**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química**

MARINA MORAES LEITE

**Síntese e Caracterização de Diferentes Óxidos
de Titânio por meio de Rotas Verdes**

**Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-
USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
05/07/2012

MARINA MORAES LEITE

**Síntese e Caracterização de Diferentes Óxidos de
Titânio por meio de Rotas Verdes**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Flávio Maron Vichi

São Paulo
2012

Ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida, e à FAPESP pelo financiamento de projetos para o grupo de pesquisa.

Ao Instituto de Química/USP e à Secretaria de Pós-graduação pelo apoio técnico.

Ao Prof. Flávio Vichi por sua orientação e apoio.

À Prof^a. Vera Constantino pela disponibilização do equipamento para termogravimetria, pelas contribuições feitas no Exame de Qualificação e na Defesa desta dissertação.

Ao Prof. Pedro Carmargo pelas contribuições feitas no Exame de Qualificação.

Ao Prof. Aldo José Zarkin pelas contribuições na Defesa desta dissertação.

Ao Prof. Rômulo Ando pelas análises e informações pertinentes sobre espectroscopia Raman.

Ao Prof. Fernando Galembeck e Carlos Alberto Leite pela Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao técnico Welber Neves pela colaboração.

Ao amigo e técnico Ms. Ricardo Couto pela Termogravimetria.

Aos amigos e colegas de trabalho, Tatiani Marcasso, Clarissa Biaggio, Jones Soares, Erick Sousa, Eiwalt Hanzl, Leonardo Santana, Michele Chagas, Murilo Paulon, e também a Rui Silva Filho, Rute, Alfredo, João, Iguatinã, Ricardo, Ana Paula, e outros que acompanharam essa jornada.

A todos os meus amigos, sempre companheiros.

Ao meu companheiro de todos os dias, Raoni Machado.

Aos meus irmãos e cunhados, Diogo, Rosa, Mariana e Jean, pelo apoio moral e técnico.

Aos meus pais, Amanda e Ricardo, pelo apoio emocional e financeiro.

À Eunice.

“– Por que ficou assim tão branco?”

Também o homem pensou um pouco, como se a pergunta lhe parecesse difícil, e só então disse com voz profunda:

– Porque é titânio.”

(P. Levi, A Tabela Periódica)

RESUMO

Leite, M. M. **Síntese e Caracterização de Diferentes Óxidos de Titânio por Meio de Rotas Verdes**. 2012. 163p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Óxidos à base de titânio são estudados por suas diversas aplicações. Dentre eles, compostos com estrutura cristalina de perovskita apresentam propriedades elétricas diferenciadas. Ademais, os recém-descobertos nanotubos derivados de TiO_2 por método hidrotérmico têm chamado a atenção dos pesquisadores por sua alta área superficial e fácil obtenção, embora ainda haja controvérsias sobre sua estrutura cristalina e a influência das condições de síntese. Com o desenvolvimento tecnológico, tornou-se fundamental a obtenção de materiais mais puros e com propriedades controladas, o que vem sendo alcançado através de rotas brandas, relacionadas à Química Doce. Simultaneamente, a preocupação ambiental vem influenciando as metodologias sintéticas através das diretrizes da Química Verde. Esta pesquisa visa: 1. caracterização de SrTiO_3 obtido por rotas brandas – sal fundido, hidrotérmica, precipitação do sol e combustão. Os produtos foram caracterizados por análise de sorção de N_2 , DRX e termogravimetria, para a comparação de área superficial (BET), perfil de porosidade (DFT), composição cristalina e cristalinidade, tamanho de partículas e composição química. 2. exploração do sistema de nanotubos derivados de TiO_2 pelo método hidrotérmico em $\text{NaOH } 10 \text{ mol.L}^{-1}$. Foram comparados quatro precursores (TiO_2 amorfo, anatase e rutilo obtidos via precipitação de alcóxido, e o comercial P25), dois tempos de reação (24h e 72h), e o efeito de lavagem posterior com HCl. As amostras foram caracterizadas por DRX, área superficial (BET), perfil de porosidade (BJH), MEV e MET, além de espectroscopia Raman e TG e o efeito da temperatura na composição cristalina das amostras. A rota de precipitação do sol produziu SrTiO_3 com maior grau de cristalinidade e de impurezas, sendo que sua área superficial diminuiu após tratamento a 400°C . Todos os produtos continham SrCO_3 , eliminado após 900°C . O método da combustão não formou o titanato. Nanotubos de comprimentos variados foram obtidos de todos os precursores cristalinos, sendo que rutilo não gerou outros tipos de nanoestruturas e os nanotubos mais longos. Além disso, foi o polimorfo que reagiu mais lentamente. O precursor amorfo gerou nanoestruturas semelhantes a nanofios. Foi observado que os nanotubos são compostos de titanatos de sódio lamelares, sendo esses cátions trocados por H^+ pela lavagem dos pós com HCl. Essa troca iônica promove a diminuição da região interlamelar e o aumento da área superficial das amostras.

Palavras-chave: titanato de estrôncio, nanotubos de TiO_2 , método hidrotérmico, Química Verde, Química Doce.

ABSTRACT

Leite, M. M. **Characterization of various environmentally friendly synthesized titanium oxides**. 2012. 163p. Master Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Titanium based oxides are studied for their wide range of applications. Among them, perovskite-like oxides show especial electrical properties. Furthermore, the recently discovered TiO_2 -derived nanotubes through hydrothermal process have been drawing researchers' attention for their high surface area and because they can be easily obtained, although their crystal structure and the influence of condition synthesis still being point of controversy. Due to technological advances, the production of property-controlled, composition and phase pure materials has become crucial. These aims have been achieved by the employment of soft routes, related to Soft Chemistry synthesis. Simultaneously, environmental concerns have influenced synthetic methodologies through the Green Chemistry guidelines. This research aims: 1. characterizing of SrTiO_3 synthesized by soft routes, namely molten salt synthesis, hydrothermal method, sol-precipitation process and combustion synthesis. The products were characterized by N_2 sorption analysis, XRD and thermogravimetry in order to compare their surface area (BET), porous structure (DTF), chemical and crystal phase composition, crystallinity and particle size. 2. exploring the system of nanotubes hydrothermally derived from TiO_2 in $\text{NaOH } 10 \text{ mol.L}^{-1}$. The effects of precursor type (amorphous TiO_2 , anatase and rutile obtained by alcóxide hydrolysis, and commercial P25), reaction time (24h and 72h), and acid washing treatment were compared. The samples were characterized by XRD, surface area (BET), porous structure (BJH), SEM and TEM, besides Raman spectroscopy, TG and temperature effect on the crystal composition. The sol-precipitation route produced the SrTiO_3 sample with higher crystallinity and amount of impurities, while its surface area decreased on 400°C heat-treatment. All products showed SrCO_3 presence up to 900°C . Combustion synthesis did not lead to the strontium titanate. Varied-length nanotubes and other nanostructures were obtained from all crystalline precursors, although rutile-derived samples showed only nanotubes, and the longest ones. On the other hand, this precursor reacted more slowly than the others. Amorphous TiO_2 produced wire-like nanostructures. It has been observed that nanotubes are composed of lamellar sodium titanate, and that HCl washing promotes Na^+ exchange for H^+ ions. This ion-exchange leads to a decrease in the interlamellar spacing and an increase in the surface area of the samples.

Keywords: strontium titanate, TiO_2 nanotubes, hydrothermal processing, Green Chemistry, Soft Chemistry.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difractometria de raios X

DSC – Varredura diferencial de calorimetria

DTG – Termogravimetria diferencial

EDX – Espectroscopia de de raios X por dispersão em energia

EELS – Espectroscopia de perda de energia de elétrons

HT – Rota hidrotérmica

ICP – Espectrometria de emissão por plasma

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MS – Sal fundido

PZT – Titanato zirconato de chumbo $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$

RMN – Ressonância magnética nuclear

SAED – *Selected area electron diffraction*

SC – *Solution synthesis* (síntese por combustão de líquido)

SHS – *Self-propagating high temperature synthesis*

SP – Precipitação do sol

TG – Termogravimetria

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Primeiros nanotubos derivados de TiO_2 pela rota hidrotérmica (KASUGA et al. 1999).
- Figura 3.2. Quantidade de trabalhos publicados sobre nanotubos derivados de TiO_2 (resultado da busca por “ TiO_2 or titanate” AND “nanotube” no ISI Web of Science)
- Figura 3.3. Principais morfologias das nanoestruturas.
- Figura 3.4. Representação de estrutura lamelar.
- Figura 3.5. Célula unitária do rutilo (átomos de Ti em cinza, e de O em vermelho) (Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Rutile>. Acesso: 02/07/2012)
- Figura 3.6. Célula unitária de anatase (átomos de Ti em cinza, e de O em vermelho) (Fontes: <http://webmineral.com/data/Anatase.shtml> <http://en.wikipedia.org/wiki/Anatase>. Acesso: 02/07/2012)
- Figura 3.7. Lamelas de TiO_2 (anatase) propostas por Yao et al. (2003) e os resultados que sustentam sua tese.
- Figura 3.8. (a) Difratoograma experimental de uma amostra de TTNT. Simulação de DRX: (b) Anatase lamelar, enrolada sobre o eixo b. (c) Anatase com enrolamento sobre o eixo a. (d) Enrolamento sobre o eixo b de monocamada de anatase. (e) Anatase lamelar. In Mogilevsky et al., 2008.
- Figura 3.9. Estrutura de titanatos. Os quadrados cruzados representam os octaedros de TiO_6 e as esferas, cátions A^{+1} (Baseado em Feist & Davies, 1992, e Morgan et al., 2010c).
- Figura 3.10. Modelo de enrolamento de lamelas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e sua aplicação em MET de alta resolução. (Chen et al., 2002a)
- Figura 3.11. Padrões de SAED (a) e DRX (b) dos nanotubos obtidos por Ma et al., 2003. O pico próximo de 10° no DRX é muito mais intenso do que em outros trabalhos.
- Figura 3.12. Modelo esquemático da composição do bititanato (a) de sódio; (b) protônico (ZHANG et al., 2004)
- Figura 3.13. Diagrama de fases da formação de nanoestruturas a partir de TiO_2 (Morgan et al., 2010 a). Materiais obtidos por 20 h tratamento hidrotérmico e submetidos à troca iônica com HCl.
- Figura 3.14. Esquematização dos mecanismos propostos para formação de nanotubos a partir de cristais de TiO_2
- Figura 3.15. Possíveis tipos de formação de nanotubos, modificado de Bavykin et al. (2004).
- Figura 3.16. Evidências dos três tipos enrolamento.
- Figura 3.17. Esquema da síntese hidrotérmica de nanoestruturas derivadas de TiO_2

Figura 3.18. Comparação dos difratogramas com o padrão de alguns compostos

Figura 3.19. DRX do precursor TiO_2 amorfo e seus derivados

Figura 3.20. DRX do precursor anatase e seus derivados

Figura 3.21. DRX do precursor P25 e seus derivados

Figura 3.22. DRX do precursor rutilo e seus derivados

Figura 3.23. Evolução da amostra AM-24-A com a temperatura, por DRX

Figura 3.24 Evolução da amostra AN-24-B com a temperatura, por DRX

Figura 3.25. TGA do precursor amorfo (a) e seus derivados (b e c) após 24h de tratamento hidrotérmico.

Figura 3.26. Espectros Raman dos materiais obtidos por 24h de tratamento hidrotérmico de TiO_2 amorfo

Figura 3.27. Espectros Raman dos principais polimorfos de TiO_2 (a) anatase (GAO, 1009); (b) rutilo (*id.*); (c) derivados de TiO_2 (VIANA, 2009).

Figura 3.28. Micrografias de transmissão (esq.) e de varredura (centro e dir.) da amostra AM-24-A

Figura 3.29. Detalhe de micrografia de transmissão da amostra AM-24-A

Figura 3.30. Micrografias de varredura da amostra AM-24-B

Figura 3.31. AM-72-A. Micrografias de transmissão (esq. e centro) e de varredura (dir.)

Figura 3.32. Micrografias de varredura da amostra AM-72-B

Figura 3.33. Micrografias de transmissão da amostra AM-72-B

Figura 3.34. Detalhe de micrografia de transmissão da amostra AM-72-B

Figura 3.35. Micrografias de varredura da amostra AN-24-A

Figura 3.36. Micrografias de transmissão da amostra AN-24-A. À direita, detalhe do agregado de nanotubos.

Figura 3.37. Micrografias de varredura da amostra AN-24-B

Figura 3.38. Micrografias de transmissão da amostra AN-24-B

Figura 3.39. Micrografias de varredura (superior) e micrografias de transmissão (inferior) da amostra AN-72-A

Figura 3.40. Detalhe de micrografia de transmissão da amostra AN-72-A

Figura 3.41. Micrografias de varredura da amostra AN-72-B

Figura 3.42. Micrografias de varredura da amostra R-24-A

Figura 3.43. Micrografias de varredura da amostra R-24-B

Figura 3.44. Micrografia de varredura R-72-A

Figura 3.45. Micrografias de transmissão da amostra R-72-A

Figura 3.46. Detalhe de micrografia de transmissão da amostra R-72-A

Figura 3.47. Micrografias de transmissão com alta resolução da amostra R-72-A

Figura 3.48. Micrografias de varredura da amostra R-72-B

Figura 3.49. Micrografias de transmissão da amostra P-24-A

Figura 3.50. Isotermas das amostras derivadas de TiO_2 amorfo

Figura 3.51. Isotermas das amostras derivadas de anatase

Figura 3.52. Isotermas das amostras derivadas de rutilo

Figura 3.53. Isotermas das amostras derivadas de TiO_2 P25

Figura 3.54. Classificação da IUPAC para (a) isotermas; (b) histereses. Reproduzido de Sing et al. (1985)

Figura 3.55. Relação entre a área superficial das amostras

Figura 3.56. Distribuição de poros (BJH) do precursor amorfo e seus derivados

Figura 3.57. Distribuição de poros (BJH) do precursor anatase e seus derivados

Figura 3.58. Distribuição de poros (BJH) do precursor rutilo e seus derivados

Figura 3.59. Distribuição de poros (BJH) do precursor P25 e seus derivados

Figura 3.60. Volume médio de poros por BJH

Figura 3.61. Área superficial pelo método BET

Figura 3.62. Diâmetro de poros pelo método BJH

Figura 4.1. Duas representações da célula unitária do SrTiO_3

Figura 4.2. “Dendritos” de SrTiO_3 produzidos por Wang et al. (2009)

Figura 4.3. Nanofios mesoporosos de Ma et al. (2012).

Figura 4.4. SrTiO_3 poroso de Dong et al. (2012)

Figura 4.5. Mecanismos de formação da perovskita pela rota hidrotérmica (ECKERT et al. 1996)

Figura 4.6. Esquema comparativo das rotas de síntese

Figura 4.7. Síntese por precipitação de sol

Figura 4.8. Síntese em fluxo de sal fundido

Figura 4.9. Síntese hidrotérmica

Figura 4.10. Síntese por combustão

Figura 4.11. DRX do pó obtido após a combustão (a), e após a lavagem com água destilada (b)

Figura 4.12. DRX das amostras contendo SrTiO_3

Figura 4.13. Planos (1 0 0) e (2 0 0), diretamente relacionados ao parâmetro de rede; e plano (1 1 0), responsável pelo pico mais intenso no DRX

Figura 4.14. Padrões das principais possibilidades de impureza contida nas amostras de SrTiO_3

Figura 4.15. Comparação do perfil termogravimétrico das amostras MS, HT e SP

Figura 4.16. TG, DTG, DSC e espectrometria de massas para CO_2 da amostra MS

Figura 4.17. TG, DTG, DSC e espectrometria de massas para CO_2 da amostra HT

Figura 4.18. TG, DTG, DSC e espectrometria de massas para CO_2 da amostra SP

Figura 4.19. DRX da amostra SP após 1h de tratamento térmico a 900°C

Figura 4.20. DRX da amostra obtida pela síntese em sal fundido

Figura 4.21. Isotermas das amostras obtidas por precipitação do sol

Figura 4.22. Distribuição do tamanho de poros, por DFT, das amostras SP e SP400

Figura 4.23. Isotermas das amostras obtidas pelo método hidrotérmico

Figura 4.24. Distribuição do tamanho de poros, por DFT, das amostras HT e HT400

Figura 4.25. Isotermas das amostras sintetizadas via sal fundido

Figura 4.26. Distribuição do tamanho de poros, por DFT, das amostras HT e HT400.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Distâncias interplanares calculadas dos picos na região de 10° do DRX, em nm

Tabela 3.2. Resumo das principais morfologias encontradas nas amostras

Tabela 4.1. Parâmetro de rede determinado pelo ângulo da reflexão (2 0 0). Padrão $a = 0,3905\text{nm}$

Tabela 4.2. Parâmetros de DRX

Tabela 4.3. Área superficial (BET) e volume de poro (DFT) das amostras

Tabela 4.4. Tamanho de cristalitos, em nm, determinado por DRX e AS

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Objetivos	18
2.1. <i>Objetivos Gerais</i>	18
2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	18
3. Nanoestruturas derivadas de TiO₂	19
3.1. <i>Revisão Bibliográfica</i>	19
3.1.1. Introdução.....	19
3.1.2. Terminologia.....	21
3.1.3. Estrutura cristalina e composição.....	22
3.1.3.1. Anatase.....	24
3.1.3.2. Titanatos.....	27
3.1.4. Influência das condições de síntese.....	31
3.1.4.1. Precursor.....	31
3.1.4.2. Concentração de NaOH.....	32
3.1.4.3. Temperatura e tempo.....	34
3.1.4.4. Lavagem dos pós e troca iônica.....	35
3.1.4.5. Fração de preenchimento da autoclave e agitação.....	37
3.1.5. Mecanismo.....	37
3.2. <i>Objetivos</i>	44
3.3. <i>Materiais e Métodos</i>	45
3.3.1. Equipamentos.....	45
3.3.2. Materiais.....	45
3.3.3. Síntese.....	46
3.3.4. Caracterização.....	48
3.3.4.1. Estrutura cristalina.....	48
3.3.4.2. Área superficial e porosidade.....	49
3.3.4.3. Morfologia.....	49
3.3.4.4. Técnicas auxiliares.....	50
3.4. <i>Resultados e Discussão</i>	51
3.4.1. Estrutura cristalina e composição.....	51
3.4.1.1. DRX.....	51
3.4.1.2. TG.....	58
3.4.1.3. Espectroscopia Raman.....	61
3.4.2. Morfologia.....	62

3.4.3. Área superficial e porosidade.....	80
3.4.4. Discussão.....	91
3.5. <i>Conclusões</i>	93
4. Titanato de estrôncio	94
4.1. <i>Revisão Bibliográfica</i>	94
4.1.1. Perovskitas e ferroeletricidade: uma história em comum.....	94
4.1.2. Técnicas de síntese.....	97
4.1.2.1. Avanços na síntese em estado sólido.....	98
4.1.2.2. Fluxo de sal fundido.....	101
4.1.2.3. Rotas que empregam precursor em forma de sol.....	104
4.1.2.4. Combustão ou autoignição do precursor.....	106
4.1.2.5. Métodos solvotérmicos.....	108
4.2. <i>Objetivos</i>	113
4.3. <i>Materiais e Métodos</i>	114
4.3.1. Reagentes.....	114
4.3.2. Equipamentos.....	114
4.3.3. Caracterização.....	114
4.3.3.1. Estrutura cristalina e cristalinidade.....	114
4.3.3.2. Área superficial e perfil de porosidade.....	115
4.3.3.3. Tamanho de partícula.....	115
4.3.4. Rotas de síntese.....	117
4.3.4.1. Precipitação do sol (SP).....	118
4.3.4.2. Sal fundido (MS).....	119
4.3.4.3. Hidrotérmica (HT).....	120
4.3.4.4. Combustão.....	121
4.4. <i>Resultados e Discussão</i>	122
4.4.1. Síntese por combustão.....	122
4.4.2. Estrutura cristalina.....	124
4.4.3. Cristalinidade.....	132
4.4.4. Área superficial e perfil de porosidade.....	133
4.4.5. Tamanho de cristalitos.....	140
4.5. <i>Conclusões</i>	141
5. Considerações Finais.....	142
6. Referências bibliográficas.....	143
APÊNDICE.....	160

1. INTRODUÇÃO

O progresso da ciência de materiais acompanha o ritmo do desenvolvimento tecnológico humano. Novos compostos podem originar novas aplicações e novos produtos, que por sua vez requerem novos e mais complexos materiais, ou ainda o aprimoramento dos já existentes. Esse ciclo de desenvolvimento sofre influência direta de dois fatores: as necessidades tecnológicas, relacionadas à aplicação dos compostos, e as necessidades ambientais ou ecológicas.

No âmbito tecnológico, a contínua miniaturização dos componentes eletrônicos, por exemplo, levou à necessidade da produção de circuitos cada vez menores, na micro e nanoescala (BATE et al., 1990). No entanto, sabe-se que diversas propriedades – físicas, elétricas, ópticas etc – dependem do tamanho das partículas. Se estas forem muito reduzidas, o tipo de teoria que descreve o comportamento desses compostos não é o mesmo de materiais *bulk*, devido a efeitos quânticos (BROWN et al. 2007; BRUS e TRAUTMAN, 1995). Mas não é somente a redução do tamanho que influencia essas propriedades diferenciadas: o formato ou a morfologia das partículas também podem levar a características singulares (BUHRO e COLVIN, 2003). Além das consequências diretas do controle do tamanho e da morfologia das partículas, outras características se tornaram desejáveis e até mesmo essenciais para novas tecnologias, tais como catálise e fotocatálise, sensoriamento, produção e conversão de energia. Elas envolvem o controle de morfologia, área superficial, propriedades de sinterização das cerâmicas, grau de pureza, composição química e fase cristalina dos compostos.

Para suprir essas necessidades, novas rotas de produção de materiais passaram a ser desenvolvidas. Daí surgiu o termo Química Doce (*chimie douce*), usualmente associado ao uso de condições mais brandas de síntese. Para produção de cerâmicas, essa transição para a Química Doce significa a diminuição do uso do tradicional método de reações em estado

sólido a altas temperaturas. Em seu lugar, diversas técnicas vêm sendo propostas, empregando menor temperatura, precursores alternativos e rotas de *via* úmida (GOPALAKRISHNAN, 1995). Entre os resultados estão a produção de filmes finos; a obtenção de materiais com cristalitos e partículas de tamanho reduzido, alta área superficial, fases metaestáveis, com propriedades elétricas ajustáveis; e mesmo materiais com novas composições químicas.

No aspecto ambiental, a preocupação com a redução da emissão de poluentes pela indústria química tornou-se alvo de políticas específicas, principalmente a partir da década de 1980. Nos EUA, a US EPA (*US Environmental Protection Agency*) foi fundada em 1970, e diversos simpósios e fóruns foram organizados nos anos subsequentes. Com a participação da indústria e da academia, representadas por diversos países, criou-se o conceito de Química Verde, cujas diretrizes se popularizaram e hoje orientam o desenvolvimento de novas rotas de síntese de materiais. Dentre essas diretrizes, destacam-se a economia atômica (diminuição de subprodutos), redução da demanda energética, uso de catálise, e preferência por solventes aquosos a orgânicos (WONG et al., 2007).

Óxidos à base de titânio são materiais cerâmicos que se destacam devido à sua variedade de aplicações possíveis. Titânia (TiO_2) é muito estudada em fotocatalise (CHEN et al., 2009) e conversão de energia, além de pesquisada como eletrólito condutor protônico (VICHI et al. 1999; 2000; 2005); tem-se cogitado o uso de titanatos lamelares de metais alcalinos em pilhas e baterias (QIAO et al. 2012; STRAMARE et al., 2003); perovskitas como o titanato de bário (BaTiO_3) e PZT (titanato zirconato de chumbo – $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$) são usadas em dispositivos eletrônicos por suas propriedades elétricas e magnéticas (HILL, 2000).

Apesar da grande quantidade de estudos sobre as aplicações e a síntese desses óxidos, trata-se de uma área ainda fértil de desenvolvimento científico. As metodologias sintéticas brandas, dirigidas pelos preceitos da Química Verde, são conhecimento fundamental para a Química de Materiais e ainda podem ser muito desenvolvidas. No fim da

década de 1990, a descoberta da obtenção de nanotubos derivados de TiO_2 pela síntese hidrotérmica, sem substratos (KASUGA et al., 1998), abriu uma nova área de estudos na qual ainda há grandes controvérsias, assunto tratado no Capítulo 3.

2 . OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Tendo em vista o contexto apresentado na Introdução, os objetivos gerais do projeto consistem do estudo de dois materiais, ambos óxidos derivados de titânio. Foram escolhidos: a perovskita SrTiO_3 como modelo para a avaliação de algumas rotas de síntese consideradas brandas; e as nanoestruturas tubulares derivadas de TiO_2 , como modelo para o estudo exploratório de um sistema nanoestruturado, inédito em nosso grupo de pesquisa.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Verificar a viabilidade de rotas brandas para síntese de titanato de estrôncio (SrTiO_3), a saber: combustão, precipitação do sol, processo hidrotérmico e sal fundido.
- b) Caracterizar o produto dessas rotas, comparando composição química e cristalina, grau de cristalinidade, tamanho de cristalitos, área superficial e perfil de porosidade.
- c) Produzir nanotubos derivados de TiO_2 pelo processo hidrotérmico.
- d) Avaliar a influência de algumas condições de síntese (tipo do precursor, tempo de reação e tratamento ácido) na morfologia das partículas, composição, área superficial e estrutura porosa dos produtos.

3. NANOESTRUTURAS DERIVADAS DE TiO_2

3.1. Revisão bibliográfica

3.1.1. Introdução

Óxidos de titânio com nanoestruturas 2D podem ser produzidos por diferentes técnicas que fazem uso de *template*, como sol-gel *coating* (BAE et al., 2008), oxidação anódica (GRIMES, 2007) e deposição química a vapor (CVD). O método hidrotérmico, por outro lado, não emprega substratos. Os produtos obtidos por essa rota possuem especificidades que têm gerado controvérsias entre os pesquisadores. Por isso, este trabalho refere-se apenas às nanoestruturas derivadas de TiO_2 por tratamento hidrotérmico em solução concentrada de NaOH.

Kasuga et al. (1998; 1999) introduziram o uso da síntese hidrotérmica para produção de nanotubos de TiO_2 (Figura 3.1). Em seu primeiro trabalho, os pesquisadores obtiveram nanotubos tratando TiO_2 , produzido pelo método sol-gel, com NaOH 10 mol.L^{-1} por 20 h em condições hidrotérmicas. A partir disso, inúmeros trabalhos vêm sendo publicados, além de revisões e teses. A Figura 3.2 mostra o aumento das publicações sobre nanotubos de TiO_2 nos últimos anos.

Figura 3.1. Primeiros nanotubos derivados de TiO_2 pela rota hidrotérmico (KASUGA et al. 1999).

Figura 3.2. Quantidade de trabalhos publicados sobre nanotubos derivados de TiO_2 (resultado da busca por “ TiO_2 or titanate” AND “nanotube” no ISI Web of Science)

Processos hidrotérmicos, no entanto, são conhecidos desde o século XIX. Foram desenvolvidos com o intuito de simular condições geológicas em laboratório, e o termo *hydrothermal* foi introduzido pelo geólogo britânico Sir Roderick Murchinson (BYRAPA e YOSHIMURA, 2001). A técnica é caracterizada pelo uso de um recipiente fechado (autoclave), em que a água, usada como meio reacional, é elevada a temperaturas superiores a seu ponto de ebulição, aumentando a pressão no recipiente. Quanto maior a temperatura e o preenchimento da autoclave, maior é a pressão autógena alcançada.

Para a síntese de nanoestruturas, a desvantagem do método hidrotérmico em relação aos outros possíveis é o uso de pressões superiores à ambiente. Apesar disso, é capaz de converter todo precursor a nanotubos ou nanofibras, dependendo das condições de síntese. Ademais, o diâmetro interno dos nanotubos formados é muito menor do que se pode conseguir pelos métodos que necessitam de substratos (WONG et al., 2011).

As características dos produtos são bastante sensíveis às condições de fabricação: natureza estrutural, porosa e morfológica do precursor; concentração da solução de NaOH; relação molar NaOH/ TiO_2 ; volume de preenchimento da autoclave; temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico, além de tratamentos posteriores, como lavagem com solução ácida.

Em geral, os trabalhos abordam algumas dessas variáveis, e nem sempre deixam claro todos os detalhes de como o método foi empregado. Os melhores exemplos deste tipo de falha são a relação molar entre os reagentes e o preenchimento da autoclave, raramente mencionados.

Apesar das controvérsias, a maioria dos nanotubos produzidos tem tipicamente as mesmas características morfológicas: diâmetros interno de 2-7 nm e externo de 5-15 nm; paredes com multicamadas, geralmente entre 2 e 7, havendo diferença no número de camadas em cada lado do nanotubo; a distância entre as camadas relatada nas publicações varia entre 0,7 e 0,9 nm; nanotubos abertos em ambos os lados; além de as amostras produzidas terem alta área superficial, entre 150 e 400 m².g⁻¹.

3.1.2. Terminologia

Nanopartículas podem se apresentar sob diversas morfologias, tendo uma, duas ou as três dimensões na ordem de 0,2 a 100 nm (SCENIHR, 2006). Essas morfologias podem apresentar anisotropia, como nanotubos, nanocubos e nanotriângulos (SAJANLAL, 2011). Como não há uma nomenclatura oficial, sugere-se aqui algumas definições baseadas no uso recentes dos termos. A Figura 3.3 esquematiza essas morfologias.

- Nanopartículas: partículas menores de 100 nm com formato irregular ou esférico;
- Nanotubos: partículas ocas, cilíndricas, com alta razão de aspecto, com diâmetros inferiores a 100 nm (unidimensionais);
- Nanofibras/Nanobastões: partículas cilíndricas e maciças com alta razão de aspecto;
- Nanofitas: partículas maciças, com alta razão de aspecto e arestas bem definidas;
- Placas: partículas tridimensionais, mas com duas dimensões de tamanhos comparáveis e espessura reduzida;
- Folhas: partículas bidimensionais, com espessuras mais reduzidas do que as placas.

Figura 3.3. Principais morfologias das nanoestruturas.

Além da morfologia característica, os nanotubos têm estrutura lamelar, como se verá na seção 3.1.2. Assim, as partículas com aspecto de folhas podem consistir de uma única ou de um conjunto de lamelas, e as camadas observadas no nanotubos podem se referir a essas lamelas (Figura 3.4.).

Figura 3.4. Representação de estrutura lamelar.

3.1.3. Estrutura cristalina e composição

É possível que a maior controvérsia relativa à formação de nanotubos em condições hidrotérmicas seja sua estrutura cristalina. Embora a principal técnica para definição de estruturas cristalinas seja a difratometria de raios X (DRX), os materiais derivados do tratamento hidrotérmico do TiO_2 não apresentam um padrão de picos que pode ser diretamente relacionado a nenhum composto conhecido. Isso não é motivo para que o método não seja utilizado, mas a interpretação dos resultados é muito mais complexa, e deve ser

embasada em outros tipos de análise. Agravando a situação, os picos do DRX desses materiais geralmente têm baixa intensidade, e, tratando-se de nanotubos, existe a possibilidade de efeitos de orientação preferencial e curvatura dos planos de difração que podem mudar a intensidade relativa dos picos, dificultando ainda mais a interpretação dos difratogramas (VIANA et al., 2009).

Outra técnica que permite a análise da estrutura cristalina dos produtos é a difração de elétrons, realizada em microscópios eletrônicos de transmissão (*selected area electron diffraction*, SAED). Ela pode ser feita sobre um único nanotubo, ou sobre uma região maior da amostra. A difração do feixe sobre as partículas forma um padrão de círculos concêntricos, se a estrutura for policristalina, ou um padrão de pontos, se feita sobre um monocristal. As distâncias entre os círculos ou entre os pontos está relacionada à distância entre os planos de difração, que são característicos de cada material, assim como ocorre na DRX. Neste caso, se é feito SAED sobre um único nanotubo, os efeitos de combinação e aleatoriedade de orientação dos planos (que podem ser os responsáveis pelo alargamentos dos picos na DRX) são eliminados, permitindo uma análise mais precisa.

Técnicas de espectroscopia vibracional – na região do infravermelho ou espectroscopia Raman – também são úteis na determinação de estruturas cristalinas de materiais sólidos. Os diferentes polimorfos de TiO_2 , por exemplo, apresentam espectros singulares. Por outro lado, vem sendo mostrado que a morfologia das partículas interfere nos resultados obtidos através da espectroscopia Raman. Assim, a ferramenta se torna um importante aliado na determinação da morfologia, evitando a necessidade de visualização das amostras por microscopia eletrônica de transmissão, que, além de ter um processo complexo de preparação de amostra, requer muito mais tempo do que a obtenção de um espectro Raman.

A composição química também é importante na definição da estrutura. Como os materiais são obtidos pelo tratamento com NaOH, eles possuem Na^+ em sua composição, que pode ser trocado por H^+ através da lavagem da amostra com solução ácida. Os elementos podem ser quantificados por técnicas de absorção ou emissão atômica, mas é comum o uso de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), que além da composição, fornece informações sobre o ambiente químico dos elementos no cristal. Outras possibilidades para a determinação da composição da amostra são a espectroscopia de raios X por dispersão em energia, EDX (*energy-dispersive X-ray*) e a espectroscopia de perda de energia de elétrons, EELS (*electron energy loss spectroscopy*), também acopladas à microscopia eletrônica. Assim como SAED, a EDX pode ser feita em pequenas regiões da amostra, sendo possível, por exemplo, determinar a composição de um único nanotubo.

Dada a dificuldade de caracterização da estrutura cristalina dos nanotubos obtidos pelo processo hidrotérmico, ao longo dos anos foram sugeridas diversas estruturas. As principais delas são: TiO_2 (anatase), defendida inclusive por Kasuga; trititanato de sódio ou hidrogênio ($\text{A}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), bititanato ($\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$), tetratitanato ($\text{A}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$) e titanatos com estrutura de lepidocrocita. Cada um deles será revisto a seguir.

3.1.3.1. Anatase (TiO_2)

Anatase é um dos polimorfos metaestáveis de TiO_2 . Geralmente, é o produto cinético de grande parte das sínteses brandas desse óxido. Sua estrutura é menos densa do que a do rutilo (Figura 3.5), o qual é termodinamicamente mais estável. A célula unitária da anatase é tetragonal, e pode ser descrita em termos do arranjo de octaedros de TiO_6 unidos pelas arestas, como mostra a Figura 3.6. As dimensões da célula unitária são $a = 0,3793 \text{ nm}$, e $c = 0,9510 \text{ nm}$.

Figura 3.5. Célula unitária do rutilo (átomos de Ti em cinza, e de O em vermelho)
(Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Rutile>. Acesso: 02/07/2012)

Figura 3.6. Célula unitária de anatase (átomos de Ti em cinza, e de O em vermelho)
(Fontes: <http://webmineral.com/data/Anatase.shtml> e <http://en.wikipedia.org/wiki/Anatase>. Acesso: 02/07/2012)

Diversos trabalhos sustentam que os materiais produzidos consistem de anatase, mesmo quando derivados de rutilo. É o caso de Kasuga et al. (1999), que determinaram a estrutura com base em SAED e Raman. Seo et al. (2001), apesar de obterem o difratograma de um material amorfo (na região entre 20° e 60° de 2θ), parecem ter concluído a estrutura pelo difratograma do material tratado a 400°C , assim como Tsai e Teng (2004) e Wang et al. (2004). Wang et al. (2002) observaram a estequiometria TiO_2 em amostras lavadas com HCl por EELS, e por SAED concluíram tratar-se de anatase. No entanto, os próprios autores identificaram que os nanotubos têm paredes lamelares, com espaço interlamelar de 0,71 nm (cerca do dobro da distância entre os planos (100) da anatase), medido por MET de alta resolução. Assim, seria preciso conciliar uma estrutura lamelar em que as lamelas têm o mesmo arranjo de octaedros que a anatase. Yao et al. (2003), também baseados em resultados de SAED e Raman em que as transformações da anatase de partida foram evidentes, abordaram essa possibilidade. A Figura 3.7, reproduzida desse trabalho, mostra como seria a

anatase lamelar. Da forma proposta, as unidades de anatase formam folhas ao longo da direção c $[100]$, sobre a qual se enrolam formando o nanotubo.

Figura 3.7. Lamelas de TiO_2 (anatase) propostas por Yao et al. (2003) e os resultados que sustentam sua tese.

A constituição dos materiais por um composto lamelar condiz com a maioria dos difratogramas observados na literatura. Eles têm a presença de um pico largo próximo de 10° , região característica de compostos lamelares. Mogilevsky et al. (2008) trabalharam com modelagem computacional para simular distâncias interlamelares e difratogramas de raios X de nanotubos de anatase lamelar (Figura 3.8.). Ao contrário do que havia sido proposto anteriormente, os estudos de Mogilevsky apontam para o eixo dos nanotubos a direção $[010]$.

Figura 3.8. (a) Difratoograma experimental de uma amostra de nanotubos derivados de TiO_2 . Simulação de DRX: (b) Anatase lamelar, enrolada sobre o eixo b . (c) Anatase com enrolamento sobre o eixo a . (d) Enrolamento sobre o eixo b de monocamada de anatase. (e) Anatase lamelar. *In* Mogilevsky et al., 2008.

3.1.3.2. Titanatos

No entanto, a abordagem da estrutura como anatase não consiste com a presença de íons Na^+ . Para dar conta da composição das amostras, a formação de titanatos foi considerada. A propósito, sabe-se que TiO_2 pode atuar como um óxido ácido reagindo com NaOH para formar titanato de sódio de acordo com a Equação 3.1 (BAVYKIN e WALSH, 2010).

Os titanatos de metais alcalinos podem formar diferentes arranjos lamelares de octaedros de TiO_6 conectados pelas arestas e pelos vértices. A Figura 3.9 mostra alguns desses arranjos, embora outros titanatos também tenham sido propostos para explicar a estrutura dos nanotubos. Os cátions de metais alcalinos se situam na região interlamelar, mantendo a neutralidade de cargas da estrutura, e podem ser substituídos em reações de troca

iônica. No caso do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, a troca dos íons Na^+ por H^+ provoca um deslocamento das camadas, mudando a sequência de empilhamento de AAA para ABA, devido às ligações de hidrogênio que se formam nos vértices “livres” dos octaedros de TiO_6 (Figura 3.9-d).

Figura 3.9. Estrutura de titanatos. Os quadrados cruzados representam os octaedros de TiO_6 e as esferas, cátions A^{+1} (Baseado em Feist & Davies, 1992, e Morgan et al., 2010).

Os trabalhos de Chen e Du et al. (DU et al., 2001; CHEN et al., 2002a; CHEN et al., 2002b) deram evidências de que os nanotubos não poderiam ser constituídos de TiO_2 . Em primeiro lugar, segundo eles, o padrão de SAED obtido pela difração sobre uma região com grande quantidade de nanotubos não pode ser indexado aos planos de anatase. Além disso, a análise EDX feita sobre um único nanotubo indicou apenas presença de Ti e O (mesmo sem a realização da troca iônica), mas com uma estequiometria variável ao longo da estrutura (TiO_x). Como os átomos de H são muito leves, não podendo ser detectados por EDX, não foi descartada a possibilidade de os nanotubos consistirem de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Nos trabalhos publicados pelo grupo em 2002, a tese foi defendida com base nos mesmos tipos de análise empregados

por Kasuga e outros: EELS, SAED, DRX, simulações computacionais, e incluíram também espectroscopia no infravermelho. O modelo dos autores está na Figura 3.10.

Figura 3.10. Modelo de enrolamento de lamelas de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e sua aplicação em MET de alta resolução. (CHEN et al., 2002a)

Viana et al. (2009) também propuseram o trititanato como fase predominante de nanotubos obtidos pelo tratamento hidrotérmico de anatase. A composição química das amostras foi determinada por EDX e ICP, através da comparação da relação Na/Ti dos nanotubos com tri e hexatitanato *bulk*. Os autores explicaram a diferença nos difratogramas dos materiais nanoestruturados em comparação ao *bulk* pelo tamanho reduzido das partículas e sua curvatura: DRX é uma técnica de longo alcance, mas o fato de as partículas serem pequenas e curvas diminui a ordem à longa distância. Com isso, ocorre alargamento e assimetria dos picos, e apenas os mais intensos acabam sendo observados. Além disso, a curvatura da estrutura provoca o afastamento das lamelas, deslocando o pico próximo de 10° para menores valores de 2θ .

O mesmo grupo (FERREIRA et al., 2006) havia estudado a estrutura dos nanotubos através de reações de troca iônica. A análise EDX revelou que ocorre diminuição na quantidade de Na^+ nos nanotubos após a suspensão da amostra em HCl, reforçando a hipótese de trititanato ($\text{Na}_{(2-x)}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Sun & Li (2003) também concluíram que os nanotubos são compostos de titanato devido à sua capacidade de troca iônica.

Por sua vez, Yuan & Su (2004) detectaram Na^+ apenas em regiões com grandes quantidades de nanotubos, mas não em uma única partícula. Somando a isso os resultados de espectroscopia no infravermelho, que mostraram a presença de grupos $-\text{OH}$ nas amostras, os autores concluíram que os materiais são compostos de trititanato protônico. Thorne et al. (2005) obtiveram os mesmos resultados, e concluíram, também através de RMN, que os titanatos possuem prótons estruturais.

Ma et al. (2003) sugeriram inicialmente a estrutura tipo lepidocrocita para os nanotubos. Segundo eles, seu difratograma não pode ser correspondido ao trititanato. Talvez a indexação dos picos à lepidocrocita tenha sido mais evidente em seu trabalho, já que seus difratogramas apresentaram picos aparentemente mais intensos e bem definidos do que se pode notar em outros trabalhos (Figura 3.11). Além de DRX, os autores também indexaram o padrão de difração de elétrons aos planos dessa estrutura. Baseados principalmente em espectroscopia Raman, Gao et al. (2009) também optaram por descrever a estrutura dos titanatos como lepidocrocita.

Figura 3.11. Padrões de SAED (a) e DRX (b) dos nanotubos obtidos por Ma et al., 2003. O pico próximo de 10° no DRX é muito mais intenso do que em outros trabalhos.

Jin et al. (YANG et al., 2003; ZHANG et al., 2004) propuseram o bititanato $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) com base na composição química dos materiais obtidos pelo refluxo de TiO_2 em solução 40% em massa de NaOH (25 mol.L^{-1}). Os autores relacionaram o pH das suspensões com a relação molar Na/Ti , e descobriram dois patamares, o que seria

referente ao ânion bititanato $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2-}$. Além disso, a existência de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, um ácido fraco, em NaOH concentrado seria impossível. O bititanato $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ tem o padrão de DRX que melhor se encaixa nos difratogramas obtidos pelo tratamento hidrotérmico de TiO_2 em NaOH (JCPDS #47-0124). Outros trabalhos (NIAN e TENG, 2006; MAXIM et al., 2010; HUANG et al., 2011; LU et al. 2011) supõem a estrutura dos nanotubos como bititanato devido aos difratogramas, além do resultados de outras técnicas como, ICP. A Figura 3.12 mostra o modelo de Zhang et al. (2004) para os nanotubos de bititanato.

Figura 3.12. Modelo esquemático da composição do bititanato (a) de sódio; (b) protônico (ZHANG et al., 2004)

3.1.4. Influência das condições de síntese

3.1.4.1. Precursor

Há consenso de que a estrutura cristalina do precursor tem influência na síntese de nanoestruturas. Chen et al. (2002) e Yuan & Su (2004) não conseguiram sintetizar nanotubos a partir de TiO_2 amorfo, mas obtiveram nanofibras. Apenas Wu et al. (2006) sintetizaram

nanotubos a partir de TiO_2 não cristalino. Por outro lado, anatase, termodinamicamente menos estável, é mais reativa que rutilo (DAWSON et al., 2010; MORGAN et al., 2010b), tendo sua transformação cristalina completa em menor tempo ou menor temperatura. Enquanto Seo et al. (2001) e Dawson et al. (2010) não tiveram evidências da formação de nanotubos derivados de rutilo, Zhang et al. (2002) observaram que os nanotubos produzidos a partir desse polimorfo são mais bem definidos do que aqueles derivados de anatase. Papa et al. (2009) afirmaram que a presença de rutilo contribui para a transformação do TiO_2 precursor em nanotubos.

Morgan et al. (2010b) relacionaram o tamanho das partículas com a quantidade de nanotubos produzida: em temperaturas reduzidas, quanto menor os cristalitos, maior a porcentagem de nanotubos no produto. O tamanho das partículas do precursor também pode ter influência no comprimento dos nanotubos, os mais curtos sendo derivados de partículas menores. Dawson et al. (2010), Idakiev et al. (2005) e Yuan & Su (2004) relataram que menores cristalitos do precursor são responsáveis por amostras de nanotubos com maior área superficial.

Como existe uma relação intrínseca entre os polimorfos de TiO_2 (anatase ou rutilo), o tamanho de partícula e a área superficial do precursor, o controle isolado de cada uma dessas variáveis é difícil.

4.1.4.2. Concentração de NaOH

A concentração de NaOH é um importante parâmetro termodinâmico para a formação de nanoestruturas derivadas de TiO_2 . Em seu trabalho pioneiro, Kasuga et al. (1998) já haviam observado que concentrações abaixo de 5 mol.L^{-1} não levavam à formação de nanotubos. Chen et al. (2002b) investigaram a possibilidade de substituição do hidróxido por outros do mesmo grupo, mas KOH levou apenas a nanofitas e LiOH a nanopartículas. Também avaliaram que o uso de sais de sódio, NaCl e NaNO_3 , ao invés de NaOH, também

não promovem a transformação. Yuan e Su (2004) também obtiveram nanofios pela reação de TiO_2 com KOH , confirmando essa tendência. Esses autores também relacionaram diferentes concentrações de NaOH com a quantidade de nanotubos obtida, sendo que de 5 a 20 mol.L^{-1} , nas condições empregadas, houve maior grau de transformação das partículas entre 10 e 15 mol.L^{-1} .

Chen et al. (2003) observaram que diferentes concentrações de NaOH eram responsáveis por diferentes estruturas morfológicas secundárias, analisadas por MEV. Concentrações menores levaram a estruturas chamadas de tipo flor, enquanto concentrações maiores produziram materiais mais fibrosos. As estruturas tipo flor corresponderiam a folhas parcialmente enroladas, curvas, enquanto as fibras seriam agregados de nanotubos. Huang et al. (2011) também produziram morfologias diferentes com diferentes concentrações de NaOH , sugerindo uma evolução dessas morfologias, de menor para maior concentração de NaOH , de nanofolhas para nanotubos, depois para nanofios e, em NaOH 15 mol.L^{-1} , a nanopartículas.

Conforme discutido por Morgado Jr. (2007), a maior parte dos artigos omite a quantidade utilizada dos reagentes, negligenciando a proporção molar NaOH/TiO_2 . Sreekantan et al. (2010) compararam o efeito de diferentes quantidades de TiO_2 em seus experimentos, mas a ausência de outras informações, como a concentração de NaOH , não deixou clara sua influência.

Huang et al. (2011) mediram a quantidade de íons Ti(IV) em solução em função da concentração de NaOH , havendo um aumento linear. Talvez por isso, em baixas concentrações da base os autores observaram que as folhas formadas no início da reação eram cerca de 1,5 vezes mais espessas, além de mais curtas, podendo ser mais rígidas do que as formadas em concentrações mais elevadas de álcali. Isso dificultaria seu enrolamento.

Assim, é possível estabelecer uma tendência de que as transformações não ocorrem se usadas concentrações muito baixas de NaOH. Concentrações intermediárias provocam a formação de nanofolhas e nanotubos, e altas concentrações, nanofios. No entanto, esse parâmetro de síntese não é o único que exerce esse tipo de influência na reação. O tempo e a temperatura em que a reação ocorre também são fundamentais para a definição das estruturas formadas. Morgan et al. (2010a) construíram diagramas de fase para três diferentes precursores, em que a morfologia das partículas primárias é relacionada a variações de temperatura e concentração de NaOH (Figura 3.13.).

Figura 3.13. Diagramas de fase da formação de nanoestruturas a partir de TiO_2 (MORGAN et al., 2010a). Materiais obtidos por 20 h tratamento hidrotérmico e submetidos à troca iônica com HCl.

3.1.4.3. Temperatura e tempo

A influência da temperatura do processo hidrotérmico pode ter o mesmo efeito da concentração de NaOH, como sugerem os diagramas de fase de Morgan et al. (2010a). Temperaturas muito altas, em geral acima de 180 °C, levam à formação de estruturas alongadas maciças, como nanofios ou nanofitas. O tempo de reação também foi estudado por alguns autores, embora haja mais controvérsia nesse caso.

Parece consenso que, para um determinado intervalo, o aumento desses parâmetros promove maior extensão na conversão do precursor em nanotubos, e acima desse intervalo a

quantidade volta a cair (THORNE et al., 2005). Isso provoca um aumento na área superficial (TSAI e TENG, 2004) e no diâmetro médio dos poros (BAVYKIN et al., 2004) para o determinado intervalo. Seo et al. (2001), relataram que, além de aumentar a quantidade de nanotubos produzida, o aumento na temperatura de síntese foi responsável também por aumentar o comprimento das nanoestruturas. Já Yuan & Su (2004) notaram a formação de nanofitas acima de determinada temperatura, como previsto pelos diagramas de Morgan et al. (2010a).

Especificamente com relação à duração do processo hidrotérmico, os grupos de Papa et al. (2009) e de Dawson et al. (2010) conflitam porque, para o primeiro, a quantidade de nanotubos derivada de TiO_2 P25 aumenta até 72 h, enquanto o segundo reportou a destruição das nanoestruturas entre 28 h e 72 h de reação para o mesmo precursor. Wang et al. (2002), assim como Dong et al. (2011), observaram a presença de nanofolhas ou nanoestruturas lamelares em amostras processadas por poucas horas. Dong et al. (2011) acompanharam a evolução dessas nanoestruturas entre 4 h e 36 h, tempo em que sua quantidade diminuiu ao mesmo tempo em que aumentou a de nanotubos.

A evolução das partículas com o tempo ajuda a desvendar o mecanismo de formação dos nanotubos. Wu et al. (2006) observaram que os aglomerados de partículas do precursor se transformaram em nanofolhas em menos de 10 h de reação, havendo seu crescimento e transformação em nanotubos após 30 h do início do processo.

3.1.4.4. Lavagem dos pós e troca iônica

O grupo de Kasuga et al. (1999) estabeleceu, por MET, que os nanotubos eram formados apenas depois de um tratamento ácido das amostras obtidas do processo hidrotérmico. De acordo com esse resultado, a área superficial de seu material diminuiu após o tratamento com NaOH, voltando a aumentar depois da lavagem com solução de HCl. Tsai & Teng (2004) também relataram essa tendência, avaliando a importância da lavagem dos pós

para formação das nanoestruturas. No entanto, Du et al. (2001) observaram nanotubos tanto em amostras diretamente derivadas da síntese hidrotérmica quanto em amostras posteriormente lavadas com HCl, inaugurando uma nova controvérsia. Na sequência de seu trabalho, Chen et al. (2002b) obtiveram nanotubos em amostras lavadas apenas com acetona ou etanol, evidenciando que não há influência do processo de lavagem das amostras na morfologia do produto final, assim como Zhang et al. (2004). Sun & Li (2003), por sua vez, discordaram, encontrando morfologias distintas em amostras lavadas apenas com acetona. Ainda observaram que a dispersão dos pós em etanol diminuiu o grau de agregação dos nanotubos formados. Maxim et al. (2010), apesar de terem formado nanotubos mesmo em altos valores de pH, notaram que a quantidade de seus aglomerados diminuiu com a redução do pH, chegando a uma estrutura mais bem definida quando as amostras foram lavadas com água até atingir pH 7.

Apesar de a maioria dos artigos apresentar evidências da formação de nanotubos independente do método de lavagem empregado, são observadas mudanças nos resultados das principais técnicas de caracterização desses materiais. Ma et al. (2003), por exemplo, notaram a diminuição da intensidade do primeiro pico no DRX, relacionado à distância interlamelar do composto. Papa et al. (2009) analisaram mais profundamente a diferença entre os difratogramas de raios X das amostras, percebendo que a lavagem com HCl também provocou o deslocamento do primeiro pico para maiores ângulos de reflexão, o que indica uma redução do espaço interlamelar pela ação do ácido. Observaram ainda que, apesar da mudança de composição das amostras analisada por XPS, as bandas estreitas do espectro Raman não se alteraram.

Pela quantificação de sódio nas amostras, há consenso de que a diminuição do pH da suspensão é responsável pela troca iônica de Na^+ por H_3O^+ . Além disso, assim como os titanatos *bulk*, os nanotubos derivados de TiO_2 pelo tratamento hidrotérmico também podem

sofrer troca iônica com outros cátions. Sun & Li (2003) fizeram a troca de íons Na^+ pelos cátions de metais de transição de valência 2+ Cd(II) , Zn(II) , Cu(II) , Ni(II) e Co(II) e por Ag^+ . Analogamente, Ferreira et al. (2006) conseguiram a troca iônica de cerca de 70% dos cátions iniciais (entre Na^+ e H^+) por Cu^{2+} , Co^{2+} e Ca^{2+} . É possível que a alta área superficial das estruturas tubulares favoreça as reações de troca iônica, que são mais fáceis de se conseguir nesse caso do que em titanatos *bulk* (SUN e LI, 2003).

3.1.4.5. Fração de preenchimento da autoclave e agitação

Como as reações hidrotérmicas são feitas sob pressão autógena de uma autoclave, sua fração de preenchimento é relevante porque está diretamente relacionada com a pressão alcançada no interior do recipiente: quanto maior o volume de líquido, maior a pressão durante o processo (RAJAMATHI e SESHADRI, 2002). Apesar de poucos artigos darem essa informação, Poudel et al. (2005) concluíram que o preenchimento de 84% da autoclave é a condição ótima para a produção de nanotubos.

A maioria dos experimentos é feita em condições estáticas, em que a difusão das espécies deve ser facilitada pela convecção dos fluidos no interior do recipiente. No entanto, a agitação do sistema pode ter um efeito sobre a formação das nanoestruturas, principalmente porque ela é fruto de condições cineticamente favoráveis, e não termodinâmicas. Bavykin et al. (2004) e Morgado Jr. (2007) empregaram agitação em seus experimentos, mas apenas Papa et al. (2009) estudaram seu efeito: reações com nenhuma agitação ou agitação muito vigorosa (magnética) produziram menos nanotubos do que com agitação lenta promovida por mesa vibratória.

3.1.5. Mecanismo

Com a controvérsia sobre a estrutura cristalina dos nanotubos formados pelo processo hidrotérmico e a variedade de resultados pelas técnicas de caracterização, é de se esperar que

diversos mecanismos para sua formação tenham sido propostos. No entanto, todos têm em comum a etapa de enrolamento de folhas de um composto lamelar na forma de nanotubos, seja por enrolamento de folha com única lamela, formando um nanotubo em forma de espiral, ou de folha multilamelar, gerando nanotubos concêntricos ou “costurados”. A determinação do tipo de enrolamento depende de microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução em que algum nanotubo possa ser visto perpendicularmente ao seu eixo.

Sobre o mecanismo global de transformação, as propostas podem ser agrupadas em três tipos, que envolvam primordialmente:

- a) a exfoliação do precursor em folhas que podem se enrolar;
- b) um mecanismo de dissolução-precipitação do precursor em um intermediário lamelar, cujas folhas podem sofrer o enrolamento; ou
- c) o crescimento cristalino orientado dos nanotubos a partir de uma semente de nucleação originada da dissolução e recristalização parcial do precursor.

Yao et al. (2003), Chen et al. (2003), Wang et al. (2002) e Nakahira et al. (2010) supuseram o mecanismo em que o tratamento hidrotérmico promove a exfoliação dos nanocristais de anatase em lamelas que, possuindo muitas ligações incompletas, se enrolam para saturá-las. Chen et al. (2003) relacionaram ainda o aumento na quantidade de íons OH^- na superfície das lamelas com o aumento na curvatura das folhas, sendo mais provável a formação de nanotubos em soluções mais concentradas de NaOH.

No entanto, essa teoria apresenta alguns problemas. O primeiro deles é que, sendo os nanotubos originados da exfoliação das partículas do precursor, eles deveriam apresentar-se com a mesma distribuição de tamanho que estas partículas. O que ocorre, entretanto, é uma variabilidade muito maior no comprimento das nanoestruturas, que não pode se explicada por este mecanismo. Lu et al. (2011) fizeram um estudo do mecanismo da reação acompanhando a evolução das estruturas por MET nos minutos iniciais do síntese. Observaram que entre 1 e

5 min as partículas do precursor coalesceram, aumentando mais de 100 vezes de tamanho (de 10 nm para 1,3 μ m). A partir de 7 min, começaram a surgir nanofolhas dessas grandes partículas. Essas folhas, por sua vez, se enrolariam formando os nanotubos, mas poderiam também passar por crescimento orientado seguido de amadurecimento (Ostwald *ripening*), formando nanotubos de diferentes comprimentos. Assim, estaria explicada a formação de nanotubos de diferentes tamanhos pela exfoliação do precursor.

Mas alguns grupos (KASUGA et al., 1999; DONG et al., 2011; FUENTES et al., 2011; THORNE et al., 2005) sintetizaram nanotubos a partir de rutilo, caracterizando os produtos ou como anatase ou como titanato. Como explicar a transformação cristalina por um processo de exfoliação? Assim, os mecanismos que envolvem dissolução e precipitação das espécies ganhou força entre os pesquisadores. Chen et al. (2002), Zhang et al. (2005), Thorne et al. (2005) e Huang et al. (2011) descreveram o mecanismo em que a reação inicial do TiO_2 com NaOH forma uma fase amorfa (desordenada) contendo Na, Ti e O, na qual há o crescimento de folhas de trititanato. Kasuga et al. (1999) já haviam imaginado que a reação promoveria a quebra de ligações Ti–O–Ti para formar ligações Ti–O–Na e Ti–OH, em uma estrutura lamelar, mas para eles a formação das nanoestruturas só ocorreria com o tratamento da amostra com HCl, responsável pela desidratação do material. A quebra das ligações poderia também liberar octaedros de TiO_6 em solução, que se rearranhariam em forma de zigue-zague mas com estrutura de anatase (WANG et al., 2004).

Zhang et al. (2003; 2005) sugeriram que a cristalização das placas lamelares se dá na forma do trititanato protônico. Mas a estabilidade desse composto de caráter ácido no ambiente fortemente alcalino e rico em Na^+ pode ser questionada (ZHANG et al., 2004), o que favoreceria a formação do titanato de sódio. Huang et al. (2011) propuseram a formação de folhas de bititanato lamelar, ideia compartilhada também por Yang et al. (2003). Os últimos propuseram que as ligações Ti–O mais longas da anatase seriam preferencialmente

atacadas pelos íons hidroxila, promovendo um crescimento irregular da estrutura. Com isso, fragmentos lineares se desprenderiam, formando partículas planares. Este mecanismo é melhor caracterizado como um processo de exfoliação. Maxim et al. (2010) também propuseram o inchamento da estrutura via hidratação antes da formação da estrutura lamelar. O crescimento das partículas nos primeiros estágios da reação favorecem essa interpretação, assim como no trabalho de Lu et al. (2011).

Kukovecz et al. (2005) observaram estruturas com formato de pequenos rolos na superfície dos cristais após 1 h de reação, o que foi seguido do aparecimento de patamares nestas superfícies após 3 h. Com isso, os autores propuseram que ocorreria a dissolução de pequenas porções do óxido, seguida de cristalização na forma de nanofolhas de trititanato. Mas os nanotubos se formariam por crescimento orientado dessas nanofolhas enroladas. Essa tese foi corroborada pela evidência de que nanotubos mais longos foram obtidos com agitação da autoclave, que eliminaria o controle do crescimento por difusão e concentrações extremas, diminuindo a quantidade dos núcleos de cristalização, mas aumentando a disponibilidade de espécies dissolvidas para o seu crescimento.

Morgan et al. (2010b) fizeram um estudo cinético da transformação de partículas de TiO_2 em nanotubos pelo método hidrotérmico. Acompanhando a fração de anatase ou de rutilo (cristalinas) e da fase do produto por DRX (com aplicação do método Rietveld) e Raman, eles concluíram que a cinética de formação dos nanotubos a partir de anatase é de ordem zero, enquanto a transformação de rutilo é de segunda ordem. Isso sugere que o mecanismo da formação das nanoestruturas é diferente para cada tipo de precursor, não sendo os mecanismos propostos necessariamente excludentes, embora alguns deles sejam opostos pois envolvem o mesmo precursor.

A Figura 3.14 procura esquematizar os tipos de mecanismos propostos, com algumas de suas evidências.

Figura 3.14 Esquematização dos mecanismos propostos para formação de nanotubos a partir de cristais de TiO_2

Por outro lado, o próprio enrolamento das nanofolhas em nanotubos também pode ocorrer por mecanismos diferentes. Bavykin et al. (2004) consideraram três maneiras de transformação de nanofolhas em nanotubos: enrolamento de uma folha monocamada em espiral; curvamento de uma folha multilamelar formando uma espécie de costura na estrutura tipo “cebola”; a formação de um nanotubo concêntrico a partir de folhas com diversas camadas (Figura 3.15).

MET de alta resolução pode esclarecer o tipo de enrolamento nos casos em que o nanotubo pode ser visualizado em um corte transversal. Apesar de Bavykin et al. (2004) terem observado a estrutura tipo cebola, outros trabalhos mostram que os três mecanismos podem acontecer (Figura 3.16). Segundo Bavykin, a força motriz para a curvatura das camadas pode ser a diferença de tamanho entre elas, responsável por gerar uma região desestabilizada nas folhas maiores. Para Yang et al. (2003), que consideraram a formação de nanotubos concêntricos, as extremidades da cadeia estrutural das lamelas, formada por ligações $(-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-)_x$, se ligariam covalentemente. Chen et al. (2003), Zhang et al. (2003; 2005) e Huang et al. (2011), supuseram que a alta concentração de hidroxilas em contato com as lamelas das extremidades provocariam um desequilíbrio de cargas entre elas (um ambiente químico assimétrico), que seria balanceado pela formação do nanotubo. Já Wang et al. (2002), Wang et al. (2004) e Kukovecz et al. (2005) levaram em consideração que a deficiência de Na^+ ou H^+ na última lamela deixaria ligações por fazer, que poderiam ser saturadas com o enrolamento.

Figura 3.15. Possíveis tipos de formação de nanotubos, modificado de Bavykin et al. (2004).

Figura 3.16. Evidências de enrolamentos tipo espiral e tipo cebola.

3.2. Objetivos

No escopo exploratório do projeto, os objetivos são sintetizar nanotubos a partir de TiO_2 pelo método hidrotérmico, e avaliar a influência de certas condições de síntese nas características dos produtos. São elas: o precursor (entre TiO_2 amorfo, anatase, rutilo e Degussa P25), o tempo de tratamento (24 h ou 72 h) e a utilização de tratamento ácido posterior. A partir disso, comparar os resultados com os da literatura, visando um posicionamento com relação às principais controvérsias.

3.3. Materiais e métodos

3.3.1. Equipamentos

Difratômetro de raios X XRD-7000 Maxima (Shimadzu)

Analizador de área superficial Nova 1000e (Quantachrome)

Termobalança STA 409 PC Luxx acoplada ao QMS 403C Aëolos para detecção dos gases liberados da amostra (Netzsch).

Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo FE-SEM JSM 7401F (Jeol)

Microscópio eletrônico de transmissão CTEM 902 (Zeiss)

Mufla 3P-S 1800W (EDG)

Ultrassom FS20 (Fischer Scientific)

Estufa de secagem

Espectrômetro InVia Raman Microscope (Renishaw)

3.3.2. Materiais

Produtos comerciais:

- NaOH (Merck)
- HCl (Synth)
- TiO₂ P25 (Degussa)
- Tetraisopropóxido de titânio (Gelest)

Produtos obtidos em laboratório:

- TiO₂ amorfo:

Obtido por hidrólise direta de tetraisopropóxido de titânio (proporção volumétrica H₂O/alcóxido = 13,5) por 30 min de agitação magnética, seguida de filtração, lavagem com água destilada e secagem do pó a 80 °C.

- TiO₂ anatase:

Derivado do tratamento térmico de TiO_2 amorfo, por aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, com permanência de 3 h a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

– TiO_2 rutilo:

Derivado do tratamento térmico de TiO_2 amorfo, por dois ciclos de 3 h de permanência a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.3. Síntese

A síntese hidrotérmica consiste na mistura dos reagentes e seu tratamento hidrotérmico a uma dada temperatura, por um tempo definido. No entanto, a fabricação de nanoestruturas derivadas de TiO_2 é bastante sensível a diversos parâmetros de síntese, requisitando uma riqueza nos detalhes da metodologia empregada.

Como mostra a Figura 3.17, em uma síntese hidrotérmica típica, 1,8 g de TiO_2 são misturados a 105 mL de solução $10\text{ mol}.\text{L}^{-1}$ de NaOH através de agitação magnética por 30 min seguida de agitação em ultrassom por 5 min. Essas etapas são realizadas em um béquer plástico, ao invés do comum de vidro, para evitar a contaminação do material com sílica. A suspensão é então transferida para um recipiente de PTFE Teflon®, que fica com cerca 85% de seu volume preenchido. Tal recipiente é envolvido por um invólucro de aço inox, constituindo a autoclave, que é então levada à estufa onde permanece a $115\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h ou 72 h. Como invólucro de aço é bastante espesso, seu resfriamento é muito lento. Para evitar que a síntese continue por um tempo indeterminado, ela é interrompida pela imersão da autoclave em gelo. Nessas condições, 30 min são suficientes para que atinja a temperatura ambiente e possa ser aberta. Algumas amostras se apresentaram na forma de suspensões bastante densas, com aspecto muito viscoso, ocupando a maior parte do volume da autoclave. Em outras, o sólido se apresentou depositado no fundo da autoclave, de forma compacta. Em todos os casos, decantou-se tanto quanto possível a solução de NaOH, e a parte sólida foi separada e

lavada diversas vezes com água destilada. O pH final da água de lavagem nunca é inferior a 11. Após filtrado, o sólido é seco em estufa a 115 °C, originando as amostras “A”.

Figura 3.17. Esquema da síntese hidrotérmica de nanoestruturas derivadas de TiO₂

A etapa seguinte, de lavagem ácida, não faz parte da síntese hidrotérmica, sendo um tratamento posterior da amostra. Assim, 0,5 g do material obtido na primeira etapa é suspenso em 50 mL de solução 0,1 mol.L⁻¹ de HCl, sob agitação magnética. Após 10 min, o pH se estabiliza entre 1,3 e 1,5, dependendo da amostra. Então, uma solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ é adicionada gota a gota a fim de baixar o pH para 1,0, para o qual se supõe a troca

iônica (Na^+ por H^+) virtualmente total (YANG et al. 2003). Após mais 10 min de agitação, o pH é medido novamente e, sendo superior a 1,0, como ocorreu em todos os casos, é novamente corrigido, e assim sucessivamente. Em geral, o tratamento ácido levou cerca de 30 min. Estabilizado o pH 1 da suspensão, ela é filtrada e o sólido é lavado com água destilada e novamente seco em estufa a 115 °C. As amostras submetidas a este tratamento são as amostras “B”.

Para a produção de nanotubos, foram comparados quatro precursores de TiO_2 – amorfo, anatase, rutilo e o Degussa P25 –, tratados nas condições hidrotérmicas por 24 h ou 72 h. Para facilitar a análise dos resultados, optou-se pelo seguinte esquema na nomenclatura das amostras:

Como foi usada sempre a mesma *massa* dos precursores, a proporção molar entre os reagentes deve ter variado, já que devem diferir na quantidade de água presente. O precursor amorfo deve conter a maior quantidade de água dentre os quatro, por não ter sido calcinado.

3.3.4. Caracterização

3.3.4.1. Estrutura cristalina

A estrutura cristalina das amostras foi discutida principalmente com base em difratometria de raios X. Todas as amostras foram varridas de 5 a 60 ° (valores de 2θ , velocidade 2 °.min⁻¹) com radiação CuK- α . Devido à dificuldade de atribuição dos picos a

qualquer composto, amostras tratadas termicamente também foram analisadas por DRX. O tratamento térmico foi feito em mufla, nas temperaturas de 200 °C a 900 °C, a cada 100 °C, permanecendo 1 h em cada temperatura. Os materiais derivados da troca iônica (amostras “B”) foram calcinados apenas até 400 °C a cada 100 °C, e depois a 700 °C. Os resultados foram comparados com fichas do JCPDS.

3.3.4.2. Área superficial e porosidade

A caracterização da estrutura porosa dos materiais foi feita pela análise das isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Antes das análises, as amostras foram degaseificadas sob vácuo estático, a 70 °C, por 12 h. A área superficial foi calculada pelo método BET, e o perfil de distribuição dos poros pelo método BJH, que vem se mostrando mais adequado para este tipo de material.

3.3.4.3. Morfologia

Técnicas de microscopia eletrônica foram usadas para visualização das partículas dos materiais. A maioria das amostras foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permitiu a discussão sobre a morfologia dos agregados das partículas, também referidos como *estruturas secundárias*. As imagens foram obtidas pela emissão de elétrons secundários pela amostra. Já as *estruturas primárias*, ou a morfologia das partículas constituintes dos agregados, devido ao seu tamanho reduzido, puderam ser discutidas apenas com base em microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Para MEV, os pós foram suspensos em isopropanol com auxílio de ultrassom, e as suspensões foram aplicadas em porta-amostra de alumínio e secas em estufa. Depois, os porta-amostras foram recobertos com Au por *sputtering* para evitar o carregamento da amostra. As imagens foram obtidas pela emissão de elétrons secundários. Para MET, suspensões dos pós também em isopropanol foram aplicadas em telas de ouro recobertas com parlódio.

3.3.4.4. Técnicas auxiliares

Duas técnicas auxiliaram na interpretação dos resultados dos métodos de caracterização descritos anteriormente, sendo feitas em algumas amostras. Foram elas:

- termogravimetria (TG) acoplada à espectrometria de massas e varredura diferencial de calorimetria (DSC), que permitiu uma comparação da quantidade de água presente nas amostras e sua evolução termoquímica. Amostras previamente secas foram aquecidas à taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em porta-amostra de alumina, com fluxo de ar.

- espectroscopia Raman, que, através da comparação dos espectros com outros da literatura, possibilitou a previsão do tipo de morfologia que poderia ser observado em MET, além de contribuir para a determinação da estrutura cristalina das amostras. Os espectros foram obtidos utilizando a linha de excitação em 632.8 nm de um laser de HeNe (Renishaw). A potência do laser foi mantida em ca. 0,5 mW e uma lente de 50x de magnificação e abertura numérica 0.55 (Olympus) foi utilizada para a obtenção dos espectros.

3.4. Resultados e discussão

O Apêndice (p. 160) mostra um resumo comparativo, em forma de tabela, com os principais resultados desta seção.

3.4.1. Estrutura cristalina e composição

3.4.1.1. DRX

Por difratometria de raios X ficou evidente a transformação da estrutura cristalina do precursor com o tratamento hidrotérmico, pois os perfis dos difratogramas mudaram completamente após a reação. Em todos os casos, os difratogramas dos produtos (amostras “A”) são muito semelhantes, indicando a formação de um mesmo tipo de estrutura, caracterizada principalmente pela presença de um pico largo em torno de 10° ($d = 0,883$ nm). Este resultado é encontrado frequentemente na literatura. A Figura 3.18 compara os padrões do JCPDS dos principais compostos atribuídos ao nanotubos derivados de TiO_2 e uma das amostras obtidas neste trabalho. Pode-se observar que, devido à pouca cristalinidade do material, é difícil indexar os picos a qualquer um dos padrões. Soma-se a isso a possibilidade de orientação preferencial do material devido ao enrolamento sobre um determinado eixo para a formação da estrutura tubular.

Figura 3.18. Comparação dos difratogramas com o padrão de alguns compostos

Após a lavagem ácida, os picos nos difratogramas diminuíram ainda mais de intensidade, principalmente aqueles em torno de 10° e 28° . Em alguns trabalhos (MORGADO JR., 2007; SUN & LI, 2003), a lavagem dos pós com solução ácida, além de reduzir a intensidade desses picos, também provocou o deslocamento do primeiro para maiores ângulos, indicando uma redução do espaço interlamelar. Para comparação, foram determinadas as distâncias interplanares para os picos nessa região (Tabela 3.1). De fato, a tendência foi observada em todos os pares de amostras, exceto no caso das amostras derivadas de rutilo por 24 h, em que estes picos não aparecem nitidamente.

Tabela 3.1. Distâncias interplanares calculadas dos picos na região de 10° do DRX, em nm.

Amostras	AM24	AM72	AN24	AN72	P24	P72
A	0,8882	0,8874	0,9222	0,9149	0,9252	0,9288
B	0,8721	0,8878	0,8750	0,7767	0,7866	0,8532

A Figura 3.19 mostra os difratogramas das amostras derivadas do precursor amorfo. Nota-se que há pouca diferença com relação ao tempo de tratamento hidrotérmico. As Figuras 3.20 e 3.21, com os difratogramas das amostras derivadas de anatase e de P25, mostram que os resultados são muito semelhantes aos do precursor amorfo. Já com o precursor rutilo (Figura 3.22), embora os mesmos picos estejam presentes nos difratogramas, o tratamento hidrotérmico não foi suficiente para converter todo TiO_2 . Neste caso, o aumento do tempo de 24 h para 72 h promoveu a conversão de maior quantidade de precursor, indicada pela diminuição da intensidade dos picos do rutilo no produto. É importante considerar, no entanto, que o rutilo geralmente apresenta uma alta cristalinidade, caracterizada por picos estreitos e intensos, e o fato de seus picos aparecem com grande intensidade no produto não significa que sua porcentagem na amostra seja grande também. O mais provável é que não, já que os picos do produto, que é pouco cristalino, aparecem distintamente no difratograma.

Figura 3.19. DRX do precursor TiO₂ amorfo e seus derivados

Figura 3.20. DRX do precursor anatase e seus derivados

Figura 3.21 DRX do precursor P25 e seus derivados

Figura 3.22 DRX do precursor rutilo e seus derivados

Tendo em vista que a cristalização de titanato de sódio só ocorre a partir de 650 °C (POUDEL et al., 2005), duas amostras foram tratadas termicamente visando o acompanhamento da evolução de sua estrutura cristalina. O material AM-24-A (Figura 3.23) exibiu deslocamento do primeiro pico para maiores ângulos entre 115 °C e 200 °C, sugerindo a contração da região interlamelar, possivelmente devido à saída de água. Entre 200 °C e 400 °C não há mudanças significativas no DRX, indicando que a estrutura é estável nessa faixa de temperatura. Mas a 500 °C se observa um deslocamento ainda maior no primeiro pico e perda de intensidade em todo difratograma. A 600 °C ocorreu a formação de uma estrutura cristalina diferente, que não pôde ser identificada por comparação com padrões do JCPDS. A 700 °C, como esperado, notam-se os picos característicos de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDS #37-0951), que apenas se tornam mais intensos acima dessa temperatura. Traços de TiO_2 , anatase ou rutilo, não foram observados por DRX em qualquer temperatura para essa amostra.

Já a amostra AM-24-B, na qual se espera ausência de íons Na^+ , evoluiu sua estrutura para anatase, a 400 °C, com subsequente formação de rutilo acima a 700 °C (Figura 3.24). Não há indícios de formação de titanato de sódio acima de 700 °C, indicando a ausência do metal alcalino na amostra.

Devido à similaridade entre os difratogramas dos produtos obtidos pelos diferentes precursores, é razoável supor que o comportamento da estrutura cristalina de todos eles evolui da mesma forma, embora sejam necessários estudos específicos para cada um.

Figura 3.23 Evolução da amostra AM-24-A com a temperatura, por DRX.

Figura 3.24 Evolução da amostra AM-24-B com a temperatura, por DRX

3.4.1.2. Termogravimetria

Os dados de TG-MS também foram utilizados para dar indícios de estrutura e composição das amostras. O precursor amorfo (Figura 3.25a) apresentou um único evento de perda de massa, endotérmico, de 34 a 248 °C, com pico em 106 °C. A perda foi 13,72% nessa faixa de temperatura, atribuída à saída de H₂O adsorvida da amostra. A massa residual foi de 85,19%. O perfil calorimétrico (DSC) tem um pico endotérmico em 92,5 °C, e exotérmicos em 270 °C, entre 360 e 500 °C e em 880 °C. Estes picos exotérmicos podem ser atribuídos a uma primeira etapa cristalização do óxido, à formação de anatase, e à formação de rutilo, respectivamente. Essa hipótese foi confirmada por DRX, em que o polimorfo anatase se formou a 400 °C.

Por sua vez, o material derivado do tratamento hidrotérmico (Figura 3.25.b) apresentou dois picos de perda de água, em 105 °C e 140 °C. A perda de massa até a inflexão

da curva de TG, em 250 °C, foi de 15,09%, superior ao precursor. Ferreira et al. (2006), Maxim et al (2010) e Morgado Jr. (2007) também obtiveram esse segundo pico de perda de água em amostras com alto teor de Na^+ , e atribuíram o evento à perda de água interlamelar. Isso pôde ser confirmado por DRX, em que houve o deslocamento do pico próximo a 10 °, referente à distância interlamelar, para maiores valores de 2θ . Ou seja, até 200 °C foi observada apenas uma contração no espaçamento entre as camadas dos nanotubos. Já o DSC, além dos picos endotérmicos relacionados à perda de água, apresentou um pico exotérmico largo, entre ~175 °C e 350 °C, que não acompanha nenhuma mudança significativa no DRX. Acima dessa temperatura, não ocorreram eventos detectados por DSC. A massa residual foi de 84,35%.

A amostra submetida à troca iônica (Figura 3.25.c) apresentou um evento de perda de água com pico em c.a. 125 °C, ligeiramente superior ao que foi atribuído à liberação de água adsorvida, indicando a perda de água interlamelar. Até 300 °C, a variação de massa foi de 11,60%, bem inferior ao material não tratado. Por outro lado, entre 300 °C e 600 °C houve uma perda de massa maior na amostra protonada em relação a AM-24-A, sugerindo a perda de prótons estruturais nessa faixa de temperatura (ZHANG et al., 2004; SUSUKI e YOSHIKAWA, 2004; FERREIRA et al., 2006). A formação de anatase ocorreu também nessa faixa. Além disso, a curva DSC permite a visualização de um pico exotérmico entre 375 e 450 °C. A massa residual foi de 86,67%, a maior dentre os materiais.

Figura 3.25. TGA do precursor amorfo (a) e seus derivados (b e c) após 24 h de tratamento hidrotérmico.

3.4.1.3. Espectroscopia Raman

As amostras AM-24 A e B foram analisadas por espectroscopia Raman (Figura 3.26). Nota-se que a principal diferença entre os espectros das duas amostras está na banda próxima de 190 cm^{-1} , mais intensa na amostra submetida à troca iônica. Além disso, as bandas observadas não coincidem com as bandas dos principais polimorfos de TiO_2 (Figuras 3.27 a e b). Ainda assim, apesar da divergência de resultados na literatura, Viana et al. (2009), Maxim et al. (2010) e Morgan et al. (2010a) obtiveram espectros Raman muito semelhantes para nanotubos derivados de TiO_2 , representados na Figura 3.27b pelo trabalho de Viana et al. (2009). Eles obtiveram, para nanotubos com alto teor de sódio, uma banda pouco intensa em 190 cm^{-1} , bandas mais intensas em 280 e 450 cm^{-1} , além de outras menos intensas em 660 e 910 cm^{-1} . Essas bandas também estão presentes nos espectros das amostras AM-24 A e B.

Fica evidente que as amostras tratadas não apresentam as bandas características de nenhum dos principais polimorfos de TiO_2 . Pela similaridade entre os espectros obtidos e os da literatura, é plausível a hipótese de ambos os materiais obtidos conterem nanotubos.

Figura 3.26. Espectros Raman de amostras derivadas de TiO_2 amorfo por 24 h de tratamento.

Figura 3.27. Espectros Raman dos principais polimorfos de TiO_2 (a) anatase (GAO, 1009); (b) rutilo (*id.*); (c) derivados de TiO_2 (VIANA, 2009).

3.4.2. Morfologia

As micrografias obtidas por MEV e MET estão nas Figuras de 3.28 a 3.49. Elas mostram que as partículas se agregaram em diferentes morfologias, mesmo em uma única amostra. As micrografias de transmissão mostraram a presença de estruturas alongadas em todas as amostras. Embora não se possa garantir, à primeira vista, que se tratam de nanotubos, para facilitar a exposição dos resultados elas serão denominadas como tais. Como a MEV é uma técnica de menor aumento, apenas os agregados das partículas foram visualizados, sendo possível discutir a estrutura secundária das amostras a partir dessas imagens. Já com MET, a morfologia das partículas primárias foi analisada.

Já sobre a relação entre as estruturas primárias e secundárias, devido à baixa amostragem envolvida na técnica de microscopia eletrônica, não é possível afirmar categoricamente que tais e tais estruturas primárias correspondem a tais e tais estruturas secundárias. Se as amostras fossem compostas por apenas um tipo de estrutura, a chance de regiões da amostra possuírem um tipo de estrutura que não aparecem em outra seria menor, facilitando a correspondência. Neste trabalho, no entanto, isso não aconteceu. Mas a análise conjunta das micrografias permitiu uma especulação que pode ser aprofundada em trabalhos posteriores.

No material AM-24-A (Figura 3.28), foram encontrados dois tipos de agregados: alguns micrométricos de formato irregular, constituídos de nanopartículas esféricas; e outros com alta razão de aspecto, com cerca de 100 nm de espessura e vários micrômetros de comprimento. Imagens semelhantes foram observadas por Huang et al. (2011) após o tratamento de anatase a 180 °C, e as estruturas foram denominadas como nanofios. Por MET também foram detectadas duas morfologias de estruturas primárias: partículas semi-esféricas menores que 30 nm, e estruturas alongadas, que podem ser nanotubos ou nanofios, com 10 nm de diâmetro e centenas de nanômetros de comprimento. Apareceram agregados ao longo de seu comprimento, podendo corresponder às estruturas alongadas observadas na microscopia de varredura. Um detalhe foi ampliado (Figura 3.29) do que parece constituir uma estrutura circular, que poderia tratar-se de um nanotubo, visto perpendicularmente em relação ao seu eixo. Além disso, há diversas estruturas que exibem estrias, que podem corresponder às lamelas das paredes dos nanotubos ou nanofios. As partículas esféricas não apresentaram este tipo de contraste.

Figura 3.28. Micrografias de transmissão (esq.) e de varredura (centro e dir.) da amostra AM-24-A

Figura 3.29. Detalhe de micrografia de transmissão da amostra AM-24-A.

A amostra AM-24-B (Figura 3.30) é constituída por agregados de partículas esféricas. Em comparação ao mesmo material não submetido à troca iônica, esses agregados parecem ser mais porosos, e suas partículas estarem em menor contato. Não há informações relativas à presença de nanotubos, porque não foi realizada MET dessa amostra.

Figura 3.30. Micrografias de varredura da amostra AM-24-B

O precursor amorfo com 72 h de tratamento hidrotérmico (Figura 3.31) também não apresentou estruturas secundárias de morfologia diferenciada. Mas a MET mostrou que a amostra é composta majoritariamente por estruturas muito pequenas, com comprimentos menores de 50 nm e diâmetros mais de dez vezes menores. Isso dificultou a obtenção de imagens com boa resolução, não sendo possível afirmar nada sobre a estrutura das paredes dessas partículas. Mas pode-se inferir que não houve a formação de agregados como quando tratado por 24 h porque as nanoestruturas formadas tiveram comprimento muito menor nesse caso. Fica evidente a influência do tempo de tratamento hidrotérmico sobre o precursor amorfo, pois parece haver uma quebra das nanoestruturas.

Figura 3.31. AM-72-A. Micrografias de transmissão (esq. e centro) e de varredura (dir.)

A amostra AM-72-B (Figura 3.32) apresentou agregados de nanopartículas com dois tipos de estruturas. Um deles consiste de aglomerados irregulares, e o outro apresenta também estruturas como filamentos entre esses aglomerados. Por aparecerem estruturas semelhantes em outras amostras, para simplificação, elas serão chamadas de filamentos. Nas micrografias de transmissão (Figura 3.33), estão presentes as mesmas estruturas alongadas das amostras já referidas, algumas com centenas de nanômetros de comprimentos, e outras mais curtas, que não chegam a 100 nm. Os nanotubos mais longos formaram aglomerados ao longo de seu comprimento, enquanto os mais curtos não tiveram uma organização preferencial em nenhuma direção. É possível que os conjuntos das partículas mais curtas tenham aparecido como as partículas quase esféricas em MEV. Além disso, na MET apareceram nanopartículas aproximadamente esféricas (apesar de seu alto grau de aglomeração dificultar a observação de sua morfologia), que podem também ter contribuído para a formação daqueles agregados.

Figura 3.32. Micrografias de varredura da amostra AM-72-B

Figura 3.33. Micrografias de transmissão da amostra AM-72-B

O detalhe da Figura 3.34, também da amostra AM-72-B, chama a atenção para uma estrutura de cerca de 50 nm de comprimento, com paredes mais espessas que seu interior, reforçando a hipótese de que essas estruturas com alta razão de aspectos são nanotubos.

Figura 3.34. Detalhe de micrografia de transmissão da amostra AM-72-B

A amostra AN-24-A exibiu majoritariamente, em MEV (Figura 3.35), as mesmas estruturas filamentosas que AM-72-B. A MET indica que a quantidade de nanopartículas na amostra é bem menor do que nas outras, já que foram pouco visualizadas (Figura 3.36). A amostra, portanto, é constituída de nanotubos de diferentes comprimentos, graus e tipos de agregação. O detalhe da Figura 3.36 mostra essas estruturas alongadas, com pouco mais de 200 nm, agrupadas ao longo de seu comprimento. Novamente é possível relacionar essa forma de agregação, em MET, com os filamentos observados em MEV.

Figura 3.35. Micrografias de varredura da amostra AN-24-A.

Figura 3.36. Micrografias de transmissão da amostra AN-24-A. À direita, agregado de nanotubos.

As imagens da Figura 3.37 mostram que a amostra AN-24-B é morfologicamente semelhante à AN-24-A. Porém, neste caso, assim como foi apontado para as amostras derivadas do precursor amorfo, as partículas apresentam um menor grau de coalescência, sendo possível vê-las com mais definição em MEV. Já por MET (Figura 3.38), mais uma vez pôde-se observar a coexistência de nanopartículas e nanotubos de diferentes comprimentos.

Figura 3.37. Micrografias de varredura da amostra AN-24-B

Figura 3.38. Micrografias de transmissão da amostra AN-24-B

Os agregados da amostra AN-72-A (Figura 3.39) não têm formato definido e são constituídos por nanopartículas aproximadamente esféricas. No entanto, ela é constituída majoritariamente por nanotubos de comprimento variável. O detalhe da Figura 3.40 reforça a interpretação das imagens como nanotubos pela diferença de contraste entre as regiões das paredes e do eixo central da estrutura. A amostra AN-72-B, por sua vez, só foi analisada por MEV (Figura 3.41). A amostra é constituída por aglomerados disformes de nanopartículas esféricas.

Figura 3.39. Micrografias de varredura (superior) e micrografias de transmissão (inferior) da amostra AN-72-A

Figura 3.40. Detalhe de micrografia de transmissão da amostra AN-72-A

Figura 3.41. Micrografias de varredura da amostra AN-72-B

Devido à intensidade alta dos picos de rutilo nas amostras R-24 A e B, elas foram observadas apenas por MEV. A amostra R-24-A possui agregados de nanopartículas que se apresentam, embora menos evidentemente do que nas outras amostras, na forma de filamentos (Figura 3.42). Já na amostra R-24-B, não foram observados filamentos (Figura 3.43).

Figura 3.42. Micrografias de varredura da amostra R-24-A

Figura 3.43. Micrografias de varredura da amostra R-24-B

Apesar de a MEV (Figura 3.44) mostrar apenas agregados de nanopartículas esféricas, e embora o difratograma de raios X da amostra tenha os picos do precursor rutilo não transformado, a MET mostrou que o material de R-72-A é constituído exclusivamente de nanotubos (Figura 3.45). Eles possuem aproximadamente o mesmo diâmetro, mas comprimentos bem variados. Nesta amostra ficou mais evidente que os nanotubos com maior razão de aspecto tendem a se aglomerar de forma a alinharem na direção de seu diâmetro. O detalhe ampliado na Figura 3.46 evidencia o que pode se tratar de um corte transversal de um nanotubo isolado. Imagens de alta resolução (Figura 3.47) indicaram que a parede dos nanotubos tem estrutura lamelar, com distância interlamelar de aproximadamente 0,75 nm, dentro da faixa encontrada na literatura. No entanto, a distância interlamelar calculada pela equação de Scherrer é de 0,89 nm.

Figura 3.44. Micrografia de varredura R-72-A

Figura 3.45. Micrografias de transmissão da amostra R-72-A

Figura 3.46. Detalhe de micrografia de transmissão da amostra R-72-A

Figura 3.47. Micrografias de transmissão com alta resolução da amostra R-72-A

A amostra R-72-B foi analisada por MEV (Figura 3.48). Sua morfologia é semelhante a de R-72-A. No entanto, como não há uma relação necessária entre a estrutura secundária e a primária desses compostos, nada é possível afirmar sobre a presença de nanotubos.

Figura 3.48. Micrografias de varredura da amostra R-72-B

Das amostras derivadas do P25, apenas P-24-A foi observada por microscopia eletrônica. A Figura 3.49 mostra que este material também é constituído majoritariamente de nanotubos de tamanhos variados, embora minoritariamente de nanotubos longos.

Figura 3.49. Micrografias de transmissão da amostra P-24-A

A Tabela 3.2 resume os principais tipos de estrutura morfológica encontrados em cada amostra.

Tabela 3.2. Resumo das principais morfologias encontradas nas amostras.

Amostra	Morfologia partículas (MET)	Morfologia agregados (MEV)
AM-24-A	Nanopartículas esféricas Nanotubos ou nanofios longos	Disformes Bastões longos
AM-24-B	—	Disformes
AM-72-A	Nanopartículas esféricas Nanotubos fragmentados	Disformes
AM-72-B	Nanopartículas esféricas Nanotubos fragmentados Nanotubos ou nanofios longos	Disformes Filamentos
AN-24-A	Nanopartículas esféricas (poucas) Nanotubos de tamanhos variáveis	Filamentos
AN-24-B	Nanopartículas esféricas Nanotubos de tamanhos variáveis	Disformes Filamentos
AN-72-A	Nanotubos de tamanhos variáveis	Disformes
AN-72-B	—	Disformes
R-24-A	—	Filamentos pouco evidentes
R-24-B	—	Disformes
R-72-A	Nanotubos de tamanhos variáveis	Disformes
R-72-B	—	Disformes
P-24-A	Nanotubos de tamanhos variáveis	—

3.4.3. Área superficial e porosidade

Ao contrário da DRX, o tratamento hidrotérmico causou modificações variáveis no formato das isotermas e na área superficial dos materiais. Com relação ao precursor, apenas com o rutilo não houve mudança no tipo de isoterma após a síntese. Por outro lado, cada grupo de amostras têm o mesmo tipo de isoterma e histerese, ou seja, após a reação (seja por 24 ou 72 h), tenha o material sido submetido à lavagem com HCl ou não, o tipo de resultado é semelhante entre todos os derivados de um mesmo precursor. Apenas a amostra AN-24-A, derivada de anatase, teve um comportamento anômalo com relação às outras amostras do mesmo grupo.

Os materiais derivados do TiO_2 amorfo (Figura 3.50) apresentaram isotermas que indicam a saturação dos poros a uma determinada pressão, indicada pela inflexão da isoterma em cerca de 0,8 de pressão. Também possuem histereses largas, tipicamente entre pressões relativas de 0,4 até altas pressões. Apenas nas amostras lavadas com HCl as isotermas de adsorção e dessorção ficam paralelas na região da histerese. Enquanto isso, o precursor amorfo exibe características bastante diferentes: as isotermas ficam quase paralelas ao eixo do volume em altas pressões, exibindo duas inflexões. Portanto, o tratamento hidrotérmico modificou o tipo da estrutura porosa do material amorfo.

Ao contrário do precursor amorfo, a isoterma de adsorção da anatase (Figura 3.51) é convexa com relação ao eixo da pressão, mas também fica quase paralela ao eixo do volume entre 0,6 e 0,8, e novamente em 0,9 P/P_0 . Já seus derivados, com exceção de AN-24-A, têm a isoterma de adsorção com o volume crescendo continuamente com a pressão, sem inflexões na curva. AN-24-A foi a única a não apresentar histerese, distinguindo-se claramente das outras amostras desse grupo.

O precursor rutilo (Figura 3.52) também não apresentou histerese em suas curvas de sorção. Seus produtos, também praticamente sem histerese, resultaram em isotermas com inflexão mais pronunciada que o precursor, a altas pressões.

O tipo da isoterma do P25 (Figura 3.53) é semelhante ao dos produtos derivados de rutilo. Mas as amostras P, ao contrário das amostras R, apresentaram histerese e isotermas que ficam perpendiculares ao eixo do volume a altas pressões. O perfil dessas isotermas e de sua histerese é semelhante ao dos derivados do precursor amorfo.

Figura 3.50.: isotermas das amostras derivadas de TiO_2 amorfo

Figura 3.51.: isotermas das amostras derivadas de anatase

Figura 3.52.: isothermas das amostras derivadas de rutilo

Figura 3.53: isothermas das amostras derivadas de TiO₂ P25

Foi feita uma tentativa de classificar os tipos de isoterma e de histerese de acordo com a proposta da IUPAC (SING et al. 1985), reproduzida na Figura 3.54. As curvas obtidas neste trabalho têm diferenças significativas de todos os modelos sugeridos. Assim, embora as amostras tenham composição química uniforme, as isotermas não podem ser diretamente indexadas aos tipos classificados pela IUPAC. É um indício de que as amostras não possuem regularidade de poros, não podendo ser atribuídas a uma ou outra estrutura porosa característica.

Figura 3.54. Classificação da IUPAC para (a) isotermas; (b) histereses. Reproduzido de Sing et al. (1985).

Com relação à área superficial, determinada por BET a partir das isotermas de sorção de N_2 (Figura 3.55), foi possível distinguir três tendências. A primeira, menos evidente, é que os precursores de alta área superficial (amorfo e anatase, com 598 e $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivamente) tiveram uma redução de sua superfície, ao menos depois de 24h de tratamento hidrotérmico. Já os outros dois precursores, rutilo e P25 (áreas de 17 e $55 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente), levaram a materiais com área superficial superior.

Figura 3.55. Relação entre a área superficial das amostras

Outra tendência foi com relação ao tempo de tratamento alcalino: exceto nas amostras derivadas do precursor amorfo, o aumento no tempo da reação elevou a área superficial dos produtos, em média de 1,5 vezes. Para exemplificar, a amostra P-24-A tem área superficial de 66 m².g⁻¹, enquanto P-72-A tem área de 115 m².g⁻¹.

Por fim, em todos os casos, sem exceção, as amostras “B” apresentaram área superficial maior do que sua análoga não submetida ao tratamento com HCl. Os motivos para isso não são claros, mas é uma tendência que foi observada por outros pesquisadores. Isso poderia sugerir que esse processo é responsável pela formação de estruturas diferenciadas, como propôs Kasuga et al. (1999). Mas, pela comparação do formato das isotermas, essa hipótese é pouco provável, já que ele não é necessariamente distinto entre as amostras lavadas e não lavadas com HCl.

Outra informação que pode ser relevante na definição da estrutura porosa dos materiais obtidos pelo tratamento hidrotérmico em questão é a distribuição de poros e seu volume pelo método BJH (Figuras 3.56–9). Todas as amostras produzidas pelo tratamento

hidrotérmico, bem como os precursores amorfo e anatase, são mesoporosos, com pico de diâmetro poroso entre 2 e 5 nm. Como esses precursores também têm um pico estreito de distribuição de poros, é preciso ter cuidado ao relacioná-lo ao diâmetro interno dos nanotubos, como sugeriram Gao et al. (2009), Bavykin et al. (2004), Lu et al. (2011), Huang et al. (2011).

Figura 3.56. Distribuição de poros (BJH) do precursor amorfo e seus derivados

Figura 3.57. Distribuição de poros (BJH) do precursor anatase e seus derivados

Figura 3.58. Distribuição de poros (BJH) do precursor rutilo e seus derivados

Figura 3.59. Distribuição de poros (BJH) do precursor P25 e seus derivados

Os gráficos das Figuras 3.60 a 3.62. visam evidenciar a comparação entre as características porosas das amostras. Todos os derivados têm diâmetros médios de poro muito próximos, mas a tendência de seu volume é bem diferente.

Figura 3.60. Volume médio de poros por BJH

Figura 3.61. Área superficial pelo método BET

Figura 3.62. Diâmetro de poros pelo método BJH

3.4.4. Discussão

Por DRX concluiu-se que todos os precursores evoluíram para um mesmo tipo de estrutura cristalina após o tratamento hidrotérmico em NaOH. O único caso em que foi observada dependência da extensão da reação com o tempo foi o de rutilo, cuja fração transformada foi maior após 72 h de reação. Todavia, o TiO₂ P25, que contém tanto anatase quanto rutilo, reagiu totalmente em 24 h, sugerindo que a presença de anatase facilita a transformação de rutilo. Também a lavagem os pós com solução de HCl produziu o mesmo tipo de difratograma em todos os casos, com redução na intensidade dos picos, principalmente em $\sim 10^\circ$ e 28° . Além disso, o primeiro pico foi deslocado para maiores ângulos.

Pelo tratamento térmico das amostras ficou claro que a lavagem com HCl foi responsável por eliminar todo sódio dos produtos, já que não foram formadas espécies cristalinas de Na mesmo acima de 700°C . Já amostras não lavadas foram totalmente convertidas em Na₂Ti₆O₁₃ a 700°C , sem a presença de qualquer polimorfo de TiO₂. Sendo assim, é possível concluir que a presença de Na⁺, decorrente do tratamento em solução de NaOH, impede a formação de TiO₂ cristalino, não sendo razoável a possibilidade de os produtos consistirem de anatase.

Independentemente da morfologia das partículas produzidas, TiO₂ reage com NaOH em condições hidrotérmicas para formar outro tipo de estrutura cristalina que contém íons Na⁺ em sua composição. Como os difratogramas apresentaram um pico próximo de 10° , essa estrutura deve ser lamelar, ocorrendo como titanato hidratado. Há presença de moléculas de água interlamelar nesses compostos, pois seu aquecimento até 200°C promove sua desidratação, como mostram os resultados de TG-MS, e o deslocamento do pico de DRX para ângulos maiores, indicando a redução do espaço interlamelar.

Os íons Na⁺ da estrutura, além de serem eliminados pela lavagem com HCl, podem ser substituídos por prótons. Entretanto, essa troca iônica provoca uma modificação estrutural, já

que, além da diferença de raio iônico e a contração do espaço interlamelar devido a possíveis ligações de hidrogênio entre as camadas, sabe-se que os prótons promovem o deslocamento das camadas, ao menos no trititanato. A diminuição da região interlamelar foi evidenciada por DRX em todos os casos em que o pico a ela atribuído pôde ser identificado nas amostras lavadas (todas exceto R-24), devido a seu deslocamento para ângulos maiores.

Apesar de os pesquisadores geralmente relacionarem a mudança no difratograma com a formação de nanotubos (especialmente em Morgan et al. (2010a)), as imagens de MET deste trabalho mostraram que nem todos os produtos continham tais nanoestruturas. O produto da reação pode se arranjar de diferentes maneiras, levando a diferentes morfologias e estruturas porosas. A área superficial dos materiais também não está diretamente relacionada à formação de nanotubos, inclusive porque a presença de nanofolhas não enroladas contribui para o aumento da área superficial. O TiO_2 amorfo, que possivelmente não formou nanotubos, foi o que gerou amostras com maior área superficial. No entanto, o próprio precursor tinha uma área elevada, muito acima dos outros e de todas as amostras. Se ele não foi totalmente convertido, é possível que as nanopartículas do precursor contribuam para este resultado. Ainda assim, o material derivado de rutilo foi o que apresentou nanotubos mais longos e bem definidos, embora tenha apresentado a menor área superficial dentre todos os produtos. Mesmo a estrutura porosa das amostras não é bem definida, já que as isotermas de sorção de N_2 são bastante distintas dos modelos propostos pela IUPAC.

Apesar das diferenças de morfologia e estrutura porosa das amostras, é fato que a formação dessa nova estrutura cristalina é acompanhada de uma transformação da morfologia das partículas, em escala nanométrica. No caso do precursor amorfo, as nanopartículas observadas nas imagens de MET podem ser do próprio precursor, que não tenha reagido. A DRX não poderia dar evidências sobre a completude da reação, já que o material amorfo apresenta apenas um halo e nenhum pico definido.

3.5. Conclusões

A comparação dos resultados de diversos experimentos em que TiO_2 foi tratado com NaOH (tanto deste trabalho quanto de outros, como mostra a revisão bibliográfica) evidencia que esta reação depende de fatores que variam em cada sistema. Seja o formato do reator (autoclave), a origem dos reagentes, a variação de temperatura durante a reação ou ainda outros parâmetros, não é razoável que haja tantos resultados diferentes para reações iguais ou muito semelhantes.

Todos os precursores – TiO_2 amorfo, anatase, rutilo e P25 – foram transformados após seu tratamento hidrotérmico com NaOH 10 mol.L^{-1} a 115°C . Uma nova estrutura cristalina, de caráter lamelar, foi formada após 24 h de reação, sendo que rutilo reage mais lentamente que as outras fases de TiO_2 , não tendo ocorrido sua transformação completa nem após 72 h de processo.

Foi confirmada a tendência do aumento da área superficial dos óxidos, embora isso não tenha ocorrido no caso do precursor amorfo, já com alta superfície. No entanto, os produtos não têm uma estrutura porosa bem definida. Tampouco há uma correlação evidente entre estrutura cristalina, perfil de porosidade e morfologia das partículas. O óxido amorfo parece ter dado origem a bastões, enquanto os outros precursores produziram nanotubos de tamanhos variados. O precursor rutilo formou nanotubos mais longos e bem definidos do que os outros, nos quais foi observado um espaçamento de $0,75 \text{ nm}$ entre as camadas do nanotubo.

4. TITANATO DE ESTRÔNCIO – SrTiO_3

4. 1. Revisão bibliográfica

4.1.1. Perovskitas e ferroeletricidade: uma história em comum

O titanato de estrôncio faz parte da família estrutural das perovskitas. São compostos conhecidos e estudados há quase duzentos anos. Antes da apresentação do estado atual da ciência sobre essas cerâmicas, é interessante conhecer um pouco sobre a trajetória científica que permitiu a existência deste e de muitos outros trabalhos.

O nome *perovskita* foi dado ao mineral composto por titanato de cálcio, descoberto na primeira metade do século XIX nos Montes Urais, em homenagem ao geólogo russo Lev Petrovski. No entanto, o termo designa não apenas esse composto em particular, mas toda a família de óxidos que possuem a mesma estrutura do CaTiO_3 . Foi Goldschmidt, considerado o fundador da geoquímica, quem estabeleceu a estrutura cristalina das perovskitas. Ainda antes da II Guerra Mundial, em uma época em que a difratometria de raios X estava no início de seu desenvolvimento, o cientista deduziu a estrutura considerando o tamanho dos íons componentes de diversas perovskitas produzidas em laboratório (BHALLA; GUO; ROY; 2000). Além disso, introduziu o conceito de *fator de tolerância*, que, pela relação entre os raios iônicos, prevê a possibilidade de uma certa composição ter ou não a estrutura de perovskita.

Duas maneiras de representar a célula unitária (cúbica) das perovskitas estão ilustradas na Figura 4.1. O titanato de estrôncio, dentre os titanatos de metais alcalinos terrosos, é o único efetivamente cúbico à temperatura ambiente, já que o BaTiO_3 é tetragonal e o CaTiO_3 , ortorrômbico. Seu parâmetro de rede é $a = 3,905 \text{ \AA}$. A estrutura é composta por octaedros de TiO_6 unidos pelos vértices, e o interstício decorrente é ocupado pelo átomo de estrôncio. Assim, o íon Ti^{4+} tem coordenação octaédrica, e o Sr^{2+} tem número de coordenação 12.

Figura 4.1. Duas representações da célula unitária do SrTiO_3 . ● – O ● – Sr ● – Ti.

Diversos compostos de interesse acadêmico e industrial pertencem à família das perovskitas. Esta revisão trata principalmente de titanatos, pela sua similaridade estrutural, química e física com o titanato de estrôncio, objeto principal do estudo. O estudo do SrTiO_3 foi, por sua vez, diretamente derivado do BaTiO_3 , como pretende-se mostrar a seguir.

Durante a II Guerra Mundial, a mica, extraída principalmente na Índia e no Brasil, era o principal material isolante para capacitores (BHALLA; GUO; ROY; 2000), dispositivos que tinham sua importância bélica. Por causa da dificuldade de obtenção no turbulento período da guerra, diversas nações buscaram alternativas para substituir o silicato. Foi assim que, trabalhando com a dopagem do dióxido de titânio com BaO , descobriu-se que o titanato de bário possui uma constante dielétrica muito maior do que a da mica, substituindo-a com sucesso. Os trabalhos relatando esses estudos começaram a aparecer apenas após o fim da guerra, dificultando a determinação de quem foi o responsável pela descoberta das propriedades elétricas diferenciadas desse óxido.

De qualquer maneira, os trabalhos de Wul (1945, 1946) (URSS) e von Hippel (1946) (EUA), entre 1944 e 1946, foram os primeiros publicados sobre a ferroeletricidade do BaTiO_3 . Ferroeletricidade é o fenômeno de polarização elétrica espontânea de um material, que pode ser revertida através da aplicação de um campo elétrico externo. Antes disso, esse efeito era conhecido apenas em monocristais (HEARTLING, 1999), o que faz deste titanato o primeiro material cerâmico, policristalino, e ferroelétrico conhecido. Materiais ferroelétricos

sofrem uma transição ferro-paraelétrica na chamada temperatura ou ponto de Curie (T_C), que está associada a um pico na constante dielétrica. O BaTiO_3 tem sua T_C em torno de 120 °C.

Sabe-se que essa transição ferro-paraelétrica está relacionada a uma transição de fases cristalinas. Mas até a publicação dos trabalhos da cientista irlandesa Helen Megaw, nas décadas de 1940 e 1950, essa relação entre a estrutura e as propriedades elétricas não era efetivamente comprovada. Megaw determinou a estrutura cristalina do BaTiO_3 a partir da difração de raios X, e, tendo em mãos os parâmetros da célula unitária, confirmou a distorção tetragonal desta perovskita, abaixo de sua T_C . Acima dessa temperatura, no entanto, o óxido é composto de uma fase cúbica, esta sim paraelétrica (MEGAW, 19445, 1952, 1954).

Depois desses estudos iniciais, passou-se a estudar também o efeito da composição química nas propriedades do óxido, substituindo-se parte dos íons bário por outros alcalino-terrosos. Os compostos BST, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (ou soluções sólidas $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$), por exemplo, tem a T_C bastante sensível à composição. Uma possível explicação desse efeito é dada pela diferença de raios iônicos (YUN, 2007): como o íon Sr^{2+} é menor do que o Ba^{2+} , sua presença diminui a tensão entre os octaedros de TiO_6 , resultando em uma distorção menor das células unitárias, ou seja, diminui sua *tetragonalidade*. O resultado é a redução significativa da T_C com o aumento da proporção de Sr/Ba (WANG, 2001). A vantagem dessa dopagem, além da possibilidade de controlar a temperatura de transição de fase, é o aumento considerável da constante dielétrica (JEON, 2004), e eventual supressão da ferroeletricidade em sistemas em que ela não seja desejada.

Com o avanço da ciência e da tecnologia de materiais, e principalmente da eletrônica, outras propriedades das cerâmicas adquiriram importância tecnológica. No entanto, principalmente no âmbito da física aplicada, as propriedades elétricas parecem ser as mais estudadas, pelo fato de a constante dielétrica do SrTiO_3 ser especialmente alta (KONG et al., 2010). Por tratar-se de um semicondutor, as propriedades ópticas do titanato também têm sua

relevância: o SrTiO_3 tem *band gap* na região do ultra-violeta, em 3,2 eV, além de exibir fotoluminescência (YAMADA et al., 2011; PONTES et al., 2002). Por todas essas propriedades, além das aplicações do titanato na microeletrônica, estuda-se também seu uso em fotocatalise (WANG et al., 2004; CHANG et al., 1999; SULAEMAN et al., 2011), desenvolvimento de sensores (FERGUS et al., 2007) e de dispositivos geradores de energia (JACOBSON et al., 2010; RUIZ-MORALES et al., 2011; KUMOTO et al., 2010).

4.1.2. Técnicas de síntese

Tratando-se de um trabalho de Química de Materiais, as técnicas de síntese são seu ponto principal. A mudança da filosofia da produção de materiais para o preparo de compostos diferenciados através de rotas mais verdes levou à geração de diversas alternativas aos métodos tradicionais de síntese de cerâmicas. Alguns avanços da última década, nas rotas mais relacionadas ao trabalho, foram selecionados para esta seção.

As primeiras investigações sobre a estrutura e as propriedades das perovskitas foram feitas em materiais sintéticos, como indica a descoberta tardia, na década de 1980, da tausonita, o mineral composto por SrTiO_3 . Embora a técnica de fusão por chama, patenteada por Merker & Lynd (1953), fosse usada para a fabricação de monocristais, o método mais comum para a síntese dos titanatos eram as reações em estado sólido. Materiais cerâmicos em geral, se são os produtos termodinamicamente mais estáveis, são facilmente produzidos por essa técnica. No caso específico do SrTiO_3 , sua síntese tradicional na forma de pó consiste na reação entre precursores sólidos de Sr e Ti, geralmente o SrCO_3 e TiO_2 .

No entanto, reações em estado sólido são muito lentas, pois a difusão dos íons na rede cristalina é muito mais difícil do que nos outros estados de agregação; isso leva à necessidade de empregarem-se longos tempos de reação a altas temperaturas, além de sucessivas etapas de moagem e pastilhamento da mistura reacional para diminuir o tamanho dos grãos e facilitar o contato entre as espécies. As temperaturas usadas são tipicamente 2/3 da temperatura de fusão

do produto (BHALLA; GUO; ROY, 2000), o que significa 1386 °C para o titanato de estrôncio, que funde a 2080 °C. O motivo é que, quanto maior a temperatura, maior é a quantidade de defeitos no cristal e, conseqüentemente, maior a velocidade de difusão dos íons.

Apesar de ser o método mais prático para uso em larga escala, ele demanda muita energia, e portanto, alto custo e/ou emissão de gases causadores do efeito estufa, caso essa energia venha de combustíveis fósseis. Além disso, a síntese em estado sólido não proporciona um controle muito efetivo das propriedades físicas e químicas do produto. Geralmente, as partículas são grandes (dezenas a centenas de μm) e apresentam alto grau de agregação, dificultando seu uso em dispositivos eletrônicos, ou mesmo nas áreas de catálise e sensores. Aliados às novas demandas tecnológicas, os princípios da química verde e da química doce norteiam a busca por melhoras na síntese em estado sólido e o desenvolvimento de novas rotas de síntese.

4.1.2.1. Avanços na síntese em estado sólido

Devido à facilidade de emprego em larga escala por serem bastante simples, as reações em estado sólido não deixaram de ser uma opção importante na síntese de materiais. O que se tem buscado é o aperfeiçoamento da técnica, principalmente para melhorar a qualidade dos produtos, obtendo-se alta pureza e possibilitando-se o controle de propriedades, como capacidade de sinterização, grau de aglomeração e tamanho, estrutura de poros e morfologia das partículas. O uso de condições mais brandas, de temperatura mais baixa, favorece o controle dessas propriedades possibilitando um “ajuste fino” que se torna cada vez mais difícil em altas temperaturas, vindo de encontro com a necessidade de reduzirem-se os gastos energéticos da síntese.

Dentre os diferentes recursos que vêm sendo utilizados para esses fins, serão citados os métodos mecânicos (moagem de alta energia), a reação assistida por microondas e a adição de moléculas orgânicas.

A ativação mecânica dos precursores pode ser feita através de sistemas de moagem como o *ball milling*, que podem reduzir significativamente a temperatura da síntese de materiais via estado sólido (JAMES et al., 2002), porque aumentam o contato entre as partículas dos reagentes. Berbenni & Marini (2002), por exemplo, conseguiram reduzir em mais de 30% a temperatura da síntese de ferrato de estrôncio com estrutura de perovskita utilizando um sistema de moagem planetário de alta energia (*high energy planetary mill*). Antes do aquecimento a 850 °C por 12 h, a mistura dos reagentes (SrCO_3 e Fe_2O_3) foi submetida a 130 h de moagem. Sem esse processo, são necessárias temperaturas superiores a 1300 °C para obtenção do óxido. Ye & Troczynski (2007) também observaram o efeito da moagem de alta energia na síntese da perovskita CaZrO_3 . Os autores constataram que 20 h de moagem diminuíram a temperatura incipiente de formação do produto de 800 °C para 600 °C. Além disso, o material obtido sem a moagem continha impurezas (CaO e ZrO_2 cúbico) notáveis por DRX até 1100 °C, enquanto a modificação da rota possibilitou a obtenção de CaZrO_3 puro já a 800 °C. Ortiz et al. (2009) sintetizaram $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ usando moagem de alta energia, e observaram também a redução do tamanho dos cristalitos dos reagentes (TiO_2 , SrCO_3 e BaCO_3) com técnica.

A síntese mecanoquímica (realizada à temperatura ambiente) de titanatos MTiO_3 é possível dependendo dos reagentes e do uso de moagem de altíssima energia, como concluíram Monteiro et al. (2012). Embora o método produza materiais de baixa cristalinidade que precisam ser submetidos a algum tratamento térmico, a temperatura necessária para isso ainda é menor do que para a síntese tradicional. O trabalho de Monteiro,

do início de 2012, traz diversos exemplos de síntese mecanoquímica de titanatos que podem ser consultados por aqueles que desejam saber mais sobre o que já foi feito nessa área.

Embora haja relativamente poucos trabalhos relatando o uso de microondas nas sínteses em estado sólido, o método é notável pela alta velocidade das reações. Vaidhyanathan et al. (2001; 1997) sintetizaram PZT (titanato zirconato de chumbo) e BaTiO_3 em até 30 min. No caso da síntese de PZT, a temperatura chegou a alcançar 600 °C. Por aumentar tão significativamente a velocidade da reação em estado sólido, os autores acreditam que a absorção de radiação de microondas pelos precursores muda o mecanismo da reação de formação dos óxidos.

Outro recurso capaz não só de diminuir a temperatura da síntese, como também de modificar a morfologia das partículas, é a adição de compostos orgânicos. Ando et al. (2009) estudaram os efeitos da adição do aminoácido glicina na síntese de BaTiO_3 em estado sólido. Seus resultados indicam que as moléculas de glicina ou se coordenam aos centros metálicos ou são adsorvidas, diminuindo a temperatura de decomposição do BaCO_3 e desestabilizando os octaedros de TiO_6 presentes na estrutura do TiO_2 – embora a temperatura de decomposição da glicina seja inferior à temperatura de síntese da perovskita. Os autores relataram uma diminuição de 548 °C para 509 °C na temperatura inicial da reação com adição de 20% em massa de glicina. Além disso, a reação é completa em temperatura menor do que na ausência do aminoácido, e origina grãos menores e mais homogêneos (ANDO et al., 2005). O mesmo grupo também estudou a influência de albumina proveniente de soro bovino (ANDO et al., 2006) na síntese de BaTiO_3 , obtendo resultados semelhantes. Polietilenoimina foi usada na síntese dessa perovskita, diminuindo a temperatura necessária para sua formação (HSIANG et al., 2011). Khandpekar & Pati (2011) também reportaram a síntese em estado sólido na presença de glicina para produzir SrTiO_3 , e observaram principalmente a redução dos agregados de partículas no produto, indicando uma homogeneização melhor do material.

Apesar dos avanços alcançados pelas modificações das rotas de síntese em fase sólida, outras metodologias podem ser mais adequadas, dependendo das aplicações a que se visam os materiais.

4.1.2.2. Fluxo de sal fundido

A síntese conhecida como *molten salt synthesis* (MSS), como o nome sugere, não é feita em fase sólida. Os precursores sólidos, são misturados a um ou mais sais, também sólidos. Após a homogeneização desta mistura, geralmente feita em almofariz, ela é levada a uma temperatura suficiente para que os sais se fundam, formando o meio em que a reação acontece. Assim, embora não sejam utilizados solventes (no sentido restrito do termo), a síntese se dá em uma fase líquida, iônica, formada pelos sais fundidos. Dessa forma, a dissociação e a dispersão dos íons dos reagentes são mais rápidas, acelerando significativamente a reação. Isso permite o emprego de temperaturas mais baixas em comparação com o método tradicional em estado sólido.

Segundo Wong et al. (2007), a síntese em sal fundido é uma das vias mais simples e baratas para obtenção de materiais cristalinos e com menor quantidade de impurezas. Sem dúvida é uma rota com grande potencial de uso em larga escala, pois envolve tipicamente apenas três etapas simples: a mistura dos componentes (precursores e sais que constituirão o meio reacional), o tratamento térmico da mistura em temperatura superior à de fusão da mistura de sais, e a lavagem do produto.

Outra característica desse método é a forte influência de todas as condições de síntese no produto final: a natureza e o tamanho dos ânions presentes no meio reacional (MAO et al., 2003; ZHU et al., 2011), a proporção entre precursores/sais do fluxo (Berbenni e Marini; 2002), a taxa de dissolução dos precursores no fluxo (HUANG et al., 2009), a temperatura de fusão da mistura salina, a temperatura e o tempo de reação (KUMOTO et al, 2010), e a natureza dos precursores, incluindo sua composição química, estrutural e morfológica

(HAYASHI et al., 1986; WANG et al., 2011; LIU et al., 2003). Assim como o mecanismo da síntese em estado sólido depende da velocidade de difusão dos íons, o mecanismo da reação em sal fundido depende das taxas de dissolução e difusão das espécies de interesse no fluxo.

Desde meados do século XX, as reações em sal fundido são usadas para síntese de óxidos. O trabalho de Yoon et al. (1986) faz uma comparação entre as duas rotas de síntese, estado sólido e sal fundido, no que diz respeito ao efeito PTCR (*positive temperature coefficient of resistivity*) do BaTiO₃. A síntese MS permitiu a formação de grãos menores e com uma distribuição de tamanho mais estreita. Como consequência, os materiais obtidos por essa rota exibiram maiores resistência e efeito PTCR. Outro artigo em que aparece uma comparação entre essas duas rotas é o de Liu et al. (2003), na preparação de SrTiO₃, utilizando a mesma temperatura (1200 °C) e o mesmo tempo de reação (4 h) nas duas sínteses: apenas a síntese em sal fundido produziu o material puro.

Já Huang et al. (2009) compararam o efeito dos precursores na morfologia do BaTiO₃ utilizando três combinações de morfologia das partículas do TiO₂ e precursor de Ba: TiO₂ esférico com BaCO₃, TiO₂ bastonete com BaCO₃ e TiO₂ bastonete com BaO, sempre a 700 °C, por 1 h, em fluxo de cloretos de sódio e potássio. Nas reações feitas com BaCO₃, a morfologia das partículas do TiO₂ se manteve no produto. Por isso, entende-se que a solubilidade do carbonato no fluxo é maior do que a do TiO₂, então a reação ocorre por um mecanismo de *template* (molde), em que os íons Ba²⁺ reagem na superfície do TiO₂, seguindo-se sua difusão pela parede de titanato formada. Quando a reação é feita com BaO, a morfologia do produto é esférica, sendo o TiO₂ em forma de bastões. Como a morfologia não é mantida nesse caso, a solubilidade dos óxidos no fluxo deve ser semelhante, e a reação ocorre por um mecanismo de dissolução e precipitação, levando à morfologia mais estável na temperatura usada, que, no caso do BaTiO₃, é esférica. Hayashi et al. (1986) já haviam tido conclusões semelhantes em 1986, também na síntese de BaTiO₃. Nesse caso, os autores

compararam a reação de BaCO_3 com três precursores de Ti, todos com partículas em forma de bastonetes: TiO_2 amorfo, anatase e $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, nas mesmas condições que empregadas no trabalho de Huang. A morfologia das partículas foi mantida somente quando o precursor amorfo foi utilizado.

Wang et al. (2011) concluíram que a reação de TiO_2 com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ em sal fundido também ocorre por mecanismo de *template*, ainda que não totalmente. Comparando duas amostras de TiO_2 , uma produzida por um método solvotermal e a outra comercial, quanto menores as partículas do precursor de Ti, menores foram as partículas do SrTiO_3 obtido. No entanto, ambos produtos consistiam de partículas cuboídes, enquanto os precursores de TiO_2 tinham partículas esferoídes. A mudança de morfologia nesse caso não pode ser explicada pelo mecanismo *template*, como sugerem os autores, mas por um mecanismo de dissolução e precipitação.

Apesar da sensibilidade das condições de síntese, Mao et al. (2003) constataram que a morfologia cuboide das partículas de SrTiO_3 produzidas a partir de anatase e oxalato de estrôncio em NaCl independe da presença do surfactante NP 9. Mas, segundo eles, o mesmo resultado não é garantido em temperaturas ligeiramente diferentes de 820 °C, ou se usado outro precursor de estrôncio.

Além de variados precursores e temperaturas, são usados diversos sais para obtenção do fluxo da reação. Os requisitos para a utilização de um composto como fluxo é seu ponto de fusão ser relativamente baixo, e sua inércia com relação aos reagentes. Apesar de a função dos sais ser simplesmente gerar um meio de fácil difusão das espécies, eles podem reagir com os precursores, gerando subprodutos indesejados (RØRVIK et al., 2008). A maioria dos trabalhos utiliza a mistura eutética de KCl e NaCl, como Liu et al. (2011). Em alguns casos, no entanto, o precursor de Sr coincide com o sal do fluxo, como no trabalho de Liu & Bai (2011), com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, ou de Zhu et al. (2011), com $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

4.1.2.3. Rotas que empregam precursor em forma de sol

O método sol-gel pode ser considerado a rota branda por excelência. É uma das metodologias mais empregadas para a síntese de diversos materiais, como titânia, perovskitas, espinélios, silicatos etc. De maneira geral, o processo envolve a formação de uma suspensão coloidal de óxidos metálicos hidratados, que sofrem sucessivas reações de condensação formando uma rede molecular, que, contendo grande quantidade de água, consiste de um gel. Depois de seco, o gel pode se transformar em um pó (xerogel) ou em filmes finos.

Uma das técnicas mais usadas é a preparação do sol via hidrólise do alcóxido metálico. As reações de hidrólise e condensação do alcóxido de titânio, como exemplo, são representadas pelas equações 4.1 e 4.2, respectivamente (adaptado de Hench & West, 1990). Através de reações de policondensação, a rede molecular se expande, formando um gel. Esse processo pode levar de algumas horas até dias, dependendo das condições, como temperatura, presença de catalisador, ou mesmo o tipo de centro metálico.

Os grupos de Zhang (2004) e Shang (2010) sintetizaram SrTiO₃ por um processo sol-gel relativamente simples: adicionando solução aquosa de Sr(NO₃)₂ a tetrabutóxido de titânio, em presença de ácido acético. Essa mistura deu origem a um sol, e após algumas horas o gel formado foi seco e calcinado. Para produção de Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃, Mao et al. (2008) usaram um método semelhante, mas em presença de acetilacetona para estabilizar o sol e evitar a

precipitação precoce dos óxidos. Após 10 h a 60 °C, o gel foi seco e calcinado a mais de 800°C. De forma análoga, Xiuxian et al. (2010) empregaram ácido tartárico na síntese de SrTiO₃ dopado com praseodímio. Ácido cítrico também é uma opção para promover a estabilização dos sóis, e pode ser aplicado em conjunto com outras substâncias, como PEG (SUN et al., 2011; ZHANG et al. 2012), glicose e acrilamida (XIAN et al., 2011). Os géis também podem ser obtidos a partir de TiCl₄ ou TiOCl₂, como no trabalho de Ahuja & Kutty (1996). Esses autores suspenderam o gel assim produzido em solução 0,5 mol.L⁻¹ de Sr(OH)₂, obtendo SrTiO₃ após 1 hora de refluxo a 100 °C.

Em todos os casos, depois de formados os geis ou xerogeis, eles precisam ser calcinados entre 400 °C e 900 °C para que se obtenha a fase *cristalina* do óxido. No entanto, esse processo de tratamento térmico promove crescimento dos cristalitos, coalescência das partículas e, conseqüentemente, uma redução significativa da área superficial do material. Com isso, nem sempre a metodologia sol-gel é ideal para a produção de cerâmicas porosas usadas, por exemplo, como suportes ou catalisadores.

Por outro lado, óxidos mistos podem ser *precipitados* a partir de um sol, sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores para obtenção de fases cristalinas. Calderone et al. (2006) precipitaram SrTiO₃ com a adição de NaOH sobre um gel de TiOCl₂ em presença de SrCl₂, a baixas temperaturas (~ 0 °C). A reação ocorreria conforme a Eq. 4.3. Também Zheng et al. (2001) produziram SrTiO₃ pela precipitação de um sol em apenas 2h. Sua metodologia foi usada neste trabalho, e uma descrição detalhada encontra-se na parte experimental (4.3.3.4.1). Também é possível incluir surfactantes no processo, que podem reduzir o tamanho médio das partículas, como mostra o trabalho de Hung et al. (2003) na síntese de BaTiO₃ por precipitação de sol em presença de surfactante catiônico.

3.1.2.4. Combustão ou autoignição do precursor

Existem diversos tipos de sínteses por combustão, classificados pelo estado de agregação da mistura ou pela temperatura atingida na reação. Em comum a todos eles, caracterizando o processo, é a ocorrência de uma reação redox entre oxidante e combustível, cujo calor liberado promove sua auto-sustentação e a formação do material desejado. Tipicamente, são alcançadas altas temperaturas por poucos segundos, o que permite a produção de fases metaestáveis. Também pode gerar produtos mais puros do que a síntese em estado sólido, porque a alta temperatura alcançada volatiliza impurezas de baixo ponto de fusão. Além disso, não é necessário fornecer grandes quantidades de calor para a ignição do combustível, evitando, assim, altos consumos energéticos (MOORE e TENG, 1995).

A técnica mais antiga, empregada desde o século XIX, é a combustão dos reagentes no estado sólido, que atinge até 6500 K, conhecida por SHS (*self-propagating high temperature combustion synthesis*) (MOORE e TENG, 1995). Alternativamente, soluções e géis também podem servir de precursor para a SC (*solution synthesis*). A vantagem da combustão de soluções é que a mistura se dá em nível molecular, possibilitando a formulação da composição desejada em escala nanométrica (MUKASYAN; EPSTEIN; DINKA, 2007).

Para as reações de combustão líquida, são feitas soluções saturadas dos precursores metálicos (geralmente nitratos) e um combustível, para o qual podem ser usados diversos compostos. Dois deles são tão comumente empregados, que recebem nomes específicos: o processo de ácido cítrico e o glicina-nitrato. Em ambos, a molécula orgânica desempenha dupla função: combustível (reduzidor) e ligante, porque forma complexos metálicos. No entanto, ureia também é amplamente usada (ARUNA et al., 2008). Tais compostos sofrem ignição espontânea a baixas temperaturas nas condições de síntese (menores de 400 °C).

A reação ideal da combustão é entre os nitratos metálicos e o composto orgânico, gerando N₂, CO₂ e H₂O, além do óxido desejado. A proporção oxidante/reduzidor é determinada

pela cálculo líquido da valência de oxidantes e redutores, sendo que C e H são redutores, com valência +4 e +1, respectivamente, e oxigênio, oxidante, com valência -2. Nitrogênio, por formar N₂, têm valência 0 (JAIN et al., 1981). Os metais também são considerados redutores, com sua valência variando de acordo com o estado de oxidação (FUMO; MORELLI; SEGADÃES, 1996). Assim, cada combustível, por diferir na estequiometria entre C, H, O e N, produzirá uma temperatura máxima diferente, além de quantidades variáveis de gases expelidos. A ureia (CO(NH₂)₂) é um dos combustíveis que promove maior temperatura devido à liberação de apenas 4 mols de gases.

A reação ideal para formação de SrTiO₃ a partir dos nitratos com uso de ureia seria, portanto, a Eq 4.4 abaixo. Mas para que a proporção entre oxidantes e redutores fosse estequiométrica, de acordo com a química de propelentes, seriam necessários 4 mols de ureia.

A liberação de gases é de suma importância na reação. Além de dissipar parte do calor, diminuindo a temperatura máxima alcançada no meio reacional, ela previne a aglomeração e crescimento das partículas, gerando uma estrutura bastante porosa. Tanto o tamanho das partículas, quanto sua aglomeração e área superficial são características fundamentais no uso dos produtos como materiais avançados.

Deganello et al. (2009) estudaram a influência de algumas variáveis importantes na síntese com ácido cítrico: a razão combustível/oxidante e o pH. Mas a natureza do ligante, formação de solução viscosa ou gel, a quantidade de água remanescente na mistura e as temperaturas inicial e de auto-ignição são parâmetros que também podem modificar tanto a natureza da combustão (com linha de chama ou apenas evolução gases, por exemplo) quanto as características do material (MUKASYAN et al., 2007). A temperatura de ignição não depende apenas do combustível, mas do próprio sistema (MUKASYAN et al., 2007).

São poucas as referências à síntese de SrTiO_3 pelo método da combustão. Ishikawa et al. (2008) reportou a síntese por combustão sólida. Poth et al. (2000) fizeram a reação com EDTA, sugerindo a complexação do íon Ti(IV) com esse composto, e a reação através da Eq 4.5. Também estabeleceram a influência de alguns parâmetros, como taxa $\text{EDTA}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ e da temperatura inicial.

Blennow et al. (2007) empregaram uma rota glicina-nitrato para fabricar SrTiO_3 dopado com nióbio. Seu precursor de Ti, ao invés do nitrato de titanila, foi Ti-lactato. Os autores perceberam que a reação não ocorreu na ausência de glicina. Já Liu et al. (2008) empregou a rota do ácido cítrico, que serviria de ligante tanto para os íons Sr^{2+} quanto para Ti^{4+} . Os autores propuseram a reação paralela de cada metal com ácido cítrico, formando os respectivos óxidos (SrO e TiO_2) que, com a alta temperatura proporcionada pela reação redox, formariam o titanato de estrôncio.

Entretanto, devido à possibilidade de fabricação de materiais finos e porosos, além da fácil inclusão de dopantes, Sinvalingam et al. (2003) desenvolveram uma rota de síntese bastante simples empregando apenas ureia e nitrato de titanila. Tal método vêm sendo utilizado pelo nosso grupo de pesquisa para esses fins, e está descrito detalhadamente na seção experimental (4.3.4.4).

4.1.2.4. Métodos solvotérmicos

Os métodos solvotérmicos são caracterizados pelo uso de solventes que, sob aquecimento em recipiente fechado, geram uma pressão autógena superior à ambiente. A diferença entre eles e os processos hidrotérmicos é apenas o solvente, sendo o termo solvothermal mais genérico. Assim, os princípios já explicados no Capítulo 3 (seção 3.1) também podem ser aplicados aqui, com a ressalva de que, quanto mais volátil o solvente,

maior será a pressão do sistema. Os óxidos assim obtidos são cristalinos, não necessitando de tratamentos térmicos posteriores (RAJAMATHI et al., 2002).

Em geral, para síntese de SrTiO_3 ou BaTiO_3 , uma solução aquosa de um sal do metal alcalino-terroso é misturada a um precursor de titânio, em meio alcalino, e tratada entre 50 e 200 °C sob pressão autógena da autoclave. Esse precursor de Ti pode ser o pó de TiO_2 ou mesmo um gel. Como exemplos, Roeder et al. (1999) sintetizaram BST a partir de cloretos de Ba e Sr e TiO_2 comercial (P25, Degussa) em NaOH. Já Wei et al. (2008a) utilizaram hidróxido de titânio precipitado de um alcóxido precursor, acetato de bário e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e KOH, em uma mistura de etilenodiamina e etanolamina. Hotta et al. (2008) produziram um sol de tetraisopropóxido de titânio em isopropanol, que reagiu em autoclave com excesso de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, formando BaTiO_3 em 2 h de tratamento hidrotérmico. Já SrTiO_3 foi obtido pela reação hidrotérmica de um gel contendo Sr^{2+} e Ti^{4+} , em solução de NaOH entre 120 e 200 °C, assim como Fuentes et al. (2010) a 180 °C. Tsmura et al. (2010), visando diminuir a quantidade de defeitos nos cristais de SrTiO_3 produzidos por esse processo, reagiram $\text{Sr}(\text{OH})_2$ com TiO_2 em solução de KOH 50 mol.L⁻¹ a 150 °C. Recentemente, Sulaeman et al. (2011) prepararam SrTiO_3 dopado com cromo com auxílio de microondas em condições hidrotérmicas.

Algumas condições de síntese podem regular o tamanho e o formato das partículas de SrTiO_3 . Wei et al. (2008b) avaliaram que a presença de PVA na síntese diminui o tamanho médio das partículas. Enquanto Fuentes et al. (2010) observaram a diminuição do tamanho dos cristalitos com o tempo de reação, o grupo de Xu et al. (2006) obteve partículas disformes nas primeiras horas de reação, que parecem ter evoluído para estruturas com formato de estrela em tempos intermediário e, por fim, cúbicas. Wang et al. (2009) obtiveram morfologias diferentes variando a concentração de KOH: 1 mol.L⁻¹ gerou partículas cúbicas;

0,3 mol.L⁻¹, partículas em forma de estrela; e 0,1 mol.L⁻¹ partículas que os autores designaram de dendritos (Figura 4.2).

Figura 4.2. “Dendritos” de SrTiO₃ produzidos por Wang et al. (2009).

Ma et al. (2012) sintetizaram SrTiO₃ com morfologia definida pelo simples tratamento hidrotérmico de uma mistura de soluções etanólica de alcóxido de titânio e aquosa de Sr(NO₃)₂ em NaOH, com pH final 13, por 48 h a 160 °C. O produto consistiu de nanofios mesoporosos da perovskita (Figura 4.3.), sendo o mecanismo proposto a formação inicial de nanofios de TiO₂, seguida da reação com Sr para formar o óxido misto. Já Xie et al. (2008) e Dong et al. (2012) usaram como precursor de Ti os nanotubos derivados de TiO₂ pelo processo hidrotérmico discutido no Capítulo 3 desta dissertação. O primeiro observou a manutenção da estrutura após a reação com Sr. O segundo obteve estruturas globulares de 100 a 300 nm, com poros visíveis por microscopia, entre 50 e 100nm de diâmetro (Figura 4.4.).

Figura 4.3. Nanofios mesoporosos de Ma et al. (2012).

Figura 4.4. SrTiO₃ poroso de Dong et al. (2012)

Alguns autores também estudaram o mecanismo de formação das perovskitas no processo hidrotermérico. Essencialmente, dois mecanismos parecem contribuir para a formação da perovskita: dissolução seguida de precipitação, e um processo *in situ*. Eckert et al. (1996) estudaram o mecanismo de formação de BaTiO₃, em que o início da reação seria controlado pelo mecanismo de dissolução (Figura 4.5.a) e, em uma segunda etapa, pelo mecanismo *in situ* (Figura 4.5.b). Para o análogo de estrôncio, o mecanismo parece ser o mesmo (ZHANG et al., 2004). O mecanismo *in situ*, depende da difusão da espécie mais solúvel (geralmente o metal alcalino terroso) na espécie menos solúvel. O mecanismo da reação depende da solubilidade das espécies nas condições da síntese, de maneira semelhante ao que foi discutido sobre o processo do sal fundido.

Figura 4.5. Mecanismos de formação da perovskita pela rota hidrotérmica (ECKERT et al. 1996)

4. 2. Objetivos

Utilizando os princípios da Química Verde, estudou-se a viabilidade de quatro rotas de síntese consideradas brandas para produção de titanato de estrôncio. Foram elas: síntese em fluxo de sal fundido, síntese hidrotérmica, precipitação de sol e combustão.

Secundariamente, procurou-se caracterizar o material obtido a fim de pontuar o efeito da rota de síntese empregada nas propriedades do titanato de estrôncio. Foram comparados: tamanho das partículas, área superficial e cristalinidade.

4. 3. Materiais e métodos

4. 3. 1. Reagentes:

Butóxido de titânio (Gelest)

Tetraisopropóxido de titânio (Gelest)

Ácido acético glacial (Merck)

Ácido nítrico (Merck)

Carbonato de sódio (Synth)

Nitrato de prata (Synth)

Cloreto de estrôncio hexahidratado (Merck)

Nitrato de estrôncio (Synth)

4. 3. 2. Equipamentos

Difratômetro de raios X XRD-7000 Maxima (Shimadzu)

Analizador de área superficial Nova 1000e (Quantachrome)

Termobalança STA 409 PC Luxx acoplada ao QMS 403C Aëolos para detecção dos gases liberados da amostra (Netzsch).

Mufla 3P-S 1800W (EDG)

Estufa de secagem

4. 3. 3. Caracterização das amostras de SrTiO_3

4. 3. 3. 1. Estrutura cristalina e cristalinidade

A estrutura cristalina das amostras e sua cristalinidade foram determinadas por difratometria de raios X (DRX) As amostras foram varridas com radiação $\text{CuK-}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) entre os ângulos (2θ) 20° e 60° , a $2^\circ.\text{min}^{-1}$. Para verificar a natureza cristalina do produto,

os difratogramas foram comparados com a ficha do JCPDS 35-0734, referente a SrTiO_3 cúbico.

Os valores de posição, intensidade e largura à meia altura dos picos foram determinados automaticamente pelo *software* que controla o equipamento. Esses dados foram utilizados em comparações entre as amostras, e também nos cálculos que os requerem.

O grau de cristalinidade das amostras foi comparado através da relação entre a altura (A) e a largura à meia altura (L) do pico mais intenso de cada amostra. Tratando de SrTiO_3 , esse pico fica próximo de 32° , e se refere à difração entre os planos (1 1 0). Quanto maior a relação A/L, maior é o grau de cristalinidade do material.

4. 3. 3. 2. Área superficial e perfil de porosidade

Tanto a área superficial como o perfil de porosidade das amostras foram determinados pela análise das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 . A área superficial foi calculada pelo método BET e a distribuição do tamanho de poros pelo método DFT, ambas através do software do equipamento. A interpretação das isotermas foi feita de acordo com as recomendações da IUPAC (SING et al., 1985).

Previamente à construção das curvas de sorção de N_2 , as amostras foram degaseificadas sob vácuo estático, a temperaturas condizentes com o tratamento das amostras: materiais secos a 80°C foram degaseificados a 40°C ao longo da noite; os tratados a 400°C , a 160°C por 5 h.

4. 3. 3. 3. Tamanho de partícula

O tamanho médio dos cristalitos de SrTiO_3 foi determinado através de dois métodos:

a) Cálculo do tamanho dos *cristalitos* pelo alargamento dos picos em difratometria de raios X, através da equação de Scherrer (Eq. 4.4.) onde d é o tamanho médio dos cristalitos, λ

é o comprimento de onda da radiação incidente, L é a largura à meia altura do principal pico, em radianos, e θ é o ângulo dessa reflexão, também em radianos.

$$d = \frac{0,9 \lambda}{L \cos \theta} \quad (\text{Eq. 4.4.})$$

A equação de Scherrer permite calcular o tamanho dos cristalitos, e não das partículas. A comparação entre as informações obtidas por DRX e por MEV pode elucidar a relação entre os cristalitos e as partículas, ou seja, se as partículas podem ser mono ou policristalinas.

b) Cálculo utilizando o valor da área superficial das amostras. Segundo Leite et al. (1997) é possível estimar o tamanho médio das partículas através da relação da Eq. 4.5., em que d é o tamanho médio das partículas, ρ_T é a densidade teórica e S_{BET} é a área superficial determinada por BET. Silva et al. (2011) também usaram essa metodologia para o calcular o tamanho dos cristalitos de SrTiO_3 sintetizado pelo método do precursor polimérico (ou método Pechini). A densidade teórica do SrTiO_3 é $5,1 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_T S_{BET}} \quad (\text{Eq. 4.5.})$$

O tamanho dos cristalitos determinado pela área superficial deve diferir do resultado da Equação de Scherrer, porque os métodos sofrem a influência de fontes de erro diferentes: na difratometria, o alargamento dos picos também depende da cristalinidade da cerâmica; o uso da área superficial depende da densidade da amostra, que pode ser diferente da densidade teórica, inclusive devido à presença de impurezas, e ainda de possíveis interações entre o gás usado e o material analisado.

4. 3. 4. Rotas de síntese para SrTiO_3

A Figura 4.6. esquematiza as quatro rotas de síntese empregadas neste trabalho. Segue uma descrição detalhada de cada uma delas.

Figura 4.6. Esquema comparativo das rotas de síntese

4. 3. 4. 1. Precipitação do sol (SP)

A síntese foi baseada no estudo realizado por de Zheng et al. (2001). Para uma visualização rápida, a Figura 4.7 descreve o método.

Figura 4.7. Síntese por precipitação de sol

Primeiramente, 20 mL de água destilada foram adicionados a uma mistura de tetraisopropóxido de titânio (7,5 mL) e ácido acético glacial (15 mL). Inicialmente a mistura apresentou turbidez, mas com agitação magnética essa se desfaz, dando origem a uma solução amarela, porém límpida, indicando a formação de um sol. Esse sol foi então adicionado a 125 mL de solução de hidróxido de sódio 4 mol.L⁻¹, seguindo a adição de 25 mL de solução de Sr(NO₃)₂ preparada previamente. A quantidade de Sr(NO₃)₂ foi tal para que a proporção molar Sr/Ti fosse 1. Mantendo a agitação magnética, a mistura foi mantida a 60 °C por cerca de 4 h, período em que formou-se um precipitado branco. Depois de resfriada à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada e lavada com ácido clorídrico e água destilada. O sólido secou em estufa a 80° C, originando a amostra SP. Parte dessa amostra foi submetida a tratamento térmico a 400 °C por 2 h, sendo denominada SP 400. Após a caracterização, a amostra SP 400 foi tratada a 600 °C por mais duas horas, gerando a amostra SP 600.

A fim de testar a presença de íons Sr^{2+} que poderiam não ter reagido, uma solução concentrada de carbonato de sódio foi adicionada ao filtrado. Como não houve formação de qualquer sólido, foi possível assumir que todo estrôncio reagiu durante a síntese.

4. 3. 4. 2. Sal fundido (MS)

A Figura 4.8. descreve de modo simplificado a síntese em fluxo de sal fundido. Nesta rota, dióxido de titânio e carbonato de estrôncio foram misturados, com ajuda de etanol, a uma mistura equimolar de cloretos de sódio e potássio. A relação molar $\text{Ti}:\text{Sr}:\text{NaCl}$ foi de 1:1:10. A mistura foi deixada para secar ao ar durante a noite, e depois aquecida a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h. Após resfriado, o sólido resultante foi colocado em água destilada sob agitação magnética para dissolver os cloretos, que, após a re-solidificação, formaram uma massa compacta e resistente. A mistura foi então filtrada e lavada com HCl e água, até que os íons cloreto não fossem mais detectados pelo teste com nitrato de prata. O sólido final secou em estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, originando a amostra MS. Parte dela foi submetida a tratamento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h, sendo denominada MS 400. Após a caracterização, a amostra MS 400 foi tratada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por duas horas, gerando a amostra MS 600.

Figura 4.8. Síntese em fluxo de sal fundido

O dióxido de titânio empregado nessa síntese foi obtido através da hidrólise direta de alcóxido de titânio, com catálise ácida (100 mL de água destilada, 0,7 mL de ácido nítrico concentrado e 8,5 mL de tetraisopropóxido de titânio). A mistura ficou em agitação magnética

por 90 min, e o sólido, após filtrado e lavado com água destilada, secou em estufa a 100 °C. O dióxido de titânio assim obtido não foi submetido a nenhum tratamento térmico posterior. O carbonato de estrôncio também foi preparado em laboratório, precipitado a partir de soluções de cloreto de estrôncio hexahidratado e carbonato de sódio.

4. 3. 4. 3. Hidrotérmica (HT)

A Figura 4.9. descreve esquematicamente a síntese hidrotérmica. Massas de dióxido de titânio, nitrato de estrôncio e hidróxido de potássio foram adicionadas a água destilada a fim de obter-se 80 mL de mistura, sendo as concentrações dos reagentes iguais a 0,1 mol.L⁻¹, 0,1 mol.L⁻¹ e 0,5 mol.L⁻¹ respectivamente. Essa mistura foi colocada em um recipiente de Teflon, ocupando 2/3 de seu volume total, acomodado em um invólucro de aço inox devidamente lacrado. O sistema foi deixado em estufa a 85 °C, ficando a mistura reacional sob pressão autógena. Passadas 20 h, o recipiente foi retirado da estufa e, após resfriado lentamente, foi aberto. A mistura reacional consistia de uma suspensão em que o sólido branco pôde ser facilmente decantado, depois lavado diversas vezes com água até atingir um pH próximo de 7. Assim como os outros, o sólido secou em estufa a 80 °C, originando a amostra HT. Parte dela foi submetida a tratamento térmico a 400 °C por 2 h, sendo denominada HT 400. Após sua caracterização, a amostra HT 400 foi tratada a 600 °C por duas horas, gerando a amostra HT 600.

O dióxido de titânio empregado nessa síntese foi o mesmo da reação em sal fundido.

Figura 4.9. Síntese hidrotérmica

4. 3. 4. 4. Combustão

A síntese por combustão (Figura 4.10) foi realizada de acordo com uma metodologia anteriormente empregada pelo grupo de pesquisa para produzir TiO_2 de alta área superficial (SILVA FILHO, 2007). A primeira etapa da síntese de SrTiO_3 por combustão foi a preparação de nitrato de titanila (SINVALINGAM et al., 2003), $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ utilizado como precursor de titânio. Para isso, butóxido de titânio foi hidrolisado com quantidade mínima de água (4 mols de água para cada mol de titânio), seguindo-se a adição lenta de ácido nítrico concentrado (2 mols de HNO_3 para cada mol de titânio). A reação é perceptivelmente exotérmica, e o produto tem uma viscosidade característica. Ao nitrato de titanila foi adicionada uma solução contendo nitrato de estrôncio e ureia, que foi utilizada como o combustível da síntese. A proporção molar Sr/Ti foi 1, e de Ti/ureia foi 0,9. A solução foi evaporada, e o sólido restante foi levado à mufla pré-aquecida a 350°C para ignição. A reação é acompanhada visualmente, e considera-se terminada quando cessa a liberação de gases ou quando a chama acaba. Depois desses indícios, o material geralmente é mantido por 30min nas mesmas condições. Como espera-se uma reação completa da qual o único produto sólido é SrTiO_3 , o material não foi lavado antes da caracterização por DRX.

Figura 4.10. Síntese por combustão

4. 4. Resultados e discussão

4.4.1. Síntese por combustão

Tipicamente, a combustão é evidenciada por uma chama ou uma frente de ignição, que ocorre depois da liberação de uma grande quantidade de gases. No caso da síntese de titanato de estrôncio, a ignição visivelmente não ocorreu, havendo apenas a liberação gases, que cessou após cerca de 5 min. A Figura 4.11 apresenta os difratogramas de raios X da amostra como obtida (Figura 4.11a), e após lavagem com água destilada (4.11b). Na primeira, estão presentes apenas picos indexados ao $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, usado como precursor de Sr. Após a lavagem da amostra, esse sal foi eliminado, restando apenas TiO_2 na forma de anatase. É interessante notar que não foi possível identificar o óxido na mistura como obtida devido à diferença de intensidade dos picos do óxido com relação aos do sal de estrôncio.

Devido à formação apenas do óxido de titânio, e não do titanato, é evidente que ocorreu somente a reação da ureia com o nitrato de titanila. Durante essa reação, foi observada a liberação de um gás castanho, ou seja, NO_2 . Outros produtos de fato foram detectados no estudo de Biamino & Badini (2004), baseado em TG-MS. Como não são os produtos ideais da combustão, podem ser responsáveis pela indução de um erro no cálculo da quantidade de ureia necessária para a reação. Assim, ela repetida empregando o dobro da quantidade de ureia, mas os resultados foram os mesmos. Pine et al. discutiram o potencial poluente de reações de combustão glicina nitrato, e nota-se que os mesmos problemas aparecem nas reações com ureia.

Outro fato que precisa ser apontado é que os produtos obtidos por essa rota, assim empregada, eram visualmente heterogêneos. Além da mistura de óxido e sal, confirmada por DRX, podem restar compostos orgânicos que não reagiram totalmente, e que precisam ser removidos por tratamento térmico. Assim, a vantagem do método de produzir cerâmicas com alta área superficial fica comprometida.

No caso específico da tentativa de produzir SrTiO_3 pela mesma rota usada para síntese de TiO_2 de alta área superficial, a falta de sucesso se deve à precipitação inicial de TiO_2 . A ureia não é um bom agente complexante, e não deve ser suficiente para estabilizar os íons o suficiente para que a reação entre os metais ocorra. A maioria dos trabalhos reporta o uso de glicina ou ácido cítrico, com poder complexante maior.

Figura 4.11. DRX do pó obtido após a combustão (a), e após a lavagem com água destilada (b).

4.4.2. Estrutura cristalina

Os difratogramas das amostras obtidas diretamente pelas rotas SP, MS e HT, e também as originadas do tratamento térmico a 400 °C e 600 °C, são comparados ao padrão do JCPDS 35-0734 na Figura 4.12.

Em primeiro lugar, SrTiO₃ cúbico é a fase cristalina majoritariamente presente em todas elas. Porém, os picos das amostras HT e principalmente SP, não calcinadas, estão deslocados para menores valores de 2θ . Se o deslocamento é para menores ângulos, de acordo com a Lei de Bragg (Eq. 4.6), os planos de difração estão mais distantes uns dos outro. Ou seja, o SrTiO₃ presente nessas amostras possui a estrutura mais aberta e mais volumosa do que a perovskita ideal. O parâmetro de rede a das amostras obtidas e calcinadas a 600 °C foi calculado através da distância entre os planos (200), indexados ao pico próximo de 46 ° (Figura 4.13 e Tabela 4.1). Para os planos (200), $n = 2$ na Lei de Bragg. As amostras que tem seu parâmetro de rede mais próximo ao valor ideal são HT 600 e MS 600.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. 4.6})$$

O deslocamento dos picos não ocorre nas amostras calcinadas, indicando uma evolução da estrutura cristalina entre 80 °C (temperatura de secagem do material obtido) e 400 °C nas amostras obtidas por precipitação do sol e pela síntese hidrotérmica. O aspecto em comum nas duas rotas é o uso de solução alcalina de KOH (0,5 mol.L⁻¹ em HT e 4 mol.L⁻¹ em SP). Isso pode levar à presença de uma quantidade grande de íons hidroxila, mesmo após a secagem das amostras, na estrutura do óxido, provocando esse “afrouxamento” da estrutura.

Figura 4.12. DRX das amostras contendo SrTiO_3

Figura 4.13. Planos (1 0 0) e (2 0 0), diretamente relacionados ao parâmetro de rede; e plano (1 1 0), responsável pelo pico mais intenso no DRX.

Tabela 4.1. Parâmetro de rede determinado pelo ângulo da reflexão (2 0 0). Padrão $a = 0,3905$ nm.

Amostra	Ângulo 2θ (°)	Parâmetro de rede, a (nm)
SP	46,1553	0,3930
SP 600	46,3932	0,3911
HT	46,2660	0,3921
HT 600	46,4513	0,3907
MS	46,4392	0,3908
MS 600	46,4651	0,3906

Em segundo lugar, picos não associados ao titanato de estrôncio também estão presentes em todas as amostras. Como a diferença de intensidade entre esses picos e aqueles do produto principal é obviamente menor nas amostras SP, é possível afirmar que elas possuem, proporcionalmente, a menor quantidade dessa impureza no que diz respeito à estrutura cristalina, apesar de nada poder ser especulado sobre sua pureza química. O grupo de Zhen (2001) obteve picos semelhantes após a precipitação de um sol de SrTiO_3 em ácido acético, e sugeriu tratar-se de acetato de estrôncio. Essa conclusão não é compatível neste caso. Primeiramente, não há coincidência dos picos observados com quaisquer fichas referentes a acetato de estrôncio (JCPDS 37-0655, Figura 4.14a). Além disso, como os picos estão na mesma posição e têm intensidade relativa muito semelhante nos difratogramas do material obtido pelas três rotas, é razoável considerar que trata-se do mesmo composto em

todas as amostras. Soma-se que, durante as sínteses em sal fundido e hidrotérmica, não houve contato com acetato ou outros reagentes que poderiam originar esse sal misturado ao SrTiO_3 . Com tudo isso, as possibilidades quanto à composição da impureza se reduzem a SrCO_3 (JCPDS 01-074-1624, Figura 4.14b), que poderia ter se formado nas três reações, e cujos picos coincidem melhor com aqueles encontrados nos produtos.

Figura 4.14. Padrões das principais possibilidades de impureza contida nas amostras de SrTiO_3 .

Como a temperatura de decomposição do SrCO_3 é $1290\text{ }^{\circ}\text{C}$, é possível que ele não tenha se decomposto durante o tratamento térmico, que alcançou apenas $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo coerente a manutenção de seus picos nos difratogramas, sem mudanças visíveis em todas as amostras. Porém, é de se questionar por que esse carbonato não teria sido eliminado na lavagem dos sólidos com HCl nas amostras SP e MS. Carbonato de estrôncio reage com

ácidos formando um sal (Eq. 4.7), que, sendo solúvel em água (como SrCl_2), seria removido durante a etapa de lavagem.

Na tentativa de concluir a natureza química desse sinal no DRX, fez-se TG das amostras SP, HT e MS (fluxo de ar, aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, porta-amostra de alumina). A Figura 4.15 compara a perda de massa das amostras com a temperatura. O óxido produzido pelo método do sal fundido apresentou uma variação de massa menor da que os outros, indicando sua maior pureza.

Figura 4.15. Comparação do perfil termogravimétrico das amostras MS, HT E SP.

Além da perda de água até cerca de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (embora esse evento não esteja muito evidente pela DTG (Figura 4.16), o material MS exibiu um segundo evento com pico em $837\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído à perda de CO_2 , como indica a espectrometria de massas. A perda total até $806\text{ }^\circ\text{C}$ foi de 4%. Portanto, a porcentagem de CO_2 pode ser considerada 1%, que significaria 3,5% de SrCO_3 com relação ao total ($\text{SrCO}_3 + \text{SrTiO}_3$).

Figura 4.16. TG, DTG, DSC e espectrometria de massas para CO_2 da amostra MS.

A perovskita obtida pelo método hidrotérmico apresentou os eventos de perda de massa de forma mais definida. O primeiro, de água com pico em 102 °C da DTG (Figura 4.17). A perda de massa até cerca de 811 °C foi de 10%, superior à observada para a amostra MS, indicando que a amostra em questão possui maior quantidade de água. Mas, de maneira análoga, também ocorreu um evento de perda de CO_2 , com pico em 863 °C, superior ao da amostra MS. As perdas de massa indicam 6% de SrCO_3 total.

Figura 4.17. TG, DTG, DSC e espectrometria de massas para CO_2 da amostra HT

A amostra SP apresentou um perfil semelhante à HT (Figura 4.18). Por outro lado, análise DSC indicou um pico endotérmico largo centrado em 500 °C, que não apareceu nas outras amostras. Nos difratogramas de raios X foi identificada uma evolução cristalina até 400 °C, não havendo diferenças entre 400 °C e 600 °C. Nesta amostra, o pico do evento de liberação de CO₂ ocorreu em 813°C, através do qual calculou-se 7% de SrCO₃ com relação ao total (SrTiO₃ + SrCO₃).

Figura 4.18. TG, DTG, DSC e espectrometria de massas para CO₂ da amostra SP

Evidenciou-se, portanto, que todas amostras continham SrCO₃ como impureza, eliminada entre 800 e 900 °C. Os perfis termogravimétrico das amostras sintetizadas via úmida (HT e SP) continham frações maiores tanto de água quanto de SrCO₃. Ademais, a decomposição do carbonato ocorreu em temperatura ligeiramente superior do que na amostra MS, o que pode ser facilmente observado na Figura 4.15.

A decomposição do carbonato de estrôncio foi confirmada por DRX (Figura 4.19). Nota-se que os picos relativos a essa impureza não estão presentes no difratograma da amostra SP calcinada a 900 °C por 1 h.

Figura 4.19. DRX da amostra SP após 1 h de tratamento térmico a 900°C.

Uma última possibilidade de subproduto que pôde ser confirmada por DRX foi a formação do titanato de sódio $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (JCPDS 73-1398), discutida por Rørvik et al. (2008). Os autores criticam a faixa angular de DRX comumente usada para identificar fases perovskitas. Isso porque eles observaram a formação do titanato de sódio na síntese em sal fundido, e os picos desse composto aparecem abaixo de 20 °. Por isso, a amostra MS foi varrida novamente de 10 ° a 60 ° (Figura 4.20). Como não há nenhum pico entre 10 ° e 20 °, não houve formação de quaisquer titanatos de sódio ou de potássio. O mais provável é que a mistura de NaCl/KCl fundidos não tenha reagido com os precursores, servindo apenas como fluxo da síntese.

Figura 4.20. DRX da amostra obtida pela síntese em sal fundido.

4.4.3. Cristalinidade

Embora a diferença de intensidade relativa nos picos de DRX seja um indicativo de que as amostras SP possuem o maior grau de cristalinidade, e as HT, o menor, a relação entre altura e largura à meia altura dos picos proporciona uma comparação mais objetiva e exata dessa característica. As informações sobre o pico mais intenso das amostras – valor de 2θ , intensidade (A) e largura à meia altura (L) – e a relação A/L estão na Tabela 4.2.

Como supõem-se não haver efeitos de orientação preferencial dos cristalitos em nenhuma das amostras, quanto maior o valor de A/L, maior o grau de cristalinidade do material. Assim, as rotas SP, MS e HT dão origem a materiais com cristalinidade decrescente. É interessante notar que a síntese SP pode ser considerada a mais branda entre as três, pois é realizada em menor temperatura, menor tempo e menor pressão. Ainda assim, seu produto é o que apresenta maior cristalinidade.

O tratamento térmico, em geral, tem o efeito de aumentar a cristalinidade das cerâmicas. No entanto, essa tendência ocorreu apenas no grupo de amostras HT. Para as amostras MS não houve alteração significativa, porque a síntese foi realizada em temperatura superior à do tratamento térmico. Já no caso da síntese SP, embora as variações não tenham

sido grandes, a cristalinidade do SrTiO_3 foi reduzida na primeira etapa do tratamento térmico, voltando a aumentar após a segunda etapa a 600 °C.

Tabela 4.2. Parâmetros de DRX

Amostra	2θ (graus)	Intensidade (u.a.)	Largura à meia altura (L)	A/L (10^{-4})
SP	32,19	3888	0,1682	2,31
SP-400	32,37	3866	0,1769	2,19
SP-600	32,34	4052	0,1804	2,25
HT	32,24	1359	0,2715	0,50
HT-400	32,32	1508	0,2853	0,53
HT-600	32,39	1690	0,2690	0,63
MS	32,35	3144	0,2062	1,53
MS-400	32,41	3218	0,2135	1,51
MS-600	32,39	3189	0,2109	1,51

4.4.4. Área superficial e perfil de porosidade

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras SP estão na Figura 4.21. O tratamento térmico provocou a formação de uma histerese tipo H4 que indica a existência de poros em forma de fendas. Também ocorreu uma mudança no tipo de isoterma, de tipo 2 na amostra SP, típico de materiais pouco porosos ou macroporosos, para tipo 1 em SP 400, típico de materiais microporosos. O perfil poroso dessas amostras indica esse mesmo resultado (Figura 4.22). A amostra como obtida têm a maioria de seus poros com tamanho inferior a 2 nm, com volume calculado de $0,026 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Já o material tratado termicamente a 400 °C apresenta a maioria de seus poros com diâmetros até 4 nm, e o volume de poro aumentou para $0,075 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Figura 4.21. Isotermas das amostras obtidas por precipitação do sol.

Em concordância com esses resultados, a área superficial também aumentou com a temperatura, de 35 para 71 m².g⁻¹. No entanto, a tendência para materiais cerâmicos é que sua porosidade diminua com tratamento térmico, pois a temperatura provoca a coalescência das partículas, a qual suprime os poros que existiam entre elas. Mais uma vez, a amostra SP exibe um comportamento oposto ao esperado. Tendo em vista os resultados discutidos de DRX e TGA, a calcinação provocou a saída de moléculas de água que poderiam estar interagindo por ligação de hidrogênio com os íons hidroxila da superfície das partículas de SrTiO₃. Devido à força da interação intermolecular existente, o processo de degaseificação não pôde remover essas moléculas. Com a temperatura, a força da ligação de hidrogênio é superada, e ocorre a saída da água, que, além do esvaziamento dos poros, expande a estrutura, provocando a fragmentação das partículas. Elevando a temperatura do tratamento térmico para 600 °C, o comportamento é como esperado: a área superficial baixou para 34 m².g⁻¹.

A existência dessas interações entre as moléculas de água e possíveis grupos OH⁻ da superfície do óxido pôde ser especulada devido aos resultados apresentados. No entanto, ela

não foi confirmada experimentalmente. Isso seria possível através de espectroscopia no infravermelho, sensível à presença de ligações de hidrogênio.

Figura 4.22. Distribuição do tamanho de poros, por DFT, das amostras SP e SP400.

Tanto a precipitação do sol como a síntese hidrotérmica empregaram solução alcalina, e em ambas amostras produzidas, os picos de DRX estavam deslocados de forma semelhante. Adicionalmente, os resultados TG também mostraram a presença de maior quantidade de água e de CO_2 nessas amostras. Por essas similaridades, seria esperado que as isotermas de

sorção de N_2 de HT exibissem o mesmo comportamento de SP. No entanto, há poucos pontos em comum entre esses resultados.

Em primeiro lugar, o tratamento térmico reduziu a área superficial do material HT de 53 para $34 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, a 400°C , e para $27 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a 600°C . Em segundo lugar, não houve modificação no tipo da histerese (Figura 4.23), exceto pelo afastamento das curvas em pressões reduzidas na amostra não calcinada (histerese em baixa pressão). Essa característica deve ser consequência da remoção apenas parcial das moléculas adsorvidas na etapa de degaseificação, por isso ocorreu apenas na amostra não calcinada, para a qual a temperatura usada nesse processo foi menor. Ambas isotermas podem ser classificadas como tipo 3, por não exibirem um ponto de inflexão, e a histerese pode ser classificada como tipo H3.

Figura 4.23. Isotermas das amostras obtidas pelo método hidrotérmico.

Em terceiro lugar, o volume médio dos poros praticamente não foi alterado com o tratamento térmico. Porém, o perfil da distribuição de poros para as amostras HT e HT 400 (Figura 4.24) difere em relação aos microporos (até 2 nm), que estão presentes somente no

material como obtido. O desaparecimento dos microporos com a temperatura é o único ponto em comum entre os comportamentos das amostras SP e HT relativos à sorção de N_2 .

Figura 4.24. Distribuição do tamanho de poros, por DFT, das amostras HT e HT400.

Os resultados de TG sugerem que o comportamento das amostras SP e HT deveria ser o mesmo. Então a diferença entre elas pode estar apenas no efeito do tratamento térmico a 400 °C. Ou seja, o produto de HT pode ser mais sensível à temperatura. Até 400 °C, além da eliminação da água dos poros, as partículas já podem ter avançado no processo de coalescência, dando como efeito líquido a diminuição da área superficial e a manutenção do

volume poroso. Se o material fosse tratado em temperatura menor de 400 °C, é possível que seria observado aumento da área superficial e do perfil poroso, como em SP.

Quanto aos materiais produzidos em sal fundido, o tratamento térmico provocou uma diminuição muito pequena da área superficial, de 49 m².g⁻¹ em MS para 41 m².g⁻¹ em MS400. Apesar da variação pouco significativa, as isotermas são muito diferentes principalmente no que diz respeito à histerese (Figura 4.25). O material como obtido praticamente não exibe histerese, e sua isoterma pode ser classificada como tipo 2, característica de materiais pouco porosos. O formato da histerese da amostra calcinada é semelhante ao da amostra HT400 (isoterma tipo 3 e histerese H3). A isoterma de MS, como a de HT, apresentou histerese em baixa pressão.

Figura 4.25. Isotermas das amostras sintetizadas via sal fundido.

A distribuição de poros por DFT (Figura 4.26) mostrou que a amostra MS, não calcinada, possui uma quantidade muito pequena de microporos, que desaparece após o tratamento térmico. O volume do poro diminuiu em MS400, apesar de a amostra ser constituída de mesoporos.

Figura 4.26. Distribuição do tamanho de poros, por DFT, das amostras HT e HT400.

Para facilitar a comparação da área superficial e do volume de poro das amostras, os dados estão repetidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Área superficial (BET) e volume de poro (DFT) das amostras

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)
SP	35	0,026
SP 400	71	0,075
SP 600	34	-
HT	53	0,056
HT 400	34	0,054
HT 600	27	-
MS	49	0,077
MS 400	41	0,067

4.4.5. Tamanho dos cristalitos

Com os resultados de DRX e área superficial, calculou-se o tamanho dos cristalitos das amostras (Tabela 4.4). Conforme discutido com base na cristalinidade e na área superficial, o tamanho dos cristalitos da amostra SP diminuíram com o tratamento térmico a 400 °C. As amostra HT e MS também apresentaram esse comportamento pela comparação do tamanho calculado pela equação de Scherrer, mas nesses casos a diferença de até 0,5 nm, enquanto para o material SP foi de quase 2,4 nm. Por essa técnica, os menores cristalitos foram obtidos pela rota HT, e não houve um aumento significativo mesmo com tratamento a 600 °C.

Tabela 4.4. Tamanho de cristalitos, em nm, determinado por DRX e AS.

Amostra	<i>d</i> Scherrer	<i>d</i> AS
SP	49,2	33,6
SP-400	46,8	16,6
SP-600	45,9	34,6
HT	30,5	22,2
HT-400	29,0	34,6
HT-600	30,8	43
MS	40,1	24,0
MS-400	38,7	28,7
MS-600	39,2	x

4.5. Conclusões

SrTiO₃ foi sintetizado por três rotas consideradas brandas: sal fundido, hidrotérmica e precipitação do sol. A síntese por combustão, tal como empregada para síntese de TiO₂, não se mostrou viável para produzir a perovskita.

As rotas MS, HT e SP consistiram de SrTiO₃ cúbico e uma pequena quantidade de SrCO₃, sendo 3,5% para MS, 6% para HT e 7% para SP. Essa impureza foi eliminada pelo tratamento térmico a 900 °C. Além disso, as amostras derivadas de HT e SP apresentaram uma estrutura cristalina expandida, evidenciada pelo deslocamento dos picos em DRX. O tratamento térmico a 400 °C foi suficiente para promover a cristalização da fase perovskita em ambos os casos.

As amostras apresentaram tipicamente área superficial entre 30 e 70 m².g⁻¹. Todas tiveram diminuição dessa área com tratamento térmico, exceto aquela produzida pela rota SP, cuja área dobrou após calcinação a 400 °C, e voltou a diminuir após 600 °C. Dentre as amostras como obtidas, HT foi a de maior área superficial, embora SP a 400 °C tenha atingido o maior valor dentre todas.

Dentre os materiais obtidos, SP apresentou maior cristalinidade, embora maior teor de impureza (SrCO₃). MS foi a que conteve menor quantidade de carbonato. SP também foi a amostra com os maiores cristalitos, sendo HT a constituída pelos menores. O tratamento térmico até 600 °C não provocou o aumento dos cristalitos em nenhum material.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando o caráter exploratório do projeto, seus principais objetivos foram alcançados. Particularmente, possibilitou a familiarização com óxidos tipo perovskita e o aprofundamento em quatro rotas sintéticas diferentes. Apesar da presença de SrCO_3 , a fase cúbica de SrTiO_3 foi obtida através de três rotas verdes: precipitação de sol, sal fundido e hidrotérmica. Para cada uma delas, diversas possibilidades de aprimoramento podem ser desenvolvidas a partir de estudos sistemáticos da influência de condições de síntese como tempo de reação, temperatura e concentração dos reagentes.

Já o tratamento hidrotérmico de TiO_2 em meio alcalino concentrado levou à formação de diferentes nanoestruturas, cuja natureza e quantidade depende do tempo de reação e do tipo de precursor. Ainda assim, numa mesma amostra, puderam ser encontradas morfologias bastante diferentes, algumas com alta razão de aspecto e outras isotrópicas. Com isso, concluiu-se que as relações entre a área superficial, o tipo de partícula encontrado e o perfil de difratometria de raios X não são diretas, e devem ser estudadas mais profundamente. Além disso, o trabalho levantou uma nova questão sobre o mecanismo de formação das nanoestruturas, já que o polimorfo rutilo, termodinamicamente mais estável, foi o responsável pela formação da maior quantidade de nanotubos, e de nanoestruturas mais bem definidas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHUJA S. e KUTTY T. R. N. Nanoparticles of SrTiO_3 prepared by gel to crystallite conversion and their photocatalytic activity in the mineralization of phenol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 97, n. 1, p. 99-107, jun. 1996.
- ANDO, C.; OGUCHI, H.; KISHI, H. E SENNA, M. Effects of glycine on the solid-state synthesis of barium titanate micro-particles with high tetragonality. **Journal de Physique IV (Proceedings)**, v. 28, p. 33-40 set. 2005.
- ANDO, C. e KISHI, H. Effects of bovine serum albumin on the low temperature synthesis of barium titanate microparticles via a solid state route. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 5, p. 1709-1712, mai. 2006.
- ANDO, C.; TSUZUKU, K.; KOBAYASHI, T.; KISHI, H.; KURODA, S. E SENNA, M. Function of glycine during solid-state reaction toward well-crystallized fine particulate barium titanate. **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, v. 20, n. 9, p. 844-850, set. 2009
- ARUNA, S. T. e MUKASYAN, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State Materials Science**. v. 12, n. 3-4, p. 44-50, jun.-set. 2008.
- BAE, C.; YOO, H.; KIM, S.; LEE, K. et al. Template-directed synthesis of oxide nanotubes: fabrication, characterization, and application. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 756-767, fev. 2008.
- BATE, R. T. Nanoelectronics. **Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 1-7, jul. 1990.
- BAVYKIN, D. V.; PARMON, V. N; LAPKIN, A e WALSH, F. C. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. **Journal of materials Chemistry**, v. 14, p. 3370-3377, 2004.

- BAVYKIN, D.; WALSH, F. **Titanate and titania nanotubes**: Synthesis, properties and applications. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. (RSC Nanoscience and Nanotechnology, n.12).
- BERBENNI, V. e MARINI, A. Solid state synthesis of strontium exoferrates from the mechanically activated system $\text{SrCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 2, p. 221-234, fev. 2002.
- BHALLA, A. S.; GUO, R. e ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3-26, nov. 2000.
- BLENNOW, P; HANSEN, K. K.; WALLENBERG, R. e MOGENSEN, M. Synthesis of Nb-doped SrTiO_3 by a modified glycine-nitrate process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3609-3612, 2007.
- BROWN, S.; MUSFELDT, J. L.; MIHUT, I. et al. Bulk vs. nanoscale WS_2 : finite size effects and solid-state lubrication. **Nano Letters**, v. 7, n. 8, p. 2365-2369, ago. 2007.
- BRUS, L. E. e TRAUTMAN, J. K. (1995). Nanocrystals and nano-optics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 353, n. 1693, p. 313-321, fev. 1995.
- BUHRO W. E. e COLVIN, V. L. Semiconductor nanocrystals: shape matters. **Nature Materials**, v. 2, n. 3, p.138-139, mar. 2003.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. Norwich: Noyes Publications, 2001.
- CALDERONE, V. R.; TESTINO, A.; BUSCAGLIA, M. T., et al. Size and shape control of SrTiO_3 particles grown by epitaxial self-assembly. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 21 p. 1627-1633, mar. 2006.

- CHANG, C.; RAY, B.; PAUL, D.; DEMYDOV, D. e KLABUNDE, K. Photocatalytic reaction of acetaldehyde over SrTiO₃ nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, n.1-2, p. 99-106, 2008.
- CHEN, Q.; DU, G. H.; ZHANG, S.; PENG, L.-M. The structure of trititanate nanotubes. **Acta Crystallographica Section B**, v. 58, p. 587-593, ago. 2002a.
- CHEN, Q.; ZHOU, W.; DU, G.; PENG, L.-M. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment. **Advanced Materials**, v. 14, n. 17, p. 1208–1211, set. 2002b.
- CHEN, X. Titanium dioxide nanomaterials and their energy applications. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30, n. 8, p. 839-851, ago. 2009.
- DAWSON, G.; CHEN, W.; ZHANG, T.; CHEN, Z. e CHENG, X. A study on the effect of starting material phase on the production of trititanate nanotubes. **Solid State Sciences**, v. 12, p. 2170-2176, 2010.
- DEGANELLO, F. MARCÌ, G. e DEGANELLO, G. Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite type nanopowderr: a systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n.3, p. 439-450, fev. 2009.
- DONG, P.; LIU, B.; WANG, Y.; GUO, L.; HUANG, Y. e YIN, S. A Study on the H₂Ti₃O₇ Sheet-Like Products During the Formation Process of Titanate Nanotubes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 158, n. 9, p. K183-K186, 2011.
- DONG, W.; LI, X.; YU, J.; GUO, W.; LI, B.; SHI, J. e WANG, G. Porous SrTiO₃ spheres with enhanced photocatalytic performance. **Materials Letters**, v. 67, n.1, p. 131-134, 2012.
- DU, G. H.; CHEN, Q.; CHE, R. C.; YUAN, Z. Y.; PENG, L.-M. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 22, p. 3702, 2001.

- ECKERT JR., J. O.; HUNG-HOUSTON, C. C.; GERSTEN, B. L.; LENCKA, M. M e RIMAN, R. E. Kinectics and mechanismm of hydrothermal synthesis of barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 11, p. 2929-2939, nov. 1996.
- HEARTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: History and Technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, abr. 1999.
- FEIST, T. P.; DAVIES, P. K. The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates. **Journal of Solid State Chemistry**, v.101, n. 2, p. 275-295, dez. 1992.
- FERGUS, J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 2, p. 1169-1179, mai. 2007.
- FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 393, mar./abr. 2006.
- FUENTES, S.; ZÁRATE, E.; CHÁVEZ, E.; MUÑOZ, P.; DÍAZ-DROGUETT, D. et al. Preparation of SrTiO₃ nanomaterial by a sol-gel hydrothermal method. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 6, p. 1448-1452, mar. 2010.
- FUENTES, S; ZÁRATE, R A; ESPINOZA, R; LEYTON, P; DIAZ-DROGUETT, D E; FUENZALIDA, V M E. Characterization of hydrated titanium oxide with sheet-like and tube-like structures prepared by a hydrothermal processing. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 56, n. 3, p. 729-733, 2011.
- FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; e SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243-1255, out. 1996.

- GAO, T.; FJELLVÅG, H. e NORBY, P.. Crystal structures of titanate nanotubes: a Raman scattering study. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 4, p. 1423-1432, 2009.
- GOPALAKRISHNAN, J. Chimie douce approaches to the synthesis of metastable oxide marterials. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 7, p.1265-1275, jul. 1995.
- GRIMES, C. A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO₂ nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 15, p. 1451-1457, 2007.
- HAYASHI, Y.; KIMURA, T. E YAMAGUCHI, T. Preparation of rod-shaped BaTiO₃ powder. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 3, p. 757-762, mar. 1986.
- HENCH, L. L. e WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, jan. 1990.
- HILL, N. A. Why are there so few magnectic ferroelectrics? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 2000.
- von HIPPEL, A.; BRECKENRIDGE, R. G.; CHESLEY, F. G. e TISZA, L. High dielectric constant ceramics. *Industrial and Engeneering Chemistry*, v. 38 n. 11, p. 1097- 1109, nov. 1946.
- HOTTA, Y.; TSUNEKAWA, K.; DURAN, C.; SATO, K.; NAGAOKA, T. e WATARI, K. Low-temperature sintering of BaTiO₃ powders prepared by a hydrothermal process with ball milling system. **Materials Science and Engeneering A**, v. 475, n. 1-2, p. 57-61, fev. 2008.
- HSIANG, H. I.; CHANG, Y. L.; JANG, F. J. S. e YEN, F. S. Polyethyleneimine surfactant effect on the formation of nano-sized BaTiO₃ powder via a solid state. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 28, p. 7632-7638, jul. 2011.
- HUANG, K. C.; HUANG, T. C e HSIEH , W. F. Morphollogy-controlled synthesis of barium titanate nanostructures. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 19, p. 9180-9184, out. 2009.

- HUANG, J.; CAO, Y.; DENG, Z. e TONG, H. Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 712-719, 2011.
- HUNG, K.-M.; YANG, W.-D. e HUANG, C.-C. Preparation of nanometer-sized barium titanate powders by a sol-precipitation process with surfactants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n.11, p. 1901–1910, out. 2003.
- IDAKIEV, V.; YUAN, Z.-Y.; TABAKOVA, T. e SU, B.-L. Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 149-155, 2005.
- ISHIKAWA, H.; OOHIRA, K.; NAKAJIMA, T. e AKIYAMA, T. Combustion Synthesis of SrTiO_3 using different raw materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, n. 1-2, p. 384-388, abr. 2008.
- JACOBSON, A. Materials for solid oxide fuel cells. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 9, p. 660-674, fev. 2010.
- JAIN, S. R.; ADIGA, K. C. e VERNEKER, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.
- JAMES, S. L.; ADAMS, C. J.; BOLM, C. et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 1, p. 413-447, 2012.
- JEON, J.-H. Effect of SrTiO_3 concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p.1045-1048, 2004.
- KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998.

- _____. Titania nanotubes prepared by chemical processing. **Advanced Materials**, v. 11, n. 15, p. 1307 – 1311, out. 1999.
- KHANDPEKAR, M. e PATI, S. Rapid synthesis of perovskite (KNbO_3 , SrTiO_3) and spinel (LiMn_2O_4) in presence of α -glycine with finishedend products. **Materials Letters**, v. 65, n. 15-16, p. 2439-2441, ago. 2011.
- KONG, L. B.; SI, L.; ZHANG, T. S.; ZHAI, J. W.; BOEY, F. e MA, J. Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances. **Progress Mater Sci**, v. 55, n. 8, p. 850-893, nov. 2010.
- KUKOVECZ, A.; HODOS, M.; HORVÁTH, E.; RADNÓCZI, G.; KÓNYA, Z. e KIRICSI, I. Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 38, 17781-17783, 2005.
- KUMOTO, K.; WANG, Y.; ZHANG, R.; KOSUGA, A. e FUNAHASHI, R. Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, p. 363-394, 2010.
- LEITE, E. R.; NOBRE, M. A. L.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E. e VARELA, J.A. Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by the polymeric precursor method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 10, p. 2649-2657, out. 1997.
- LIU, H.; SUN, X.; ZHAO, Q.; XIAO, J. e OUYANG, S. The synthesis and microstructure of tabular SrTiO_3 crystal. **Solid State Electronics**, v. 47, n. 12, p. 2295-2298, dez. 2003.
- LIU, S.; XIU, Z.; LIU, J.; XU, F.; YU, W.; YU, J. e FENG, G. Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO_3 nanopowders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 457, n. 1-2, p. L12-L14, jun. 2008.

- LIU, X. e BAI, H. Liquid-solid reaction synthesis of SrTiO_3 submicron-sized particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, n. 1-2, p. 21-23, mai. 2011.
- LIU, S. Z.; WANG, T. X. e YANG, L. Y. Low temperature preparation of nanocrystalline SrTiO_3 and BaTiO_3 from alkaline earth nitrates and TiO_2 nanocrystals. **Powder Technology**, v. 212, n. 2, p. 378-381, out. 2011.
- LU, H.; ZHAOA, J.; LI, L., ZHENG, J.; ZHANG, L.; GONG, L.; WANG, Z. e ZHU, Z. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process. **Chemical Physics Letters**, v. 508, n. 4-6, p. 258-264, 2011.
- MA, R.; BANDO, Y. e SASAKI, T. Nanotubes of lepidocrocite titanates. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 380, n. 5-6, p. 577-582, out. 2003.
- MA, T.-Y.; LI, H.; RHEN, T.-Z. e YUAN, Z.-Y. Mesoporous SrTiO_3 nanowires from a template-free hydrothermal process. **RSC Advances**, v. 2, n. 7, p. 2790-1796, 2012.
- MAO, C.; DONG, X.; ZENG, T.; CHEN, H. e CAO, F. Nonhydrolytic sol-gel synthesis and dielectric properties of ultrafine-grained and homogenized $\text{Ba}_{0,70}\text{Sr}_{0,30}\text{TiO}_3$. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 45-49, jan. 2008.
- MAO, Y.; BANERJEE, S. e WONG, S. S. Large-scale synthesis of single-crystalline perovskite nanostructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 51, p. 15718-15719, dez. 2003.
- MAO, Y.; PARK, T. J.; ZHANG, F.; ZHOU, H. e WONG, S. S.; Environmentally friendly methodologies of nanostructure synthesis. **Small**, v. 3, n 7, p. 1122-1139, jul. 2007.
- MAXIM, F.; VILARINHO, P. M. e FERREIRA, P. Influence of the neutralization process on the preparation of titanate nanotubes by hydrothermal synthesis. **Journal of porous materials**, v. 18, n.1, p. 37-45, 2011.
- MEGAW, E. Crystal structure of barium titanate. **Nature**, v. 155, n. 3938, p. 484, abr. 1945.

- MEGAW, E. Origin of ferroelectricity in barium titanate and other perovskite-type crystals. **Acta Crystallographica**, v. 5, n. 6, p. 739-749, nov. 1952.
- MEGAW, E. Ferroelectricity and crystal structure. II. **Acta Crystallographica**, v. 7, n. 2, p. 187-194, fev. 1954.
- MERKER, L.; LYND, L. U. S. Patent 2.628.156 (February 10, 1953)
- MOGILEVSKY, G.; CHEN, Q.; KLEINHAMMES, A. e WU, Y. The structure of multilayered titania nanotubes based on delaminated anatase. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 460, n. 4-6, p. 517-520, jul. 2008.
- MONTEIRO, J. F.; FERREIRA, A. A. L.; ANTUNES, I.; FAGG, D. P. e FRADE, J. R. Thermodynamic restrictions on mechanosynthesis of strontium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 185, p. 143-149, jan. 2012.
- MOORE, J. J. e TENG, H. J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. **Progress in Materials Science**, v. 39, n. 4-5, p. 243-273, 1995.
- MORGADO JR., E. **Estudos de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino**. 206 p. Natal, 2007. [Tese] Doutorado (Química), Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- MORGAN, D.; LIU, H-W.; FROST, R. L. e WACLAWIK, E. R. Implications of Precursor Chemistry on the Alkaline Hydrothermal Synthesis of Titania/ Titanate Nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n 1, p. 101-110, 2010a.
- MORGAN, D. L.; TRIANI, G.; BLACKFORD, M. G.; RAFTERY, N.; FROST, R. L. e WACLAWIK, E. R. Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. **Journal Of Materials Science**, v. 46, p. 548-557, 2010b.
- MORGAN, D. L. **Alkaline hydrothermal treatment of titanate nanostructures**. Queensland, 2010c. [Tese] PhD, Queensland University of Technology.

- MUKASYAN, A. S.; EPSTEIN, P. e DINKA, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 2, p. 1789-1795, jan. 2007.
- NAKAHIRA, A.; KUBO, T. e NUMAKO, C. Formation mechanism of TiO₂-derived titanate nanotubes prepared by the hydrothermal process. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 13, p. 5845-5852, 2010.
- NIAN, Jun-Nan e TENG, Hsisheng. Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods with Nanotubes as the Precursor. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n.9, p. 4193-8, 2006.
- ORTIZ, R. A. V.; MUÑOZ-SALDAÑA, J. e ESPINOZA-BELTRÁN, F. J. Mechano-synthesis and reactive sintering of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics **Materials Research Innovations**, v. 13, n. 3, p. 368-371, set. 2009.
- PAPA, A-L; MILLOT, N.; SAVIOT, L.; CHASSAGNON, R. e HEINTZ, O. Effect of Reaction Parameters on Composition and Morphology of Titanate Nanomaterials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 29, p. 12682-12689, 2009.
- PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; VARELA, J.A. e PIZANI, P. S. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n.2, 598-602, jan. 2002.
- POTH, J.; HABERKORN, R. E BECK, H. P. Combustion synthesis of SrTiO₃ part I. synthesis and properties of the ignition products. **Journal of European Ceramic Society**, v. 20, n. 6, p. 707-713, mai. 2000.
- POUDEL, B. et al. Formation of crystallized titania nanotubes and their transformation into nanowires. **Nanotechnology**, v. 16, p. 1935, 2005.

- QIAO, Y.; HU, X. e HUANG, Y. Microwave-induced solid-state synthesis of TiO_2 (B) nanobelts with enhanced lithium-storage properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 2, p. 684-690, fev. 2012.
- RAJAMATHI, M. e SESHADRI, R. Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, n. 4, p. 337–345, ago. 2002.
- ROEDER, R. K. e SLAMOVICH, E. B. Stoichiometry Control and Phase Selection in Hydrothermally Derived $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n. 7, p. 1665-, jul. 1999.
- RØRVIK, P. M.; LYNGBAL, T.; SÆTERLI, R.; VAN HELVOORT, A. T. J.; HOLMESTAD, T. R. e EINARSRUD, M. A. Influence of volatile chlorides on the molten salt synthesis of ternary oxide nanorods and nanoparticles. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n.8, p.3173-3181, abr. 2008.
- RUIZ-MORALES, J. C.; MARRERO-LÓPEZ, D.; CANALES-VÁSQUEZ, J. e IRVINE, J. S.; Symmetric and reversible solid oxide fuel cells. **RSC Advances**, v. 1, n. 8, p. 1403-1414, 2011.
- SEO, D.; LEE, J. e KIM, H. Preparation of nanotube-shaped TiO_2 powder. **Journal of Crystal Growth**, v. 229, n.1-4, p. 428-432, jul. 2001.
- SCENIHR. The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies. European Commission – Health & Consumer Protection Directorate-General, mar. 2006.
- SHANG, P.-P.; ZHANG, B.-P.; LI, J.-F. e MA, N. Effect of sintering temperature on thermoelectric properties of La-doped SrTiO_3 ceramics prepared by sol-gel process and spark plasma sintering. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 8, p. 1341-1346, ago. 2010.

- SILVA, L. F.; MAIA, L. J. Q.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRÉS, J. A. e MASTELARO, V. R.
An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 12, p. 168-173, jan. 2011.
- SILVA FILHO, Ruy Braz da. **Estudo analítico de rotas de síntese de dióxido de titânio**.
São Paulo, 2007. [Dissertação] Mestrado (Química Inorgânica), Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
- SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-620, 1985.
- SIVALINGAM, G.; NEGAVENI, K.; HEDGE, M. S. e MADRAS, G. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, n. 1, p. 23-28, set. 2003.
- SREEKANTAN, S.; WEI, L. C. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, p. 436-442, 2010.
- STRAMARE, S.; THANGADURAI, V. e WEPPNER, W. Lithium lanthanum titanates: a review. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 21, p. 3974-3990, out. 2003.
- SULAEMAN, U.; YIN, S. e SATO, T. Visible light photocatalytic activity induced by carboxyl group chemically bonded on the surface of SrTiO₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.102, n. 1-2, p. 286-290, fev. 2011.
- SUN, L.; HU, J.; ZHAO, M. E QIN, H. Ferroelectricity in SrTiO₃ nanocrystalline disks. **Solid State Communications**, v. 151, n. 17, p. 1109-1111, set. 2011.
- SUN, X.; LI, Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. **Chemistry a European Journal**, v.9, n.10, p. 2229-2238, mai. 2003.

- THORNE, Alistair; KRUTH, Angela; TUNSTALL, David, IRVINE, John T. S.; ZHOU, Wuzong. Formation, Structure, and Stability of Titanate Nanotubes and Their Proton Conductivity. **Journal of physical chemistry B**, v. 109, n. 12, p. 5438-5444, 2005.
- TSAI, C.; TENG, H. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. **Chemistry Materials**, v. 16, n. 22, p. 4352-4358, out. 2004.
- TSUMURA, T.; MATSUOKA, K. e TOYODA, M. Formation and annealing of BaTiO₃ and SrTiO₃ nanoparticles in KOH solution. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 26, n. 1, p. 33-28, jan. 2010.
- VAIDHYANATHA, B.; RAIZADA, P. E RAO, K. J. Microwave assisted fast solid state synthesis of niobates and titanates. **Journal of Materials Science Letters** 16 n. 24, p. 2022- 2025, dez. 1997.
- VAIDHYANATHAN, B.; SINGH, A. P.; AGRAWAL, D. K.; SHROUT, T. R. e ROY, R. Microwave effects on lead zirconium titanate synthesis: enhanced kinetics and changed mechanisms. **Journal of the American Ceramic Society** 84, n. 6, p. 1197-1202, jun. 2001.
- VIANA, B. C.; FERREIRA, O. P.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J.; ALVES, O. L. Structural, morphological and vibrational properties of titanate nanotubes and nanoribbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 1, p. 167, 2009.
- VICHI, F. M.; COLOMER, M. T. e ANDERSON, M. A. Nanopore ceramic membranes as novel electrolytes for proton exchange membranes. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 2, n. 7, p. 313-316, 1999.
- VICHI, F. M.; TEJEDOR-TEJEDOR, M. I. e ANDERSON, M. A. Effect of pore wall chemistry on proton conductivity in mesoporous titanium dioxide. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 6, p. 1762-1770, jun. 2000.

- VICHI, F.M.; TEJEDOR-TEJEDOR, M.I. e ANDERSON, M. A. Proton conductivity in tungsten and antimony-modified titania ceramics prepared by sol-gel method. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 9-10, p. 973, mar. 2005.
- WANG, L.; FERRIS, K.; AZAD, S.; ENGELHARD, M. e PEDEN, C. Adsorption and reaction of acetaldehyde on stoichiometric and defective SrTiO_3 (100) surfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n 5, 1646-1652, 2004.
- WANG, R.; INAGUMA, Y. e ITOH, M. Dielectric properties and phase transition mechanism in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ solid solution at low doping concentration. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 9, p. 1693-1701, jul.-ago. 2001.
- WANG, T. X.; LIU, S. Z. e CHEN, J. Molten salt synthesis of SrTiO_3 nanocrystals using nanocrystalline TiO_2 as a precursor. **Powder Technology**, v. 205, n. 1-3, p. 289-291, jan. 2011.
- WANG, W.; VARGHESE, O.; PAULOSE, M.; GRIMES, C.; WANG, Q.; DICKEY, E. A study on the growth and structure of titania nanotubes. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 2, p. 417-422, 2004.
- WANG, Y.; HU, G.; DUAN, X.; SUN, H.; XUE, Q. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 365, n. 5-6, p. 427-431, nov. 2002.
- WANG, Y.; XU, G.; YANG, L. et al. Formation of single-crystalline SrTiO_3 dendritic nanostructures via a simple hydrothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 8, p. 2519-2523, abr. 2009.
- WEI, X.; XU, G.; REN, Z.; WNAG, Y.; SHEN, G. e HAN, G. Composition and shape control of single-crystalline $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0-1$) nanocrystals via a solvothermal route. **Journal of Crystal Growth**. v. 310, n. 18, p. 4132-4137, ago. 2008a.

- WEI, X.; XU, G.; REN, Z.; XU, C.; SHEN, G. e HAN, G. PVA-Assisted Hydrothermal Synthesis of SrTiO_3 Nanoparticles with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of RhB. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 11, p. 3795, nov. 2008b.
- WONG, C. L.; TAN, Y. N.; MOHAMED, A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 7, p. 1669-1680, jul. 2011.
- WU, D.; LIU, J.; ZHAO, X.; LI, A.; CHEN, Y. e MING, N. Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires, and Nanobelts. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 2, p. 547-553, 2006.
- WUL, B. Dielectric constants of some titanates. **Nature**, v. 156, n. 3964, p. 480, out. 1945.
- WUL, B. Barium titanate: a new ferro-electric. **Nature**, v. 157, n. 3998, p. 808, jun. 1946.
- XIE, J.; JI, T.; OU-YANG, X.; XIAO, Z. e SHI, H. Preparation of SrTiO_3 nanomaterial from layered titanate nanotubes or nanowires. **Solid State Communications**, v. 147, n. 5-6, p. 226-229, ago. 2008.
- XIUXIAN, H.; DONG, W.; ZHENG, F.; FANG, L. e CHEN, M. Effect of tartaric acid on the microstructure and photoluminescence of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphors prepared by a sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 1, p. 284, set. 2010.
- XU, H.; WEI, S.; WANG, H.; ZHU, M.; YU, R. e YAN, H. Preparation of shape-controlled SrTiO_3 crystallites by sol-gel-hydrothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 292, n. 1, p. 159-164, jun. 2006.
- YAMADA, Y.; SUZUKI, K. e KANEMITSU, Y. Blue photoluminescence and auger recombination of carriers in SrTiO_3 nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 9, p. 093101, 2011.

- YANG, Jianjun; JIN, Zhensheng; WANG, Xiaodong; LI, Wei; ZHANG, Jingwei; ZHANG, Shunli; GUO, Xinyong e ZHANG, Zhijun. Study on composition, structure and formation process of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. **Dalton Transactions**, n.20, p. 3898-3901, set. 2003.
- YAO, B.; CHAN, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, W.; YANG, Z.; WANG, N. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 82, n.2, p.281, 2003.
- YE, G. e TROCZYNSKI, T. Mechanochemical activation-assisted low temperature synthesis of CaZrO_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 287-290, jan. 2007.
- YOON, K. H.; OH, K. Y. e YOON, S. O. Influence the synthesis methods on the PTCR effect in semiconductive BaTiO_3 . **Materials Research Bulletin**, v. 21, n. 12, p. 1429-1437, dez. 1986.
- YUAN, Z.-Y.; SU, B-L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 241, n.1-3, p. 173-183, jul. 2004.
- YUN, S.; WANG, X.; LI, B. e XU, D. Dielectric properties of Ca-substituted barium strontium titanate ferroelectric ceramics. **Solid State Communications**, v.143, n. 10, p. 461-465, set. 2007
- ZHANG, Q.; GAO, L.; SUN, J. e ZHENG, S. Preparation of long TiO_2 nanotubes from ultrafine rutile nanocrystals. **Chemistry Letters**, v. 31, n. 2, p. 226-227, 2002.
- ZHANG, Min; JIN, Zhensheng; ZHANG, Jingwei; GUO, Xinyong; YANG, Jianjun; LI, Wei; WANG, Xiaodong e ZHANG, Zhijun. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 217, n.1-2, p. 203-210, ago. 2004.

- ZHANG, Z.; ZHAO, L.; WANG, X. e YANG, J. The preparation and electrical properties of SrTiO₃-based capacitor-varistor double-function ceramics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, n. 1-3, p. 367-370, dez. 2004.
- ZHANG, S.; CHEN, Q.; PENG, L.-M. Structure and formation of H₂Ti₃O₇ nanotubes in an alkali environment. **Physical Review B**, v. 71, 014104-014115, 2005.
- ZHANG, Y.; HU, J.; CAO, E.; SUN, L. e QIN, H. Vacancy induced magnetism in SrTiO₃. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 10, p. 1770-1775, mai. 2012.
- ZHENG, H.; LIU, Z.; MENG, G. E SØRENSEN, O. T. Fine SrTiO₃ and Sr(Mg_{0,4}Ti_{0,3})O_{3-δ} perovskite ceramic powders prepared by a sol-precipitation route. **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, v. 12, n. 11, p. 629-635, nov. 2001.
- ZHU, Q. A.; XU, J. G.; XIANG, S.; CHEN, L. X. e TAN, Z. G. Preparation of SrTiO₃ nanoparticles by the combination of solid phase grinding and low temperature calcining. **Materials Letters**, v. 65, n. 5, p. 873-875, mar. 2011.

	Amostra	Isoterma/AS	Micrografias		
Precursor TiO ₂ AMORFO	AM-24-A 24h Na ⁺				
	AM-24-B 24h H ⁺				
	AM-72-A 72h Na ⁺				
	AM-72-B 72h H ⁺				

Precursor ANATASE	AN-24-A 24h Na ⁺				
	AN-24-B 24h H ⁺				
	AN-72-A 72H Na ⁺				
	AN-72-B 72h H ⁺				

Precursor RUTILE	R-24-A 24h Na ⁺
	R-24-B 24h H ⁺
	R-72-A 72H Na ⁺
	R-72-B 72h H ⁺

Precursor TiO ₂ P25 (Degussa)	P-24-A 24h Na ⁺					
	P-24-B 24h H ⁺					
	P-72-A 72h Na ⁺					
	P-72-B 72h H ⁺					