UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

KAREN LUISA PARRA DE BARROS

Efeito da adição de dopantes e da rota de síntese nas propriedades
do composto CaTiO_3

São Carlos
2017

KAREN LUISA PARRA DE BARROS

Efeito da adição de dopantes e da rota de síntese nas propriedades
do composto CaTiO_3

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Mestra em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Opção: Física Biomolecular
Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto
Mastelaro

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Barros, Karen Luisa Parra de

Efeito da adição de dopantes e da rota de síntese nas propriedades do composto CaTiO_3 / Karen Luisa Parra de Barros; orientador Valmor Roberto Mastelaro - versão corrigida -- São Carlos, 2017.

71 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Biomolecular) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

1. CaTiO_3 . 2. Síntese hidrotérmica e solvotérmica. 3. Dopantes. 4. Morfologia. I. Mastelaro, Valmor Roberto, orient. II. Título.

**Dedico este trabalho primeiramente a Deus,
a minha mãe Sandra
e ao meu pai Ezequiel (*in memoriam*)**

AGRADECIMENTOS

A Deus, sem Ele nada seria possível.

Aos meus pais, Sandra e Ezequiel, pelo amor incondicional e apoio irrestrito.

Ao meu melhor amigo, namorado e noivo Anderson, pelo amor, companheirismo, respeito e por ser o amor da minha vida.

Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, pela orientação, paciência, ensinamentos passados e pelo exemplo de seriedade e profissionalismo na carreira acadêmica.

Aos meus amigos, próximos ou distantes, que fizeram a diferença no meu dia a dia e quero tê-los pela vida inteira: Tomara, Poste, Esqueleto, Kaka, Rebeca, Caio, Flora, Covinha, Marina, K2, entre tantos outros. Aos colegas de CEFiSC, Atlética CAASO e ao time de Basquete Feminino. A minha companheira de quatro patas Belinha.

A minha tia Mara Cristina Parra, aos meus sogros, Rita, Claudemir e Maria, meus familiares e aos irmãos da Primeira Igreja Batista de Bauru pelas palavras de sabedoria, consolo e orações.

A Dra. Maria Inês Basso Bernardi pelo auxílio e conselhos. Aos técnicos do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos Wagner, Cássio, Geraldo, Luis e a querida Erica Signini sempre prontos a ajudar.

Ao Instituto de Física de São Carlos e seus colaboradores, pela excelência em formação, estrutura, eficiência e pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

A Embrapa Instrumentação, por colocar à disposição a área experimental e o laboratório para as medidas de atividade fotocatalítica.

***Ebenézer: "Até aqui o Senhor nos ajudou".
1 Samuel 7:12***

RESUMO

BARROS, K. L. P. **Efeito da adição de dopantes e da rota de síntese nas propriedades do composto CaTiO_3** . 2017. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

A busca pelo aprimoramento de materiais nanocristalinos baseia-se na variação do processo de síntese e na alteração de sua estrutura através da inserção de defeitos na estrutura cristalina. O processo de dopagem tem sido considerado de fundamental importância para estabilizar determinadas fases ou faces cristalinas. Por outro lado, o uso de uma metodologia de síntese versátil como a síntese hidrotérmica e solvotérmica mostra-se como uma proposta interessante para obter materiais já produzidos por técnicas convencionais, mas que apresentam propriedades diferenciadas. Nesse trabalho, verificou-se o efeito do método de síntese utilizado e da adição de íons dopantes como Mg^{+2} e Ni^{+2} nas propriedades morfológicas e estruturais do composto titanato de cálcio (CaTiO_3) que foi preparado através dos métodos hidrotérmico e solvotérmico. Através das técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, foi verificado o efeito dos parâmetros de síntese (tempo e temperatura) e dos materiais precursores nas propriedades estruturais e microestruturais das amostras. Na avaliação de fotoatividade realizada (fotodegradação do corante rodamina B) foi observado que os compostos sintetizados pelo método hidrotérmico com os precursores oxissulfato de titânio e cloreto de cálcio apresentaram melhor atividade fotocatalítica que os compostos sintetizados pelo método solvotérmico (solvente PEG-200).

Palavras-chave: CaTiO_3 . Síntese hidrotérmica e solvotérmica. Dopantes. Morfologia.

ABSTRACT

BARROS, K. L. P. **Effect of dopant addition and synthesis route on the properties of the CaTiO₃ compound.** 2016. 71 p. Dissertation (Master in Science) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

The search for the improvement of nanocrystalline materials is based on the variation of the synthesis process and the modification of its structure through the insertion of defects in its crystalline structure. The doping process has been considered of fundamental importance to stabilize certain crystalline phases or faces of nanomaterials. On the other hand, the use of a versatile synthesis methodology such as hydrothermal and solvothermal methods is an interesting proposal to obtain materials already produced by conventional techniques, but with different properties. In this work, the effect of the synthesis method and the addition of dopant ions such as Mg^{+2} and Ni^{+2} on the morphological and structural properties of the calcium titanate ($CaTiO_3$) compound was verified, which was prepared by hydrothermal and solvothermal methods. The effect of the synthesis parameters (time and temperature) and the precursor materials on the structural and microstructural properties of the samples were verified by means of the X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. It was observed that the compounds synthesized by the hydrothermal method with the titanium oxysulfate and calcium chloride precursors presented better photocatalytic activity than the compounds synthesized by the solvothermal method (solvent PEG-200).

Keywords: $CaTiO_3$. Hydrothermal and solvothermal synthesis. Dopants. Morphology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Representação esquemática dos sítios octaédrais e cubo-octaédrais na estrutura perovskita do titanato de cálcio.....	23
Figura 2.2 -	Diferentes tipos de morfologia do composto CaTiO_3 em função do tipo de dopante utilizado.....	30
Figura 3.1 -	Célula hidrotérmica utilizada nas sínteses das nanoestruturas.....	33
Figura 3.2 -	Fluxograma ilustrando a sequência do processo de síntese do CT pelo método hidrotérmico.....	35
Figura 3.3 -	Fluxograma ilustrando a sequência do processo de síntese do CT através do tratamento solvotérmico (sem adição de água).....	36
Figura 3.4 -	Fluxograma ilustrando a sequência do processo de síntese do CT pelo método solvotérmico (com adição de água).....	37
Figura 3.5 -	Esquema do fotorreator usado nos ensaios fotocatalíticos.....	44
Figura 4.1 -	Padrões de difração de raios X das amostras CT obtidas a 140 °C em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. Os picos relativos à fase CaCO_3 são indicados pelo asterisco.....	46
Figura 4.2 -	Imagens de MEV das amostras CT obtidas a 140 °C em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.....	46
Figura 4.3 -	Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 2 h em diferentes temperaturas. Os picos relativos à fase CaCO_3 são indicados pelo asterisco.....	47
Figura 4.4 -	Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 2 h a 140 °C e 160 °C	48
Figura 4.5 -	Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C em diferentes concentrações de água.....	49
Figura 4.6 -	Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C em diferentes concentrações de água.....	49
Figura 4.7 -	Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico (5% água) por 12 h a 180 °C em diferentes precursores.....	50

Figura 4.8 -	Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico (5% água) por 12 h a 180 °C em diferentes precursores.....	51
Figura 4.9 -	Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Ni ⁺² no sítio do Ca ⁺² e no sítio do Ti ⁺⁴ . O gráfico na forma de barra refere-se a fase CaTiO ₃	52
Figura 4.10 -	Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Ni ⁺² no sítio do Ca ⁺² e no sítio do Ti ⁺⁴	53
Figura 4.11 -	Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Ni ⁺² no sítio do Ca ⁺²	54
Figura 4.12 -	Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Ni ⁺² no sítio do Ca ⁺²	54
Figura 4.13 -	Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Mg ⁺² no sítio do Ca ⁺² e no sítio do Ti ⁺⁴ . O gráfico na forma de barra refere-se a fase CaTiO ₃	56
Figura 4.14 -	Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Mg ⁺² no sítio do Ca ⁺² e no sítio do Ti ⁺⁴	56
Figura 4.15 -	Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Mg ⁺² no sítio do Ca ⁺²	57
Figura 4.16 -	Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Mg ⁺² no sítio do Ca ⁺²	58
Figura 4.17 -	Curvas fotocatalíticas das amostras submetidas a tratamento hidrotérmico da fase CT pura e dopada apresentando a diminuição da concentração relativa de Rho-B (C/C ₀) com o tempo de irradiação UVC.....	59
Figura 4.18 -	Curvas fotocatalíticas das amostras submetidas a tratamento solvotérmico da fase CT pura e dopada apresentando a diminuição da concentração relativa de Rho-B (C/C ₀) com o tempo de irradiação UVC.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Quantidades de CaCl_2 e NiCl_2 utilizadas nas sínteses do CNT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$).....	38
Tabela 2 -	Quantidades de TiOSO_4 e NiCl_2 utilizadas nas sínteses do CTN ($\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$).....	38
Tabela 3 -	Quantidades de CaCl_2 e NiCl_2 utilizadas nas sínteses do CNT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$).....	39
Tabela 4 -	Quantidades de CaCl_2 e MgCl_2 utilizadas nas sínteses do CMT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$).....	40
Tabela 5 -	Quantidades de TiOSO_4 e MgCl_2 utilizadas nas sínteses do CTM ($\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$).....	40
Tabela 6 -	Quantidades de CaCl_2 e MgCl_2 utilizadas nas sínteses do CMT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$).....	41
Tabela 7 -	Área superficial específica (A.S.) do CT puro.....	47
Tabela 8 -	Área superficial específica (A.S.) do CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Ni^{+2} no sítio do Ca^{+2} e no sítio do Ti^{+4}	53
Tabela 9 -	Área superficial específica (A.S.) do CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Ni^{+2} no sítio do Ca^{+2}	55
Tabela 10 -	Área superficial específica (A.S.) do CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Mg^{+2} no sítio do Ca^{+2} e no sítio do Ti^{+4}	57
Tabela 11 -	Área superficial específica (A.S.) do CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Mg^{+2} no sítio do Ca^{+2}	58
Tabela 12 -	Valores de área superficial específica (A. S.) e constantes de velocidade (k') das amostras submetidas a tratamento hidrotérmico.....	60
Tabela 13 -	Valores de área superficial específica (A. S.) e constantes de velocidade (k') das amostras submetidas a tratamento solvotérmico.....	62

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	A origem das <i>Perovskitas</i>	23
2.2	O titanato de cálcio (CaTiO_3).....	24
2.3	Métodos de Síntese de Materiais nanoestruturados.....	25
2.3.1	Método Sol-Gel Hidrolítico	26
2.3.2	Método dos Precursores Poliméricos.....	26
2.3.3	Método Hidrotérmico	27
2.3.4	Método Solvotérmico.....	28
2.4	Efeito da adição de dopantes	29
2.5	Propriedades fotocatalíticas	30
2.6	Objetivos do trabalho.....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Síntese do composto CaTiO_3 (CT) puro.....	34
3.1.1	Síntese Hidrotérmica.....	34
3.1.2	Síntese solvotérmica	35
3.2	Síntese do composto $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (CTN) com diferentes proporções de Ni	37
3.2.1	Síntese Hidrotérmica.....	37
3.2.2	Síntese Solvotérmica	38
3.3	Síntese do composto $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (CTM) com diferentes proporções de Mg.....	39
3.3.1	Síntese Hidrotérmica.....	39
3.3.2	Síntese Solvotérmica	40
3.4	Técnicas de caracterização utilizadas durante a realização do trabalho.....	41
3.4.1	Difração de raios X.....	41
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	42
3.4.3	Medidas de área superficial específica pelo método BET	42
3.4.4	Avaliação do potencial fotocatalítico	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1	Síntese do composto CaTiO_3 (CT) puro.....	45

4.1.1	Síntese Hidrotérmica	45
4.1.2	Síntese Solvotérmica	48
4.1.2.1	Síntese solvotérmica: Influência do material precursor	50
4.2	Síntese dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT), $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (CTN), $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (CTM)	51
4.2.1	Síntese Hidrotérmica dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (CTN)	52
4.2.2	Síntese Solvotérmica dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT).....	53
4.2.3	Síntese Hidrotérmica dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (CTM)	55
4.2.4	Síntese Solvotérmica dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT).....	57
4.3	Avaliação do potencial fotocatalítico	58
4.3.1	Resultados da avaliação fotocatalítica de amostras obtidas através da Síntese Hidrotérmica	59
4.3.2	Resultados da avaliação fotocatalítica de amostras obtidas através da Síntese Solvotérmica	61
5	CONCLUSÕES	63
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Compostos óxidos de metais de transição são considerados importantes para a aplicação em uma série de tecnologias avançadas, como por exemplo, em ressonadores dielétricos e piezelétricos, ou na catálise heterogênea.¹ Esses materiais podem ser facilmente processados na forma de partículas variando da escala nanométrica a escala micrométrica.²

É bem estabelecido que as propriedades químicas e físicas dos materiais são determinadas pela combinação de diferentes fatores como a composição química, o arranjo e coordenação dos átomos (estrutura cristalina, ligação e coordenação), morfologia ou microestrutura (tamanho de grão, direção de crescimento, contornos de grão), e da presença ou não de dopantes (dopagem e defeitos).²

A adição de dopantes pode ter um impacto significativo sobre a síntese e o processamento de materiais, levando à obtenção de nanoestruturas com diferentes morfologias e, por consequência, diferentes propriedades físicas e químicas. Nos materiais nanocristalinos, o processo de dopagem tem sido também considerado de fundamental importância para estabilizar determinadas fases ou faces cristalinas.²

A busca de novos materiais também é, em parte, baseada na utilização de novos métodos de síntese como, por exemplo, o método hidrotérmico. A síntese hidrotérmica tem sido bem sucedida na preparação de cristais microporosos, sensores químicos, sólidos eletronicamente condutores, materiais magnéticos, entre outros.³ O tratamento hidrotérmico é também utilizada como parte da rota de síntese de partículas nanométricas, géis e filmes finos.⁴

Um sistema hidrotérmico trabalha em pressões elevadas permitindo que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas maiores que a do seu ponto de ebulição. Desta forma, há um aumento considerável da solubilidade do precursor, principalmente quando ainda no estado amorfo.⁵ Outra característica da síntese hidrotérmica é que a cristalização ocorre normalmente em temperaturas mais baixas do que as típicas de cristalização por calcinação, levando a um melhor controle do processo de formação das partículas.^{3,6}

Deste modo, a obtenção de compostos apresentando novas propriedades e aplicações podem ser alcançadas pela introdução de átomos dopantes na estrutura assim como pela variação dos parâmetros e do método de síntese.

Em estudo teórico-experimental *Alfredsson* e colaboradores mostraram a possibilidade de promover mudanças de morfologia de materiais cerâmicos através da adição de certos dopantes.⁷ Foi proposto um modelo que permite o cálculo teórico da energia superficial a nível atômico de materiais dopados através de técnicas computacionais. Este modelo também permite considerar casos onde a composição na superfície e no interior do material seja diferente. O modelo foi aplicado com a finalidade de aperfeiçoar o comportamento do cristal tanto em nível atômico (composição e estrutura da superfície do material) como na escala mesoscópica controlando o tamanho e forma dos cristais.⁷

O modelo foi então exemplificado para a estrutura ortorrômbica do titanato de cálcio (CaTiO_3 - CT) com a adição de dopantes como Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ao composto de estrutura perovskita. Segundo os cálculos, a presença dos íons bivalentes Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} levam a formação de cristais apresentando superfícies mais reativas na direção $\{121\}$ e $\{111\}$. Estes resultados mostram que é possível prever as condições necessárias (concentração de íons dopantes) para sintetizar cristais apresentando morfologias que favoreçam determinadas propriedades do material.⁷

O modelo foi verificado e comprovado por experimentos de síntese realizados através de um método tradicional de crescimento de monocristais, a técnica de crescimento de cristais por fluxo.⁷ Uma questão que pode ser colocada a partir do trabalho de *Alfredsson* é se a utilização de outros métodos de síntese pode levar à obtenção do mesmo resultado.

Assim, o presente trabalho de Mestrado tem como principal objetivo verificar o efeito da adição de íons dopantes como Mg^{2+} e Ni^{2+} nas propriedades morfológicas e estruturais do composto CaTiO_3 preparado através do método hidrotérmico. O método hidrotérmico foi escolhido por ter condições de síntese mais brandas que os métodos tradicionais e tempos relativamente longos para a síntese, ocorrendo um processo mais lento de obtenção do material desejado. Por outro lado, os íons de Mg^{2+} e Ni^{2+} foram escolhidos como dopantes uma vez que de acordo com o estudo teórico disponível na literatura,⁷ são os mais ativos em relação às mudanças de morfologia na fase CaTiO_3 . Espera-se através desse trabalho verificar o efeito dos parâmetros de síntese (tempo, temperatura e solvente) e da introdução de dopantes no processo de nucleação, crescimento e nas propriedades físicas do titanato de cálcio. A verificação dos efeitos da mudança dos parâmetros de síntese e da

introdução dos dopantes nas propriedades estruturais e morfológicas dos materiais foi realizada através das técnicas de Difração de raios X (DRX), Medidas de área superficial específica pelo método Brunauer–Emmett–Teller (BET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV), além da Avaliação do potencial fotocatalítico em relação à fotodegradação do corante rodamina B (Rho-B).

Esta dissertação de mestrado está assim dividida: o capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica das propriedades físicas e químicas do composto CaTiO_3 . Em seguida, no capítulo 3, é apresentada a metodologia de síntese dos materiais e as técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho. O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões. Finalmente, o capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A origem das *Perovskitas*

O mineral denominado *perovskita* tem sido amplamente estudado desde sua descoberta em 1839 por Gustav Rose cujas amostras foram retiradas dos Montes Urais na Rússia. A estrutura foi batizada em homenagem ao mineralogista *Lev Alexevich von Perovski*, secretário do interior russo em 1842. Originalmente, o termo *perovskita* fazia referência ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) que é relativamente raro na crosta terrestre.⁸ Hoje, o uso do termo *perovskita* descreve um vasto grupo de compostos que apresentam a mesma estequiometria geral, as conhecidas estruturas ABO_3 , sendo A um cátion conhecido como modificador de rede e B normalmente um cátion metálico designado como formador de rede.

Os compostos titanatos de alcalinos terrosos pertencem a esta classe de materiais sendo que na fórmula estequiométrica ABO_3 , A = Ba, Ca ou Sr e B = Ti. Nestes compostos, o cátion metálico titânio (Ti) que ocupa o sítio B, é coordenado por seis átomos de oxigênio originando o *cluster* octaédrico BO_6 (Figura 2.1). O *cluster* octaédrico compartilha seus oxigênios com os sítios cubo-octaedrais AO_{12} , que neste caso são ocupados pelos cátions de alcalinos terrosos, bário (Ba), cálcio (Ca) ou estrôncio (Sr) coordenados por doze átomos de oxigênio.⁹

Figura 2.1 - Representação esquemática dos sítios octaedrais e cubo-octaedrais na estrutura perovskita do titanato de cálcio.

Fonte: MOREIRA.¹⁰

Dentre as vantagens que a estrutura perovskita apresenta, pode-se destacar o alto grau de flexibilidade em acomodar uma grande variedade de átomos nos sítios A e B, podendo esta ocupação envolver um ou mais cátions ou cátions com diferentes estados de oxidação. Essa flexibilidade permite um maior controle das propriedades físicas e químicas do material e a manutenção de sua estrutura básica mesmo para altas concentrações de defeitos.¹¹

Em razão disso, os compostos cristalinos e amorfos de estrutura perovskita têm sido largamente estudados nas últimas décadas, sobretudo os zirconatos (AZrO_3) e titanatos (ATiO_3) onde A = Sr, Ba, Pb, Ca. Tais compostos apresentam interessantes propriedades como luminescência,¹² ferroeletricidade¹³ e piezoeletricidade,¹⁴ podendo ser aplicados com sucesso como capacitores, varistores, fotoeletrodos, memórias ferroelétricas, sensores de gases, etc.

2.2 O titanato de cálcio (CaTiO_3)

O titanato de cálcio (CaTiO_3 - CT) é uma perovskita que pode apresentar estruturas cúbica, monoclinica, tetragonal ou ortorrômbica dependendo das condições de síntese empregadas.¹⁵ A estrutura ortorrômbica com grupo espacial *Pbmn* é a mais facilmente obtida e de menor simetria, permitindo uma maior possibilidade de modificações estruturais, tal como a inclinação dos octaedros de titânio levando a transições estruturais.¹⁶

Devido a sua estrutura única, síntese relativamente simples, alta estabilidade e biocompatibilidade, o composto CT é de interesse fundamental e importância prática em várias áreas como mineralogia,¹⁷ química de estado sólido,¹⁸ ciência dos materiais,¹⁹ engenharia eletrônica²⁰ e até biotecnologia.²¹ Muitos esforços têm sido empregados na sua síntese, análise estrutural e aplicação como material óptico ou eletrônico.

A estrutura ortorrômbica do CT tem apresentado aplicações promissoras como ressonadores dielétricos, em sistemas de comunicação sem fio.²² Materiais apresentando um valor de *band gap* entre 2,0 e 4,0 eV podem ser utilizados como dispositivos optoeletrônicos, e particularmente, vem sendo aplicados como diodos emissores de luz na região do verde e azul.²³ O titanato de cálcio apresenta um valor de *band gap* da ordem de 3,6 eV e vem sendo utilizado no desenvolvimento de

novos materiais luminescentes como dispositivos de laser compactos operando na região azul.²⁴ Este valor de *gap* é normalmente obtido na estrutura ortorrômbica, podendo sofrer flutuações para mais ou para menos dependendo do grau de ordenamento estrutural das amostras. Um valor de *band gap* desta ordem permite aprimorar a nova geração de mídias graváveis e regraváveis.²³

Além disso, a aplicação de particulados do composto CT em biocompostos para implante ósseo tem maximizado o processo e a formação de osteoblastos durante a regeneração óssea, fazendo com que a adaptação do implante seja mais rápida e menos agressiva ao paciente.²⁵

Outra aplicação para o composto CT particulado está relacionada ao processo denominado *water splitting* (quebra da água): o titanato de cálcio, sobre irradiação de luz ultravioleta, decompõe água destilada em hidrogênio e oxigênio. Como se trata de hidrogênio puro, há uma vasta gama de aplicação, desde a hidrogenação de compostos orgânicos na indústria de alimentos até as importantes células combustíveis.²⁶

O titanato de cálcio quando dopado apresenta propriedades diferenciadas com relação ao composto puro. A substituição do titanato de cálcio por impurezas aceitadoras no sítio do Ti melhora tanto a condutividade iônica como a eletrônica.²⁷ Mazzo verificou a variação da intensidade de emissão fotoluminescente nas amostras de $\text{Ca}_{0,98}\text{Sr}_{0,01}\text{X}_{0,01}\text{TiO}_3$ ($\text{X} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} ou Pr^{3+}), devido à transferência de carga entre a matriz hospedeira e o íon terra-rara emissor. Em relação às outras amostras dopadas, a amostra dopada com íon Pr^{3+} apresentou transferência de carga mais eficiente e consequentemente maior intensidade na emissão fotoluminescente.²⁸

Em pesquisa recente realizada em base de dados internacionais, não foram encontrados trabalhos sobre a síntese pelo método hidrotérmico do titanato de cálcio dopado com íons Mg^{+2} e Ni^{+2} , o que permite destacar esse trabalho como inovador na determinação das variações físicas e químicas do composto.

2.3 Métodos de Síntese de Materiais nanoestruturados

Dentre os principais métodos utilizados em sínteses de nanoestruturas, destacam-se os métodos sol-gel hidrolítico²⁹ (seção 2.3.1), precursores poliméricos³⁰

(seção 2.3.2), hidrotérmico⁵ (seção 2.3.3) e solvotérmico³¹ (seção 2.3.4), que serão discutidos brevemente a seguir.

2.3.1 Método Sol-Gel Hidrolítico

O processo de Sol-Gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata de diversas rotas de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol (homogêneo), que se desestabiliza de forma controlada, para um sistema gel (formação de partículas).³² O termo *sol* é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo *gel* pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios.

Duas reações importantes ocorrem com os precursores durante a preparação do sol: hidrólise e condensação. As espécies formadas dependem das condições de síntese, como por exemplo, o tipo de precursor, relação água/precursor, temperatura, pH, entre outras. Este processo de síntese permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Neste último caso, é necessária uma etapa de cristalização dos óxidos formados, que pode ser através de calcinação ou por tratamento hidrotérmico.³²

2.3.2 Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos é uma variante do processo Sol-Gel, cuja reação de formação é não hidrolítica e gera um polímero, o qual, após a eliminação do material orgânico, forma-se o óxido de interesse. A ideia central do método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica. Um tratamento térmico (calcinação) em temperaturas mais altas (a partir de 400 °C) causa a liberação da matéria orgânica e a formação do material cristalino.³³

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

toda matéria orgânica podendo ocasionar o crescimento pela sinterização parcial das partículas. Contudo, este parâmetro pode ser satisfatoriamente controlado pela relação metal:material orgânico.³³

Ambos os métodos apresentam o problema da necessidade de um tratamento térmico posterior à síntese para se obter um produto cristalino. Uma alternativa para este tratamento térmico, tanto no método de Sol-Gel quanto no dos Precursores poliméricos, é a utilização de condições hidrotérmicas e solvotérmicas, que consistem em temperaturas mais brandas de aquecimento e não causam o crescimento das partículas.

2.3.3 Método Hidrotérmico

O termo hidrotérmico refere-se a uma reação heterogênea na presença de solventes aquosos ou mineralizadores sobre condições de altas pressões e temperaturas para dissolver e recrystalizar materiais que seriam insolúveis em outras condições. Desta forma, há um aumento considerável da solubilidade do precursor, principalmente quando ainda amorfo.³⁴ O método hidrotérmico vem sendo muito utilizado na síntese de óxidos nanocristalinos, uma vez que o produto da reação é normalmente cristalino e não requer outros tratamentos posteriores, como ocorre nos métodos Sol-Gel e Precursores poliméricos.⁶

O aumento da solubilidade das partículas também pode favorecer processos de crescimento por *Ostwald ripening* dependentes da difusão dos íons em solução.³⁵ Por outro lado, trabalhos mais recentes têm mostrado também a ocorrência do fenômeno de coalescência orientada (*oriented attachment*) no crescimento de partículas na síntese hidrotérmica devido ao aumento de eventos de colisão interpartículas, mostrando que este fenômeno também deve ser considerado na síntese.³⁶⁻³⁷

Pequenas alterações nos parâmetros de síntese, como temperatura e tempo de tratamento, pH, concentração do precursor, entre outros, podem causar substanciais mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas. A concentração do precursor no reator hidrotérmico possui um papel importante na fase e morfologia obtida. Isto

acontece pois a concentração é um fator chave na cinética reacional, influenciando na mobilidade das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos.³⁸

2.3.4 Método Solvotérmico

A variante do método hidrotérmico em meio não aquoso denomina-se de método solvotérmico. Os solventes orgânicos apresentam forte influência na composição, tamanho, forma e outras propriedades da síntese de nanopartículas, o que torna o método solvotérmico uma ferramenta importante para o desenvolvimento planejado de novos materiais com alta cristalinidade e com partículas com morfologias bem definidas e uniformes.³⁹

O método consiste na dissolução de um precursor metálico em um solvente orgânico e posterior solvothermalização na temperatura e tempo de interesse. Nestas condições, a hidroxila presente no solvente (ex: álcool) liga-se parcialmente ao íon metálico, iniciando uma reação de policondensação na qual o grupo orgânico é participante. O impedimento estérico exercido pelo maior volume do grupo orgânico age controlando a formação das nanopartículas, que tendem a se estabilizar em tamanhos menores e em dispersões de tamanhos mais estreita que as obtidas em outros processos em meio aquoso.⁴⁰

Exemplo de como o solvente utilizado pode influenciar na estabilização de uma determinada fase é obtida na própria preparação do titanato de cálcio (CT). O composto CT foi sintetizado com a utilização do polietilenoglicol (PEG-200), possibilitando a formação da fase apresentando diferentes morfologias como na forma de esferas e nanocubos, podendo ser ou não ocos.³¹

Apesar de mostrar grandes vantagens no controle da síntese, a estratégia solvotérmica apresenta como principal problema a possibilidade da presença de grupos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas formadas, o que pode envenenar sítios catalíticos.⁴¹

2.4 Efeito da adição de dopantes

A adição de dopantes pode ter um impacto significativo sobre a síntese e o processamento de materiais, levando à obtenção de nanoestruturas com diferentes morfologias e, por consequência, diferentes propriedades físicas e químicas. Esta dopagem pode afetar o processo de síntese de forma positiva, como pela diminuição da temperatura e tempo de reação, a inibição do crescimento de grãos ou ao desenvolvimento do crescimento dos cristais em certas faces ou direções.²

Uma possibilidade de modificar a morfologia cristalina é expondo as faces mais ativas. Uma forma para ativar estas superfícies é utilizando íons dopantes que irão ativar quimicamente essas superfícies. A presença de dopantes pode também modificar a energia relativa das diferentes faces cristalinas, obtendo-se assim um meio de controlar a morfologia dos cristais, e, finalmente, da superfície exposta. Experimentalmente, está bem estabelecido que diferentes dopantes podem alterar tanto a forma e tamanho do cristal, sendo os detalhes atomísticos descritos em trabalhos teóricos e por simulação.⁴²

Por outro lado, a incorporação de dopantes tem sido estudada em diferentes tipos de materiais com a finalidade de modificar ou alcançar as propriedades físicas e químicas desejadas. A introdução de certos dopantes muitas vezes é acompanhada pelo aparecimento de defeitos como vacâncias de oxigênio que podem também ser incorporadas a estrutura do material ou em sua superfície, levando também a modificações das propriedades do material. Esta variação do estado de valência pode, em princípio, alterar a estrutura eletrônica que determina as propriedades ópticas e do material.⁴³⁻⁴⁴

Alfredsson e colaboradores realizaram um estudo teórico-experimental mostrando a possibilidade de promover mudanças de morfologia de materiais cerâmicos através da adição de certos dopantes. O modelo proposto, através de técnicas computacionais, permite o cálculo teórico da energia superficial a nível atômico de materiais dopados. Este modelo também permite considerar casos onde a composição na superfície e no interior do material seja diferente. O modelo foi aplicado com a finalidade de aperfeiçoar o comportamento do cristal tanto em nível atômico (composição e estrutura da superfície do material) como na escala mesoscópica controlando o tamanho e forma dos cristais.⁷

O modelo foi então exemplificado para a estrutura ortorrômbica do CaTiO_3 com a adição de dopantes como Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ao composto de estrutura perovskita. A Figura 2.2 mostra esquematicamente os resultados esperados, de acordo com o trabalho de *Alfredsson*, em função do dopante utilizado. Segundo os cálculos, a presença dos íons bivalentes Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} levam a formação de cristais apresentando superfícies mais reativas na direção $\{121\}$ e $\{111\}$. O modelo foi verificado e comprovado por experimentos de síntese realizados através da técnica de crescimento de cristais por fluxo. Estes resultados mostram que é possível prever as condições necessárias (concentração de íons dopantes) para sintetizar cristais apresentando morfologias que favoreçam determinadas propriedades do material.

Figura 2.2 - Diferentes tipos de morfologia do composto CaTiO_3 em função do tipo de dopante utilizado.

Fonte: ALFREDSSON.⁷

2.5 Propriedades fotocatalíticas

O composto TiO_2 na fase anatase é o material mais utilizado em processos fotocatalíticos heterogêneos. No entanto, outros materiais vêm sendo estudados

para serem aplicados na fotodegradação de contaminantes orgânicos, sendo que os titanatos um dos mais estudados.⁴⁵

Em geral, os compostos titanatos obtidos por método hidrotérmico, apresentam características que podem favorecer o aumento da eficiência dos processos fotocatalíticos tais como alta porosidade e elevada área superficial específica.⁴⁶ Apesar dessas características positivas apresentadas pelos titanatos, ainda não é completamente estabelecido o verdadeiro potencial destas estruturas para aplicações fotocatalíticas, principalmente na região do espectro ultravioleta e visível. A avaliação preliminar do potencial fotocatalítico do CT puro e dopado é, portanto, um passo importante na aplicação desse composto na fotocatalise.

A morfologia das partículas pode também influenciar a eficiência dos fotocatalisadores. Segundo *Mendonça*, nanopartículas de óxido de titânio, incluindo TiO_2 e titanatos, apresentam diferentes potenciais fotocatalíticos que foram relacionados com as diferenças estruturais das partículas (tamanho, forma, entre outras). Realizando pequenas variações nos parâmetros de síntese foram obtidos materiais com morfologia e potenciais fotocatalíticos diferentes devido a diferenças nas formas, áreas superficiais específicas, hidroxilação de superfície e defeitos cristalinos.⁴⁷

2.6 Objetivos do trabalho

O presente trabalho teve por objetivo verificar o efeito da adição de dopantes no composto CaTiO_3 preparado através do método hidrotérmico. Além da adição dos dopantes, foi verificado o efeito da variação dos parâmetros de síntese como tempo, temperatura e tipo de precursores utilizados na formação do composto. Os íons Ni^{+2} e Mg^{+2} foram escolhidos como dopantes uma vez que de acordo com o estudo teórico realizado por *Alfredsson*, são os mais ativos em relação às mudanças de morfologia⁷. O efeito da incorporação dos dopantes e das condições de síntese nas propriedades térmicas e estruturais foi investigado através das técnicas de difração de Raios X (DRX), medidas de área superficial específica pelo método Brunauer–Emmett–Teller (BET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Uma avaliação preliminar do efeito da adição dos dopantes no potencial fotocatalítico em relação à fotodegradação do corante rodamina B (Rho-B) foi também realizada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As sínteses realizadas no presente trabalho utilizaram o tratamento hidrotérmico em uma célula semelhante à apresentada na Figura 3.1. O aparelho consiste de um reator em aço inoxidável com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE) no qual é colocado o material precursor submetido ao tratamento hidrotérmico. O sistema é aquecido externamente por uma resistência elétrica diretamente ligada a um controlador de potência, que funciona acoplado a uma sonda interna de temperatura (termopar). O termopar e o manômetro permitem monitorar a temperatura e a pressão dentro da cápsula de PTFE, que pode operar em uma temperatura praticamente constante a pressões elevadas, por longos períodos de tempo. Um agitador magnético foi utilizado para favorecer a dispersão do precursor e também as colisões entre as partículas que tendem a favorecer a cinética da reação de formação do material desejado.

Figura 3.1 - Célula hidrotérmica utilizada nas sínteses das nanoestruturas.

Fonte: MOURÃO.⁴¹

3.1 Síntese do composto CaTiO_3 (CT) puro

Para efeito de comparação, a síntese do composto CaTiO_3 foi realizada de duas formas distintas, uma utilizando água como principal solvente e outra, utilizando polietilenoglicol 200 (PEG-200). Essas rotas de síntese foram escolhidas de modo a obter o formato cúbico das partículas para melhor observação das mudanças de morfologia com a adição de dopantes.

3.1.1 Síntese Hidrotérmica

A síntese hidrotérmica do composto CT apresenta grande semelhança termodinâmica com a síntese de outros titanatos como SrTiO_3 (ST) e BaTiO_3 (BT).⁴⁸ Desse modo, para determinar os parâmetros iniciais de síntese, nos baseamos nas condições definidas para a obtenção do composto ST através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.⁴⁹

Na síntese proposta por *Silva* e colaboradores, foram utilizados como parâmetros a temperatura de 140 °C e tempo de síntese de 10 minutos. Como a síntese hidrotérmica é em geral mais lenta que a assistida por micro-ondas, foi necessário adequar o parâmetro tempo.

As amostras de CT foram sintetizadas através da seguinte sequência de procedimentos: foram adicionados 7,83 mL de $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (99%, *Sigma-Aldrich*) em 25 mL de água destilada sob agitação. Em seguida, foi adicionado 1,47 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%, *Sigma-Aldrich*) também diluído em 25 mL de água destilada à solução de TiOSO_4 de modo que a solução resultante apresente a razão Ca:Ti igual a 1:1. Finalmente, foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa de KOH 6,0 mol.L⁻¹ (>85%, *Sigma-Aldrich*) como composto mineralizador, com o objetivo de favorecer a hidrólise do material precursor em suspensão.

As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 140 °C por tempos de 1, 2 e 16 h. Além disso, a fim de verificar os possíveis efeitos do parâmetro de temperatura, amostras foram sintetizadas nas temperaturas de 140 °C e 160 °C, mantendo-se o parâmetro tempo fixo em 2 h. O tempo de 2 h foi escolhido pois, segundo o estudo preliminar realizado, apresentava picos bem definidos na difração de raios X. O fluxograma

ilustrando a sequência do processo de síntese do composto CT através do tratamento hidrotérmico é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Fluxograma ilustrando a sequência do processo de síntese do CT pelo método hidrotérmico.

Fonte: Elaborada pela autora.

3.1.2 Síntese solvotérmica

A síntese solvotérmica foi baseada no trabalho desenvolvido por Yang e colaboradores³¹ que utiliza o polietilenoglicol 200 como solvente principal no qual os precursores são dissolvidos. Segundo Yang, sem a adição de água, ocorre a formação de cristais da fase CT no formato cúbico que se rearranjam em formato esférico durante o processo de *Ostwald ripening*. Além disso, a adição de pequenas quantidades de água (1,25% e 5%) aumenta a taxa de recristalização da superfície das partículas, levando a um formato cúbico. Os parâmetros de síntese utilizados por Yang foram tratamento térmico a 180 °C por 15 h.³¹

Para a síntese solvotérmica, as amostras de CT foram sintetizadas através da seguinte sequência de procedimentos: foram dissolvidos diretamente 4 mmol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, *Sigma-Aldrich*) sólido em 78,68 ml de solvente PEG-200 (*Sigma-Aldrich*) sem adição de água. Foi realizado um tratamento ultrassônico para aumentar a dissolução do nitrato de cálcio. Em seguida, foi adicionado por gotejamento 1,32 ml de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (97%, *Sigma-Aldrich*) na solução sob agitação, de modo que a solução resultante apresente a razão Ca:Ti igual a 1:1. Finalmente,

foram adicionados 88 mmol de NaOH (97%, *Sigma-Aldrich*) para atuar como agente mineralizador. As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 180 °C por 12 h. O tempo de 12 h foi escolhido pois, segundo o estudo preliminar realizado, apresentava picos bem definidos na difração de raios X. O fluxograma ilustrando a sequência do processo de síntese do CT através do tratamento solvotérmico (sem adição de água) é apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Fluxograma ilustrando a sequência do processo de síntese do CT através do tratamento solvotérmico (sem adição de água).

Fonte: Elaborada pela autora.

De modo a obter amostras de CT na forma de nanocubos, amostras foram sintetizadas com adição de água.³¹ Para isso, o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sólido foi substituído por 4 mL de solução 1 mol.L⁻¹ em 74,68 ml de solvente PEG-200. A mesma quantidade de butóxido de titânio [$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$] foi utilizada. As suspensões obtidas foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 180 °C por 12 h.

Finalmente, para verificar o efeito dos precursores sobre a morfologia, a solução de nitrato de cálcio foi substituída por uma solução 1 mol.L⁻¹ de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Foram adicionados 4 mL de solução 1 mol.L⁻¹ de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 74,68 ml de solvente PEG-200 e adicionados por gotejamento 1,32 ml de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ sob agitação. As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 180 °C por 12 h. O fluxograma ilustrando

a sequência do processo de síntese do CT através do tratamento solvotérmico (com adição de água) é apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Fluxograma ilustrando a sequência do processo de síntese do CT pelo método solvotérmico (com adição de água).

Fonte: Elaborada pela autora.

Todas as soluções foram aquecidas a uma taxa de 2 °C/min até atingir a temperatura desejada e mantida pelo controlador de potência. Após a síntese, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente. Os pós obtidos foram lavados (centrifugação a 3000 rpm por 3 min) diversas vezes com água destilada e álcool isopropílico, de modo a obter um pH neutro ao final da lavagem. Ao terminar a lavagem, o pó foi secado em estufa a 80 °C, no mínimo por 12 h. O pó seco foi armazenado e posteriormente caracterizado.

3.2 Síntese do composto $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (CTN) com diferentes proporções de Ni

3.2.1 Síntese Hidrotérmica

Inicialmente, foram sintetizadas as amostras com a substituição dos átomos de Ca por átomos de Ni resultando em compostos CNT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$).

As amostras CNT foram sintetizadas através da seguinte sequência de procedimentos: foram adicionados 7,83 mL de $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de água destilada sob agitação. Logo após, determinadas quantidades em massa de

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NiCl_2 (98%, *Sigma-Aldrich*) foram também diluídas em 25 mL de água destilada resultando em uma solução com as proporções (em mol) especificadas na Tabela 1. Esta solução foi adicionada à de TiOSO_4 , de modo que a solução resultante apresente a razão $(\text{Ca}+\text{Ni}):\text{Ti}$ igual a 1:1. Finalmente, foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa de KOH $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como composto mineralizador. As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 140°C por 1 h.

Tabela 1 - Quantidades de CaCl_2 e NiCl_2 utilizadas nas sínteses do CNT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$).

m_{CaCl_2} (g)	m_{NiCl_2} (g)	x	% Ni
1,397	0,064	0,05	5

Fonte: Elaborada pela autora.

Com o objetivo de verificar o efeito da substituição dos átomos de Ti por átomos de Ni, amostras foram também sintetizadas resultando na obtenção de compostos CTN ($\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$). Para isto, uma quantidade específica (Tabela 2) em volume de $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada a 25 mL de água destilada sob agitação. Em seguida, uma determinada quantidade em massa de NiCl_2 e 1,47 g de CaCl_2 foram diluídas em 25 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada à de TiOSO_4 , de modo que a solução resultante tenha razão $\text{Ca}:(\text{Ti}+\text{Ni})$ igual a 1:1. Finalmente, foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa de KOH $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como composto mineralizador. As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 140°C por 1 h.

Tabela 2 - Quantidades de TiOSO_4 e NiCl_2 utilizadas nas sínteses do CTN ($\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$).

V_{TiOSO_4} (mL)	m_{NiCl_2} (g)	x	% Ni
7,442	0,064	0,05	5

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.2 Síntese Solvotérmica

Foram sintetizadas através da síntese solvotérmica amostras CNT com a substituição dos átomos de Ca por átomos de Ni, resultando em compostos CNT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$).

As amostras de CNT foram sintetizadas através da seguinte sequência de procedimentos: inicialmente, foram diluídas determinadas quantidades em massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NiCl_2 (Tabela 3) em 4ml de água destilada, sendo então adicionadas a 74,68 ml de solvente PEG-200. Posteriormente, foram adicionados 1,32 ml de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ sob agitação por gotejamento. A solução resultante deve apresentar uma razão (Ca+Ni):Ti igual a 1:1. Finalmente, foram adicionados 88 mmol de NaOH para atuar como agente mineralizador. As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 180 °C por 12 h.

Tabela 3 - Quantidades de CaCl_2 e NiCl_2 utilizadas nas sínteses do CNT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$).

m_{CaCl_2} (g)	m_{NiCl_2} (g)	x	% Ni
0,559	0,025	0,05	5
0,529	0,051	0,10	10

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3 Síntese do composto $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (CTM) com diferentes proporções de Mg

3.3.1 Síntese Hidrotérmica

Amostras com a substituição dos átomos de Ca por átomos de Mg foram também sintetizadas resultando nos compostos CMT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$).

As amostras de CMT foram sintetizadas através da seguinte sequência de procedimentos: inicialmente, foram adicionados 7,83 mL de $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de água destilada sob agitação. Logo após, determinadas quantidades em massa (Tabela 4) de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e MgCl_2 (98%, *Sigma-Aldrich*) foram também diluídas em 25 mL de água destilada resultando em uma solução com as proporções (em mol) especificadas na Tabela 4. Esta solução foi adicionada à de TiOSO_4 , de modo que a solução resultante tenha razão (Ca+Mg):Ti igual a 1:1. Finalmente, foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa de KOH 6,0 mol.L⁻¹ como agente mineralizador. As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 140 °C por 1 h.

Tabela 4 - Quantidades de CaCl_2 e MgCl_2 utilizadas nas sínteses do CMT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$).

m_{CaCl_2} (g)	m_{MgCl_2} (g)	x	% Mg
1,397	0,047	0,05	5

Fonte: Elaborada pela autora.

Objetivando-se a verificar o efeito da substituição dos átomos de Ti por átomos de Mg, amostras foram sintetizadas resultando na obtenção de compostos CTM ($\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$). Para isto, quantidades específicas (Tabela 5) em volume de $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ foram adicionadas em 25 mL de água destilada sob agitação. Em seguida, quantidades em massa de MgCl_2 e 1,47 g de CaCl_2 foram diluídas em 25 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada à de TiOSO_4 , de modo que a solução resultante tenha razão $\text{Ca}:(\text{Ti}+\text{Mg})$ igual a 1:1. Finalmente, foram adicionados 50 mL de uma solução aquosa de KOH $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ como composto mineralizador. As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 140°C por 1 h.

Tabela 5 - Quantidades de TiOSO_4 e MgCl_2 utilizadas nas sínteses do CTM ($\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$).

V_{TiOSO_4} (mL)	m_{MgCl_2} (g)	x	% Mg
7,442	0,047	0,05	5

Fonte: Elaborada pela autora.

3.3.2 Síntese Solvotérmica

Através da síntese solvotérmica, foram sintetizadas amostras CMT com a substituição dos átomos de Ca por átomos de Mg, resultando em compostos CMT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$).

As amostras de CMT foram sintetizadas através da seguinte sequência de procedimentos: determinadas quantidades em massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e MgCl_2 (Tabela 6) foram diluídas em 4ml de água destilada, sendo então adicionadas a 74,68 ml de solvente PEG-200. Posteriormente, foram adicionados 1,32 ml de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ sob agitação por gotejamento. A solução resultante deve apresentar uma razão $(\text{Ca}+\text{Mg}):\text{Ti}$ igual a 1:1. Finalmente, foram adicionados 88 mmol de NaOH para atuar como agente mineralizador. As suspensões obtidas do procedimento anterior foram submetidas a um tratamento hidrotérmico a 180°C por 12 h.

Tabela 6 - Quantidades de CaCl_2 e MgCl_2 utilizadas nas sínteses do CMT ($\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$).

m_{CaCl_2} (g)	m_{MgCl_2} (g)	x	% Mg
0,559	0,019	0,05	5

Fonte: Elaborada pela autora.

Como citado anteriormente, todas as soluções foram aquecidas a uma taxa de 2 °C/min até atingir a temperatura desejada e mantida pelo controlador de potência. Após a síntese, a autoclave foi resfriada em temperatura ambiente. Os pós obtidos foram lavados (centrifugação a 3000 rpm por 3 min) diversas vezes com água destilada e álcool isopropílico, de modo a obter um pH neutro ao final da lavagem. Ao terminar a lavagem o pó foi secado em estufa a 80 °C, no mínimo por 12 h. O pó seco foi armazenado e posteriormente caracterizado.

3.4 Técnicas de caracterização utilizadas durante a realização do trabalho

3.4.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é muito utilizada na determinação das fases cristalinas formadas nos processos de síntese e no acompanhamento dos processos de cristalização. Através desta técnica é também possível estimar o tamanho de cristalito de materiais em escala nanométrica através da equação de Scherrer.⁵⁰ O princípio da difração de raios X baseia-se no espalhamento da radiação pela rede cristalina, no qual os elétrons de seus átomos atuam como fontes secundárias reemitindo a radiação incidente em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras de acordo com a Lei de Bragg.⁵¹

Neste trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para a identificação das fases cristalinas obtidas. As análises foram realizadas em um equipamento Rigaku ULTIMA IV, disponível no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos - IFSC – USP de São Carlos. O intervalo 2θ de aquisição foi entre 20° e 80° e velocidade de varredura de 2°/min. As análises foram realizadas com passo de 0,02°, à temperatura ambiente e utilizando radiação K_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

Os resultados obtidos foram comparados com padrões disponíveis na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para identificação das fases obtidas.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização microestrutural das amostras na forma de pó foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico com canhão de emissão por campo (*FEG – Field Emission Gun / Zeiss - SIGMA*), disponível no Instituto de Física de São Carlos – USP de São Carlos.

Para a realização das imagens no modo de varredura, as amostras foram previamente preparadas com a adição de uma pequena quantia da amostra em um béquer contendo acetona que foi submetido a um tratamento de ultrassom por 10 minutos. Em seguida, a solução foi gotejada sobre um substrato de silício o qual foi devidamente colocado sobre uma fita adesiva de carbono sobre um porta-amostra (*stub*). Após a secagem da solução no substrato, foi realizado o contato elétrico através da aplicação de tinta prata condutora em uma das extremidades do substrato.

3.4.3 Medidas de área superficial específica pelo método BET

A determinação da textura de um sólido, como a área específica, distribuição de tamanhos e formas de poros e de partículas são parâmetros de fundamental importância em vários processos, como por exemplo, em catálise. A forma dos poros pode ser estimada a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção, possibilitando a determinação precisa da distribuição de tamanho de poros e área superficial específica.

O fenômeno de adsorção de um gás consiste em colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás e observar a diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento da massa do sólido. Esse fenômeno resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos na superfície do sólido. Brunauer, Emmett e Teller (BET) propuseram em 1938 um modelo para determinação da área específica de sólidos a partir de isotermas de adsorção. Esta

expressão relaciona o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido como uma camada monomolecular.⁵²

A caracterização da área superficial específica das amostras sintetizadas foi determinada através do método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) no procedimento padrão. As medidas utilizando o nitrogênio como gás de adsorção/dessorção foram realizadas em um equipamento da MICROMETRICS modelo ASAP 2000, disponível no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos - IFSC – USP.

3.4.4 Avaliação do potencial fotocatalítico

Os testes fotocatalíticos foram realizados pela avaliação da fotodegradação do corante rodamina B (Rho-B). Este composto é muito utilizado para se avaliar a eficiência dos fotocatalisadores devido principalmente à facilidade de se acompanhar a sua cinética de fotodegradação por espectroscopia UV-VIS, uma vez que seu espectro não apresenta superposição de picos de produtos de fotodegradação com o pico principal.⁵³

Nos testes fotocatalíticos é comum a padronização das amostras em termos de mesma massa de material. Neste trabalho, os testes fotocatalíticos com mesma massa foram realizados utilizando 0,001 g de material fotocatalisador (amostra sintetizada) para 20 mL de solução de Rho-B a 5 mg.L^{-1} , resultando em uma concentração da suspensão de 50 mg. L^{-1} .

A Figura 3.5 apresenta uma ilustração do fotorreator utilizado para os ensaios fotocatalíticos disponível na Embrapa Instrumentação de São Carlos. O fotorreator consiste de uma caixa de madeira com 6 lâmpadas de 15W conectadas na parte superior. A temperatura do sistema é controlada através da circulação de ar na lateral e também através da circulação de água termostatizada na parte inferior da caixa em uma espécie de serpentina de alumínio que fica em contato com béqueres de 50 mL contendo as soluções de Rho-B e os fotocatalisadores.

Figura 3.5 - Esquema do fotorreator usado nos ensaios fotocatalíticos.

Fonte: MOURÃO.⁴¹

As suspensões (fotocatalisador/Rho-B) obtidas foram mantidas por 30 min no escuro para garantir o equilíbrio de adsorção das moléculas de Rho-B à superfície do fotocatalisador e em seguida foram irradiadas por radiação UVC (máximo de emissão entre 200 a 280 nm) à aproximadamente 20 °C.

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foram avaliados alguns parâmetros de síntese do composto CaTiO_3 (CT) obtido através do método hidrotérmico. Os principais parâmetros analisados foram o tempo de tratamento hidrotérmico e a temperatura de síntese. Este estudo foi necessário uma vez que existem poucos trabalhos na literatura relacionados com a síntese hidrotérmica desta fase.

Baseado no trabalho desenvolvido por *Yang* e colaboradores,³¹ amostras de CT foram sintetizadas pelo método solvotérmico de modo a verificar e adaptar o método para a realização da dopagem. Para isso, foi necessário realizar a variação dos precursores de modo a obter o formato cúbico das partículas para melhor observação das mudanças de morfologia com a adição de dopantes.

Em seguida, os parâmetros de síntese do CT foram fixados e amostras dopadas com Ni^{+2} e Mg^{+2} foram sintetizadas pelo método hidrotérmico e solvotérmico. A síntese dessas amostras visava verificar a validade do estudo teórico realizado por *Alfredsson*⁷ de alteração da morfologia do CT com a utilização desses íons.

Foi também realizado um estudo preliminar sobre o potencial fotocatalítico de algumas amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico e solvotérmico através da avaliação da fotodegradação do corante rodamina B (Rho-B) sob radiação UVC.

4.1 Síntese do composto CaTiO_3 (CT) puro

4.1.1 Síntese Hidrotérmica

Nessa seção estão apresentados os resultados e discussões sobre o efeito dos parâmetros de síntese do CaTiO_3 puro por rota hidrotérmica em meio alcalino.

Os padrões de raios X das amostras CT são apresentados na Figura 4.1. Todas as amostras obtidas por tratamento hidrotérmico a 140 °C apresentaram picos que foram atribuídos à fase cristalina de CaTiO_3 (JCPDS 42-0423). Na amostra submetida a tratamento por 16 h foi detectada presença da fase carbonato de cálcio. Como nenhuma dos precursores apresenta o átomo de carbono em sua

estrutura, é possível que esse pico seja resultado de contaminação pelo próprio ar ambiente.

Figura 4.1 - Padrões de difração de raios X das amostras CT obtidas a 140 °C em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. Os picos relativos à fase CaCO₃ são indicados pelo asterisco.

Fonte: Elaborada pela autora.

Essas amostras de CT obtidas em diferentes tempos de síntese foram caracterizadas por microscopia eletrônica. Na Figura 4.2 pode ser observado que o material obtido consiste de partículas dispersas sem apresentar uma morfologia definida e partículas na forma de cubos que aparentemente tiveram seu crescimento ocorrendo através da formação de placas. O aumento do tempo de síntese não ocasionou alterações significativas na morfologia do material obtido uma vez que a morfologia predominante em todas as amostras foi de cubos.

Figura 4.2 - Imagens de MEV das amostras CT obtidas a 140 °C em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 8 apresenta os valores de área superficial específica (A. S.) de algumas amostras sintetizadas na qual se observa uma diminuição deste parâmetro com o aumento do tempo de síntese. Essa diminuição está relacionada ao fato dos cubos consolidarem a sua forma para maiores tempos, aproximando-se do formato de nanocubos. A escolha dos parâmetros de síntese para as amostras com dopantes foi baseada na maior A.S. que correspondeu à amostra submetida a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C.

Tabela 7 - Área superficial específica (A.S.) do CT puro.

Amostras	A.S. (m ² .g ⁻¹)
1 h	199,25
2 h	111,75
16 h	84,73

Fonte: Elaborada pela autora.

Para verificação do efeito da temperatura sobre as propriedades do CT, por tratar-se de um valor intermediário de tempo de tratamento hidrotérmico, fixou-se o parâmetro tempo de tratamento para 2 h. Na Figura 4.3 são apresentados os padrões de difração de raios X das amostras submetidas a temperaturas de 140 °C e 160 °C. Na amostra submetida à temperatura de 160 °C foi detectada presença da fase carbonato de cálcio. Como nenhuma dos precursores apresenta o átomo de carbono em sua estrutura, é possível que esse pico seja resultado de contaminação pelo próprio ar ambiente.

Figura 4.3 - Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 2 h em diferentes temperaturas. Os picos relativos à fase CaCO₃ são indicados pelo asterisco.

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras de CT obtidas a 140 °C e 160 °C foram caracterizadas por microscopia eletrônica. Na Figura 4.4 pode se observar a formação de aglomerados de nanopartículas sem uma forma definida, e como observado anteriormente, a presença de partículas na forma de cubos, alguns com suas faces bem definidas, outros apresentando placas sobre elas. Observam-se também alguns poucos cubos alongados. Como no caso anterior, a variação da temperatura do tratamento hidrotérmico não alterou significativamente a morfologia do material obtido, sendo a forma principal observada a de cubos.

Figura 4.4 - Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 2 h a 140 °C e 160 °C .

Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.2 Síntese Solvotérmica

Nessa seção são apresentados os resultados e discussões sobre o efeito dos parâmetros de síntese do CaTiO_3 puro através da rota solvotérmica.

Segundo Yang e colaboradores,³¹ a síntese do CT por rota única solvotérmica utilizando o polietilenoglicol 200 como solvente principal levaria a formação de cristais da fase CT no formato cúbico que se rearranjam em formato esférico durante o processo de *Ostwald ripening*. Além disso, a adição de pequenas quantidades de água (1,25% e 5%) aumentaria a taxa de recristalização da superfície das partículas, levando a um formato cúbico. Os parâmetros de síntese utilizados por Yang foram tratamento térmico a 180 °C por 15 h.³¹

Como o objetivo era obter a forma cúbica para melhor visualizar as alterações morfológicas dos dopantes, foi necessário adaptar a rota de síntese.

A Figura 4.5 apresenta os padrões de raios X das amostras CT sintetizadas por rota solvotérmica por 12 h a 180 °C. Todas as amostras apresentaram picos que foram atribuídos à fase cristalina de CaTiO_3 .

Figura 4.5 - Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C em diferentes concentrações de água.

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras de CT obtidas em diferentes concentrações de água foram caracterizadas por microscopia eletrônica. As micrografias apresentadas na Figura 4.6 mostram que a na ausência de água, houve a formação de nanoestruturas com um formato muito próximo a esferas, em bom acordo com o trabalho de Yang³¹. Entretanto, a adição de água durante o processo de solubilização dos precursores não levou a completa formação de nanocubos como era esperado. Para concentração de água a 1,25% há predominância de estruturas esféricas e para adição de 5% há a predominância de partículas na forma de cubos e ainda algumas partículas apresentando um formato esférico.

Figura 4.6 - Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C em diferentes concentrações de água.

Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.2.1 Síntese solvotérmica: Influência do material precursor

Foi também verificada a influência do material precursor sobre as propriedades do composto CT obtido através do método solvotérmico. Para isso, os parâmetros tempo (12 h) e temperatura (180 °C) de síntese foram mantidos fixos e o precursor do íon Ca^{+2} (nitrato de cálcio) foi substituído por cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A amostra sintetizada com cloreto de cálcio teve seu padrão de difração de raios X atribuídos à fase cristalina de CT (Figura 4.7).

Figura 4.7 - Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico (5% água) por 12 h a 180 °C em diferentes precursores.

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras CT obtidas utilizando diferentes precursores foram caracterizadas por microscopia eletrônica. Na Figura 4.8 observa-se que a amostra sintetizada a partir do cloreto de cálcio apresentou apenas formas cúbicas ao contrário da amostra sintetizada a partir do nitrato de cálcio, que possuía algumas estruturas esféricas. Desse modo, para melhor visualização das modificações dos dopantes na estrutura do CT, fixou-se os parâmetros tempo, temperatura e os precursores da síntese solvotérmica sendo cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e butóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$.

Figura 4.8 - Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico (5% água) por 12 h a 180 °C em diferentes precursores.

Fonte: Elaborada pela autora.

A área superficial específica (A.S.) do CT puro sintetizado pelo método solvotérmico (5% água) por 12 h a 180 °C com o precursor CaCl_2 foi determinada pelo método BET obtendo-se 4,95 m²/g. Observa-se que o valor de A.S. nas amostras obtidas pelo método solvotérmico é muito menor do que o obtido pelo hidrotérmico, uma vez que os grupos orgânicos tendem a estabilizar as estruturas em tamanhos menores que as obtidas em outros processos em meio aquoso.⁴⁰

4.2 Síntese dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT), $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (CTN), $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (CTM)

Nessa seção estão apresentados os resultados e discussões sobre o efeito da adição de dopantes sobre o composto CaTiO_3 (CT). Para isso, amostras dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT), $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (CTN), $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (CTM) foram sintetizadas por rota hidrotérmica e solvotérmica.

4.2.1 Síntese Hidrotérmica dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (CTN)

As sínteses dos compostos CNT e CTN por rota hidrotérmica foram realizadas a 140 °C por 1h. Essa escolha foi baseada na maior área superficial específica (A.S.) do composto CT puro sintetizado nessas condições.

Os padrões de raios X das amostras $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (CTN) para $x = 0,05$ são apresentados na Figura 4.9. Todas as amostras apresentaram picos que foram atribuídos à fase cristalina de CaTiO_3 . Na amostra CTN não houve formação de uma única fase, como se observa pela presença de picos de altas intensidades demonstrando que o processo de decomposição do precursor e formação dos produtos nestas condições foi incompleto. Os picos das fases secundárias coincidem com picos do composto CaCO_3 . Como nenhuma dos precursores apresenta o átomo de carbono em sua estrutura, é possível que esse pico seja resultado de contaminação pelo próprio ar ambiente.

Figura 4.9 - Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Ni^{+2} no sítio do Ca^{+2} e no sítio do Ti^{+4} . O gráfico na forma de barra refere-se a fase CaTiO_3 .

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras de CNT e CTN obtidas por rota hidrotérmica foram caracterizadas por microscopia eletrônica. Na Figura 4.10 pode ser observado que tanto o composto CT puro como os compostos CNT e CTN apresentam morfologia semelhante, com partículas em formato de cubos com crescimento através da

formação de placas além da presença de partículas dispersas sem apresentar uma morfologia definida. Não foi possível, portanto, verificar alterações morfológicas significativas conforme previa o estudo teórico realizado por *Alfredsson*.⁷

Figura 4.10 - Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Ni^{+2} no sítio do Ca^{+2} e no sítio do Ti^{+4} .

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 9 apresenta os valores de área superficial específica (A. S.) das amostras CNT e CTN. A presença do íon Ni^{+2} levou a diminuição da A.S. das amostras com substituição tanto no sítio do Ca^{+2} como no sítio do Ti^{+4} . A amostra CTN teve um valor de A.S. pequeno comparado ao CT puro, o que pode indicar que a presença dos carbonatos atrapalhou a medida.

Tabela 8 - Área superficial específica (A.S.) do CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Ni^{+2} no sítio do Ca^{+2} e no sítio do Ti^{+4} .

Amostras	A.S. ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
CaTiO_3	199,25
$\text{Ca}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{TiO}_3$	145,57
$\text{CaTi}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$	84,59

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.2 Síntese Solvotérmica dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT)

As sínteses dos compostos CNT por rota solvotérmica foram realizadas a 180 °C por 12h, sendo os precursores da síntese soluções de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$) e butóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$.

Os padrões de raios X das amostras $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiO}_3$ (CNT) para $x = 0,05$ e $x = 0,10$ são apresentados na Figura 4.11. As amostras apresentaram picos que foram atribuídos à fase cristalina de CaTiO_3 .

Figura 4.11 - Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Ni^{+2} no sítio do Ca^{+2} .
Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras de CNT obtidas por rota solvotérmica foram caracterizadas por microscopia eletrônica. Na Figura 4.12 observa-se que o composto CT puro e os compostos CNT apresentam morfologia semelhante, com partículas de formato cúbico bem definido e a presença de menor quantidade de partículas dispersas sem apresentar uma morfologia definida. Entretanto, não foi possível verificar alterações morfológicas significativas conforme previsto pelo estudo teórico de *Alfredsson*.⁷

Figura 4.12 - Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Ni^{+2} no sítio do Ca^{+2} .
Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de área superficial específica (A. S.) das amostras CNT são apresentados na Tabela 10. A presença do íon Ni^{+2} levou ao aumento da A.S. das amostras com substituição no sítio do Ca^{+2} , apesar de essas A.S. ainda serem muito menores que as observadas para as amostras sintetizadas pela rota hidrotérmica. Essa inversão da tendência observada, em comparação à síntese hidrotérmica, está relacionada ao solvente orgânico que influencia na formação das estruturas e reage com os defeitos da substituição dos íons de forma distinta de como a água reage.

Tabela 9 - Área superficial específica (A.S.) do CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Ni^{+2} no sítio do Ca^{+2} .

Amostras	A.S. ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
CaTiO_3	4,95
$\text{Ca}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{TiO}_3$	21,75
$\text{Ca}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{TiO}_3$	24,87

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.3 Síntese Hidrotérmica dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (CTM)

Os compostos CMT e CTM foram sintetizados por rota hidrotérmica a 140 °C por 1h, conforme parâmetros utilizados para síntese dos compostos CNT e CTN.

Na Figura 4.13 observa-se os padrões de raios X das amostras $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) e $\text{CaTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ (CTM) para $x = 0,05$. Todas as amostras apresentaram picos que foram atribuídos à fase cristalina de CaTiO_3 . Entretanto, as amostras dopadas apresentaram presença de picos de fortes intensidades demonstrando que o processo de decomposição do precursor e formação dos produtos nestas condições foi incompleto, não havendo formação de fase única. Os picos das fases secundárias coincidem com picos do composto CaCO_3 . Como nenhuma dos precursores apresenta o átomo de carbono em sua estrutura, é possível que esses picos sejam resultado de contaminação pelo próprio ar ambiente.

Figura 4.13 - Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Mg^{+2} no sítio do Ca^{+2} e no sítio do Ti^{+4} . O gráfico na forma de barra refere-se a fase CaTiO_3 .

Fonte: Elaborada pela autora

As amostras de CMT e CTM obtidas por rota hidrotérmica foram caracterizadas por microscopia eletrônica. Na Figura 4.14 observa-se que tanto o composto CT puro como os compostos CMT e CTM apresentam morfologia semelhante, com partículas em formato de cubos com crescimento através da formação de placas. Também há presença de partículas dispersas sem apresentar uma morfologia definida. Não foi possível, portanto, verificar alterações morfológicas significativas conforme previa o estudo teórico realizado por *Alfredsson*.⁷

Figura 4.14 - Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Mg^{+2} no sítio do Ca^{+2} e no sítio do Ti^{+4} .

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de área superficial específica (A. S.) das amostras CMT e CTM estão apresentados na Tabela 11. A presença do íon Mg^{+2} levou a diminuição

significativa da A.S. das amostras com substituição tanto no sítio do Ca^{+2} como no sítio do Ti^{+4} . Os valores de A.S. observados são pequenos comparado ao CT puro e podem indicar que a decomposição incompleta dos precursores atrapalhou a medida.

Tabela 10 - Área superficial específica (A.S.) do CT submetidas a tratamento hidrotérmico por 1 h a 140 °C nas formas pura, dopada com Mg^{+2} no sítio do Ca^{+2} e no sítio do Ti^{+4} .

Amostras	A.S. ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
CaTiO_3	199,25
$\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{TiO}_3$	4,99
$\text{CaTi}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_3$	12,27

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2.4 Síntese Solvotérmica dos compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT)

A síntese do composto CMT por rota solvotérmica foi realizada a 180 °C por 12h, sendo os precursores da síntese soluções de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$) e butóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$, conforme parâmetros utilizados para síntese dos compostos CNT.

Na Figura 4.15 observa-se o padrão de raios X da amostra $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (CMT) para $x = 0,05$. A amostra apresentou picos que foram atribuídos à fase cristalina de CaTiO_3 .

Figura 4.15 - Padrões de difração de raios X das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Mg^{+2} no sítio do Ca^{+2} .

Fonte: Elaborada pela autora.

A amostra de CMT obtida por rota solvotérmica foi caracterizada por microscopia eletrônica. Na Figura 4.16 observa-se que o composto CT puro e o composto CMT apresentam morfologia semelhante, com partículas de formato cúbico bem definido e a presença de partículas dispersas sem apresentar uma morfologia definida. Não foi possível, portanto, verificar alterações morfológicas significativas conforme previsto pelo estudo teórico de *Alfredsson*.⁷

Figura 4.16 - Imagens de MEV das amostras CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Mg^{+2} no sítio do Ca^{+2} .
Fonte: Elaborada pela autora

Os valores de área superficial específica (A. S.) da amostra CMT estão apresentados na Tabela 12. A presença do íon Mg^{+2} aumentou significativamente a A.S. da amostra com substituição no sítio do Ca^{+2} .

Tabela 11 - Área superficial específica (A.S.) do CT submetidas a tratamento solvotérmico por 12 h a 180 °C nas formas pura e dopada com Mg^{+2} no sítio do Ca^{+2} .

Amostras	A.S. ($m^2.g^{-1}$)
$CaTiO_3$	4,95
$Ca_{0,95}Mg_{0,05}TiO_3$	92,55

Fonte: Elaborada pela autora

4.3 Avaliação do potencial fotocatalítico

O potencial fotocatalítico das amostras de CT puro e dopado com diferentes proporções de Mg e Ni foi avaliado pelo acompanhamento da fotodegradação do corante rodamina B (Rho-B) em testes sob radiação ultravioleta (UVC).

4.3.1 Resultados da avaliação fotocatalítica de amostras obtidas através da Síntese Hidrotérmica

As curvas fotocatalíticas obtidas são apresentadas na Figura 4.17. Através destas curvas pode-se observar que todas as amostras sintetizadas apresentaram atividade fotocatalítica.

Figura 4.17 - Curvas fotocatalíticas das amostras submetidas a tratamento hidrotérmico da fase CT pura e dopada apresentando a diminuição da concentração relativa de Rho-B (C/C_0) com o tempo de irradiação UVC.

Fonte: Elaborada pela autora

A avaliação dos resultados da Figura 4.17 pode ser facilitada calculando-se as constantes de velocidades da reação de fotodegradação da Rho-B. O modelo mais adequado para estas curvas foi o modelo de reação de primeira ordem em relação à Rho-B.⁵³

A lei de velocidade para reação de fotodegradação da Rho-B pode ser representada pela equação 1. Nesta equação, v é a velocidade de fotodegradação de Rho-B, $[S.A.]$ a concentração de sítios ativos do catalisador e k' é a constante de velocidade da reação de fotodegradação ($k'=k.[S.A.]$) considerando que a concentração de sítios ativos do catalisador $[S.A.]$ é constante durante o processo fotocatalítico. Esta consideração é possível pois as quantidades de catalisador foram constantes durante todo o teste fotocatalítico (0,001 g de cada material).

$$v = \frac{dC}{dt} = k \cdot [S.A.] \cdot C = k' \cdot C \quad (1)$$

Denominando a concentração inicial de Rho-B como C_0 e integrando a Eq. 1 do tempo inicial t_0 ($t_0 = 0$) até um tempo t , a eq. 2 é obtida.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k' \cdot t \quad (2)$$

De acordo com a equação anterior, se um gráfico do negativo de $\ln (C/C_0)$ em função de t for construído, uma reta será obtida cuja inclinação k' é a constante da reação de fotodegradação que é de primeira ordem. A Tabela 12 apresenta os valores de k' obtidos por estes cálculos e os valores experimentais de área superficial específica (A. S.).

Tabela 12 - Valores de área superficial específica (A. S.) e constantes de velocidade (k') das amostras submetidas a tratamento hidrotérmico.

Amostras	A.S. (m².g⁻¹)	k' (10⁻² h⁻¹)
Rho-B pura	-	0,7
CT (1 h)	199,25	18,7
CT (2 h)	111,75	46,3
CT (16 h)	84,73	55,3
CMT 5%	4,99	4,6
CTM 5%	12,27	3,0
CNT 5%	145,57	1,6
CTN 5%	84,59	4,1

Fonte: Elaborada pela autora

As amostras de CT puro apresentaram maior fotoatividade em relação às amostras dopadas, sendo que a amostra obtida com 16 h de síntese apresentou o maior valor de k' (55,3). Embora os compostos CTN e CNT tenham áreas superficiais específicas comparáveis aos compostos CT puro, as suas eficiências fotocatalíticas foram menores. Essa diferença do comportamento esperado deve estar relacionada à decomposição incompleta dos precursores. Por outro lado, os compostos CMT e CTM, que apresentaram baixa A.S., tiveram baixa atividade fotocatalítica, o que condiz com a fotoatividade estar relacionada à área superficial específica do material. Desta forma, o processo de dopagem não foi efetivo para melhorar a eficiência destes materiais no processo de fotodegradação.

4.3.2 Resultados da avaliação fotocatalítica de amostras obtidas através da Síntese Solvotérmica

As amostras avaliadas referem-se aos compostos sintetizados por rota solvotérmica a 180 °C por 12h, sendo os precursores da síntese soluções de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e butóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$.

As curvas fotocatalíticas obtidas são apresentadas na Figura 4.18. É possível observar que todos os materiais sintetizados apresentaram atividade fotocatalítica.

Figura 4.18 - Curvas fotocatalíticas das amostras submetidas a tratamento solvotérmico da fase CT pura e dopada apresentando a diminuição da concentração relativa de Rho-B (C/C_0) com o tempo de irradiação UVC.

Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 13 apresenta os valores de k' obtidos por estes cálculos e os valores experimentais de área superficial específica (A. S.). É possível verificar que a amostra CMT 5%, que apresentou maior área superficial específica entre as amostras sintetizadas por rota solvotérmica, apresentou maior fotoatividade ($k'=14,4$) em relação às amostras pura e CNT. Os compostos CNT apresentaram um discreto aumento de A.S. com relação à amostra pura e também um pequeno aumento da atividade fotocatalítica. Para a síntese solvotérmica, portanto, a dopagem com Mg favoreceu a eficiência destes materiais no processo de fotodegradação.

Tabela 13 - Valores de área superficial específica (A. S.) e constantes de velocidade (k') das amostras submetidas a tratamento solvotérmico.

Amostras	A.S. ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	k' (10^{-2} h^{-1})
Rho-B pura	-	0,7
CT (1 h)	4,95	2,6
CMT 5%	92,55	14,4
CNT 5%	4,99	3,7
CNT 10%	12,27	3,0

Fonte: Elaborada pela autora

Comparativamente, os compostos sintetizados por método hidrotérmico apresentaram maior atividade fotocatalítica que os sintetizados por solvotérmico. O composto CT puro obtido com 16 h de tratamento hidrotérmico degradou 89,01% do corante rodamina-B em 4h enquanto o composto CT puro obtido por tratamento solvotérmico degradou somente 16,12%.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho de mestrado apresentou resultados sobre a síntese da fase CT obtida através do método hidrotérmico onde foi avaliada a influência das condições de síntese e da presença de íons dopantes nas características estruturais, microestruturais e propriedades fotocatalíticas dos materiais obtidos.

Em nenhum dos casos foi possível verificar alterações significativas na morfologia que confirmassem a teoria proposta por Alfredsson.⁷ O estudo teórico foi baseado em uma síntese de crescimento de cristais por fluxo, em temperaturas mais elevadas e por tempos mais longos. A síntese pelo método hidrotérmico tem condições mais brandas e por tempos mais curtos, o que pode levar a morfologias distintas das esperadas por métodos tradicionais.

A inserção dos dopantes levou a alterações nas propriedades físicas e fotocatalíticas dos compostos. A dopagem com o Ni aumentou a área superficial no método solvotérmico e diminuiu no método hidrotérmico. Em nenhum dos casos, porém, foi observada atividade fotocatalítica significativa. A dopagem com Mg aumentou significativamente a área superficial no método solvotérmico e diminuiu no método hidrotérmico. Entretanto, foi observada atividade catalítica somente na amostra CT sintetizada através do método solvotérmico.

A medida da fotodegradação do corante rodamina B permitiu concluir que o método hidrotérmico mostrou-se mais efetivo que o método solvotérmico para sintetizar compostos com maior atividade fotocatalítica. Os compostos CT puro apresentaram maior atividade que as amostras dopadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Estudo da variação dos tempos e temperaturas de tratamento hidrotérmico em condições mais abrangentes que as aplicadas neste trabalho. Os dados obtidos permitiram uma observação preliminar, porém as variações morfológicas podem ser mais bem estudadas.
- Estudo da inserção dos dopantes no sítio do cálcio e do titânio e detalhamento dos picos de difração das amostras dopadas.
- Estudos sobre os sítios ativos em processos fotocatalíticos, que foram pouco abordados na literatura, para compreensão dos mecanismos envolvidos nestes processos. Poderiam ser feitos estudos de caracterização de diferentes materiais por espectroscopia XAFS, correlacionando-os com as suas fotoatividades.

REFERÊNCIAS

- 1 RAO, C. N. R. Transition metal oxides. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 291-326, 1989.
- 2 KOLAR, D. Chemical research needed to improve high-temperature processing of advanced ceramic materials (Technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 8, p. 1425-1448, 2000.
- 3 FENG, S.; XU, R. New materials in hydrothermal synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 3, p. 239-247, 2001.
- 4 DA SILVA, L. F. et al. Acetone gas sensor based on α -Ag₂WO₄ nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 186-190, 2016. doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.078.
- 5 KUTTY, T. R. N.; VIVEKANANDAN, R. Preparation of CaTiO₃ fine powders by the hydrothermal method. **Materials Letters**, v. 5, n. 3, p. 79-83, 1987.
- 6 CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.
- 7 ALFREDSSON, M. et al. Dopant control over the crystal morphology of ceramic materials. **Surface Science**, v. 601, n. 21, p. 4793-4800, 2007.
- 8 SCHMIDT, L. J. Tracking down the truth of Perovski. In: ROCHESTER MINERALOGICAL SYMPOSIUM, 38., 2011, New York. **Proceedings...** New York: Carnegie Mineralogical, 2011. p. 31-32.
- 9 PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2018, 2001.
- 10 MOREIRA, M. L. et al. Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5174-5185, 2009.
- 11 SMYTH, D. M. Defects and order in perovskite-related oxides. **Annual Review of Materials Science**, v. 15, n. 1, p. 329-357, 1985.
- 12 PEREIRA, S. C. et al. Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 77-82, 2014.
- 13 SZAFRANIAK, I.; ALEXE, M. Hydrothermal growth of nanosize ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 291, n. 1, p. 19-26, 2003.

- 14 DAMJANOVIC, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 9, p. 1267, 1998.
- 15 KAY, H. F.; BAILEY, P. C. Structure and properties of CaTiO_3 . **Acta Crystallographica**, v. 10, n. 3, p. 219-226, 1957.
- 16 REDFERN, S. A. High-temperature structural phase transitions in perovskite. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 8, n. 43, p. 8267, 1996.
- 17 MEISHENG, H.; WENK, H. R.; SINITSYNA, D. Microstructures in natural perovskites. **American Mineralogist**, v. 77, n. 3-4, p. 359-373, 1992.
- 18 MATHER, G. C.; ISLAM, M. S.; FIGUEIREDO, F. M. Atomistic study of a CaTiO_3 -based mixed conductor: defects, nanoscale clusters, and oxide-ion migration. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 6, p. 905-912, 2007.
- 19 HUANG, Y. J.; CHIU, H. T.; LEE, C. Y. Growth of CaTiO_3 dendrites and rectangular prisms through a wet chemical method. **CrystEngComm**, v. 11, n. 9, p. 1904-1909, 2009.
- 20 WANG, X. et al. Electro- mechano- optical conversions in Pr^{3+} -doped BaTiO_3 - CaTiO_3 ceramics. **Advanced Materials**, v. 17, n. 10, p. 1254-1258, 2005.
- 21 INOUE, M. et al. Effect of a new titanium coating material (CaTiO_3 -aC) prepared by thermal decomposition method on osteoblastic cell response. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 24, n. 7, p. 657, 2009.
- 22 ZHENG, H. et al. Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO_3 -based microwave ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 14, p. 2653-2659, 2003.
- 23 SOLEDADE, L. E. B. et al. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO_3 —the influence of acceptor-type dopants. **Applied Physics A**, v. 75, n. 5, p. 629-632, 2002.
- 24 DE LAZARO, S. et al. Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO_3 lattice modifier. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p. 111904, 2007.
- 25 WEBSTER, T. J. et al. Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO_3 . **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 67, n. 3, p. 975-980, 2003.
- 26 MIZOGUCHI, H. et al. Decomposition of water by a CaTiO_3 photocatalyst under UV light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 15, p. 2401-2406, 2002.

- 27 DUNYUSHKINA, L. A.; DEMIN, A. K.; ZHURAVLEV, B. V. Electrical conductivity of iron-doped calcium titanate. **Solid State Ionics**, v. 116, n. 1, p. 85-88, 1999.
- 28 MAZZO, T. M. et al. Europium-doped calcium titanate: optical and structural evaluations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 154-162, 2014. doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.174.
- 29 PFAFF, G. Synthesis of calcium titanate powders by the sol-gel process. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 1, p. 58-62, 1994.
- 30 DA SILVA, R. S.; BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES, A. C. Synthesis of non-agglomerated Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ nanopowders by a modified polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 173-179, 2007.
- 31 YANG, X. et al. Formation mechanism of CaTiO₃ hollow crystals with different microstructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 40, p. 14279-14287, 2010.
- 32 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 2013.
- 33 LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- 34 BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. Norwich: William Andrew, 2012.
- 35 OSKAM, G. et al. Coarsening of metal oxide nanoparticles. **Physical Review E**, v. 66, n. 1, p. 011403, 2002.
- 36 PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 10, p. 1549-1557, 1999.
- 37 RIBEIRO, C. et al. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 4, p. 690-696, 2005.
- 38 YANQING, Z. et al. Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 5, p. 1547-1551, 2001.
- 39 GARNWEITNER, G.; NIEDERBERGER, M. Nonaqueous and surfactant-free synthesis routes to metal oxide nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1801-1808, 2006.

- 40 NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. **Chemistry–A European Journal**, v. 12, n. 28, p. 7282-7302, 2006.
- 41 MOURÃO, H. A. J. L. **Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de titânio**. 2012. 149 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- 42 LEE, H. B. et al. Atomistic simulations of grain boundary segregation in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia and gadolinia-doped ceria solid oxide electrolytes. **Acta Materialia**, v. 61, n. 10, p. 3872-3887, 2013.
- 43 ZHANG, H. et al. Electronic structure and photocatalytic properties of copper-doped CaTiO₃. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 7, p. 2713-2716, 2010.
- 44 WANG, F. et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. **Nature**, v. 463, n. 7284, p. 1061-1065, 2010.
- 45 GENG, Jiaqing et al. Carbon-modified TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 3, p. 352-355, 2008.
- 46 BAVYKIN, Dmitry V.; FRIEDRICH, Jens M.; WALSH, Frank C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2807-2824, 2006.
- 47 DE MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: a comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 105, n. 3, p. 298-305, 2011.
- 48 LENCKA, M. M.; RIMAN, R. E. Thermodynamics of the hydrothermal synthesis of calcium titanate with reference to other alkaline-earth titanates. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 1, p. 18-25, 1995.
- 49 DA SILVA, L. F. et al. Novel SrTi_{1-x}Fe_xO₃ nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **CrystEngComm**, v. 14, n. 11, p. 4068-4073, 2012.
- 50 KLUG, H. P. et al. **X-ray diffraction procedures**. New York: Wiley, 1954.
- 51 CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 2001.

52 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

53 MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: general**, v. 382, n. 2, p. 284-292, 2010.