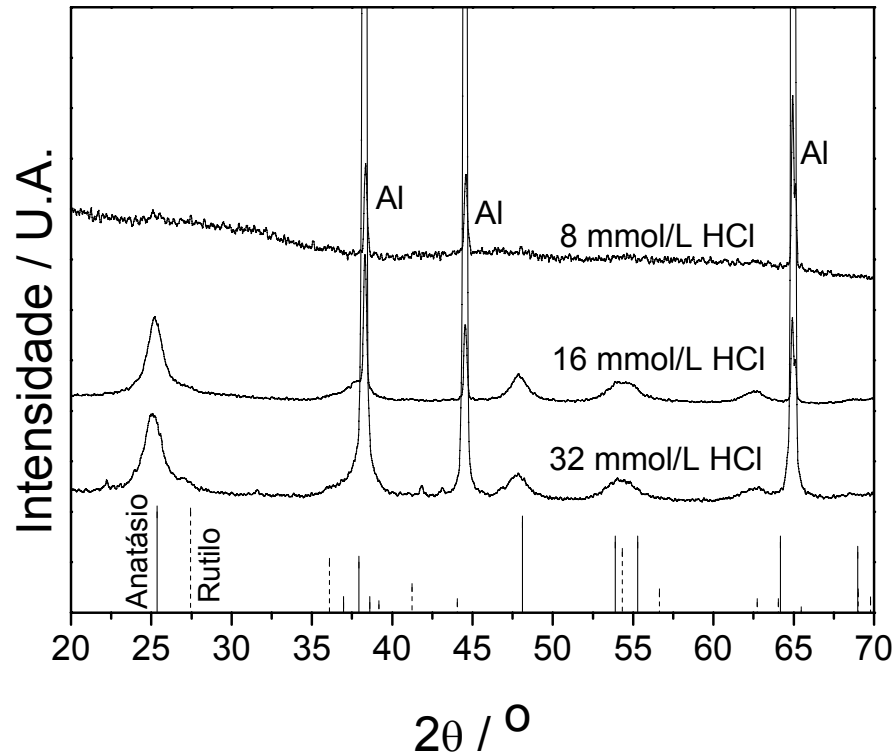
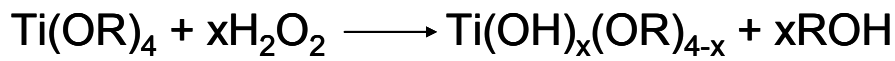


FIGURA 3.2 – Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas com adição de HCl ao meio reacional.

Observou-se com estas análises que ao se utilizar concentrações de HCl até 8 mmol/L as amostras ainda se apresentaram amorfas, enquanto concentrações maiores favoreceram a cristalização do TiO_2 , como pode ser observado na Figura 3.2. As linhas verticais sólidas mostram as posições relativas à fase anatásio e as linhas pontilhadas as posições relativas à fase rutilo do óxido de titânio (fichas JCPDS 02-0387 e 01-1292, respectivamente). Ambas as amostras cristalinas se mostraram uma misturas das duas fases.

Segundo COZZOLI et al. o mecanismo de formação de TiO_2 cristalino em meio solvotermal tem duas etapas. Na primeira etapa ocorre a hidrólise do isopropóxido de titânio devido à injeção de peróxido, levando à formação de um complexo peroxo-titânio. Estes complexos em solução reagem entre si na segunda etapa levando à formação de uma ligação Ti-O-Ti e à eliminação de água ou álcool. A Figura 3.3 ilustra este mecanismo.

1) Hidrólise:



2) Policondensação:

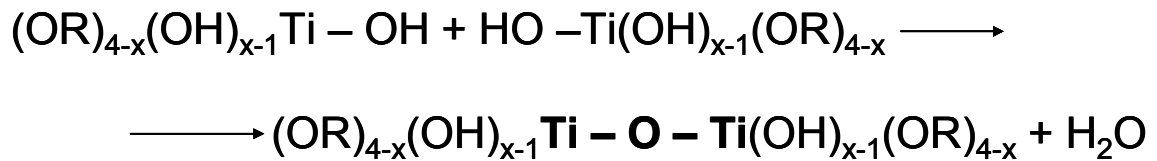


FIGURA 3.3 – Mecanismo de formação da ligação Ti-O-Ti em meio solvotermal.

A formação de um núcleo de cristalização ocorre então com a reação dos demais grupos ligados a esta nova espécie, formando uma rede tridimensional de ligações Ti-O-Ti. Contudo esta reação de policondensação ocorre de forma muito lenta, formando-se um hidróxido amorfo. Cabe aqui reassaltar que as estruturas mostradas na Figura 3.3 são apenas ilustrativas, e não correspondem à estrutura real dos complexos. A estrutura no complexo peroxo-titânio não está completamente esclarecida, porém é mais aceito que seja $[\text{Ti(OH)}_3\text{O}_2]\text{H}^{53,54}$.

Com a adição de uma base de Lewis ao sistema, a etapa de policondensação é alterada. Primeiramente ocorre a retirada de um hidrogênio do complexo peroxo-titânio formando uma espécie mais reativa. Esta então reage com outro complexo formando a ligação Ti-O-Ti. Numa terceira etapa, há a formação de água e regeneração do íon cloreto em solução, que agiria da mesma forma em outros centros de reação. A Figura 3.4 ilustra este mecanismo.

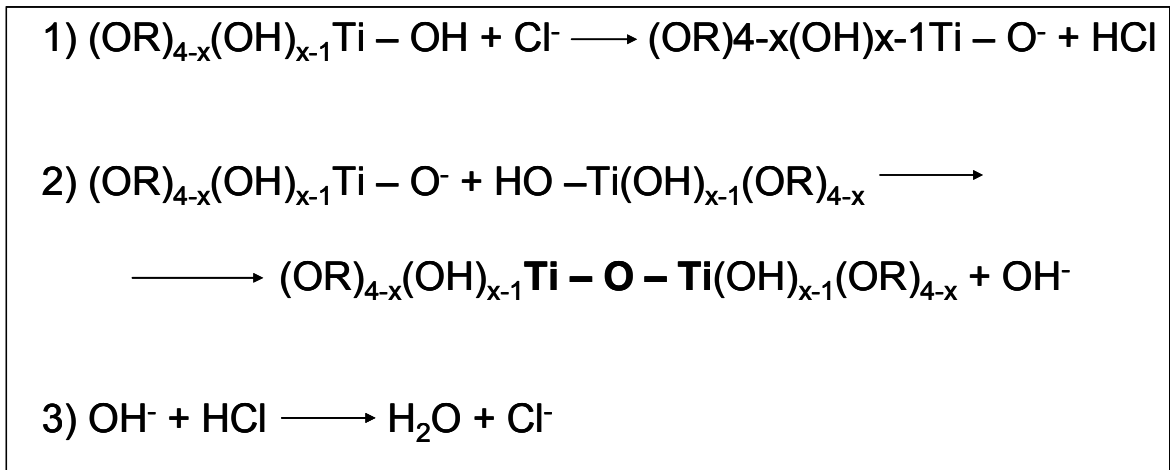


FIGURA 3.4 – Mecanismo de policondensação alterado pela adição de cloreto ao meio reacional.

Desta forma, acredita-se que a adição de bases de Lewis ao sistema faça com que um maior número de reações ocorra, levando efetivamente à formação de um núcleo de cristalização. Outro fator importante de ser relatado é que métodos envolvendo hidrólise do titânio em solução permitem o preparo do óxido em temperaturas relativamente baixas, no caso deste trabalho, 120°C. Isso é uma vantagem em relação ao trabalho apresentado por TRENTLER et al., no qual nanopartículas de TiO₂ foram sintetizadas por um método não hidrolítico, porém em temperatura igual a 300°C⁹⁶.

A dúvida que surge ao se apresentar este mecanismo envolvendo somente o íon cloreto é se há alguma influência também do íon H₃O⁺, já que se utilizou o ácido clorídrico nestes experimentos. A fim de verificar se somente a adição de cloreto levaria à formação do material cristalino, realizou-se um teste substituindo o isopropóxido de titânio por cloreto de titânio, tratando a amostra a 120°C por 48h. O resultado da análise por DRX para esta amostra é mostrada na Figura 3.5.

Como pode notado na Figura 3.5, a utilização de cloreto de titânio leva também à formação de um material cristalino, mesmo sem qualquer adição de ácido ao meio. Desta forma, acredita-se que os mecanismos propostos na literatura, os quais propõem que a espécie responsável pelo processo seja a base de Lewis, sejam uma explanação viável do processo. A amostra é composta por uma mistura

entre as fases anatásio e rutilo. As linhas verticais sólidas e pontilhadas na Figura 3.5 mostram as posições dos picos relativos à anatásio e ao rutilo, respectivamente.

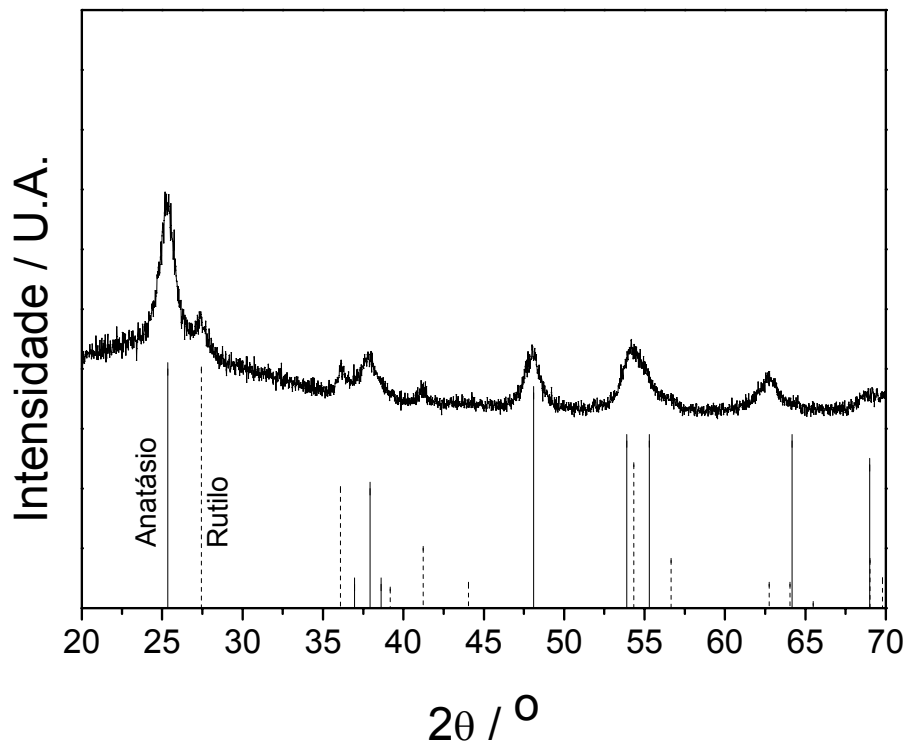


FIGURA 3.5 – Difratograma da amostra sintetizada com TiCl_4 .

3.3 – Variação do tempo de reação e da concentração de HCl

As análises apresentadas anteriormente mostraram que a adição de uma base de Lewis ao meio reacional promove a cristalização do TiO_2 na forma coloidal. Porém, todas as amostras cristalinas são compostas de uma mistura entre as fases anatásio e rutilo. Para que se realizem estudos fundamentais acerca das propriedades de cada um destes materiais na sua forma nanoestruturada, são necessários métodos de síntese que permitam sintetizá-los separadamente.

Encontram-se na literatura trabalhos sobre a cristalização do TiO_2 em meio aquoso, nos quais se relaciona o pH inicial da solução e também o tempo de tratamento térmico com a composição de fases ^{27, 82, 84}. Estes trabalhos mostram que a fase rutilo é formada tanto em meios reacionais mais ácidos e também ao se submeter as amostras a aquecimento por intervalos de tempo mais longos.

Nesse sentido, optou-se por realizar um estudo variando-se o tempo de tratamento solvotermal e também a concentração de íons cloreto em solução, a fim

de se observar se o mesmo ocorre em meio reacional de difenil éter. Em todos estes ensaios a concentração de isopropóxido de titânio utilizada foi de 0,02 mol/L e a de peróxido de 0,16 mol/L. A concentração de HCl variou entre 8 e 80 mmol/L e o tempo de aquecimento entre 12 e 192 h.

A Figura 3.6 mostra o resultado da análise por DRX das amostras sintetizadas com 8 mmol/L de HCl e tratada por intervalos de tempo entre 48 e 192 h.

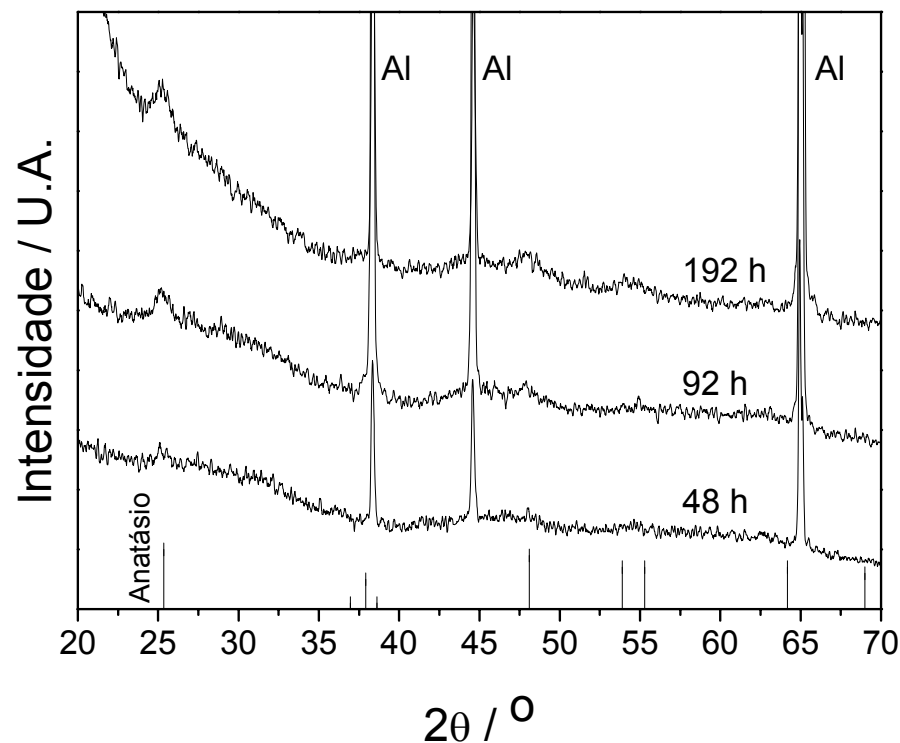


FIGURA 3.6 – Difratogramas das amostras sintetizadas com adição de 8 mmol/L de HCl.

A partir dos resultados mostrados na Figura 3.6 notou-se que os materiais tratados por 96 e 192 horas também não são cristalinos. Pode-se observar nos difratogramas destas amostras apenas um pico de difração pouco intenso em $25,3^\circ$ referente aos planos (101) da fase anatásio. Isso mostra que nestas condições devem ter sido formados núcleos de cristalização, porém, como a concentração de cloreto no meio é baixa, as amostras devem ser constituídas em grande parte por material amorfo. A fim de elucidar melhor a estrutura destes materiais, a amostra tratada por 192 h foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, cujos resultados são mostrados na Figura 3.7.

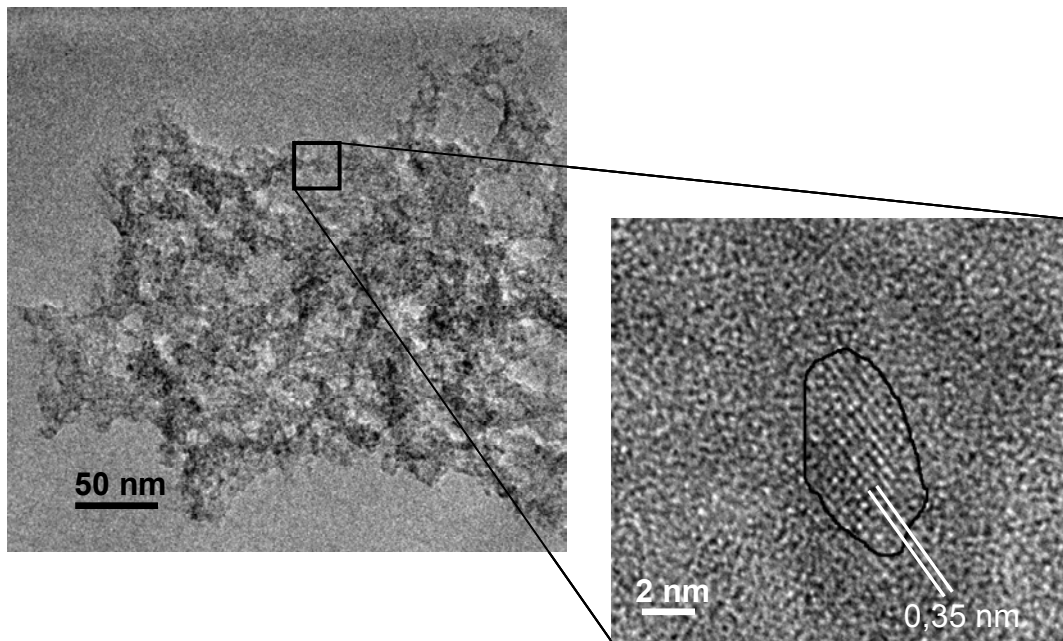


FIGURA 3.7 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da amostra tratada por 192 h com 8 mmol/L de HCl.

Na Figura 3.7 a imagem com menor amplificação mostra uma forma típica de materiais amorfos, sem contorno definido de grãos. Já na imagem com maior ampliação, pode-se observar uma partícula cristalina (circundada em preto) em meio a uma matriz amorfa. Esta partícula cristalina tem forma irregular e tamanho de 5 nm na maior dimensão. A distância entre os planos atômicos é de 0,35nm, que corresponde à distância entre os planos cristalográficos 101 da fase anatásio, segundo a ficha JCPDS 02-0387. Estes resultados estão de acordo com os resultados de DRX mostrados na Figura 3.6, que mostrava um fraco pico de difração deste material. Desta forma, pode-se concluir que esta amostra é predominantemente amorfa, porém possui pequenos núcleos de cristalização dispersos na estrutura desordenada.

Na Figura 3.8 são mostrados os resultados de difratometria de raios X das amostras sintetizadas com 16 e 32 mmol/L de HCl e tratadas por intervalos de tempo entre 12 e 192 horas. A Figura 3.9 também mostra resultados de DRX das amostras que receberam tratamento solvotermal por 192 horas e foram sintetizadas com 64 e 80 mmol/L de HCl. Nestas figuras, as linhas verticais sólidas e as pontilhadas mostram as posições esperadas para os picos de difração das fases anatásio e rutilo, respectivamente.

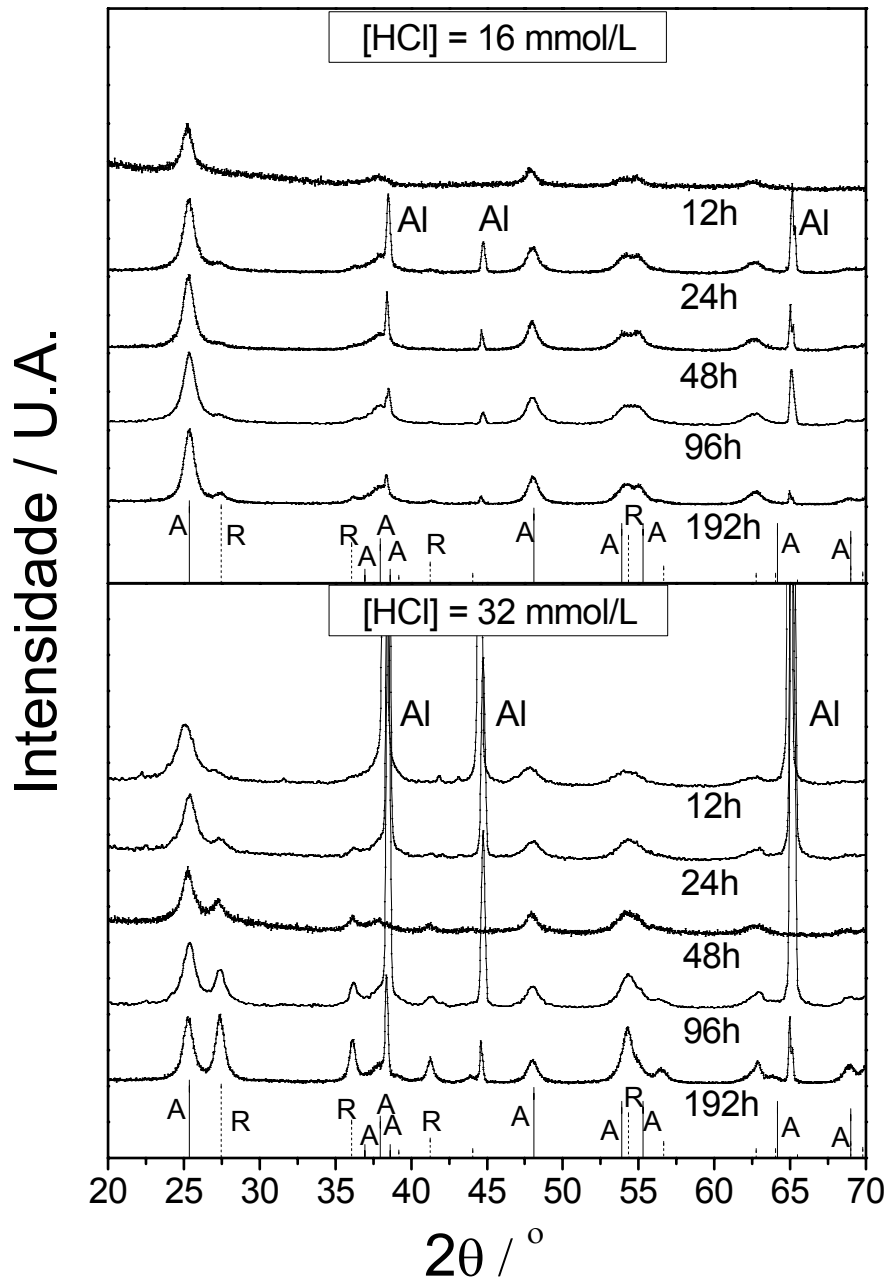


FIGURA 3.8 – Difractogramas das amostras preparadas com 16 e 32 mmol/L de HCl e tratadas entre 12 e 192 horas.

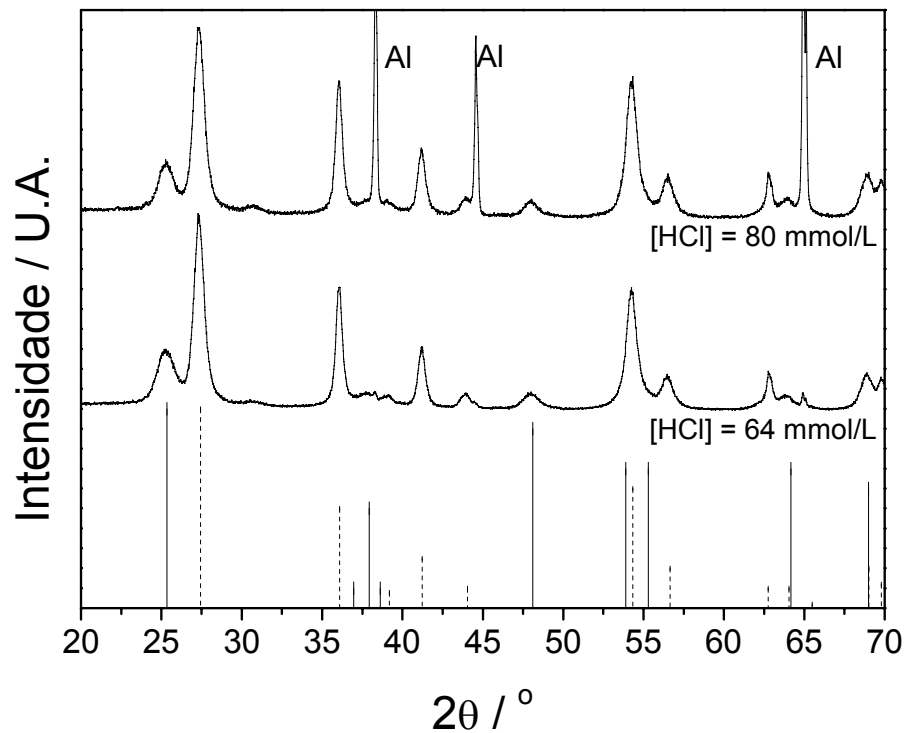


FIGURA 3.9 – Difratomogramas das amostras tratadas por 192 horas e sintetizadas com a adição de 64 e 80 mmol/L de HCl.

A partir dos resultados das Figuras 3.8 e 3.9, concluiu-se que somente a amostra preparada com a adição de 16 mmol/L de ácido clorídrico e tratada por 12 horas é monofásico, apresentando-se como anatásio puro. Todas as outras amostras são compostas de misturas entre as fases anatásio e rutilo do TiO_2 .

A partir desses resultados e por meio das equações apresentadas na seção 2.2.1, calculou-se os parâmetros de rede de ambas as fases e também o tamanho médio de cristalito para cada uma das amostras. Estes valores são mostrados na Tabela 3.1. Nesta tabela, a e c representam os parâmetros de rede das duas fases tetragonais, anatásio e rutilo. D_m é o tamanho médio de cristalito e os sub-índices a e r representam anatásio e rutilo, respectivamente.

TABELA 3.1 – Valores dos parâmetros de rede e domínio de coerência cristalográfica das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de HCl e tratadas por diferentes intervalos de tempo.

t / h	[HCl] / mmol/L	a_a / nm	c_a / nm	a_r / nm	c_r / nm	$D_{m,a}$ / nm	$D_{m,r}$ / nm
12	16	0,379	0,950	-	-	6,5	-
24	16	0,378	0,945	0,469	0,296	6,8	5,9
48	16	0,379	0,940	0,467	0,296	6,1	6,3
96	16	0,380	0,943	0,468	0,295	6,1	7,1
192	16	0,378	0,940	0,466	0,296	5,6	6,5
12	32	0,379	0,937	0,463	0,296	8,4	9,2
24	32	0,378	0,938	0,463	0,295	8,4	9,3
48	32	0,379	0,950	0,461	0,294	7,8	11,0
96	32	0,377	0,949	0,459	0,295	8,2	10,8
192	32	0,379	0,950	0,461	0,296	8,5	11,2
192	64	0,378	0,944	0,461	0,296	7,1	12,7
192	80	0,379	0,945	0,463	0,295	8,5	13,4

Os resultados de parâmetro de rede mostrados na Tabela 3.1 estão todos de acordo com os valores $a_a = 0,377$ nm, $c_a = 0,949$ nm, $a_r = 0,458$ e $c_r = 0,295$ nm apresentados pelas fichas cristalográficas já citadas anteriormente. Considerando que o erro nestas medidas é da ordem de 0,01 nm, pode-se concluir que todas as amostras são iguais neste quesito. SWAMY et al. observaram variações nos parâmetros de rede em nanopartículas de TiO₂ com diâmetros abaixo de 10 nm⁹⁷, utilizando difração de raios X com alta resolução, com fonte de luz síncrotron. Os autores observaram tanto contração como expansão da rede cristalina, dependendo das condições de síntese. Contudo, o mesmo efeito não pôde ser observado neste trabalho, provavelmente devido à menor resolução aqui utilizada.

Os valores calculados de domínio de coerência cristalográfica não mostram nenhuma relação entre estes e o tempo de tratamento térmico. Por outro lado, observa-se que maiores concentrações de HCl levam à formação de partículas maiores. Isso pode estar relacionado com o fato de o cloreto se ligar à superfície, no lugar do surfactante. Desta forma, a superfície fica livre e poderia ocorrer o crescimento a partir da incorporação de complexos peroxo-titânio na partícula. Os

valores relacionados à fase rutilo são controversos, já que trabalhos da literatura afirmam que esta fase seria instável para valores menores que 12nm²⁹. Acredita-se que estes valores são resultantes da baixa intensidade dos picos de difração, o que acarretaria em um erro no ajuste da curva experimental, e assim estes valores não correspondem ao tamanho real de partícula.

Utilizou-se a equação 2.4 no cálculo da composição de fases dessas amostras. As Figuras 3.10 e 3.11 mostram a relação entre a fração de anatásio nas amostras com o tempo de reação e com a concentração de ácido clorídrico, respectivamente.

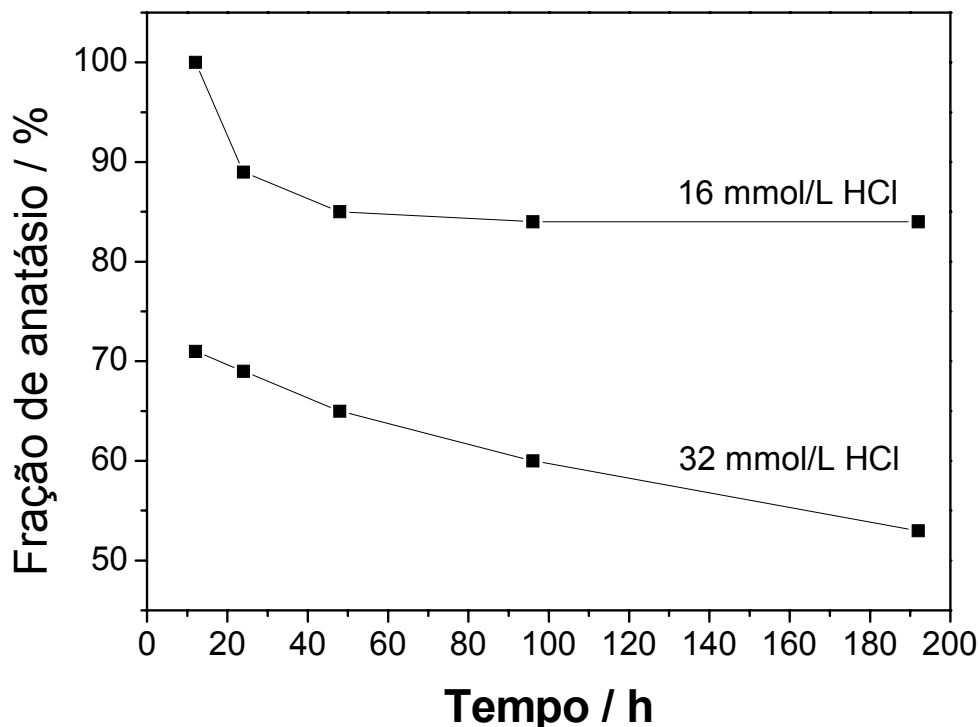


FIGURA 3.10 – Composição das amostras em função do tempo de reação.

As duas figuras mostram que a quantidade de anatásio diminui tanto em função do tempo de reação como em função da concentração de cloreto em solução. Estes resultados estão de acordo com resultados da literatura^{82,84} e mostram que o mecanismo de transformação de fases em meio orgânico utilizado neste trabalho deve ser bastante similar com aquele em meio aquoso utilizado nos trabalhos citados. Em geral, estes mostram a formação da fase rutilo a partir da coalescência entre partículas de anatásio. A Figura 3.12 ilustra a composição de fases das amostras, relacionando o tempo de tratamento solvotermal com a

concentração de cloreto. O diagrama se divide em três partes. Na primeira, em concentrações de cloreto abaixo de 8 mmol/L, todas as amostras se mostraram amorfas ou prioritariamente amorfas. A segunda região compreende somente um ponto experimental, no qual anatásio pura foi formada. Já as condições experimentais utilizadas na terceira região resultaram em uma mistura de materiais, sendo que a concentração de rutilo aumenta na direção da flecha em diagonal mostrada na figura.

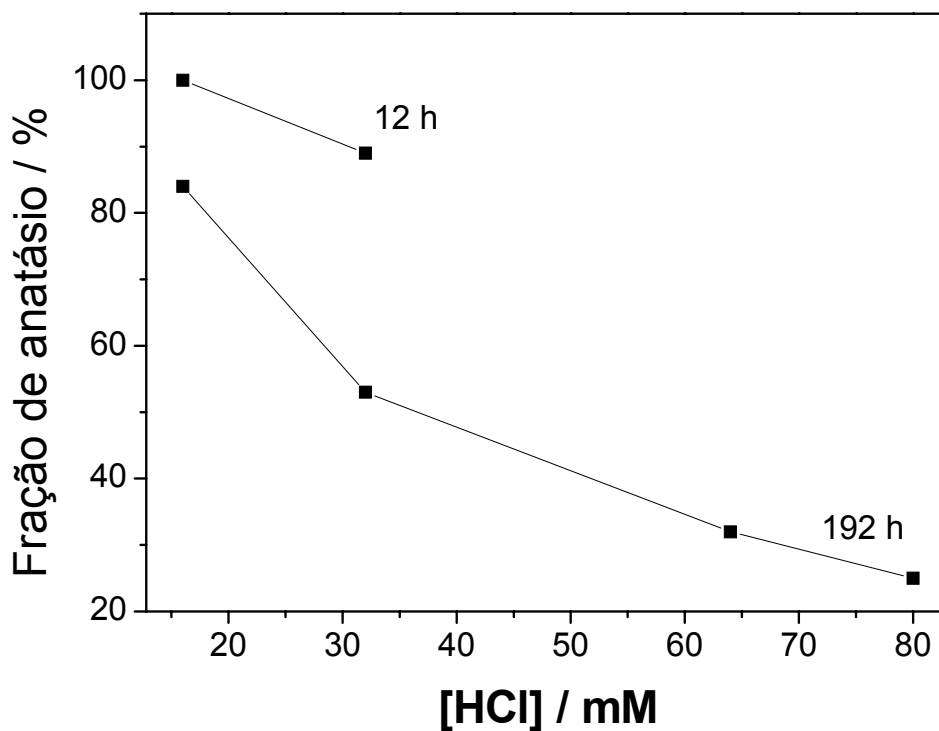


FIGURA 3.11 – Composição das amostras em função da concentração de HCl.

Cabe aqui ressaltar que a rota proposta permitiu o preparo de nanocristais de anatásio pura, porém não foi possível preparar uma amostra contendo somente rutilo. A amostra com maior proporção desta fase, sintetizada com 80 mmol/L de ácido clorídrico e tratada por 192 horas, contém 85% de rutilo. Seria esperado que a adição de quantidades maiores de cloreto levaria à formação deste material. Contudo, ao se adicionar HCl em concentrações da ordem de 100 mmol/L, ocorreu a gelificação do colóide, impedindo a continuação do experimento. O processo de formação do gel e desestabilização do sistema coloidal devido às altas concentrações de HCl ainda precisam ser melhor elucidados.

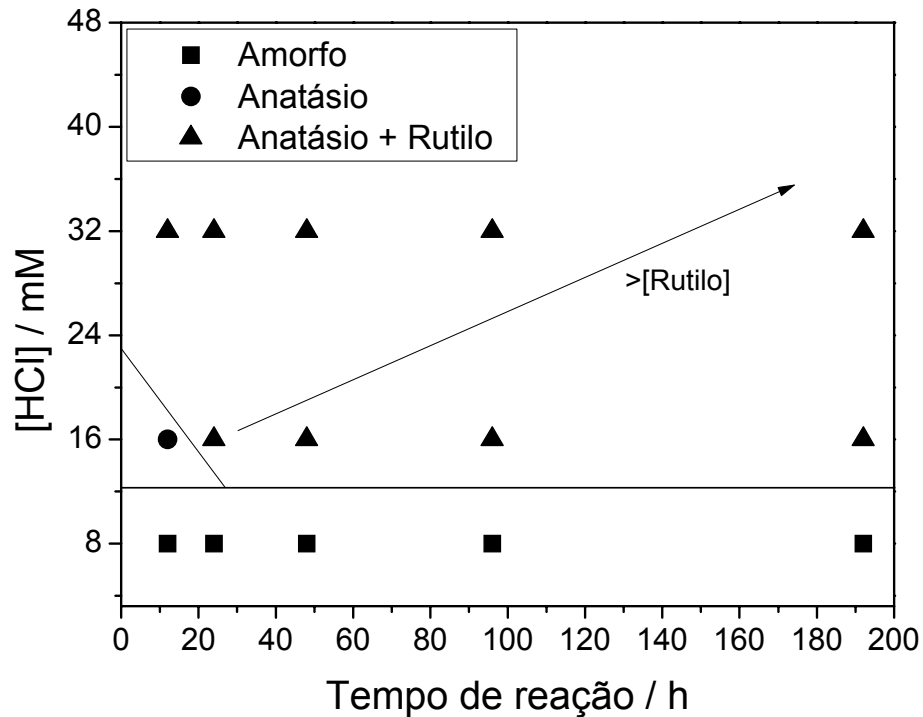


FIGURA 3.12 – Diagrama [HCl] x tempo de reação.

A fim de comparar os dados de difração de raios X quanto à formação de fases dos materiais sintetizados neste trabalho, utilizou-se também a espectroscopia Raman. Sabe-se da literatura que as diferentes fases cristalinas do TiO_2 possuem modos vibracionais distintos e, conseqüentemente, apresentam espectros de espalhamento Raman diferentes²⁵. Os espectros das fases anatásio e rutilo, obtidos a partir de amostras comerciais e utilizando-se a técnica apresentada na Seção 2.2.2, são mostrados na Figura 3.13. Na Figura 3.14 são mostrados os espectros obtidos nas análises das amostras sintetizadas com a adição de HCl ao meio reacional com concentração de 16 e 32 mmol/L e tratadas por diferentes intervalos de tempo. Nesta Figura, as linhas verticais sólidas e pontilhadas mostram as posições nas quais eram esperados picos de espalhamento de luz devido à presença das fases anatásio e rutilo, respectivamente.

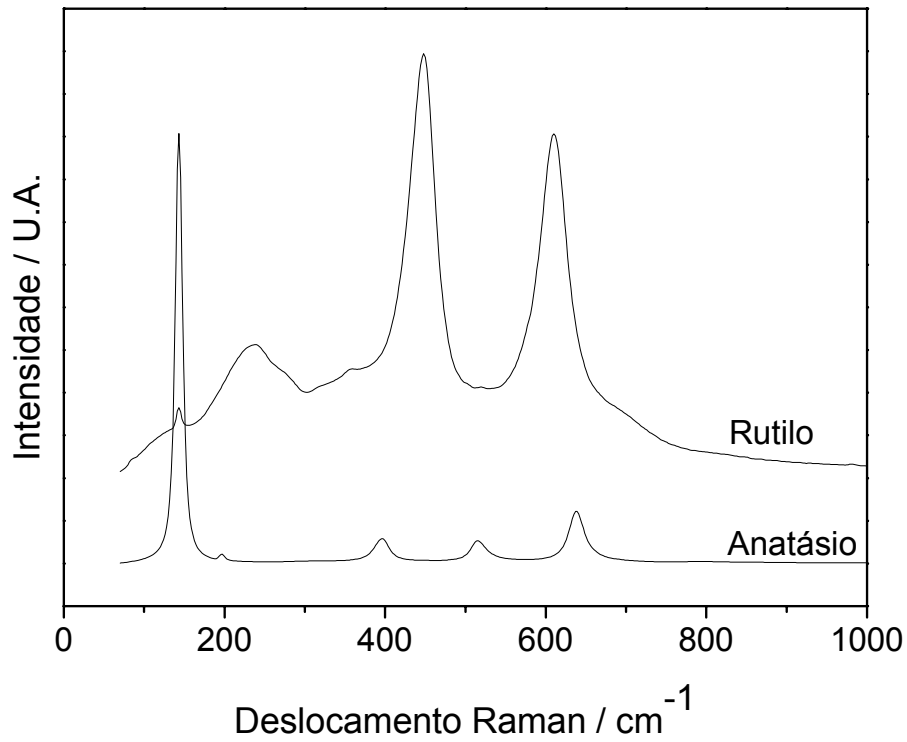


FIGURA 3.13 – Espectros de espalhamento Raman das fases anatásio e rutilo do TiO₂.

Como pode ser observado na Figura 3.14, as amostras sintetizadas neste trabalho não apresentaram espectro de espalhamento Raman definido, como era esperado para amostras cristalinas²⁵. O estudo apresentado por SWAMY et al. elucidou este fato⁹⁸. A Figura 3.15, extraída deste artigo, mostra o efeito do tamanho de cristalito nas características do espectro Raman.

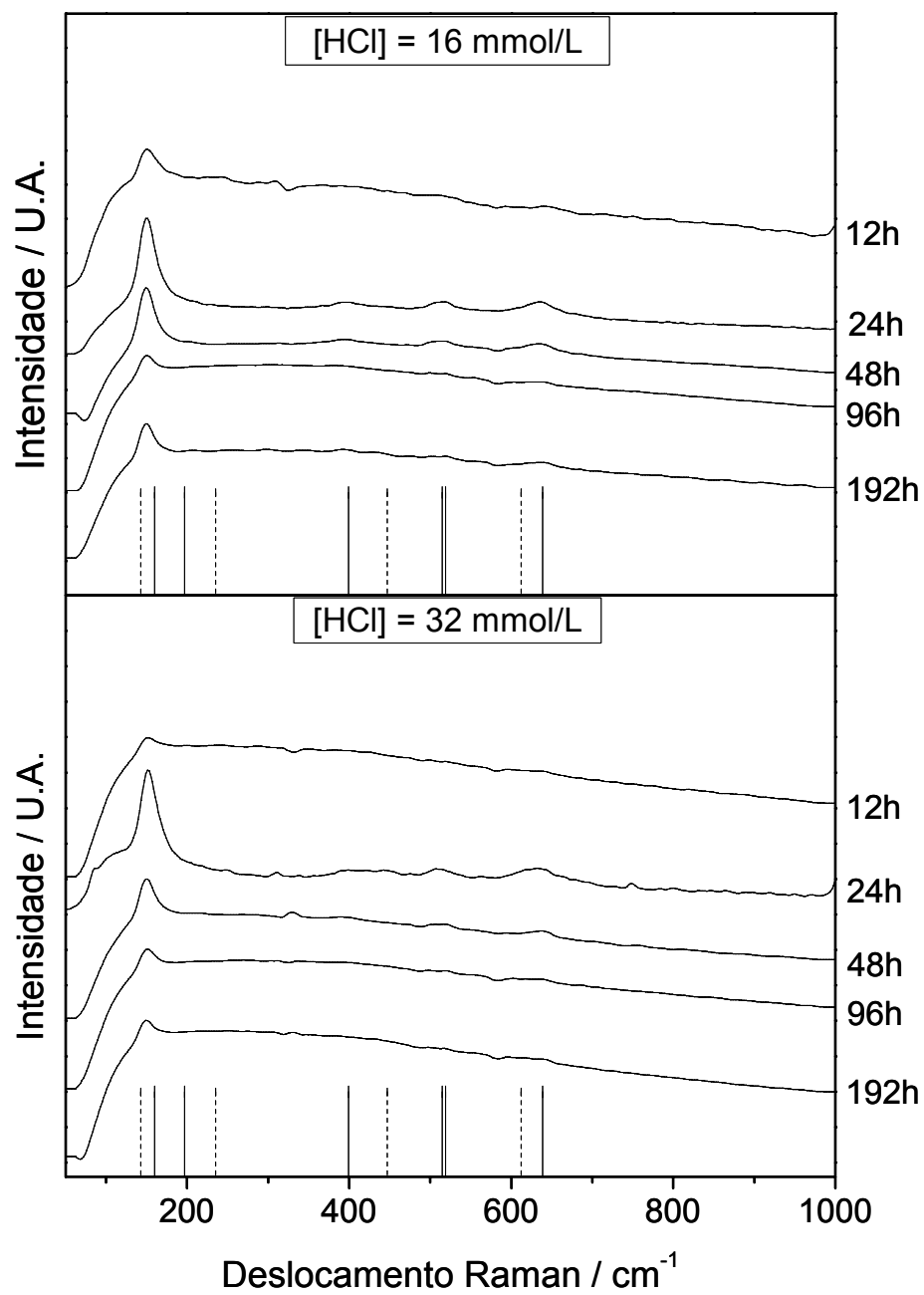


FIGURA 3.14 – Espectros de espalhamento Raman das amostras sintetizadas com a adição de HCl.

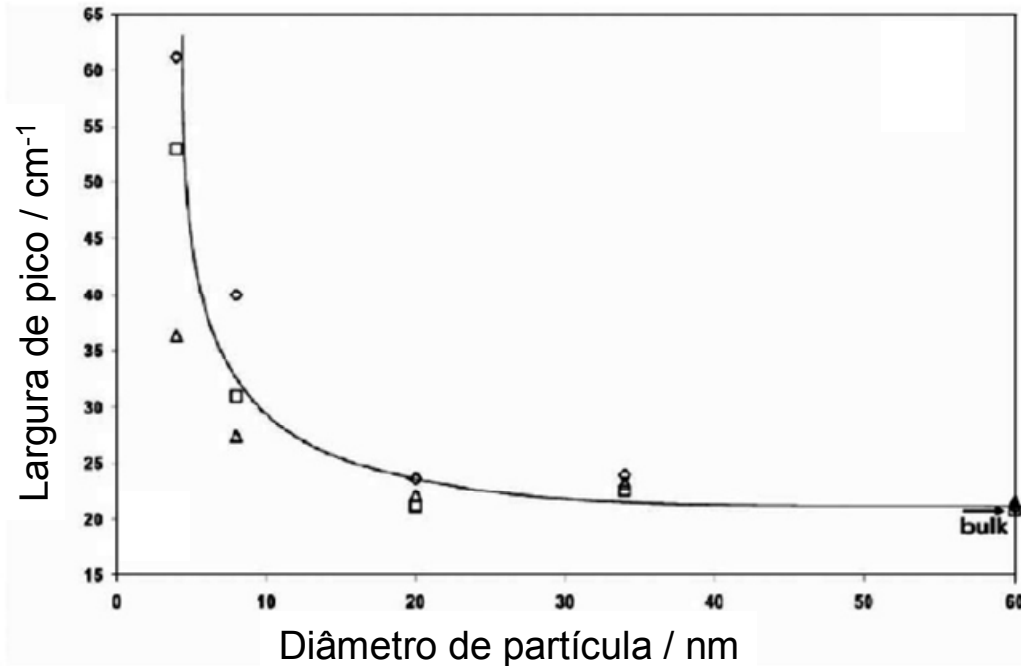


FIGURA 3.15 – Largura a mais altura dos picos de espalhamento Raman em função do tamanho médio de cristalito. Adaptado de SWAMY et al.⁹⁸.

O trabalho de SWAMY et al. mostra claramente que a diminuição do tamanho médio de partícula causa um alargamento dos picos de espalhamento. Os modos vibracionais dos cristais no seu interior e nas proximidades da superfície são diferentes. Próximo à superfície da partícula não há continuidade do cristal, e assim, os modos vibracionais passam a ter energia ligeiramente diferente. Na prática, este fato é observado como alargamento dos picos de espalhamento. Com a diminuição do tamanho de partícula, a proporção de átomos nas proximidades da superfície aumenta significativamente. Assim, quanto menor o tamanho de partícula, maior deve ser a largura dos picos observados no espectro.

No caso específico do TiO_2 , a largura tende a valores muito altos para partículas da ordem de 5 nm. Na prática, o alargamento pronunciado de um pico significa a obtenção de um espectro não definido. O cálculo de tamanho médio de cristalito por meio de difração de raios X mostra valores desta ordem de grandeza, como pode ser observado na Tabela 3.1. Assim, os dados de espectroscopia Raman e DRX são concordantes quanto à formação de materiais nanoestruturados.

Outro fator importante a ser ressaltado é que a intensidade dos picos de espalhamento Raman é função da frequência da radiação incidente elevada à quarta potência⁹⁹. No trabalho de SWAMY e colaboradores foi utilizado um laser

com comprimento de onda de 514,5 nm (Ar^+) enquanto neste trabalho foi utilizado um laser com 1064 nm (Nd:YAG). Desta forma, o sinal de espalhamento obtido por aqueles autores é cerca de 16 vezes mais intenso, permitindo a aquisição de espectros inclusive de nanopartículas de TiO_2 . Assim, a espectroscopia Raman não permitiu a caracterização das amostras quanto à composição de fases das mesmas, contudo, fornece uma forte evidência de que os materiais sintetizados neste trabalho são nanoestruturados.

Para confirmar a natureza nanoestruturada dos materiais sintetizados neste trabalho, utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão-varredura. As micrografias mostradas na Figura 3.16 são referentes à amostra sintetizada com a adição de 16 mmol/L de HCl e tratada por 12 horas, composta de anatásio pura segundo os dados de difratometria de raios X. A Figura 3.17 mostra a distribuição de tamanho de partículas obtido a partir da medição das partículas desta amostra.

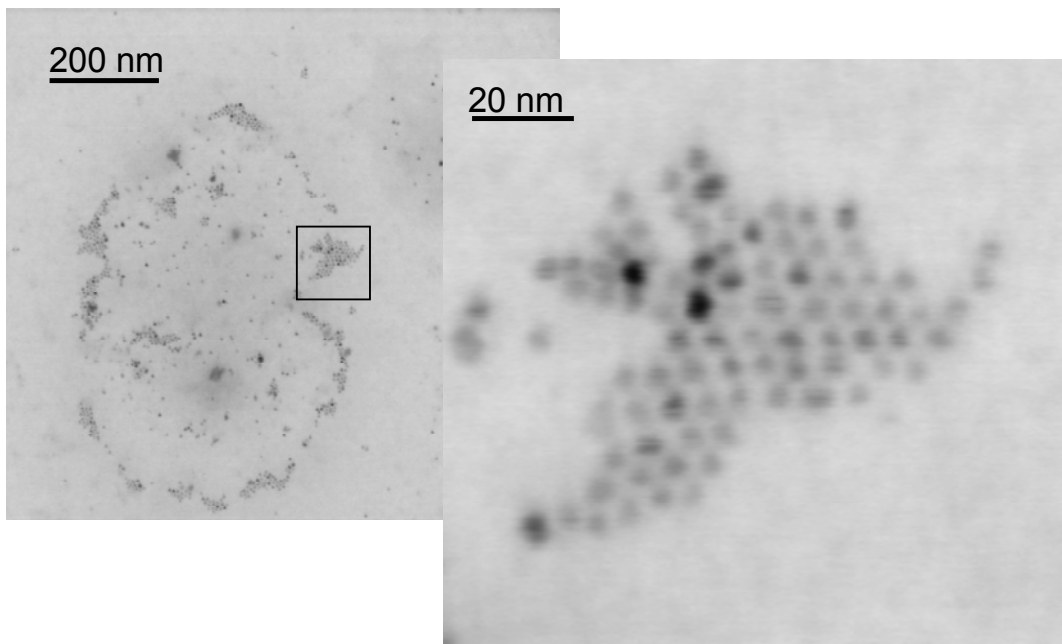


FIGURA 3.16 – Micrografias da amostra sintetizada com 16 mmol/L de HCl e tratada por 12 horas.

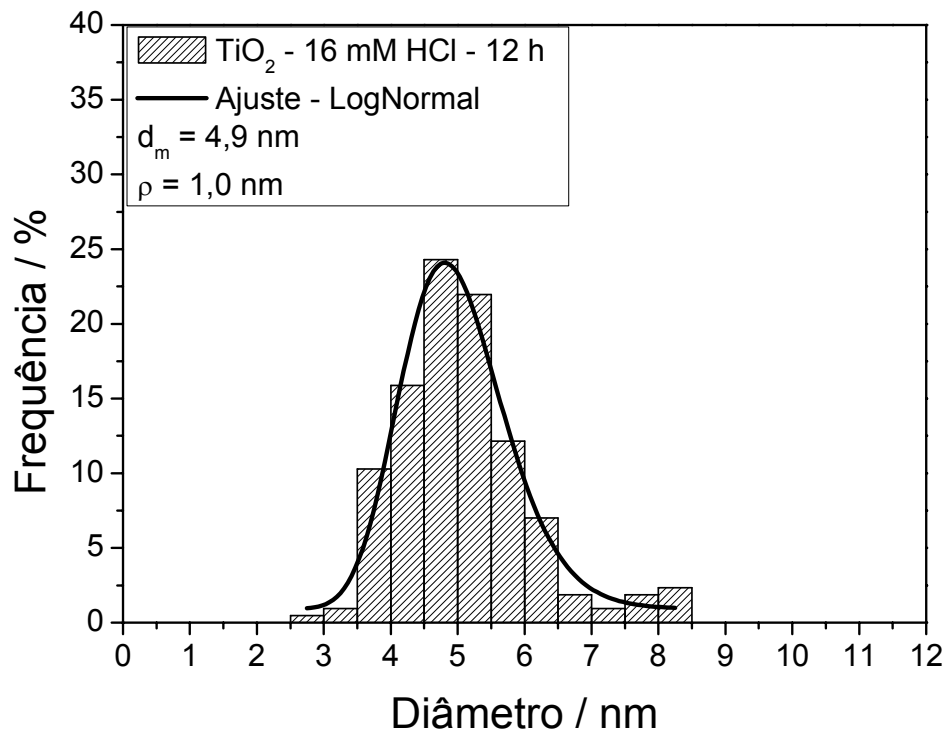


FIGURA 3.17 – Distribuição de tamanho de partículas da amostra sintetizada com 16 mmol/L de HCl e tratada por 12 horas.

Pôde ser observado neste ensaio de microscopia que a amostra em questão é homogênea, composta de partículas esféricas de anatásio. O diâmetro médio das partículas é igual a 4,9 nm e o desvio padrão da distribuição de tamanho é igual a 1,0 nm. Atualmente se aceita que um material seja considerado monodisperso quando o valor do desvio padrão é igual ou inferior à 5% do valor médio ². Assim, a amostra em questão não pode ser considerada monodispersa, porém, o valor de 1 nm para a medida de dispersão da distribuição é considerado satisfatório e comparável a trabalhos apresentados na literatura que envolvem síntese de nanomateriais em meio solvotermal ^{56,100}.

A diferença de contraste entre as partículas é devido ao fato das mesmas estarem orientadas em diferentes direções cristalográficas em relação ao feixe incidente ⁹⁵. O fato de não haver contraste em uma mesma partícula revela a natureza monocristalina das partículas.

Outro fator importante é o distanciamento observado entre as partículas, formando uma estrutura similar àquela mostrada na Figura 1.7. Esta distância entre as partículas é regular e da ordem de 1nm. Isto é uma forte evidência que o surfactante, ácido oléico, está ligado na superfície das partículas e impedindo a aglomeração das mesmas. A literatura apresenta vários exemplos de estruturas

similares, com distanciamento entre partículas da mesma ordem de grandeza, de diferentes materiais, nos quais a aglomeração de partículas é prevenida pelo uso de diversos agentes estabilizantes [1-3, 7, 25, 89].

A amostra contendo o maior teor da fase rutilo, sintetizada com 80 mmol/L de HCl e tratada por 192 horas, também foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão-varredura. As imagens resultantes destes ensaios são mostradas na Figura 3.18.

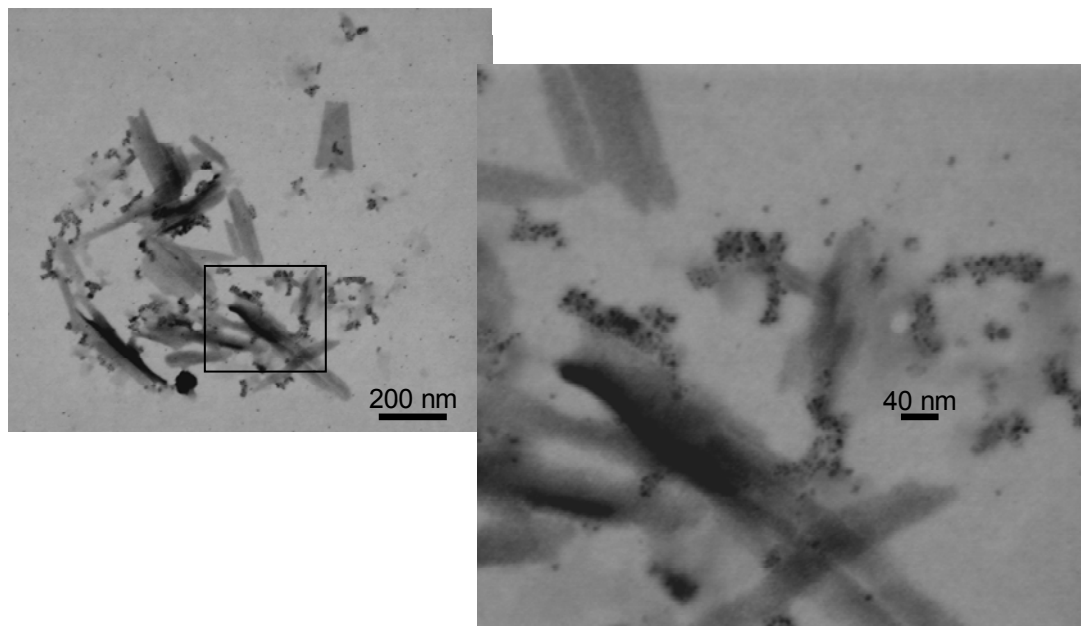


FIGURA 3.18 – Micrografias da amostra sintetizada com 80 mmol/L de HCl e tratada por 192 horas.

Como pode ser observado nas micrografias apresentadas na Figura 3.18, a amostra possui partículas com duas formas distintas. Partículas esféricas com diâmetro da ordem de 5 nm e bastante homogêneas em tamanho; e também estruturas anisotrópicas tipo nanofios, com largura por volta de 50 nm e comprimento da ordem de 500 nm, estas com tamanho não homogêneo. Não foi possível realizar uma análise estatística do tamanho destas estruturas devido ao pequeno número das mesmas nas imagens obtidas.

RIBEIRO et al. observaram dois formatos em amostras de TiO_2 cristalizados em meio hidrotermal ⁸². Por meio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, os autores puderam verificar que as estruturas menores, com forma tipo bi-pirâmide, eram constituídas de anatásio enquanto que

estruturas anisotrópicas tipo fios eram formadas por rutilo. Também foi visto que a quantidade de rutilo aumenta em função do tempo de reação. Ainda, foi verificado neste trabalho que os nanofios eram formados a partir da coalescência orientada entre as estruturas menores. Como a fase rutilo é mais estável em estruturas com maior tamanho, ocorre o aumento do teor da mesma com o aumento do tamanho médio das partículas.

Pode-se dizer que os resultados obtidos em meio orgânico são semelhantes. A quantidade de rutilo aumenta em amostras que receberam tratamentos térmicos por tempos mais longos. Também parece semelhante o processo de formação da fase rutilo. Na imagem com maior ampliação pode-se observar um conjunto de partículas esféricas alinhadas, como que na iminência de formação de um fio.

Isso também está relacionado com os resultados de DRX. Estes mostram que o tamanho médio de cristalito da fase anatásio não muda significativamente com o tempo de reação. Como pode ser visto na Figura 3.18, as partículas esféricas têm tamanho muito similar àqueles observados na Figura 3.16, que mostra a forma da amostra constituída de anatásio pura. O valor de domínio de coerência cristalográfica também não apresenta grandes variações para a fase rutilo, o que é uma evidência de que as estruturas anisotrópicas, provavelmente formadas por esta fase, são de natureza policristalina.

O espaçamento entre as partículas mostradas na Figura 3.16 é geralmente atribuído à presença do surfactante ligado na superfície da partícula. Para verificar se há agente estabilizante nas amostras mesmo depois do processo de lavagem, foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho, por meio da técnica de reflectância difusa. A Figura 3.19 mostra os espectros de uma amostra comercial de anatásio e da amostra sintetizada com a adição de 16 mmol/L de cloreto e tratada por 12 horas a 120°C.

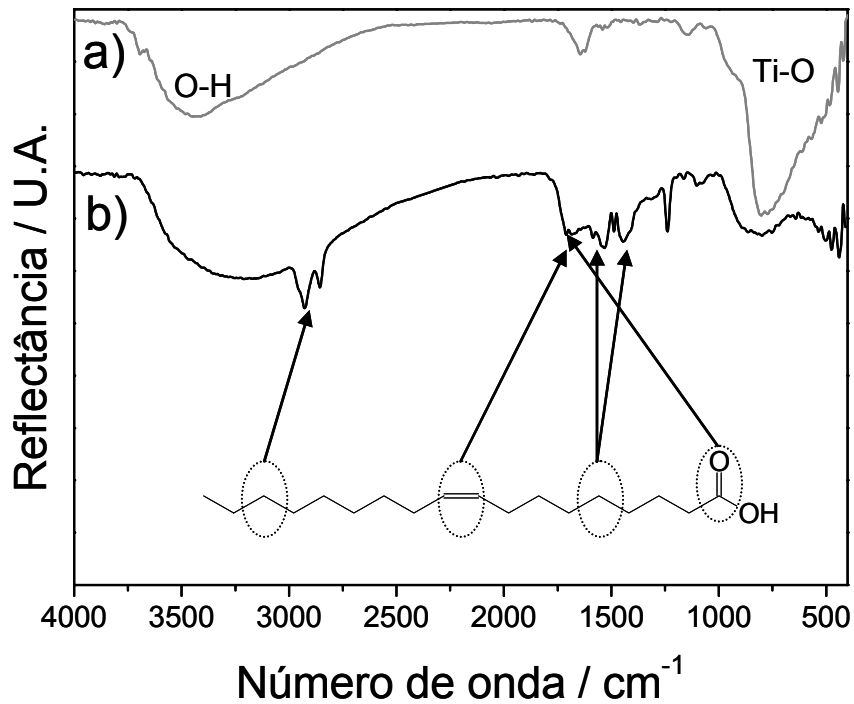


FIGURA 3.19 – Espectro de reflectância no infravermelho da amostra de anatásio comercial (a) e da amostra de anatásio sintetizada neste trabalho (b).

O espectro da amostra comercial apresenta três principais bandas de absorção. A banda larga centrada em 3440 cm^{-1} é devida às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos hidroxilas ligadas na superfície do óxido ¹⁰¹. A banda em 1640 cm^{-1} é relacionada com a deformação angular simétrica no plano destes mesmos grupos. Já a banda de alta intensidade em 620 cm^{-1} está relacionada com os modos vibracionais das ligações entre titânio e oxigênio do material cristalino.

No caso da amostra sintetizada neste trabalho, podem-se observar as mesmas bandas e também bandas relacionadas com a presença do ácido oléico. Em 2926 e em 2853 cm^{-1} podem ser observadas as absorções relacionadas com as deformações axiais assimétrica e simétrica dos grupos CH_2 , respectivamente. Em 1465 cm^{-1} e em 1350 cm^{-1} são observadas as absorções devido à deformação angular simétrica no plano e fora do plano dos mesmos grupos. Observa-se também uma banda em 1750 cm^{-1} típica do ânion carboxilato, relacionada com as deformações axiais das ligações entre carbono e oxigênio ¹⁰¹.

A presença das bandas de absorção relacionadas com a presença de grupos hidroxilas superficiais nos mostra que a superfície não está completamente recoberta com o ânion oleato. Contudo, a presença deste explica o caráter

hidrofóbico das amostras obtidas neste trabalho. A presença de cadeias orgânicas permite a obtenção de suspensões coloidais estáveis em solventes apolares, como pôde ser observado durante o processo de lavagem dos pós.

Cabe aqui ressaltar que não foram observadas bandas de absorção relacionadas com a presença do solvente, difenil éter. Isto mostra que o processo de lavagem foi bem sucedido, e também que o surfactante está ligado fortemente na superfície das partículas. Desta forma, pode-se concluir que a formação de um material não aglomerado é realmente devido à presença do agente estabilizante. Estes resultados são também iguais àqueles obtidos por THISTLETHWAITE e colaboradores no estudo de adsorção de íons oleato na superfície do óxido de titânio⁹⁴. Os resultados das análises das demais amostras são mostrados na Figura 3.20.

Os espectros mostrados na Figura 3.20 revelam a presença do agente estabilizante ácido oléico ligado na superfície de todas as amostras. As bandas mostradas na Figura 3.19 também estão presentes naqueles da Figura 3.20. Contudo, observou-se que a intensidade das bandas relacionadas com o ácido oléico diminui tanto em função do tempo de tratamento solvotermal quanto em função da concentração de ácido clorídrico.

Este fato pode estar relacionado com a formação de rutilo nas mesmas amostras. Na amostra constituída somente de anatásio não há contato entre as partículas, como mostrado nas imagens de microscopia eletrônica, assim seria esperado que não houvesse coalescência entre estas e conseqüentemente não ocorreria a formação de rutilo. Porém, sabe-se da literatura que os íons cloreto reagem com ácidos carboxílicos formando o cloreto de alquila correspondente¹⁰². Assim, com tratamentos térmicos mais longos e maior concentração de cloreto, é esperado que um maior número deste fenômeno ocorra. Com a eliminação do oleato ligado na superfície das partículas, pode acontecer a coalescência entre as mesmas e, conseqüentemente, a formação das estruturas anisotrópicas e da fase rutilo.

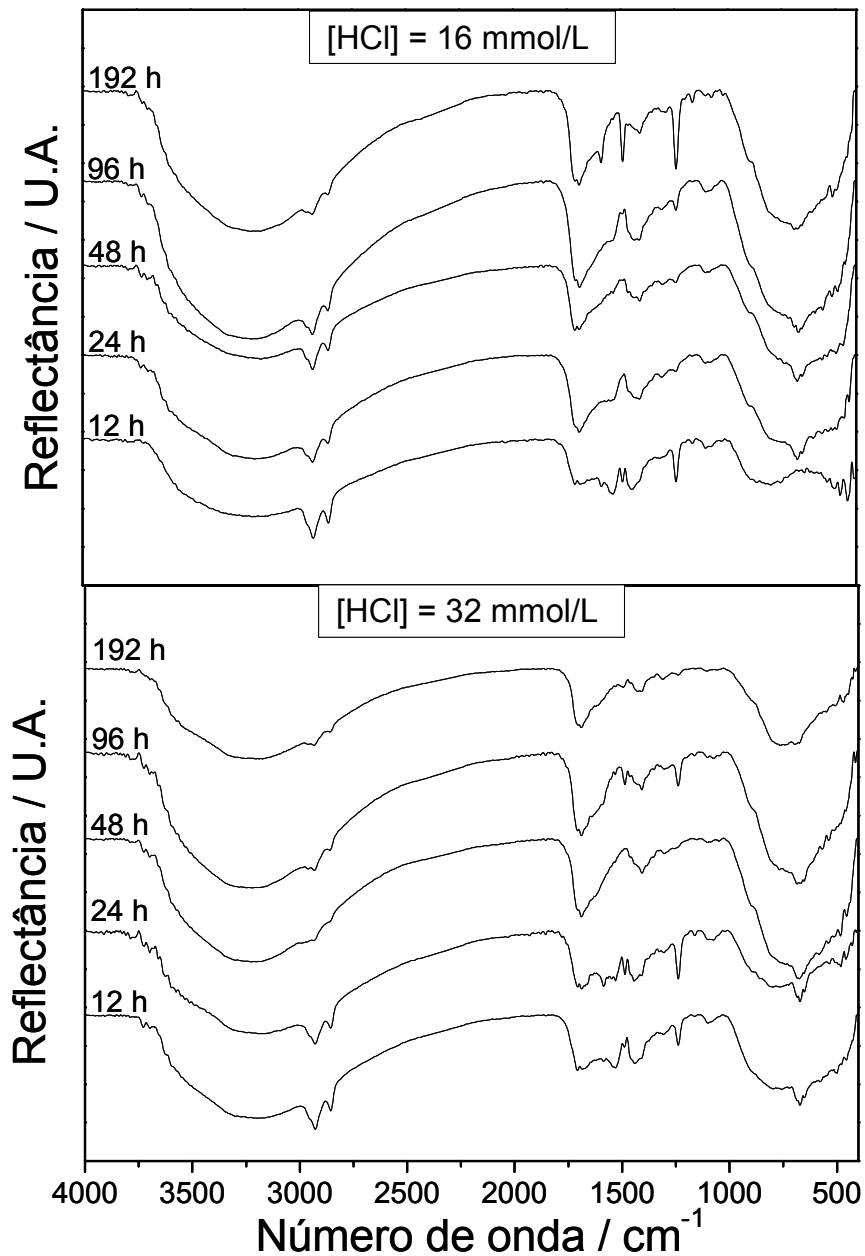


FIGURA 3.20 – Espectro de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com a adição de HCl.

Assim, estes resultados nos permitem concluir que a adição de uma base de Lewis ao sistema é necessária para que ocorra a cristalização do TiO_2 . Pôde-se também concluir que a quantidade de rutilo nas amostras aumenta em função do tempo de tratamento e também em função da concentração de HCl. Ainda, que a fase rutilo é formada a partir da coalescência entre partículas de anatásio.

3.4 – Variação da concentração de ácido oléico

Uma das vantagens dos métodos solvotermiais de síntese de materiais nanoestruturados é o controle do tamanho das partículas sintetizadas. Em geral, utilizam-se diferentes concentrações de surfactantes para este fim. Normalmente, quanto maior a concentração de agente estabilizante, menor o tamanho médio das estruturas formadas ².

Com o intuito de preparar nanopartículas de óxido de titânio com diferentes tamanhos, realizou-se um estudo sobre a influência da concentração de ácido oléico nesta propriedade. Os resultados anteriores mostraram que é possível obter anatásio pura adicionando-se 16 mmol/L de HCl no meio reacional e submetendo o mesmo a um tratamento solvotermal a 120°C por 12 horas. Com esta rota foram obtidas nanopartículas com tamanho médio de 4,9 nm e desvio padrão de 1,0 nm. Também nesta rota, a razão entre a concentração de surfactante e íons titânio foi de 3:1.

Nestes ensaios, utilizou-se a mesma rota na qual o material monofásico foi obtido anteriormente. A razão entre as concentrações de ácido oléico e titânio foi variada entre 2 e 5. A Figura 3.21 mostra os resultados de difratometria de raios X obtidos nas análises destas amostras. As linhas verticais sólidas e pontilhadas mostram as posições esperadas dos picos de difração das fases anatásio e rutilo, respectivamente. A Tabela 3.2 mostra os valores calculados de parâmetros de rede e tamanho médio de cristalito para estas amostras.

Observou-se nos resultados mostrados na Figura 3.21 que somente a amostra preparada com a relação $[HOI] / [Ti^{4+}]$ igual a 3 se apresentou monofásica, sendo todas as outras compostas de misturas entre anatásio e rutilo. Não foi possível observar qualquer relação entre a concentração de rutilo com as diferentes concentrações de surfactante. No caso da amostra preparada com $[HOI] / [Ti^{4+}] = 2$, pode ter ocorrido a formação de partículas maiores já que havia menos surfactante em solução. Este aumento de tamanho pode ser responsável pela formação da fase rutilo. Também se sabe da literatura que a fase rutilo é formada preferencialmente em meios reacionais ácidos, desta forma, o excesso de ácido oléico pode ter contribuído para a formação da mesma. Assim, observou-se que a rota na qual se utiliza $[HOI] / [Ti^{4+}] = 3$ é ideal no preparo de anatásio pura.

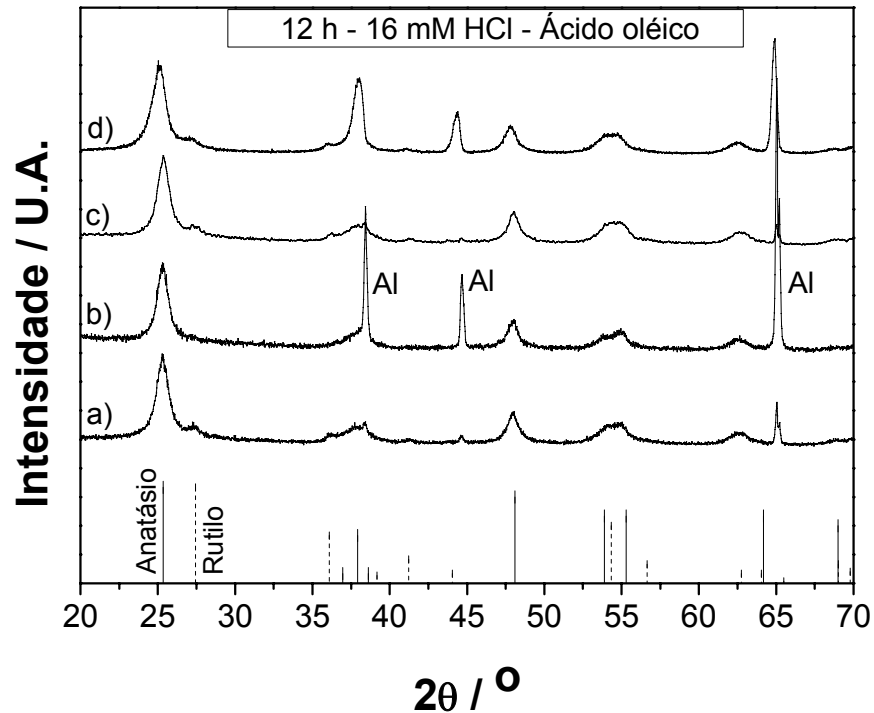


FIGURA 3.21 – Difractogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de ácido oléico. $[HOI] / [Ti^{4+}]$ igual a 2 (a), 3(b), 4(c) e 5(d).

TABELA 3.2 – Parâmetros de rede e domínio de coerência cristalográfica das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de ácido oléico.

$[HOI] / [Ti^{4+}]$	a_a / nm	c_a / nm	a_r / nm	c_r / nm	$D_{m,a} / \text{nm}$	$D_{m,r} / \text{nm}$	% Rutilo
2	0,378	0,950	0,469	0,296	9,9	7,0	11
3	0,379	0,950	-	-	6,5	-	-
4	0,379	0,940	0,467	0,296	7,5	6,8	13
5	0,380	0,943	0,468	0,295	4,3	7,1	14

Esperava-se que com uma maior quantidade de surfactante partículas menores fossem formadas. Porém, os dados experimentais não mostraram uma relação direta entre estes dois parâmetros. No caso da fase anatásio, pôde-se observar apenas uma tendência em se formar cristalitos menores com a adição de mais ácido oléico.

Analisaram-se também estas amostras por espectroscopia na região do infravermelho. Estes resultados são mostrados na Figura 3.22. Os espectros obtidos são semelhantes àquele mostrado na Figura 3.19, no qual pode-se observar

a presença de bandas de absorção relativas ao óxido de titânio e também ao ácido oléico. Porém, nenhuma diferença significativa foi observada entre estes espectros.

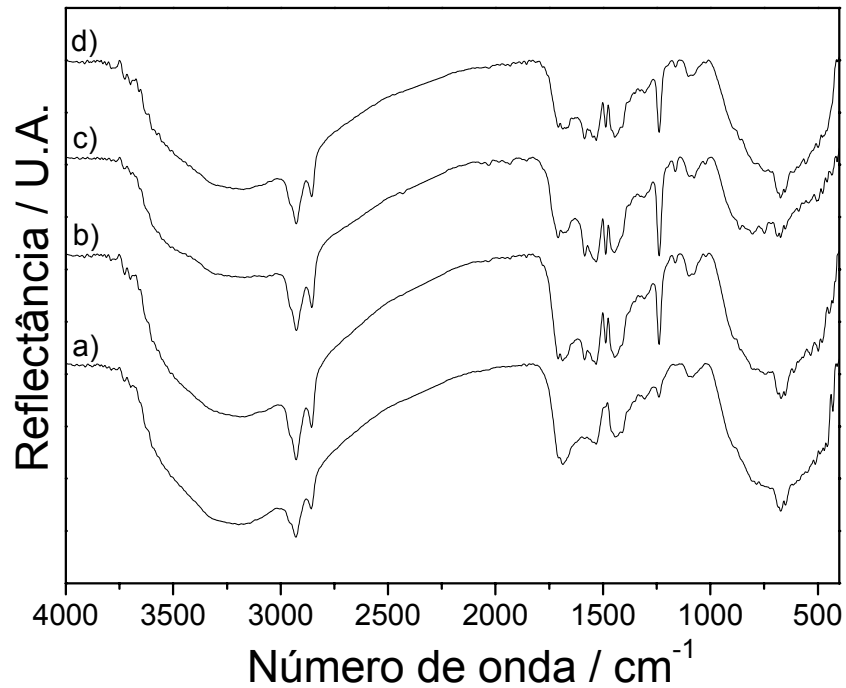


Figura 3.22 – Espectros de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de surfactante. $[HOI] / [Ti^{4+}]$ igual a 2(a), 3(b), 4(c) e 5(d).

Assim, pôde-se concluir que a adição de diferentes concentrações de ácido oléico não foi satisfatória na síntese de materiais monofásicos com diferentes tamanhos de partícula por meio do método proposto. Somente a amostra sintetizada com razão $[HOI] / [Ti^{4+}]$ igual a 3 é monofásica. Pode-se somente afirmar que há uma tendência em se formar cristalitos menores da fase anatásio com o aumento da concentração de ácido oléico.

3.5 – Influência de diferentes surfactantes

Com o intuito de verificar a influência de diferentes agentes estabilizantes, foram realizadas sínteses utilizando-se a oleilamina (OINH₂) e o óxido de trioctil-fosfina (TOPO). Nestes testes, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na literatura⁸⁹ e apresentadas na seção 3.1: [Surfactante] = 0,06 mol/L, [Ti⁴⁺] = 0,02 mol/L, [H₂O₂] = 0,16 mol/L, mantendo-se a solução a 120°C por 48h. Cabe aqui ressaltar que nestes ensaios não foi adicionado o cloreto, a fim de se observar a influência somente dos surfactantes. A Figura 3.23 mostra os resultados de difração de raios X obtidos na análise destas amostras.

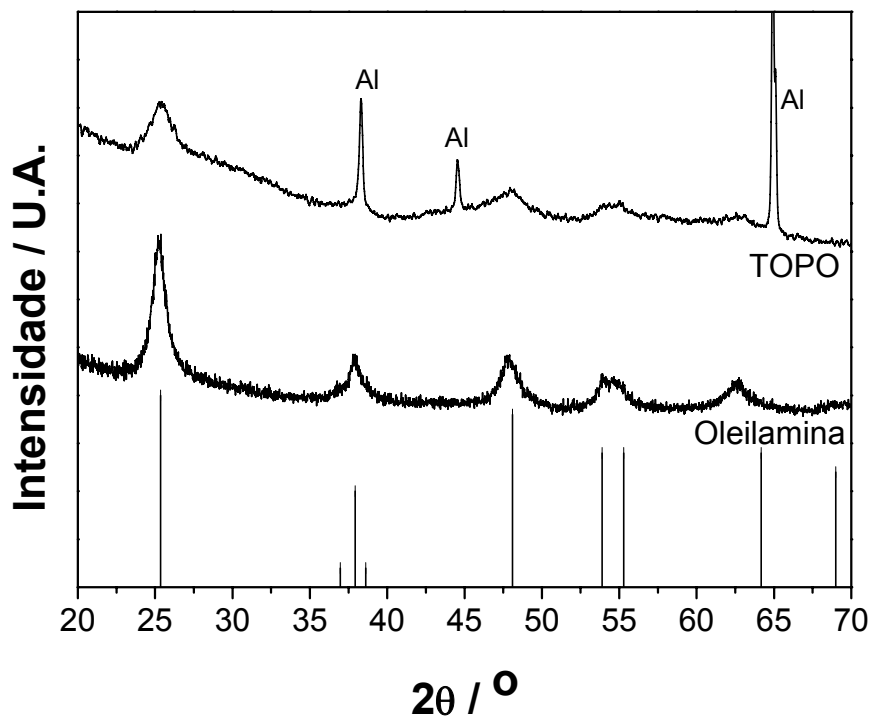


FIGURA 3.23 – Difractogramas das amostras sintetizadas com oleilamina e óxido de trioctil fosfina.

Como pode ser observado na Figura 3.23, as amostras preparadas com estes dois surfactantes são cristalinas, compostas de anatásio pura, mesmo sem a adição de cloreto ao meio reacional. Este resultado é importante por dois motivos. Primeiro porque mostra que o surfactante também tem um papel importante no processo de cristalização do material em métodos solvotermiais, e não só na proteção da superfície e estabilização quanto à aglomeração. Segundo por estar de

acordo com o modelo que diz ser necessária a adição de uma base de Lewis para promover a cristalização, tendo em vista que ambos possuem características básicas, ou seja, possuem um grupo funcional que possui pares de elétrons livres.

Realizou-se também neste trabalho um estudo acerca da influência da concentração dos diferentes surfactantes nas características finais dos produtos obtidos. Neste estudo, todas as amostras receberam tratamento solvotermal a 120°C por 48 horas, variando-se a concentração de agente estabilizante. A Figura 3.24 mostra os resultados de difratometria de raios X obtidos para as amostras sintetizadas com oleilamina cuja razão $[OINH_2] / [Ti^{4+}]$ variou entre 2 e 10.

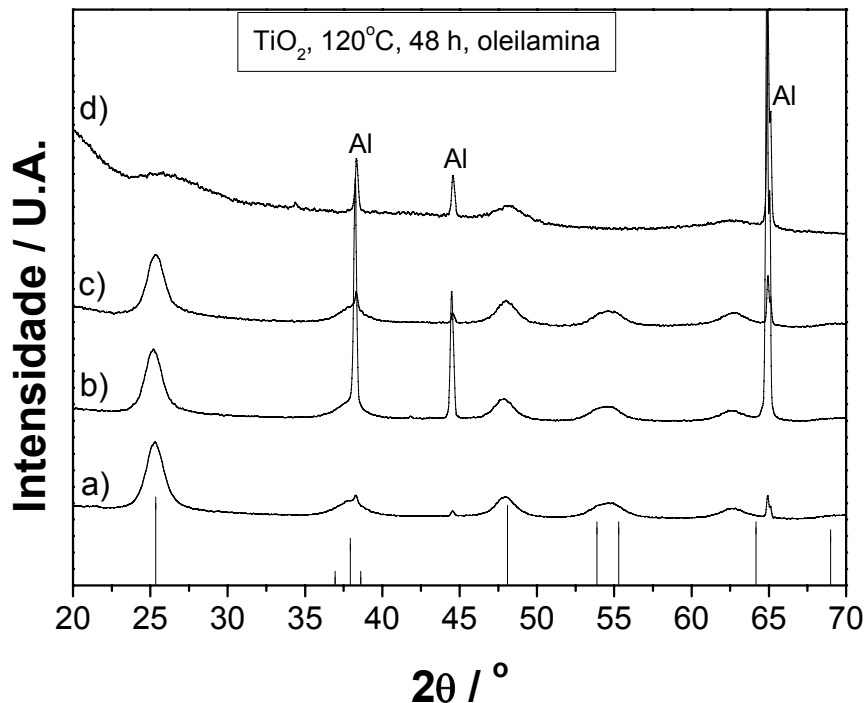


FIGURA 3.24 – Difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina. $[OINH_2] / [Ti^{4+}]$ igual a 2, 3, 5 e 10 para os difratogramas a, b, c e d, respectivamente.

Nota-se na Figura 3.24 que todas as amostras sintetizadas com oleilamina são compostas por anatásio pura. As linhas verticais nesta figura mostram as posições nas quais são esperados picos de difração relacionados com esta fase. No caso da amostra na qual $[OINH_2] / [Ti^{4+}] = 10$, observou-se picos muito alargados e de baixa intensidade. Isto pode estar relacionado com a formação de cristalitos muito pequenos ou mesmo com a formação de partículas de tamanho reduzido

dispersas em uma matriz amorfa. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir destes resultados e são mostrados na Figura 3.25.

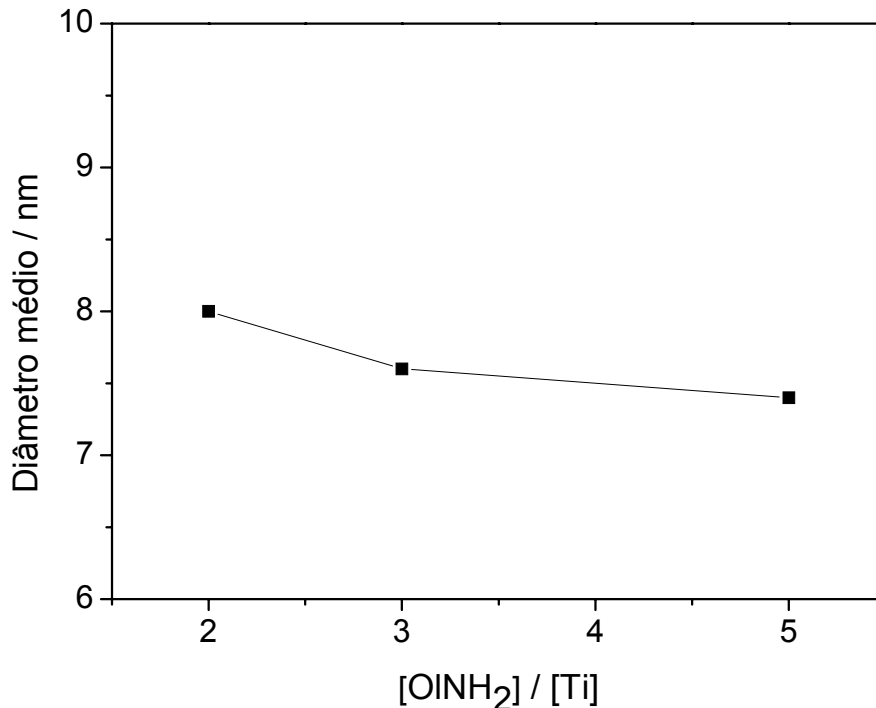


FIGURA 3.25 – Tamanho médio de cristalito das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina.

Observou-se na Figura 3.25 que a utilização de oleilamina em diferentes concentrações resulta em materiais com diferentes tamanhos médios de cristalito. O valor de diâmetro médio decresce com o aumento da concentração do agente estabilizante, como era esperado. A fim caracterizar com maior apuro estas amostras, as mesmas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão-varredura, cujos resultados são mostrados na Figura 3.26. As imagens a, b e c correspondem às amostras sintetizadas com razão molar entre oleilamina e titânio igual a 2, 3 e 5, respectivamente.

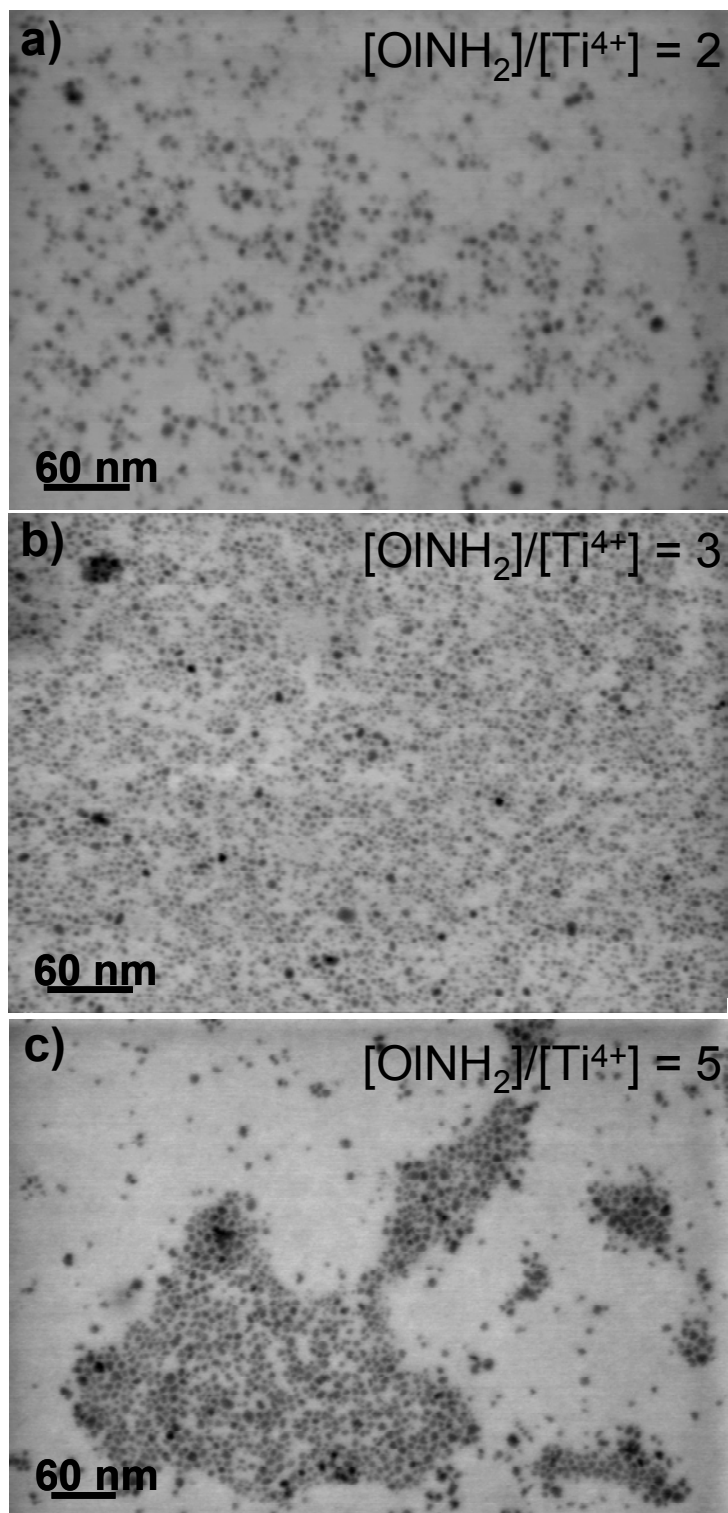


FIGURA 3.26 – Micrografias das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina.

As micrografias a, b e c da Figura 3.26 mostram estruturas bastante parecida com aquelas observadas na Figura 3.16. Nestes casos, formam-se materiais não aglomerados, com forma predominantemente esférica e com tamanho de partículas homogêneo.

Para se obterem dados quantitativos acerca do tamanho de partículas das amostras sintetizadas com oleilamina, foi realizada a medição das mesmas pelo método descrito na Seção 2.2.4. Os histogramas obtidos nestas análises são mostrados na Figura 3.27. Os histogramas a, b e c são relativos às amostras com $[\text{OINH}_2] / [\text{Ti}^{4+}]$ igual a 2, 3 e 5, respectivamente. Na Figura 3.28 são relacionados o diâmetro médio de partícula e o desvio padrão da distribuição com a concentração do surfactante.

Os dados mostrados nas Figuras 3.27 e 3.28 são concordantes com aqueles obtidos por DRX, o tamanho médio de partícula decresce com o aumento da concentração de surfactante. É interessante também notar que o desvio padrão da distribuição de tamanhos diminui com o aumento da concentração de oleilamina. A amostra sintetizada com $[\text{OINH}_2] / [\text{Ti}^{4+}] = 5$ apresentou desvio de 0,6 nm, o menor obtido neste trabalho. As amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina não diferem muito entre si, já que a diferença entre os tamanhos médios é da mesma ordem de grandeza que o desvio padrão da distribuição. Contudo, pode-se afirmar que foram obtidas amostras homogêneas e com distribuição comparáveis àquelas encontradas na literatura para óxidos sintetizados por meio solvotermal¹⁰⁰. Pode-se observar também nas micrografias que as amostras são formadas por grãos não aglomerados, sendo que existe um espaçamento entre os mesmos. A fim de se verificar se isto é devido à presença de oleilamina, foram realizadas análises por espectroscopia na região do infravermelho, mostradas na Figura 3.29.

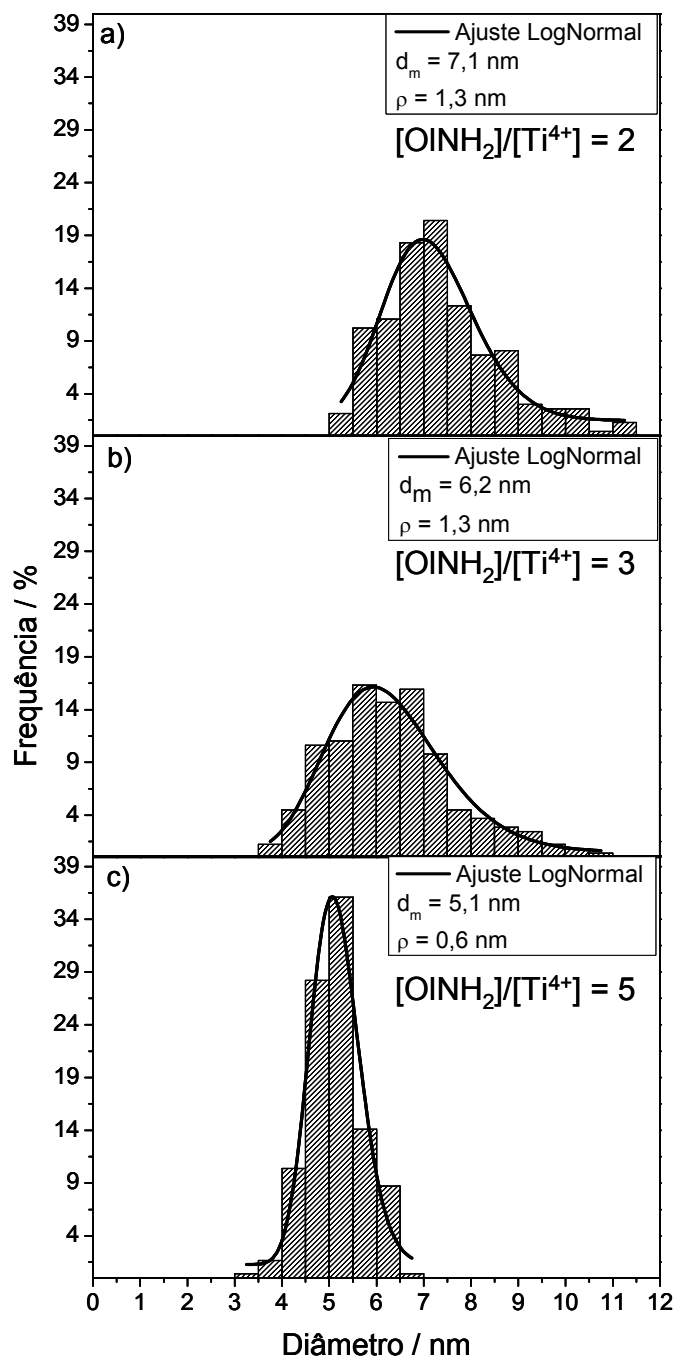


FIGURA 3.27 – Distribuição de tamanho de partícula das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina.

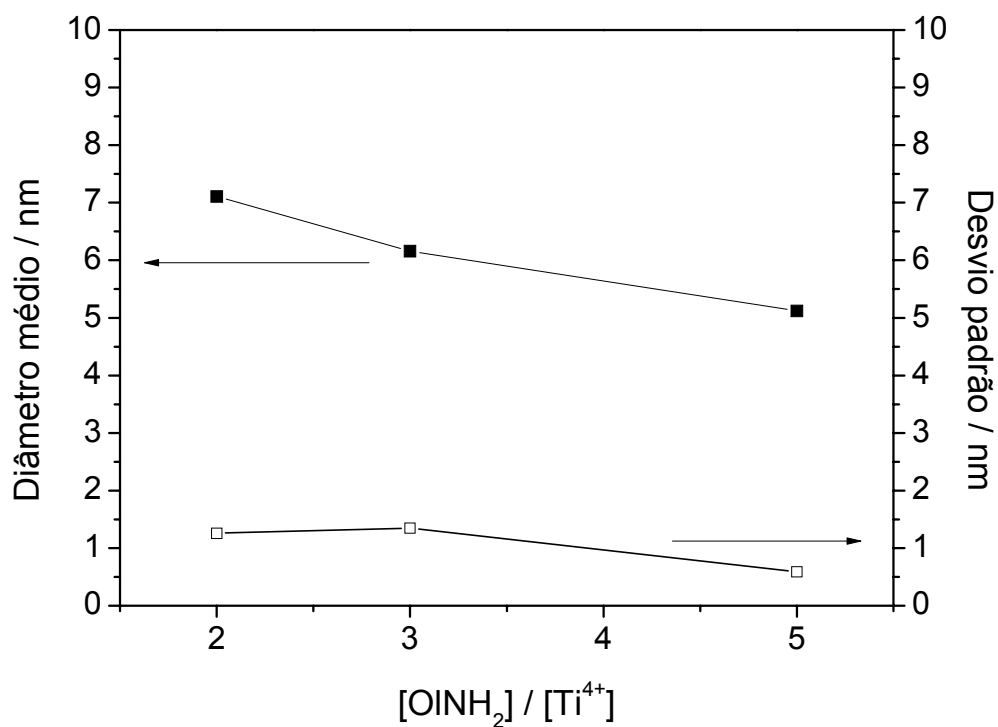


FIGURA 3.28 – Tamanho médio e desvio padrão de tamanho de partícula para as amostras sintetizadas com diferentes concentrações de oleilamina.

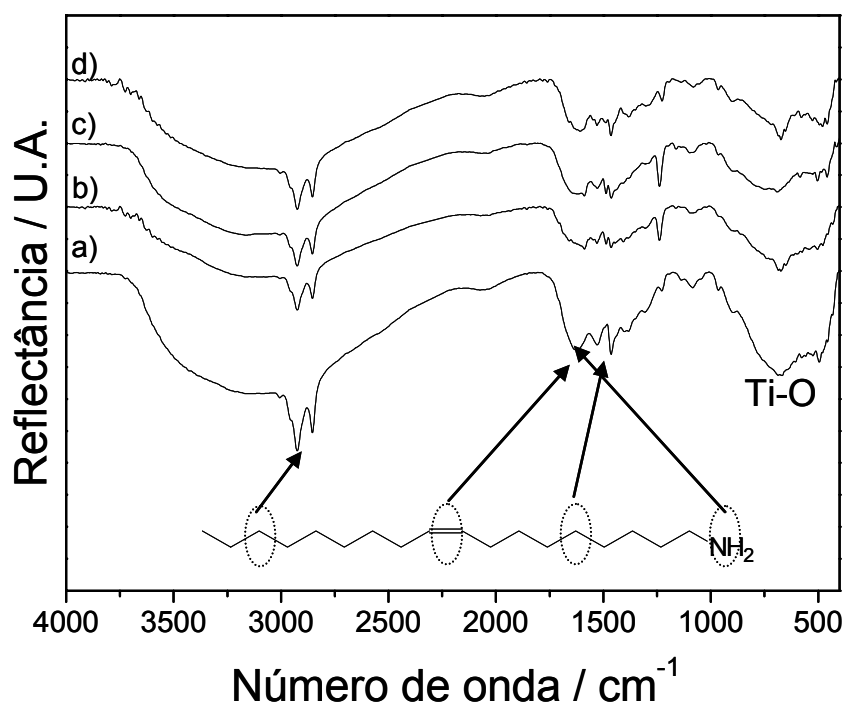


FIGURA 3.29 - Espectros de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de Oleilamina. $[OINH_2] / [Ti^{4+}]$ igual a 2(a), 3(b), 5(c) e 10(d).

Nestes espectros podem ser observadas bandas de absorção referentes à presença de TiO_2 e hidroxilas superficiais, semelhante aos espectros apresentados anteriormente. Também são observadas bandas relacionadas com compostos orgânicos, relativas a grupos CH_2 . As bandas relativas à deformação axial assimétrica e simétrica da ligação N-H deveria ser observada em 3370 e 3290 cm^{-1} , respectivamente ¹⁰¹, porém estas não aparecem devido à presença de hidroxilas superficiais. Pode-se observar a banda em 1617 cm^{-1} nos espectros, esta é relacionada com a deformação angular simétrica no plano das ligações N-H. Desta forma, pode-se concluir que assim como o ácido oléico, a oleilamina também se liga na superfície do TiO_2 no método de síntese proposto.

Estudou-se também neste trabalho a influência de diferentes concentrações de TOPO. A Figura 3.30 mostra a análise de difração de raios X das amostras sintetizadas com diferentes concentrações deste surfactante. Nos difratogramas a, b e c, a razão $[\text{TOPO}] / [\text{Ti}^{4+}]$ é igual a 2, 3 e 5, respectivamente.

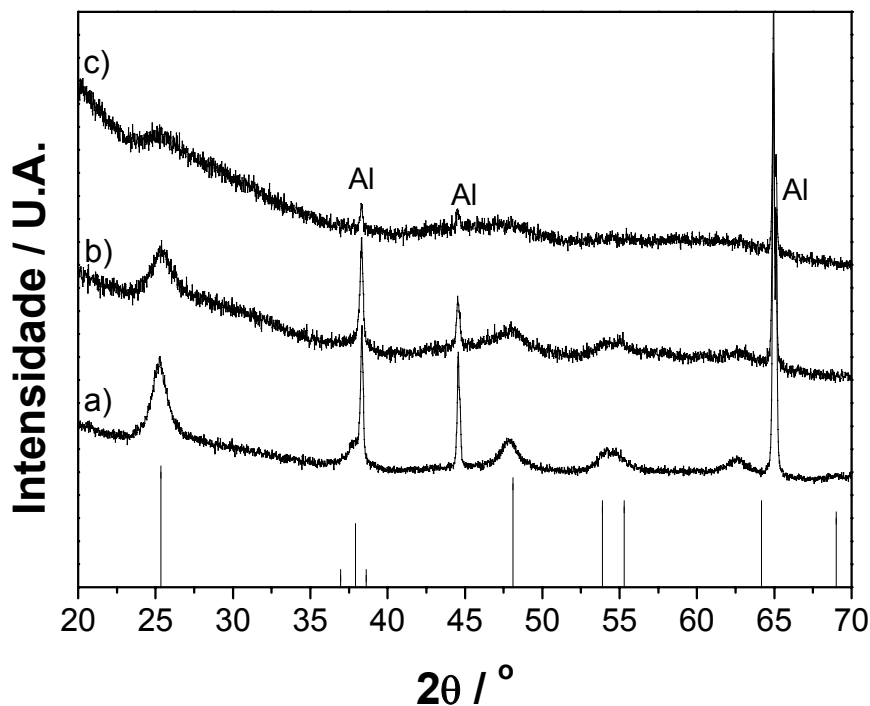


FIGURA 3.30 – Difratogramas das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de TOPO.

Nota-se nestes difratogramas que as amostras preparadas com $[\text{TOPO}] / [\text{Ti}^{4+}]$ igual a 2 e 3 são cristalinas, enquanto aquela sintetizada com maior

concentração de surfactante é amorfa. O tamanho médio de cristalito calculado para estas amostras é de 7,0 e 5,5 nm para $[\text{TOPO}] / [\text{Ti}^{4+}]$ igual a 2 e 3, respectivamente. Estes valores são menores que aqueles obtidos ao se utilizar oleilamina nas mesmas condições. Isto pode estar relacionado ao maior volume ocupado pela molécula de TOPO. Desta forma, a mesma quantidade de surfactante necessita de uma área superficial maior para se acomodar, levando à formação de partículas menores. Estas amostras também foram analisadas por meio de espectroscopia de reflectância na região do infravermelho, cujos resultados são mostrados na Figura 3.31.

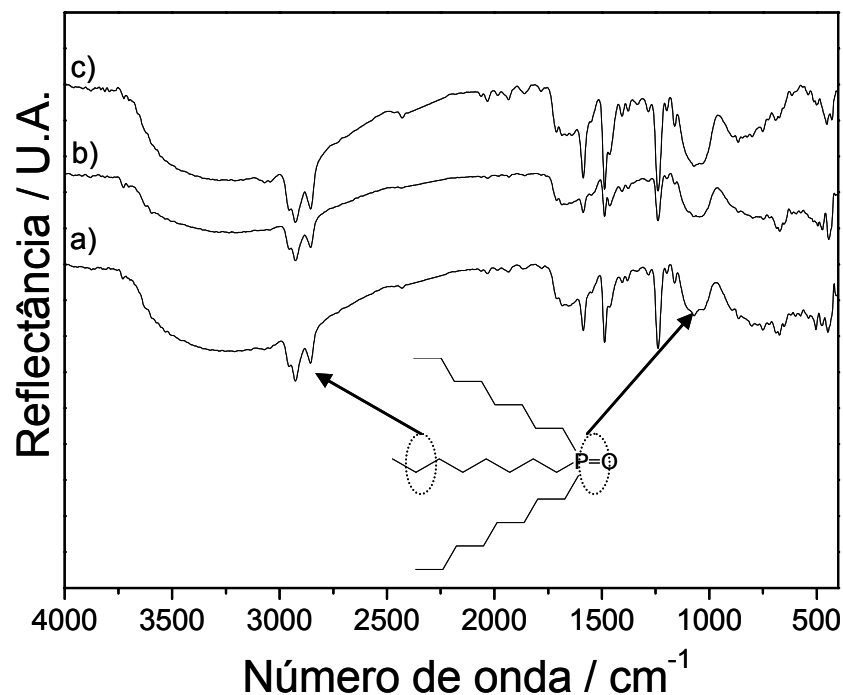


FIGURA 3.31 – Espectros de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de TOPO. $[\text{TOPO}] / [\text{Ti}^{4+}]$ igual a 2(a), 3(b), 5(c).

Nestes espectros são observadas bandas de absorção relacionadas com o TiO_2 , com as hidroxilas superficiais e também com a presença de compostos orgânicos, como discutido nas seções anteriores. A banda de média intensidade em 1150 cm^{-1} é relacionada com a deformação axial da dupla ligação fósforo-oxigênio, presente nos óxidos de fosfina¹⁰¹. Observam-se também nestes espectros algumas bandas na região entre 1650 e 2000 cm^{-1} . Estas são conhecidas por bandas de combinação e são tipicamente encontradas em espectros de compostos aromáticos.

Não se pode afirmar se as mesmas aparecem devido à presença do solvente, difenil éter, ou se devido a impurezas do TOPO, cuja pureza nominal é de 80% e é possível a presença de óxidos de fosfinas contendo grupos aromáticos.

A partir das análises anteriores, pode-se afirmar que os resultados mais satisfatórios foram obtidos ao se utilizar a oleilamina como surfactante. Com este agente estabilizante, as amostras obtidas são monofásicas, compostas somente de anatásio, com forma e tamanho bastante homogêneos. Também com este surfactante foi possível obter amostras com diferentes tamanhos médios de partículas, todas com desvio padrão da ordem de 1 nm para a distribuição de tamanhos. Outro fator importante é que as amostras sintetizadas com oleilamina se mostraram mais dispersas logo após o preparo. Isso pode ser notado pela maior transparência destas suspensões em relação àquelas preparadas com ácido oléico e TOPO. Este resultado de dispersão pode ser observado na Figura 3.32, que mostra uma fotografia de três suspensões, todas compostas de anatásio puro e sintetizadas com a mesma concentração de surfactante, porém cada uma com um surfactante diferente.

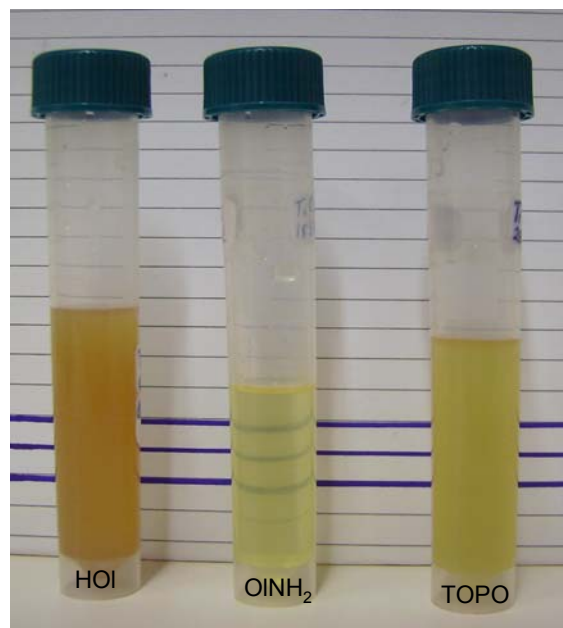


FIGURA 3.32 – Fotografia das suspensões preparadas nas mesmas condições com os diferentes surfactantes.

3.6 – Influência de diferentes bases de Lewis

TIAN et al. verificaram a influência da adição de diferentes ácidos e sais no meio reacional nas características finais do TiO_2 preparado sob irradiação de ultra-som ⁸⁴. Estes autores verificaram que as diferenças observadas estão relacionadas com a base conjugada aos ácidos e seus respectivos sais.

Com o intuito de verificar a influência de diferentes bases de Lewis nas características do TiO_2 sintetizado a partir da rota proposta, realizaram-se testes substituindo o cloreto por sulfato e nitrato. Nestes testes, foram utilizadas as mesmas condições apresentadas na literatura ⁸⁹ e apresentadas na seção 3.1: $[\text{HOI}] = 0,06 \text{ mol/L}$, $[\text{Ti}^{4+}] = 0,02 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol/L}$, mantendo-se a solução a 120°C por 48h. Adicionou-se separadamente 16 mmol / L de ácido sulfúrico e ácido nítrico às soluções. Como no caso da adição de cloreto, as adições dos ácidos foi feita após a eliminação do oxigênio excedente, a fim de prevenir a degradação prematura do peróxido. A Figura 3.33 mostra os resultados de difração de raios X obtidos para as amostras sintetizadas com a adição de ácido nítrico (a) e ácido sulfúrico (b). As linhas verticais sólidas e pontilhadas mostram as posições de difração relativas às fases anatásio e rutilo, respectivamente.

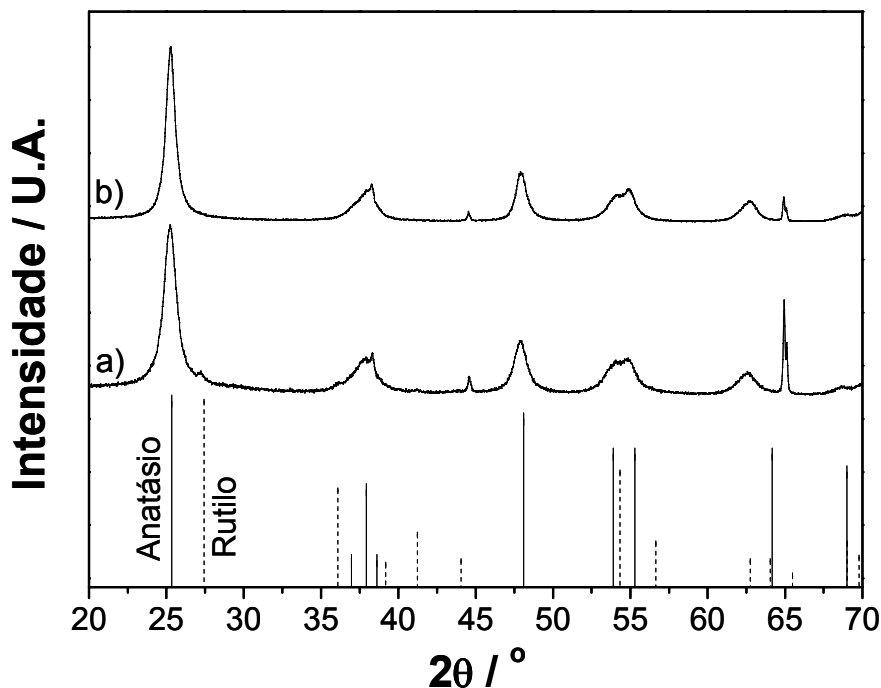


FIGURA 3.33 – Difractogramas das amostras sintetizadas com a adição de HNO_3 (a) e H_2SO_4 (b).

Na Figura 3.33 pode ser observado que a amostra sintetizada com ácido sulfúrico se apresentou monofásica, composta de anatásio pura, enquanto aquela preparada com ácido nítrico é composta de uma mistura de fases, contendo 7% de rutilo.

TIAN e colaboradores obtiveram resultados semelhantes. Com a adição de cloreto, a fração de rutilo aumentou tanto em função da concentração da base como com o tempo de reação. Já com a adição de nitrato, o mesmo ocorreu, porém a quantidade de rutilo é menor quando comparada com as amostras preparadas com cloreto e que receberam o mesmo tratamento. As amostras sintetizadas em presença de sulfato se apresentaram monofásicas independentemente do tratamento térmico ou da concentração da base.

FINNEGAN et al. apresentaram um estudo acerca da estabilidade dos polimorfos de TiO_2 em meio aquoso, sintetizados por método hidrotermal. Os autores relacionaram esta estabilidade de fases com o pH da solução. Observou-se que a fase rutilo é mais estável em meio ácido²⁷. Porém, em meio orgânico não se pode relacionar a estabilidade das fases somente com a acidez do meio. A adição de concentrações iguais de dois ácidos fortes deveria levar ao mesmo valor de pH, contudo os resultados são diferentes e dependem também da base conjugada ao ácido. Assim, o modelo que relaciona o pH do meio com a estabilidade das fases não pode ser aplicada a este caso.

A amostra preparada com ácido sulfúrico foi analisada por microscopia eletrônica. As imagens obtidas nestas análises são mostradas na Figura 3.34. A Figura 3.35 mostra o histograma referente à distribuição de diâmetros das partículas formadas.

Estas figuras mostram que a adição de ácido sulfúrico leva a um resultado muito semelhante àquele obtido com a adição de ácido clorídrico, quanto ao tamanho e à forma das partículas. Neste caso também são formadas partículas esféricas. Contudo, em algumas regiões foram observados aglomerados de partículas. O tamanho médio das partículas é de 4,8 nm e o desvio padrão da distribuição é igual a 0,8 nm.

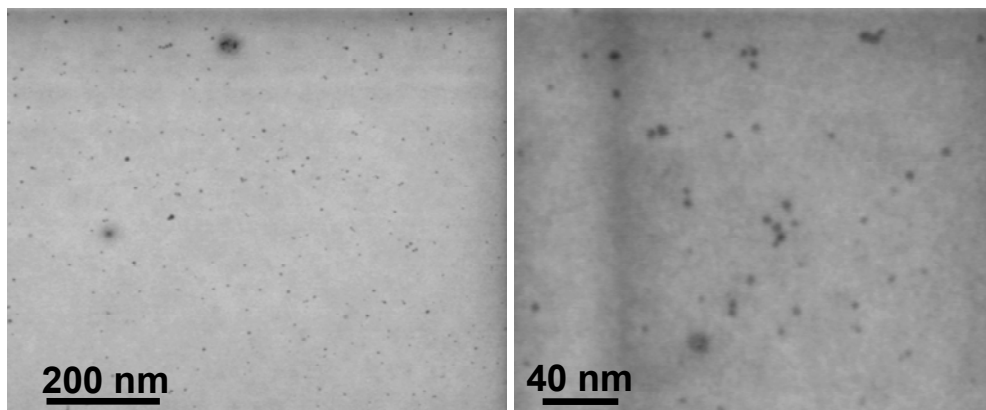


FIGURA 3.34 – Micrografias da amostra sintetizada com H_2SO_4 .

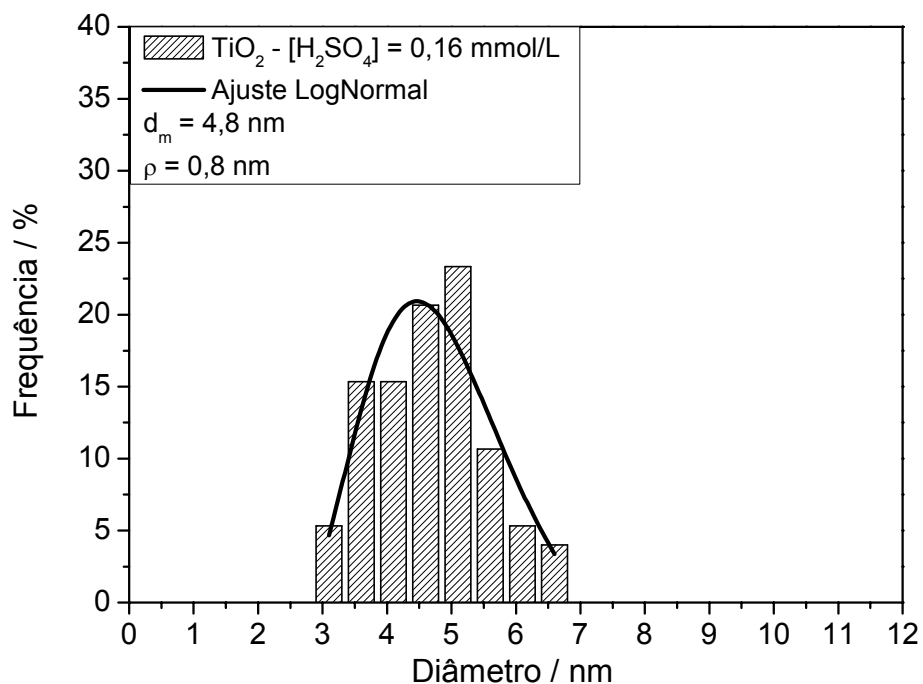


FIGURA 3.35 – Distribuição de diâmetros da amostra sintetizada com ácido sulfúrico.

As amostras sintetizadas com diferentes bases de Lewis também foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho. Os resultados são mostrados na Figura 3.36.

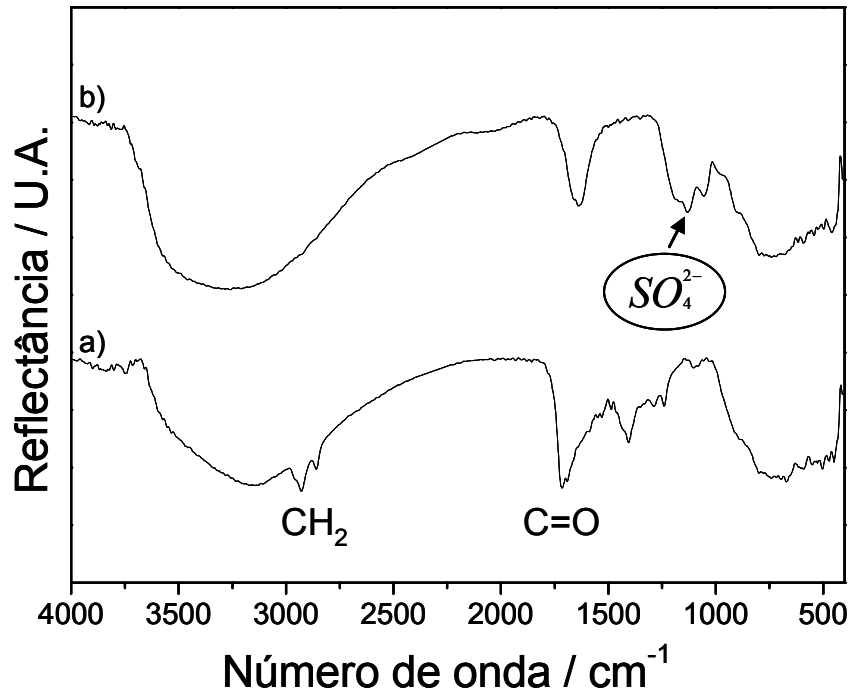


FIGURA 3.36 – Espectros de reflectância no infravermelho das amostras sintetizadas com ácido nítrico (a) e ácido sulfúrico (b).

O espectro da amostra sintetizada com a adição de ácido nítrico mostrado na Figura 3.36 é semelhante àquele mostrado na Figura 3.19. Podem ser identificadas bandas de absorção relacionadas com o óxido de titânio, com as hidroxilas superficiais e também com o ácido oléico. Já no espectro da amostra preparada com ácido sulfúrico, não se observa bandas relacionadas com o surfactante. São observadas absorções relativas ao TiO_2 e às hidroxilas ligadas na superfície do óxido. Além destas, é observada uma banda em 1135 cm^{-1} , que não aparece em outros espectros obtidos neste trabalho. Segundo TIAN et al. esta banda está relacionada com a presença de íons sulfato ligados na superfície das nanopartículas de TiO_2 de forma bi dentada ⁸⁴.

Cabe aqui relatar que a amostra sintetizada com H_2SO_4 não formou um colóide estável ao final do tratamento. No processo de lavagem também não foi possível dispersar o material em hexano. Porém, o pó obtido formou uma suspensão estável em metanol, solvente com o qual foi lavado. Os resultados mostrados na Figura 3.36 mostram claramente o porquê desta diferença.

A presença do agente estabilizante ligado na superfície das nanopartículas faz com que estas formem suspensões coloidais estáveis em solventes apolares, como o hexano. COZZOLI e colaboradores chamam estas

nanopartículas de solúveis, tendo em vista que a interação da superfície com o solvente é semelhante àquela do surfactante com o solvente. Ou seja, o fator responsável pela estabilização da partícula em suspensão é a interação entre a cadeia carbônica do surfactante e o solvente apolar⁸⁵. Já no caso da amostra sintetizada com ácido sulfúrico, não se observou a presença do surfactante, e sim do íon sulfato. Com a ausência do agente estabilizante não há cadeias carbônicas que interajam com o solvente mantendo a partícula suspensa. Assim o material tende a formar colóides estáveis em solventes polares, como no caso do metanol e da água. Neste caso, o fator responsável pela estabilidade é o acúmulo de cargas elétricas superficiais nas partículas, que causam a repulsão entre as mesmas e consequentemente levam à formação de um colóide estável¹⁰³.

Desta forma, é importante ressaltar que a rota sintética proposta permite a síntese tanto de nanopartículas hidrofóbicas quanto hidrofílicas, mudando-se apenas a base de Lewis adicionada ao meio para promover a cristalização do material.

Este fato pode estar relacionado com a força da base e sua capacidade de se ligar à superfície do nanocristal formado. Como o ácido oléico é um ácido fraco, deve haver pouco íon oleato em solução, em quantidade não suficiente para promover a cristalização. Com a adição de cloreto ao meio reacional, este promove a cristalização, porém o oleato se liga à superfície levando à formação de um material hidrofóbico. Como o sulfato também é um agente quelante forte, além de agir como mineralizador este se liga ao cristal, o que acarreta na formação de um material com propriedades hidrofílicas. A oleilamina e o TOPO agem de forma semelhante ao sulfato, ou seja, são bases suficientemente fortes para promover a cristalização e também bons agentes quelantes. Desta forma, deve-se levar em conta o quão básico é o agente mineralizador e qual sua capacidade de se ligar na superfície da partícula, a fim de se controlar as propriedades superficiais do material a ser sintetizado.

3.7 – Aplicação do método na síntese de outros óxidos

Neste trabalho, realizaram-se testes também acerca da síntese de nanopartículas de outros óxidos de interesse tecnológico. Estes testes foram importantes, pois permitiram verificar a versatilidade do método aplicado no preparo do TiO_2 . Para este fim, escolheu-se por analisar a possibilidade de síntese do óxido de zircônio e do titanato de bário.

Esta escolha se deu pelo fato de ambos serem óxidos de grande interesse tecnológico. O óxido de zircônio tem potencial para aplicações em várias áreas como catálise, sensores, revestimentos térmicos e anti-abrasão, entre outros¹⁰⁴. O titanato de bário possui interessantes propriedades elétricas, como a ferroeletricidade, e é promissor para aplicações na área de eletrônica dentre outras¹⁹. Também, o fenômeno da ferroeletricidade em nanoescala não está ainda completamente esclarecido, como discutido antes. Desta forma, é importante que se tenham métodos de síntese destes materiais na forma nanoestruturada para que sejam realizados estudos sobre estas propriedades.

A Figura 3.37 mostra os resultados de DRX obtidos na análise da amostra de ZrO_2 sintetizada nas condições iniciais deste trabalho. Neste ensaio, $[\text{HOI}] = 0,06 \text{ mol/L}$, $[\text{Zr}^{4+}] = 0,02 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,16 \text{ mol/L}$, a amostra foi tratada a 120°C por 48 horas. Na figura, as linhas verticais mostram as posições nas quais eram esperados picos de difração relacionados com a fase monoclinica do óxido de zircônio, segundo a ficha cristalográfica número 37-1484.

Pelos resultados mostrados na Figura 3.37 pode-se notar claramente que o material formado é amorfo. De certa forma, este resultado era esperado tendo em vista aqueles obtidos para a síntese do óxido de titânio. Como pôde ser visto nos experimentos anteriores, é necessário que se faça a adição de uma base de Lewis ao meio reacional para que se obtenham materiais cristalinos. Neste caminho, realizaram-se testes para a síntese do ZrO_2 com a adição de HCl ao meio, da mesma forma como foi feita para o TiO_2 . Os resultados de difratometria de raios X mostrados na Figura 3.38 são referentes às amostras preparadas com 8, 16, 32 e 64 mmol/L de HCl .

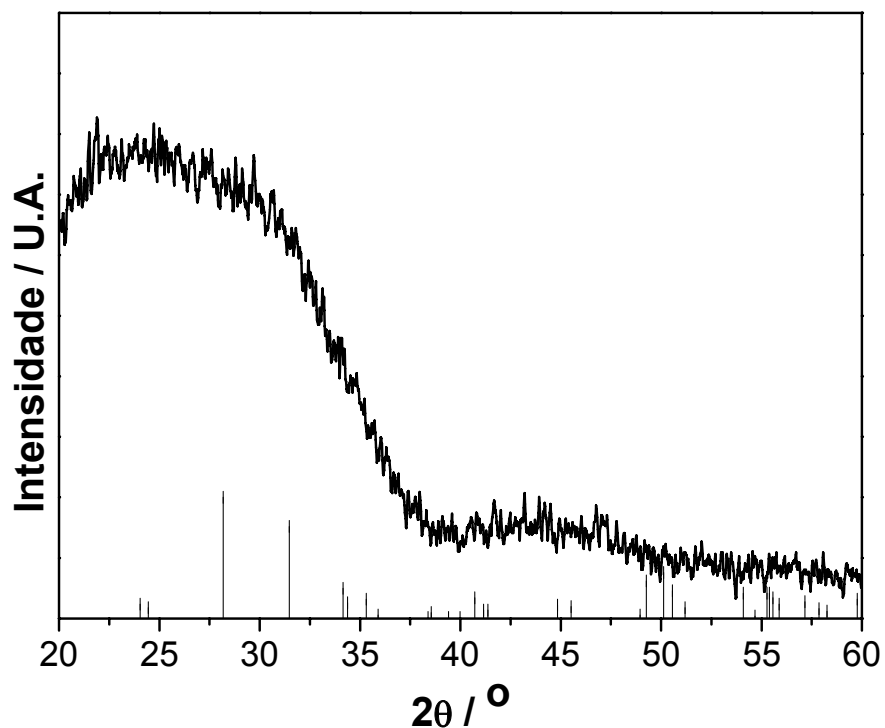


FIGURA 3.37 – Difratoograma da amostra inicial de ZrO_2 .

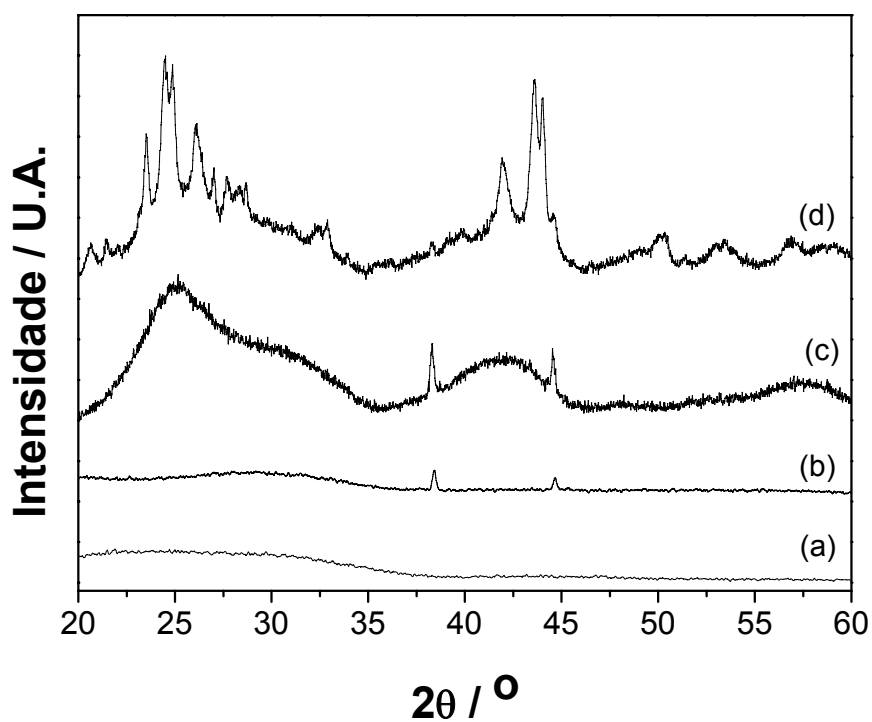


FIGURA 3.38 – Difratoogramas das amostras de ZrO_2 sintetizadas com diferentes concentrações de HCl. $[HCl] = 8$ mmol/L (a), 16 mmol/L (b), 32 mmol/L (c) e 64 mmol/L (d).

Pôde-se observar que a adição de HCl em concentrações iguais ou menores que 32 mmol/L ainda resultam na formação de material amorfo. No caso da amostra sintetizada com 64 mmol/L de ácido clorídrico, formou-se um material cristalino. Contudo, não foi observada a formação de óxido de zircônio. Os picos de difração estão relacionados com fases tipo oxi-cloreto de zircônio hidratado, $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$. Na amostra cristalina, foram encontrados materiais cuja hidratação, x , é igual a 3, 6 e 8 segundo as fichas cristalográficas 15-3370, 18-1498 e 21-1499, respectivamente.

Desta forma, o método de se adicionar cloreto ao meio reacional não é uma boa alternativa para a síntese de ZrO_2 , tendo em vista a formação da fase oxi-cloreto. Neste trabalho, não foram realizados mais testes para se obter este material. Porém, uma alternativa para trabalhos futuros é realizar experimentos em temperaturas mais elevadas que aquelas utilizadas para o TiO_2 . GARNWEITNER et al. prepararam zircônia coloidal em meio de benzil álcool a uma temperatura de $210^\circ C$ ⁶⁴. A utilização de temperaturas desta ordem também é possível em difenil éter sem a utilização de frascos pressurizados, tendo em vista que o ponto de ebulição deste solvente é de $258^\circ C$ ¹⁰⁵.

Realizaram-se também testes visando o preparo de nanopartículas de $BaTiO_3$. Usou-se a rota inicial, modificando-se somente o alcóxido. Neste caso, utilizou-se um alcóxido misto de titânio e bário, o 2-etil-hexano-isopropóxido de titânio e bário. A Figura 3.39 mostra os resultados de DRX obtidos para as amostras sintetizadas com ácido oléico e oleilamina. As linhas verticais indicam as posições de difração relativas à fase tetragonal do titanato de bário, segundo a ficha cristalográfica número 05-0626.

Os resultados da Figura 3.39 mostram que ambos ensaios resultaram em materiais amorfos. Resultados muito semelhantes a este foram observados por GARNWEITNER et al. para a síntese solvotermal de $PbTiO_3$ em meio de 2-butanona ¹⁰⁶. Estes autores trataram termicamente os materiais amorfos e observaram a formação da fase desejada, notando que o material amorfo contém os dois cátions de interesse. Neste sentido, o material amorfo sintetizado com ácido oléico foi tratado a $700^\circ C$ por 1 hora e analisado por DRX, cujo resultado é mostrado na Figura 3.40.

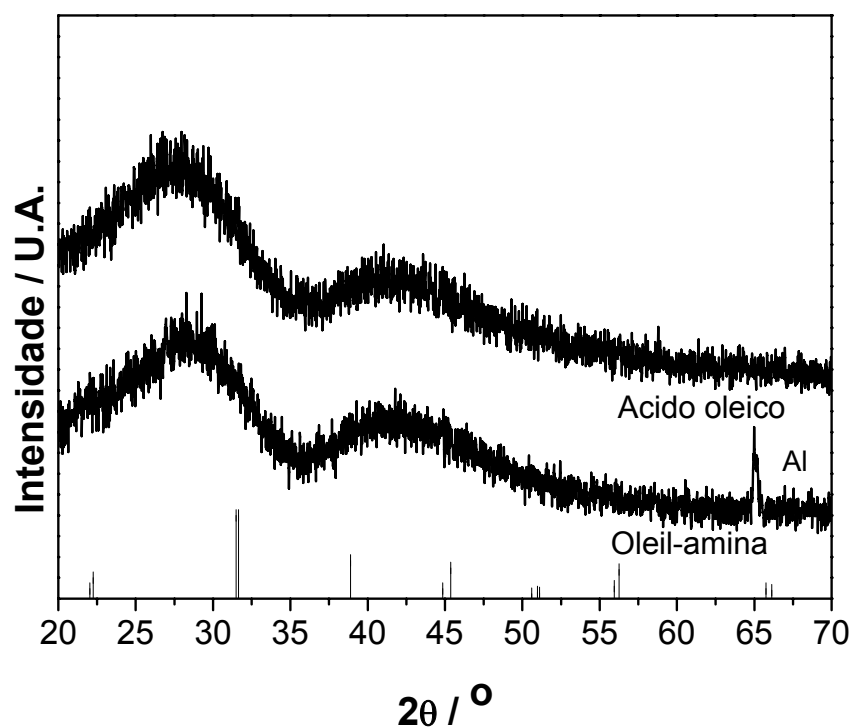


FIGURA 3.39 – Difratoogramas das amostras de BaTiO₃.

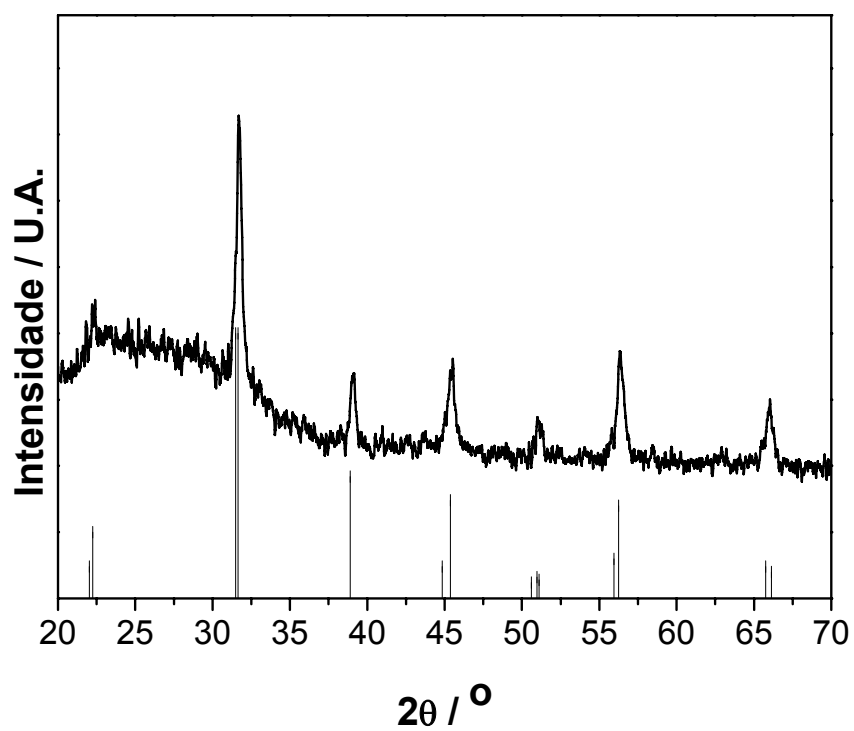


FIGURA 3.40 – Difratoograma da amostra de BaTiO₃ tratada a 700°C.

Assim como no trabalho de GARNWEITNER foi obtido um material cristalino, composto de titanato de bário, como pode ser observado na Figura 3.40. Isso é importante porque mostra a formação de um material amorfo em meio coloidal que contém os dois cátions de interesse, ou seja, não houve precipitação seletiva. Além disto, estes autores utilizaram esta suspensão de material amorfo para depositar filmes finos de titanato de chumbo, mostrando que este tipo de material pode servir como precursor de fases tipo perovisquitas.

Foi realizado também o preparo de BaTiO_3 com adição de ácido clorídrico, a fim de verificar se, assim como no caso do TiO_2 , a presença de cloreto promove a cristalização do material. O resultado de difração de raios X da amostra preparada com 16 mmol/L de HCl está na Figura 3.41.

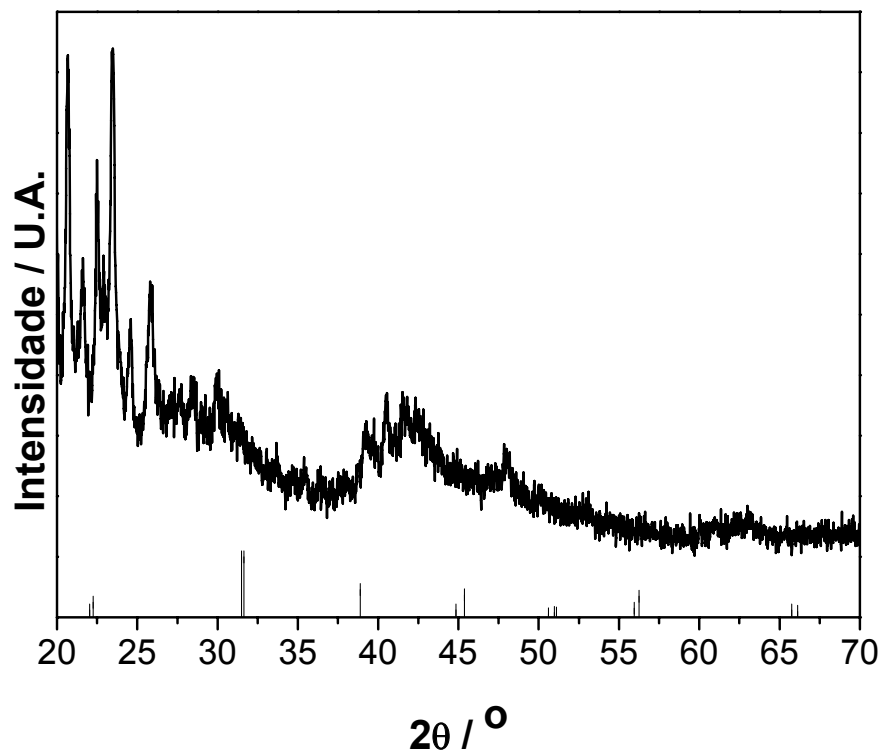


FIGURA 3.41 – Difratograma da amostra de BaTiO_3 sintetizada com 16 mmol/L de HCl.

Como pode ser visualizado na Figura 3.41, a adição de cloreto ao meio reacional não promoveu a formação da fase cristalina desejada. As linhas verticais mostram as posições relativas ao titanato de bário. Não foi possível caracterizar todas as fases formadas neste sistema, pois nenhuma das fichas cristalográficas coincidem com alguns dos picos de difração. Porém pode-se afirmar que foram formados TiO_2 anatásio e também uma fase mista rica em bário, Ba_2TiO_4 . Desta forma, conclui-se que a adição de cloreto não favorece a formação da fase perovisquita. O alcóxido misto utilizado neste trabalho é bastante sensível à presença de água, desta forma, acredita-se que a adição de uma solução aquosa ao sistema tenha degradado o mesmo, levando à formação de fases cristalinas indesejadas.

Neste trabalho, não foi possível obter o titanato de bário já cristalino a partir da rota proposta, como o fizeram O'BRIEN et al.⁸⁹. Estudos mais aprofundados sobre as condições de síntese são necessários para a obtenção destes.

Assim, não obteve-se sucesso no preparo tanto do ZrO_2 quanto do BaTiO_3 a partir do procedimento proposto neste trabalho. Observou-se que as condições utilizadas no preparo do óxido de titânio não podem ser generalizadas para todos os óxidos, tendo em vista que a adição de cloreto não levou à formação dos outros óxidos nem o uso de oleilamina levou à formação de titanato de bário. Conclui-se então que na síntese de cada sistema, deve ser realizado um estudo maior a fim de se obter as condições ótimas, visando a formação de um material cristalino, com pureza de fase e tamanho controlado de partículas.

4 – CONCLUSÕES

Baseado nos resultados e discussões apresentados anteriormente, podem-se tirar as seguintes conclusões deste trabalho:

- Foi desenvolvido um método de síntese de nanocristais coloidais de TiO_2 , que resulta em partículas cristalinas, nanométricas, com distribuição de tamanhos estreitas e não aglomeradas.

- Ao se utilizar o ácido oléico como surfactante, a adição de uma base de Lewis ao sistema é necessária para que ocorra a cristalização do TiO_2 . As amostras preparadas com concentrações de cloreto menores que 16 mmol/L ainda se apresentaram amorfas.

- A amostra sintetizada com 16 mmol/L de cloreto e tratada a 120°C por 12 horas é composta de anatásio pura, não aglomerada, de forma esférica com tamanho médio de 4,9 nm e desvio de distribuição de 1,0 nm.

- Amostras sintetizadas com maiores concentrações de HCl e tratadas por intervalo de tempo maior são compostas de misturas de fases, sendo que a fração de rutilo aumenta em função da concentração de cloreto e também em função do tempo.

- Como a concentração de rutilo aumenta com o tempo de tratamento térmico, pode-se afirmar que este é formado a partir de uma transição de fase de anatásio a rutilo.

- O método não permitiu a síntese de rutilo puro mesmo com tratamento térmico de 192 horas.

- A utilização de oleilamina e TOPO como surfactantes gera materiais cristalinos mesmo sem a adição de outra base ao sistema. Isto mostra que o agente estabilizante tem um papel fundamental também no processo de cristalização.

- Utilizando-se razões entre as concentrações de oleilamina e de Ti^{4+} iguais a 2, 3 e 5, foi possível obter materiais nanoparticulados com tamanho médio de partícula de 7,1; 6,2 e 5,1 nm, respectivamente. O desvio padrão da distribuição é igual a 1,3 nm para $[\text{OINH}_2] / [\text{Ti}^{4+}]$ igual a 2 e 3. Com maior concentração de oleilamina, o desvio diminui para 0,6 nm.

- A espectroscopia na região do infravermelho permitiu observar que há agente estabilizante ligado na superfície das partículas mesmo depois do processo

de lavagem, mostrando que estes realmente são responsáveis pela não aglomeração das partículas.

- Utilizando-se sulfato como agente de cristalização, foi obtido um material composto de anatásio puro, com tamanho médio de partícula de 4,8 nm e desvio padrão de 0,8 nm.

- Na amostra sintetizada com sulfato, foi verificado que este íon se liga à nanopartícula, o que confere um caráter hidrofílico ao material.

- Com a rota desenvolvida para a síntese de nanopartículas de TiO_2 não foi obtido sucesso no preparo de ZrO_2 e BaTiO_3 nanoparticulado, assim, estudos mais aprofundados sobre a síntese destes materiais são necessários.

5 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados, discussões e conclusões apresentados anteriormente levam a sugerir alguns temas para trabalhos de pesquisa futuros. Algumas destas sugestões são:

- Utilizar os colóides obtidos a partir do método desenvolvido na deposição de filmes finos de TiO_2 , pelo fato destes filmes terem uma série de aplicações tecnológicas.

- Utilizar as nanopartículas sintetizadas em testes catalíticos e sensores, tendo em vista a alta área superficial específica dos mesmos.

- Realizar testes de síntese com misturas de surfactantes, a fim de verificar a possibilidade de formação de estruturas anisotrópicas.

- Otimizar uma rota semelhante àquela utilizada neste trabalho, que permita a síntese de nanopartículas de outros óxidos como o ZrO_2 e o BaTiO_3 , cujos resultados aqui apresentados não foram satisfatórios.

- Estender o método para a síntese de outros óxidos, como o Nb_2O_5 , SrTiO_3 , dentre outros.

- Desenvolver novos precursores para óxidos policatiônicos, tendo em vista o alto custo dos alcóxidos mistos comerciais.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CUSHING, B.L.; KOLESNICHENKO, V.L. & O'CONNOR, C.J. "Recent advances in the liquid phase synthesis of inorganic nanoparticles". *Chemical Reviews*, **104**: 3893, 2004.
- [2] PARK, J.; JOO, J.; KWON, S.G.; JANG, Y. & HYEON, T. "Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals". *Angewandte Chemie International Edition*, **46**: 4630, 2007.
- [3] YIN, Y. & ALIVISATOS, A.P. "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface". *Nature*, **437**: 664, 2005.
- [4] LEITE, E.R. "Nanocrystals Assembled from the Bottom-Up". *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, 2004. p. 537-550.
- [5] OLIVEIRA, C.R. De "Estudo em Crescimento Orientado de Nanocristais em Colóides". São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Tese de Doutorado, 102p.
- [6] FARADAY, M. "On the color of colloidal gold". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **147**: 145, 1857.
- [7] BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R. & EL-SAYED, M.A. "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes". *Chemical Reviews*, **105**: 1025, 2005.
- [8] ALIVISATOS, A.P. "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals". *Journal of Physical Chemistry*, **100**: 13226, 1996.
- [9] BRUS, L. "Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory". *Journal of Physical Chemistry*, **90**: 2555, 1986.
- [10] BUFFAT, P. & BOREL, J.P. "Size effect on melting temperature of gold particles". *Physical Review A*, **13**: 2287, 1976.
- [11] COOMBES, C.J. "The melting of small particles of lead and indium". *Journal of Physics F: Metal Physics*, **2**: 441, 1972.
- [12] CASTRO, T.; REIFENBERGER, R.; CHOI, E. & ANDRES, J.P. "Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters". *Physical Review B*, **42**: 8548, 1990.
- [13] GOLDSTEIN, A.N.; ECHER, C.M. & ALIVISATOS, A.P. "Melting in semiconductor nanocrystals". *Science*, **256**: 1425, 1992.
- [14] PICCOLO, L. & HENRY, C.R. "Reactivity of metal nanoclusters: nitric oxide adsorption and CO + NO reaction on Pd/MgO model catalyst". *Applied Surface Science*, **162**: 670, 2000.
- [15] NARAYANAN, R. & EL-SAYED, M.A. "Shape dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution". *Nano Letters*, **4**: 1343, 2004.

- [16] NARAYANAN, R. & EL-SAYED, M.A. "Catalysis with metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability". *Journal of Physical Chemistry B*, **109**: 12663, 2005.
- [17] PINNA, N.; NERI, G.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M. "Nonaqueous synthesis of nanocrystalline metal oxides for gas sensing". *Angewandte Chemie International Edition*, **43**: 4345, 2004.
- [18] GIRALDI, T.R.; ESCOTE, M.T.; MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R. & VARELA, J.A. "Transport and sensors properties of nanostructured antimony doped tin oxide films". *Thin Solid Films*, **515**: 2678, 2006.
- [19] HAERTLING, G.H. "Ferroelectric ceramics: history and technology". *Journal of the American Ceramic Society*, **82**: 797, 1999.
- [20] RÜDIGER, A.; SCHNELLER, T.; ROELOFS, A.; SCHMITZ, T. & WASER, R. "Nanosize ferroelectric oxides – tracking down the superparaelectric limit". *Applied Physics A*, **80**: 1247, 2005.
- [21] ROELOFS, A.; SCHNELLER, T.; SZOT, K. & WASER, R. "Piezoresponse force microscopy of lead titanate nanograins possibly reaching the limit of ferroelectricity". *Applies Physics Letters*, **81**: 5231, 2002.
- [22] FONG, D.D.; STEPHENSON, G.B.; STREIFFER, S.K.; EASTMAN, J.A.; AUCIELLO, O.; FUOSS, P.H. & THOMPSON, C. "Ferroelectricity in ultrathin perovskite films". *Science*, **304**: 1650, 2004.
- [23] AHN, C.H.; RABE, K.M. & TRISCONI, J.-M. "Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures". *Science*, **303**: 488, 2004.
- [24] JIANG, B.; PENG, J.L.; BURSILL, L.A. & ZHONG, W.L. "Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO_3 ". *Journal of Applied Physics*, **87**: 3462, 2000.
- [25] CHEN, X. & MAO, S.S. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications". *Chemical Reviews*, **107**: 2891, 2007.
- [26] ZHANG, H. & BANFIELD, J.F. "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2 ". *Journal of Physical Chemistry B*, **104**: 3481, 2000.
- [27] FINNEGAN, M.P.; ZHANG, H. & BANFIELD, J.F. "Phase stability and transformation in titania nanoparticles in aqueous solutions dominated by surface energy". *Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 1962, 2007.
- [28] PENN, R.L. & BANFIELD, J.F. "Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania". *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **63**: 1549, 1999.
- [29] ZHANG, H. & BANFIELD, J.F. "Size dependence of the kinetic rate constant for phase transformation in TiO_2 nanoparticles". *Chemistry of Materials*, **17**: 3421, 2005.

- [30] CLARK, S.M.; PRILLIMAN, S.G.; ERDONMEZ, C.K. & ALIVISATOS, A.P. "Size dependence of the pressure-induced γ to α structural phase transition in iron oxide nanocrystals". *Nanotechnology*, **16**: 2813, 2005.
- [31] SWAMY, V.; DUBROVINSKY, L.S.; DUBROVINSKAIA, N.A.; SIMIONOVICI, A.S.; DRAKOPOULOS, M.; DMITRIEVA, V. & WEBER, H.-P. "Compression behavior of nanocrystalline anatase TiO_2 ". *Solid State Communications*, **125**: 111, 2003.
- [32] WELLER, D. & MOSER, A. "Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording". *IEEE Transactions in Magnetism*, **35**: 4423, 1999.
- [33] FONSECA, F.C.; GOYA, G.F.; JARDIM, R.F.; CARREÑO, N.L.V.; LONGO, E.; LEITE, E.R. & MUCCILLO, R. "Magnetic properties of Ni: SiO_2 nanocomposites synthesized by a modified sol-gel method". *Applied Physics A*, **76**: 621, 2003.
- [34] SUN, S.; MURRAY, C.B.; WELLER, D.; FOLKS, L. & MOSER, A. "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices". *Science*, **287**: 1989, 2000.
- [35] WILLIS, A.L.; CHEN, Z.; HE, J.; ZHU, Y.; TURRO, N.J. & O'BRIEN, S. "Metal acetylacetonates as general precursors for the synthesis of early transition metal oxide nanomaterials" *Journal of Nanomaterials*, 14858, 2007.
- [36] NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; PINNA, N. & NERI, G. "Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: formation mechanisms and applications". *Progress in Solid State Chemistry*, **33**: 59, 2005.
- [37] GARNWEITNER, G. & NIEDERBERGER, M. "Non-aqueous and surfactant free synthesis routes to metal oxide nanoparticles". *Journal of the American Ceramic Society*, **89**: 1801, 2006.
- [38] NIEDERBERGER, M.; BARTL, M.H. & STUCKY, G.D. "Benzyl alcohol and transition metal chlorides as a versatile reaction system for the nonaqueous and low temperature synthesis of crystalline nano-objects with controlled dimensionality". *Journal of the American Chemical Society*, **124**: 13642, 2002.
- [39] ALIVISATOS, A.P. "Nanocrystals: building blocks for modern materials design". *Endeavour*, **21**: 56, 1997.
- [40] RAO, C.N.R.; VIVEKCHAND, S.R.C.; BISWAS, K. & GOVINDARAJ, A. "Synthesis of inorganic nanomaterials". *Dalton Transactions*, 3728, 2007.
- [41] BAKKER, H.; ZHOU, G.F. & YANG, H. "Mechanically driven disorder and phase transformation in alloys". *Progress in Materials Science*, **39**: 159, 1995.
- [42] LEITE, E.R.; SANTOS, L.P.S.; CARREÑO, N.L.V.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C.A.; VARELA, J.A.; LANCIOTTI JR, F.; CAMPOS, C.E.M. & PIZANI, P.S. "Photoluminescence of nanostructured PbTiO_3 processed by high energy mechanical milling". *Applied Physics Letters*, **78**: 2148, 2001.
- [43] ALBUQUERQUE, A.S.; ARDISSON, J.D.; MACEDO, A.A. & ALVES, M.C.M. "Nanosized powders of NiZn ferrite: synthesis, structure and magnetism". *Journal of Applied Physics*, **87**: 4352, 2000.

- [44] KAKIHANA, M. & YOSHIMURA, M. "Synthesis and characterization of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method". Bulletin of the Chemical Society of Japan, **72**: 1427, 1999.
- [45] PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LEE, E.J.H.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Dielectric properties and microstructure of SrTiO₃/BaTiO₃ multilayer thin films prepared by a chemical route". Thin Solid Films, **385**: 260, 2001.
- [46] PONTES, F.M.; LEITE, E.R.; LEE, E.J.H.; LONGO, E. & VARELA, J.A. "Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO₃ thin films by chemical route". Journal of the European Ceramic Society, **21**: 419, 2001.
- [47] BOUQUET, V.; BERNARDI, M.I.B.; ZANETTI, S.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; VIRY, M.G. & PERRIN, A. "Epitaxially grown LiNbO₃ thin films by polymeric precursor method". Journal of Materials Research, **15**: 2446, 2000.
- [48] ESCOTE, M.T.; PONTES, F.M.; MAMBRINI, G.P.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Improvement of the ferroelectric properties of ABO₃ (A=Pb, Ca, Ba; B=Ti,Zr) films". Journal of the European Ceramic Society, **25**: 2341, 2005.
- [49] MAMBRINI, G.P.; LEITE, E.R.; ESCOTE, M.T.; CHIQUITO, A.J.; LONGO, E.; VARELA, J.A. & JARDIM, R.F. "Structural, microstructural and transport properties of highly oriented LaNiO₃ thin films deposited on SrTiO₃ single crystal". Journal of Applied Physics, **102**: 043708, 2007.
- [50] VASCONCELOS, J.S.; VASCONCELOS, N.S.L.S.; ZANETTI, S.M.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Effect of the heat flux direction on electrical properties of SrBi₂Nb₂O₉ thin films crystallized using a microwave oven". Applied Surface Science, **225**: 156, 2004.
- [51] LEITE, E.R.; PARIS, E.C. & LONGO, E. "Direct amorphous to cubic perovskite transformation for lead titanate". Journal of the American Ceramic Society, **83**: 1539, 2000.
- [52] ORHAN, E.; ALBARICI, V.C.; ESCOTE, M.T.; MACHADO, M.A.C.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; SAMBRANO, J.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "A DFT rationalization of the room temperature photoluminescence of Li₂TiSiO₅". Chemical Physics Letters, **398**: 330, 2004.
- [53] CAMARGO, E.R. & KAKIHANA, M. "Peroxide based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder". Chemistry of Materials, **13**: 1181, 2001.
- [54] CAMARGO, E.R.; LONGO, E.; LEITE, E.R. & MASTELARO, V.R. "Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route". Journal of Solid State Chemistry, **177**: 1994, 2004.
- [55] CAMARGO, E.R.; FRANTTI, J. & KAKIHANA, M. "Low temperature chemical synthesis of lead zirconate titanate powders free from halides and organics". Journal of Materials Chemistry, **11**: 1875, 2001.
- [56] XU, J.; GE, J.-P. & LI, Y.-D. "Solvothermal synthesis of monodisperse PbSe nanocrystals". Journal of Physical Chemistry B, **110**: 2497, 2006.

- [57] LEITE, E.R.; LEE, E.J.H.; GIRALDI, T.R.; PONTES, F.M. & LONGO, E. "A simple and novel method to synthesize doped and undoped SnO₂ nanocrystals at room temperature". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **4**: 774, 2004.
- [58] RIBEIRO, C.; LEE, E.J.H.; GIRALDI, T.R.; AGUIAR, R.; LONGO, E. & LEITE, E.R. "In-situ oriented crystal growth in a ceramic nanostructured system". *Journal of Applied Physics*, **97**: 024313, 2005.
- [59] LEE, E.J.H.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E.R. "Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions". *Chemical Physics*, **328**: 229, 2006.
- [60] LEITE, E.R.; LEE, E.J.H.; RIBEIRO, C. & LONGO, E. "Controlled thickness deposition of ultrathin ceramic films by spin-coating". *Journal of the American Ceramic Society*, **89**: 2016, 2006.
- [61] PARK, J.; LEE, E.; HWANG, N.M.; KANG, M.; KIM, S.C.; HWANG, Y.; PARK, J.G.; NOH, H.J.; KIM, J.Y.; PARK, J.H. & KYEON, T. "One nanometer scale size controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles". *Angewandte Chemie*, **117**: 2932, 2005.
- [62] HINES, M.A. & GUYOT-SIONNEST, P. "Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS capped CdSe nanocrystals". *Journal of Physical Chemistry*, **100**: 468, 1996.
- [63] PENG, X.; WICKHAM, J. & ALIVISATOS, A.P. "Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: focusing of size distributions". *Journal of the American Chemical Society*, **120**: 5343, 1998.
- [64] GARNWEITNER, G.; GOLDENBERG, L.M.; SAKHNO, O.V.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M. & STUMPE, J. "Large-scale synthesis of organophilic zirconia nanoparticles and their application in organic-inorganic nanocomposites for efficient volume holography". *Small*, **3**: 1626, 2007.
- [65] HYEON, T.; LEE, S.S.; PARK, J.; CHUNG, Y. & NA, H.B. "Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size selection process". *Journal of the American Chemical Society*, **123**: 12798, 2001.
- [66] ELY, T.O.; AMIENS, C. & CHAUDRET, B. "Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties". *Chemistry of Materials*, **11**: 526, 1999.
- [67] ELY, T.O.; PAN, C.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; DASSENOY, F.; LECANTE, P.; CASANOVE, M.-J.; MOSSET, A.; RESPAUD, M. & BROTO, J.-M. "nanoscale bimetallic Co_xPt_{1-x} particles dispersed in poly(vinylpyrrolidone): synthesis from organometallic precursors and characterization". *Journal of Physical Chemistry B*, **104**: 695, 2000.
- [68] MURRAY, C.B.; NORRIS, D.J. & BAWENDI, M.G. "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites". *Journal of the American Chemical Society*, **115**: 8706, 1993.

- [69] PENG, Z.A. & PENG, X. "Formation of high quality CdTe, CdSe and CdS nanocrystals using CdO as precursor". *Journal of the American Chemical Society*, **123**: 183, 2001.
- [70] PUNTES, V.F.; KRISHNAN, K.M. & ALIVISATOS, A.P. "Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt". *Science*, **291**: 2115, 2001.
- [71] PARK, J.; AN, K.; HWANG, Y.; PARK, J.-G.; NOH, H.-J.; KIM, J.-Y.; PARK, J.-H.; HWANG, N.-M. & HYEON, T. "Ultra-large-scale synthesis of monodisperse nanocrystals". *Nature Materials*, **3**: 891, 2004.
- [72] AGUADO, J.; VAN GRIEKEN, R.; LÓPEZ-MUÑOZ, M.J. & MARUGÁN, j. "Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based catalyst". *Catalysis Today*, **75**: 95, 2002.
- [73] NGUYEN, T.V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H.H.; KANDASAMY, J. & CHOI, H.C. "Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system". *Separation and Purification Technology*, **61**: 44, 2008.
- [74] O'REGAN, B. & GRÄTZEL, M. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature*, **353**: 737, 1991.
- [75] FERRONI, M.; CAROTTA, M.C.; GUIDI, V.; MARTINELLI, G.; RONCONI, F.; SACERDOTI, M. & TRAVERSA, E. "Preparation and characterization of nanosized titania sensing films". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **77**: 163, 2001.
- [76] GARZELLA, C.; COMINI, E.; TEMPESTI, E.; FRIGERI, C. & SBERVEGLIERI, G. "TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **68**: 189, 2000.
- [77] WILL, G.; SOTOMAYOR, J.; RAO, N. & FITZMAURICE, D. "Heterosupramolecular optical write-read-erase device". *Journal of Materials Chemistry*, **9**: 2297, 1999.
- [78] MONTICONE, S.; TUFEU, R.; KANAIEV, A.V.; SCOLAN, E. & SANCHEZ, C. "Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?". *Applied Surface Science*, **162**: 565, 2000.
- [79] KITAZAWA, S. -I.; CHOI, Y.; YAMAMOTO, S. & YAMAKI, T. "Rutile and anatase mixed crystal TiO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition". *Thin Solid Films*, **515**: 1901, 2006.
- [80] XIA, B.; HUANG, H. & XIE, Y. "Heat treatment on TiO₂ nanoparticles prepared by vapor phase hydrolysis". *Materials Science and Engineering B*, **57**: 150, 1999.
- [81] CASALI, G.P. "Pigmentos de TiO₂ Dopados com Metais de Transição Cromo e Manganês". São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2001. Dissertação de mestrado, 84 p.
- [82] RIBEIRO, C.; VILA, C.; STROPPIA, D.B.; MASTELARO, V.R.; BETTINI, J.; LONGO, E. & LEITE, E.R. "Anisotropic growth of oxide nanocrystals: insight into the rutile phase". *Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 5871, 2007.

- [83] LI, J.-G.; ISHIGAKI, T. & SUN, X. "Anatásio, brookite and rutile nanocrystals via redox reaction under mild hydrothermal conditions: phase selective synthesis and physicochemical properties". *Journal of Physical Chemistry C*, **111**: 4969, 2007.
- [84] TIAN, B.; CHEN, F.; ZHANG, J. & ANPO, M. "Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation". *Journal of Colloid and Interface Science*, **303**: 142, 2006.
- [85] COZZOLI, P.D.; KORNOWSKI, A. & WELLER, H. "Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatásio TiO₂ nanorods". *Journal of the American Chemical Society*, **125**: 14539, 2003.
- [86] KIM, C.-S.; MOON, B.K.; PARK, J.-H.; CHOI, B.-C. & SEO, H.-J. "Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant". *Journal of Crystal Growth*, **257**: 309, 2003.
- [87] JUN, Y.-W.; CASULA, M.F.; SIM, J.-H.; KIM, S.Y.; CHEON, J. & ALIVISATOS, A.P. "Surfactant assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO₂ nanocrystals". *Journal of the American Chemical Society*, **125**: 15981, 2003.
- [88] NIEDERBERGER, M.; BARTL, M.H. & STUCKY, G.D. "Benzyl alcohol and titanium tetrachloride – a versatile reaction system for the nonaqueous and low temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles". *Chemistry of Materials*, **14**: 4364, 2002.
- [89] O'BRIEN, S.; BRUS, L. & MURRAY, C.B. "Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: toward a generalized strategy of oxide nanoparticles synthesis". *Journal of the American Chemical Society*, **123**: 12085, 2001.
- [90] CULLITY, B.D. "Elements of X-ray Diffraction". 1^a ed. Massachusetts, Addison Wesley Publishing Company, 1967.
- [91] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. & NIEMAN, T.A. "Princípios de Análise Instrumental". 5^a ed. Porto Alegre, Bookman, 2002, cap. 18.
- [92] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. & NIEMAN, T.A. "Princípios de Análise Instrumental". 5^a ed. Porto Alegre, Bookman, 2002, cap. 16-17.
- [93] THISTLETHWAITE, P.J.; GEE, M.L. & WILSON, D. "Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic studies of the adsorption of oleate/oleic acid onto zirconia". *Langmuir*, **12**: 6487, 1996.
- [94] THISTLETHWAITE, P.J. & HOOK, M.S. "Diffuse reflectance Fourier transform infrared study of the adsorption of oleate/oleic acid onto titania". *Langmuir*, **16**: 4993, 2000.
- [95] WILLIAMS, D.B. & CARTER, C.B. "Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science". 1^a ed. New York, Plenum Press, 1996, vol. 1.
- [96] TRENTLER, T.J.; DENLER, T.E.; BERTONE, J.F.; AGRAWAL, A. & COLVIN, V.L. "Synthesis of TiO₂ nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions". *Journal of the American Chemical Society*, **121**: 1613, 1999.

- [97] SWAMY, V.; MENZIES, D.; MUDDLE, B.C.; KUSNETSOV, A.; DUBROVINSKY, L.S.; DAI, Q. & DMITRIEV, V. "Nonlinear size dependence of anatásio TiO_2 lattice parameters". *Applied Physics Letters*, **88**: 243103, 2006.
- [98] SWAMY, V.; KUZNETSOV, A.; DUBROVINSKY, L.S.; CARUSO, R.A.; SHCHUKIN, D.G. & MUDDLE, B.C. "Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatásio TiO_2 ". *Physical Review B*, **71**: 184302, 2005.
- [99] MCCREERY, R.L. "Raman Spectroscopy for Chemical Analysis". 1^a ed. New York, Wiley-Interscience, 2000, cap. 1-7.
- [100] CARUNTU, D.; REMOND, Y.; CHOU, N.H.; JUN, M.J.; CARUNTU, G.; HE, J.; GOLOVERDA, G.; O'CONNOR, C. & KOLESNICHENKO, V. "Reactivity of 3d transition metal cations in diethylene glycol solutions. Synthesis of transition metal ferrites with the structure of discrete nanoparticles complexed with long-chain carboxylate anions". *Inorganic Chemistry*, **41**: 6137, 2002.
- [101] SILVERSTEIN, R.M. & WEBSTER, F.X. "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos". 6^a ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2000, cap. 3.
- [102] ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A. & STEVENS, C.L. "Química Orgânica". 2^a ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A., 1978, cap. 19.
- [103] HIEMENZ, P.C. "Principles of Colloid and Surface Chemistry". 2^a ed. New York, Marcel Dekker Inc., 1986, cap. 12.
- [104] ZHAO, N.; PAN, D.; NIE, W. & JI, X. "Two-phase synthesis of shape-controlled colloidal zirconia nanocrystals and their characterization". *Journal of the American Chemical Society*, **128**: 10118, 2006.
- [105] LIDE, D.R. "CRC Handbook of Chemistry and Physics". 84th ed. CRC Press, 2003.
- [106] GARNWEITNER, G.; HENTSCHEL, J.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M. "Nonaqueous synthesis of amorphous powder precursors for nanocrystalline PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ and PbZrO_3 ". *Chemistry of Materials*, **17**: 4594, 2005.
- [107] DAHL, J.A.; MADDUX, B.L.S. & HUTCHISON, J.E. "Toward greener nanosynthesis". *Chemical Reviews*, **107**: 2228, 2007.

ANEXO

Tratamento dos resíduos gerados

Como dito anteriormente, a utilização de solventes orgânicos ao invés de água na síntese de nanomateriais permite um controle muito maior das características do produto. Porém estes solventes geram resíduos que merecem atenção especial ao final do processo.

Existe uma preocupação atualmente em tornar a pesquisa científica, em especial em química, ambientalmente correta. O mesmo vale para pesquisas em nanomateriais. DAHL et al. apresentaram um trabalho discutindo as possibilidades de se atingir este objetivo ¹⁰⁷. Um dos princípios apontados por estes autores é a reutilização de solventes. Isso pode ser feito facilmente com os resíduos gerados neste trabalho por meio de destilação da solução obtida após o processo de centrifugação. Com isso pode-se reutilizar o difenil éter em outros ensaios. Como a concentração de precursores é muito baixa, pois boa parte foi precipitada formando partículas, pouco resíduo sólido deve ser obtido após a purificação do solvente.

Muito se fala de propriedades não conhecidas de nanopartículas. Devemos lembrar que a toxicidade das mesmas é uma destas propriedades. Assim, as amostras podem ser calcinadas em altas temperaturas a fim de gerar óxido de titânio microparticulado, que é bastante inerte.

Cabe aqui ressaltar que todos os resíduos gerados neste trabalho foram devidamente embalados, rotulados e enviados para a Unidade de Gestão de Resíduos da Universidade Federal de São Carlos.