UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES NANORECOBERTAS A BASE DE TiO_2 E Ni

Tuane Porto da Silva

Pelotas, 2009

Tuane Porto da Silva

Desenvolvimento e caracterização de superfícies nanorecobertas à base de TiO_2 e Ni

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Neftali Lênin Villarreal Carreño

Pelotas, 2009.

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “Desenvolvimento e Caracterização de Superfícies Nanorecobertas à base de TiO_2 e Ni”, de autoria de Tuane Porto da Silva.

Banca examinadora:

.....……

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño (Orientador)

.....

Prof. Drª. Márcia Mesko(UFPEL)

.....

Prof. Drª Silvana Inês Wolke (FURG)

“Se um dia tudo lhe parecer perdido, lembre-se de que você nasceu sem nada, e que tudo que conseguiu foi através de esforços e os esforços nunca se perdem, somente dignificam as pessoas."

Charles Chaplin

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Ligia e Rogério, minha irmã Gabriela e ao meu amor Manoel Osório, pelo carinho e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, sobretudo a Deus, pela energia, saúde e proteção que sempre me concedeu, e por ser presença constante, principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos meus Pais, Ligia e Rogério, por serem meus queridos pais, pela educação, carinho e apoio incondicional em todas as etapas da minha vida.

A minha irmã Gabriela que sempre esteve ao meu lado me dando força e incentivo. E meu cunhado Luciano pela amizade.

Agradeço também ao meu noivo Manoel Osório, pelo amor, compreensão e companheirismo, como também seus pais Vera e André pela ajuda e amizade.

Agradeço meus avós, Direceu e Nilza e minha vó Nadir, por serem meus queridos avós, pelo amor e pela ajuda sempre.

Agradeço meu orientador Prof.Dr. Neftali Lênin Villareal Carreño que em 2008 abriu as portas de seu grupo de pesquisa e colocou um norte a seguir em minha vida acadêmica. E por colocar minha paciência à prova na cobrança de que tudo pode ser realizado "rapidinho".

Aos meus colegas do laboratório – LMC, Cristiane, Matheus, Patrícia, Rossana, Luana e Simone pela amizade, discussões de trabalho e pelas boas risadas que me proporcionaram. Em especial a Cris, pelo apoio dado sempre que necessitei com seu conhecimento e bom humor me ajudou muito no meu trabalho.

Aos meus colegas de Mestrado, Greice, Márcia, Beatriz, Sandra, Marcelo Alves, Marcelo Moncks e Danielle entre tantos outros, pelo apoio sempre, incentivo e palavras confortantes.

Agradeço também as pessoas que conheci na UFPEL, Adriane, Claudinéia, Zé, Anderson, Márcio, Cleonice e Gisele que ao longo do ano foram se tornando meus amigos.

Gostaria de deixar também meus agradecimentos aos membros da banca que aceitaram participar de minha avaliação e com isto contribuir para a finalização deste trabalho.

Agradeço a todos aqueles que até este momento contribuíram de alguma maneira para execução deste trabalho, seja no meio acadêmico, profissional ou pessoal, pois sem a colaboração de tais pessoas não seria possível o andamento e conclusão desta atividade tão importante em minha vida.

A todos vocês e aqueles que por ventura eu tenha esquecido os meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

Título: **Desenvolvimento e caracterização de superfícies nanorecobertas à base de TiO_2 e Ni**

Autor: Tuane Porto da Silva

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villareal Carreño

Atualmente os nanocompósitos têm sido o foco principal de diversas áreas de pesquisa. Principalmente devido ao fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas, ausentes no mesmo material em tamanho macro e microscópico, são observadas nessa nova escala. Este trabalho é voltado à obtenção de nanocompósitos à base de TiO_2 e Ni, os quais foram sintetizados e caracterizados. O procedimento de preparação de nanocompósitos à base de "Halloysite Nanoclay" nanorecoberta com TiO_2 e Ni, utilizando o método dos Precursores Poliméricos é apresentado. Através dessa síntese, foram obtidas partículas de tamanho médio variando entre 7 e 35 nm. Os produtos obtidos foram caracterizados por Granulometria, Fisissorção de N_2 a 77 K (BET), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados alcançados permitiram concluir que o método foi eficiente e adequado para obter nanocompósitos cerâmicos funcionalizados à base de TiO_2/Ni na superfície da argila. Esta funcionalização pode ser fortemente influenciada em função da concentração do sal metálico no precursor polimérico, e pela temperatura de calcinação, observando a formação de uma solução sólida preferencialmente na presença da fase rutila de TiO_2.

Palavras-chave: nanocompósitos, nanorecobrimento, dióxido de titânio, níquel.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Pelotas, Julho de 2009.

ABSTRACT

Title: **Development and characterization of surfaces nanocoating the basis for TiO_2 and Ni**

Author: Tuane Porto da Silva

Academic Advisor: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villareal Carreño

Currently the nanocomposites have been the main focus of several areas of research. Mainly due to new and unusual physical and chemical properties, absent in the same material in macro and microscopic size, are observed in this new scale. This work is aimed to obtain nanocomposites based on TiO_2 and Ni, which were synthesized and characterized. The procedure for preparation of nanocomposites based on "Halloysite Nanoclay" nanocoating with TiO_2 and Ni, using the polymeric precursor method is presented. Through this synthesis, were obtained for particle size ranging between 7 and 35 nm. The products were characterized by size, physisorption of N_2 at 77 K (BET), energy dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) . The results indicated that the method was efficient and appropriate for ceramic nanocomposites based on functionalized TiO_2/Ni on the surface of the clay. This functionalization may be strongly influenced depending on the concentration of metal salt in the precursor polymer, and the temperature of calcination, observing the formation of a solid solution preferably in the presence of rutile phase of TiO_2.

Keywords: nanocomposites, nanocoating, titanium dioxide, nickel.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Master Dissertation in Chemistry

Pelotas, July, 2009

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional.....4
Figura 2: Reações envolvidas no método Pechini.....6
Figura 3: Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel.....8
Figura 4: Zonas e interfaces num processo de CVD.....10
Figura 5: Esquema de um reator para CVD utilizado no laboratório de materiais e catálise (LMC). 12
Figura 6: Diversas áreas que a nanotecnologia abrange. 14
Figura 7: Bolsa de plástico porosa recoberta com nanocerâmicas para filtrar a água. ..14
Figura 8: Língua eletrônica desenvolvido pela EMBRAPA.....15
Figura 9: Nanoinjetores – Nanorobô vagando pelo sistema sanguíneo, para injetar substâncias e capturar amostras de sangue para testes. 15
Figura 10: Cosméticos que já estão no mercado utilizando nanotecnologia em sua formulação.....16
Figura 11: Imagem de MET dos nanotubos da argila Halloysite. 18
Figura 12: Modelo para difração de raios X para dois átomos. 20
Figura 13: Derivação da equação de Bragg. 21
Figura 14: Equipamento e funcionamento do analisador de partículas, CILAS 1064.....22
Figura 15: Isotermas (n *versus* P/P_0) do tipo I ao tipo VI.....24
Figura 16: Esquemas de um microscópio eletrônico de transmissão – MET.....28
Figura 17: Modelo de um microscópio eletrônico de varredura e microanálises. 27
Figura 18: Desenho esquemático da coluna do microscópio eletrônico de varredura....28
Figura 19: Esquema de funcionamento do EDX. 30
Figura 20: Fluxograma com as etapas de obtenção do nanocompósito TiO_2-Ni.....33
Figura 21: Granulômetro, Cilas 1064, utilizado nas análises. 35
Figura 22: Equipamento utilizado para as análises da área superficial e distribuição de tamanhos de poros..... 36
Figura 23: Equipamento EDX, utilizado nas análises.....36
Figura 24: Difratômetro de raios X utilizado para as análises. 37

Figura 25: Microscópio eletrônico de varredura (A) MEV-FEG – UFSC e (B) MEV - UFPEL.....38
Figura 26: Esquema ilustrativo da preparação de amostras para análise no HRTEM. ..39
Figura 27: Gráfico ilustrativo de granulometro para o material RTiNi 700 ºC.....41
Figura 28: Gráfico ilustrativo de Granulometro para o material RTiNi 1000 ºC 41
Figura 29: Comportamento de adsorção de N_2 a 77 K (-▪-) e dessorção (-●-), para as amostras em diferentes temperaturas e distribuição de tamanhos de poros calculados pelo método BJH. 43
Figura 30: Espectro de EDX dos nanocompósitos de TiO_2 e Ni sintetizados a diferentes temperaturas. 45
Figura 31: Espectro de EDX da argila Halloysite Nanoclay sem modificação química ..46
Figura 32: Padrão de difração de raios X das amostras com Níquel e Titânio calcinadas em diferentes temperaturas.....48
Figura 33: Ampliação dos picos de TiO_2 e Ni obtidos por difração de raios X.....49
Figura 34: Padrão de difração de raios X das amostras de TiO_2 calcinadas em diferentes temperaturas. 50
Figura 35: Padrão de difração de raios X das amostras de TiO_2 e Ni sem argila calcinadas em atmosfera oxidativa e inerte a 500 ºC.....51
Figura 36: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG) das amostras calcinadas a 450 ºC.....53
Figura 37: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (A) TiO_2 e Ni sintetizados a 700 ºC e (B) TiO_2 e Ni sintetizados a 1000 ºC.....54
Figura 38: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (A) Argila recoberta com TiO_2 sintetizado a 400 ºC e (B) Mapeamento de MEV acoplado em EDX da Argila recoberta com TiO_2 sintetizado a 400 ºC.....55
Figura 39: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (A) Argila recoberta com TiO_2 sintetizado a 1000 ºC e (B) Mapeamento de MEV acoplado em EDX Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Argila recoberta com TiO_2 sintetizado a 1000 ºC 55
Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de TiO_2 e Ni calcinadas a 1000º C.....56

Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de TiO_2 sem Ni calcinadas a 1000º C. 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos poros de acordo com o seu diâmetro 25
Tabela 2: Reagentes utilizados na obtenção dos pós cerâmicos a base de argila nanorecoberta com TiO_2 e Ni. 32
Tabela 3: Amostras e temperaturas de pirólise das nanopartículas de TiO_2 e Ni sintetizadas. 33
Tabela 4: Amostras e temperaturas de pirólise das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas. 34
Tabela 5: Tamanho médio das partículas obtidas por granulometria. 40
Tabela 6: Área superficial, diâmetro e volume de poros obtidos na fissisorção de N_2. ..44
Tabela 7: Resultados qualitativos dos nanocompósitos de TiO_2 e Ni 45
Tabela 8: Resultados qualitativos da argila Halloysite nanoclay. 46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC: Ácido cítrico

BET: Método de Brunauer, Emmett e Teller

BJH: Método de Barret, Joyner e Halenda

CG: Cromatografia gasosa

DQV: Método da deposição química à vapor

EDX: Energia dispersiva de raios X

EDS: Espectroscopia de dispersão de energia de raios X

EG: Etilenoglicol

EMBRAPA: Empresa brasileira de pesquisa agropecuária

FEG: Microscopia eletrônica por emissão de campo

FM: Fase móvel

JCPDS: Joint Committee of Powder Diffraction Standards

LALLS: Espalhamento de luz laser de baixo ângulo

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

PFT: Processo Fischer-Tropsch

SG: Sol-Gel

So: Área superficial específica

Vp: Volume médio de poros

Dp: Diâmetro médio de poros

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS VI
RESUMO VIII
ABSTRACT IX
LISTA DE FIGURAS X
LISTA DE TABELAS XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS XIV
1. Introdução 1
1.1. Objetivo geral 2
1.2. Objetivos específicos 2
2. Revisão da literatura 3
2.1. Materiais nanoestruturados 3
2.2. Diferentes métodos de síntese de materiais nanoestruturados 5
2.2.1. Método dos precursores poliméricos 5
2.2.2. Método Sol-Gel 6
2.2.3. Síntese hidrotermal 8
2.2.4. Método da deposição química á vapor (CVD) 9
2.3. Nanotecnologia e suas aplicações 12
2.3.1. Características e aplicações dos compostos com Titânio 16
2.3.2. Caracteríssticas e aplicações de compostos com Ni 17
2.3.3. Argilas Halloysites Nanoclay 18
2.4. Técnicas utilizadas para a caracterização de nanomateriais 19
2.4.1. Difração de raios X. 19
2.4.1.1. Mecanismo de difração 19
2.4.1.2. A equação de Bragg 20
2.4.2. Análise granulométrica 22
2.7.3. Área superficial específica (BET) 22
2.4.4. Microscópio eletrônico de transmissão - MET 25
2.4.5. Microscópio eletrônico de varredura - MEV 27
2.4.6. Energia dispersiva de raios X (EDX) 29

2.4.7. Microscopia eletrônica por emissão de campo - FEG.....30
3. Metodologia.....31
3.1 Síntese química das nanopartículas TiO_2-Ni imersas em uma matriz de argila amorfa “Halloysite Nanoclay” por intermédio do método dos precursores poliméricos.....31
3.2 Síntese química das nanopartículas TiO_2 imersas em uma matriz de argila “Halloysite Nanoclay” por intermédio do método dos precursores poliméricos.....34
3.3. Caracterização.....35
3.3.1. Granulômetro.....35
3.3.2. Área superficial especifica.....35
3.3.3. Energia dispersiva de raios X (EDX).....36
3.3.4. Difração de raios X.....37
3.3.5. Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....38
3.3.6. Microscópio eletrônico de transmissão(MET).....38
4. Resultados e Discussão.....40
4.1. Analise granulométrica.....40
4.2. Analise de área superficial especifica.....41
4.3. Estudo por energia dispersiva de raios X.....44
4.4. Estudo por difração de raios X.....46
4.4.1. Determinação do tamanho médio do cristalito.....52
4.5. Microscopia eletrônica de varredura.....54
4.6. Microscopia eletrônica de transmissão.....56
5. Conclusões.....58
6. Referências.....62

1. Introdução

O estudo de materiais cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros (chamados de nanomateriais), ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como "Nanociência e Nanotecnologia",[1] devido às possibilidades de melhoria das diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter em comparação aos materiais obtidos pelos processos convencionais. Materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas que apresentam pelo menos uma das suas dimensões inferior a 100 nm.[2]

Atualmente o estudo da produção e caracterização de materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica.[3] As propriedades dos materiais, da maneira pela qual as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho das partículas dos mesmos. Em outras palavras, todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas etc.), da forma pela qual as conhecemos, manifestam-se a partir de um determinado tamanho.[4]

Este trabalho apresenta a síntese de um nanocompósito produzido através de um revestimento feito com nanomateriais, esse revestimento é simplesmente o ato de cobrir um material com uma ou mais camadas em escala de nanômetros, chamado, então, de nanorecobrimento. Quando ocorre um processo de recobrimento, formando uma camada relativamente espessa ao redor de uma matriz, a estrutura obtida é geralmente denominada “core-shell” (núcleo-casca). Isto porque o material depositado forma uma casca sobre o suporte, que atua como núcleo. Estruturas do tipo core-shell são um recente avanço dentro do campo da nanociência. A combinação de dois materiais, um agindo como matriz e outro como cápsula resulta em estruturas com interessantes propriedades físicas e químicas, diferentes daquelas encontradas apenas na matriz. Desta forma materiais nanorecobertos se tornam atrativos do ponto de vista científico e tecnológico.[5, 6]

Um nanocompósito é compreendido de uma combinação de duas ou mais substâncias em escala nanométrica, produzindo desse modo um material que geralmente realça suas propriedades específicas, devido à combinação de suas

propriedades e/ou a estruturação de seus componentes.[5] Algumas das aplicações desses nanocompósitos seria na modificação de superfícies e aplicações tecnológicas, tais como catalíticas, como no caso das reações de reforma do metano e do gás natural, pois essas reações são de elevado interesse para obtenção de novas fontes de energia alternativas (gás de sínteses).[7]

Vários métodos de síntese química podem ser utilizados para a fabricação desses nanocompósitos, tais como: sol-gel,[8,9] condensação a gás inerte,[10] evaporação por plasma,[11] pirólise spray ultrasônico,[12] técnicas hidrotérmicas,[13] deposição química a vapor[14] e processo aerosol.[15,16] Neste trabalho é apresentada a síntese de nanocompósitos de TiO_2/Ni recobrindo a base de uma matriz cerâmica (Halloysite Nanoclay), preparada pelo método dos precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini.[17]

1.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar nanocompósitos à base de dióxido de titânio e níquel suportados homogeneamente na superfície de uma matriz de argila “Halloysite Nanoclay” utilizando o método dos precursores poliméricos.

1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o material à base de argila Halloysite pelo método Pechini;
- Caracterizar o material cerâmico;
- Modelar superfícies ativas à base de TiO_2 e Ni, por intermédio da concentração e espessura da camada suportada na base de argila;
- Determinar os parâmetros que influenciam as modificações das nanopartículas de TiO_2 e Ni depositadas;

2. Revisão da literatura

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura, que compreende as definições e as principais técnicas de síntese e caracterização de materiais nanoestruturados, importantes para a realização deste trabalho.

2.1. Materiais nanoestruturados

Materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos, com tamanho de grão na ordem de nanômetros (10^{-9} m) – nm (tipicamente menores que 100 nm) e constituídos principalmente de cristalitos.[18] Segundo Gleiter,[19] um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1 – 10 nm.

Devido a estas dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos convencionais. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais.

Os materiais nanoestruturados podem exibir aumento de resistência e/ou dureza, melhores ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico e propriedades magnéticas superiores. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação e variação do tempo – temperatura.

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias.

a) A primeira categoria compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos. Este tipo de estrutura pode ser obtido por várias técnicas, tais como deposição química ou física de vapor, condensação de gás inerte, precipitação de vapor, líquido supersaturado ou sólido.

b) A segunda categoria compreende materiais em que a microestrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, “nanoclusters” de grafite recobertos com uma camada de partículas de cobalto.[20, 21] Pode-se obter este tipo de estrutura por técnicas como deposição química ou física de vapor e irradiação laser. Sendo este último o procedimento mais largamente aplicado para modificar a composição e/ou a estrutura atômica da superfície de um sólido em escala nanométrica.

c) A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com microestrutura na escala de nanômetros. A liga Ti_5Si_3 é um exemplo deste tipo de material. Existem várias técnicas para se obter este tipo de estrutura desde a mistura mecânica (moagem) até a deposição química ou física de vapor. Segundo Gleiter,[19] os vários tipos de materiais nanoestruturados podem ser classificados de acordo com sua composição química e a forma dimensional dos cristalitos (elemento estrutural). A Figura 1 ilustra esquematicamente esta classificação dos materiais nanoestruturados.

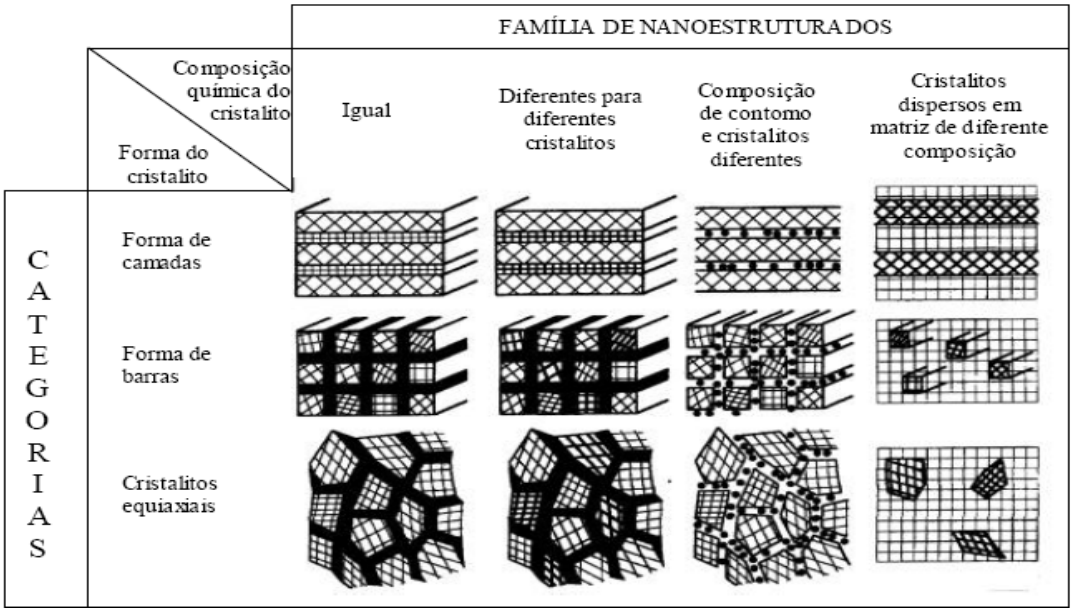


Figura 1: Classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e a forma dimensional.[19]

2.2. Diferentes métodos de síntese de materiais nanoestruturados

2.2.1. Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos, baseado na patente de Pechini[17], (Fig. 2), consite na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em solução aquosa) com ácidos carboxílicos (geralmente ácido cítrico, AC) e posterior polimerização através de uma reação de poliesterifcação com poliálcoois (etilenoglicol, EG) visando a uma distribuição melhor dos cátions (aleatoriamente) a nível atômico na estrutura polimérica. Para isso, é formada uma solução contendo o AC, EG e a quantidade estequiométrica do metal ou metais desejados. A agitação e o aquecimento a temperaturas moderadas (100 a 200 ºC) causam reações de condensação, com formação de moléculas de ésteres e de água. Durante o aquecimento a estas temperaturas ocorre a poliesterificação (que é decorrente da adição de EG) e a maior parte do excesso de água é retirada, resultando numa resina polimérica, solúvel em água. A seguir, o poliéster é calcinado numa temperatura de 300 ºC para remoção do excesso de material orgânico na forma de CO_2 e água. Zanett[22] realizou estudos variando-se a relação ácido cítrico/etilenoglicol, e concluiu que ocorre apenas uma variação nas temperaturas de eliminação do material orgânico, sendo que outras reações não são observadas. MacLachlan e colaboradores,[23] descrevem um interessante método de processamento de nanocompósitos usando precursores poliméricos, através do qual foi possível o controle das propriedades magnéticas, direcionando-se a pirólise do material e obtendo-se partículas nanométricas de Fe dispersas em uma matriz cerâmica amorfa formada por Si, C e Ni.

Assim, este apresenta algumas vantagens como a homogeneidade química dos multicomponentes, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento. Contudo, apresenta também como desvantagens a elevada quantidade de matéria orgânica, que gera uma grande perda de massa.[24]

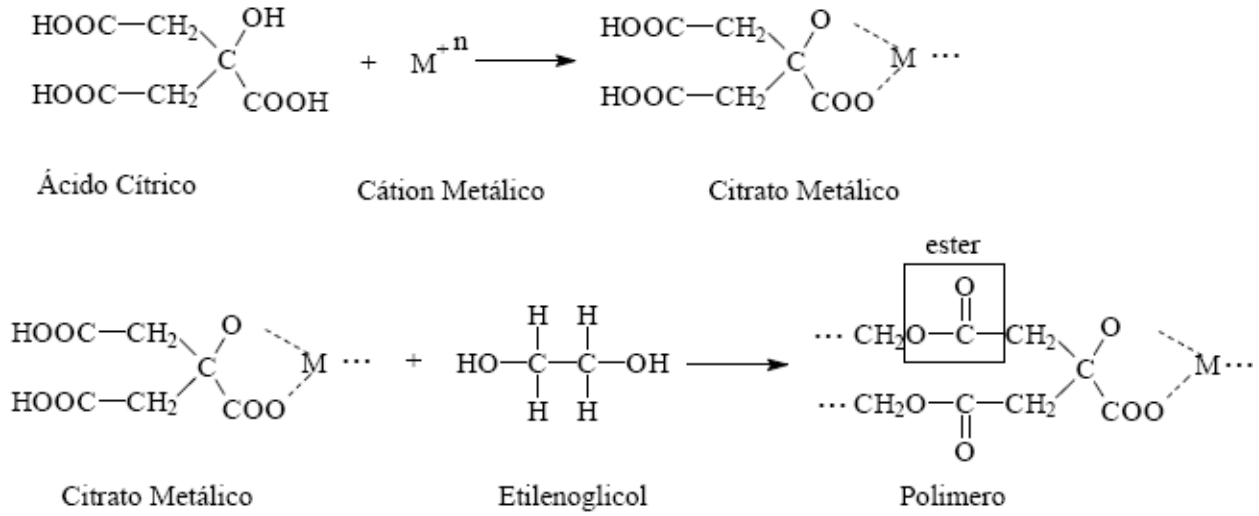


Figura 2: Reações envolvidas no método Pechini.[25]

2.2.2. Método Sol-Gel

O termo “sol” é definido como uma dispersão de partículas coloidais em um líquido (dimensões entre 1-100 nm), enquanto que o termo gel é definido como um sistema formado por uma rede rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas.[28,35] Os géis, após secagem, podem ser em alguns casos os produtos finais ou podem ser submetidos à calcinação e/ou sinterização a temperaturas relativamente baixas para obter pós, fibras, monólitos ou recobrimentos cerâmicos.[36]

No método Sol-Gel materiais inorgânicos podem ser preparados a partir de soluções contendo sais inorgânicos (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.), compostos metálicos, tais como alcóxidos, ou outros sais orgânicos ou inorgânicos, como fontes de cátions, água como agente de hidrólise e álcoois como solventes. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente,[26-29] pois os materiais obtidos mostram propriedades mais vantajosas do que os preparados por métodos tradicionais, como por exemplo, a obtenção de materiais de composição uniforme e estrutura controlada.[30-34]

Como resultado da hidrólise dos precursores metálicos a solução se torna um sol. As reações continuam, e pouco a pouco interligam as partículas, solidificando o sol em um gel. A Figura 3 ilustra, esquematicamente, as modificações estruturais que

ocorrem durante a transição sol-gel, segundo a abordagem de Iler.[35] Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Fig. 3a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio, temperatura e pH, por exemplo, essas partículas podem se ligar formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Fig. 3b e 3c) denominadas microgel. Essas regiões crescem até a rede sólida ocupar cerca da metade do volume total (Fig. 3d). Nessa situação, a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Fig. 3e), formando uma rede contínua por todo o sistema (Fig. 3f).[33]

Pode-se dizer que o método sol-gel consiste basicamente das seguintes etapas: mistura dos reagentes, gelificação, envelhecimento do gel e secagem. Após a secagem um xerogel é formado. Secando-se o gel em condições supercríticas obtém-se um aerogel.[33,37] As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, gel e do xerogel, influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final.[26 - 29]

Há um grande crescimento no interesse pelo método sol-gel. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este processo permitem o controle de uma série de variáveis, como a homogeneidade, a porosidade, o estado físico, a composição química, a viscosidade e a resistência mecânica, além de temperaturas de processamento muito inferiores quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas, por exemplo.[37-39]

O emprego de baixas temperaturas possibilita maior controle na manipulação do material, até mesmo em escala nanométrica. Isso permite incorporar à estrutura diversos tipos de materiais, inclusive orgânicos, para diferentes aplicações.

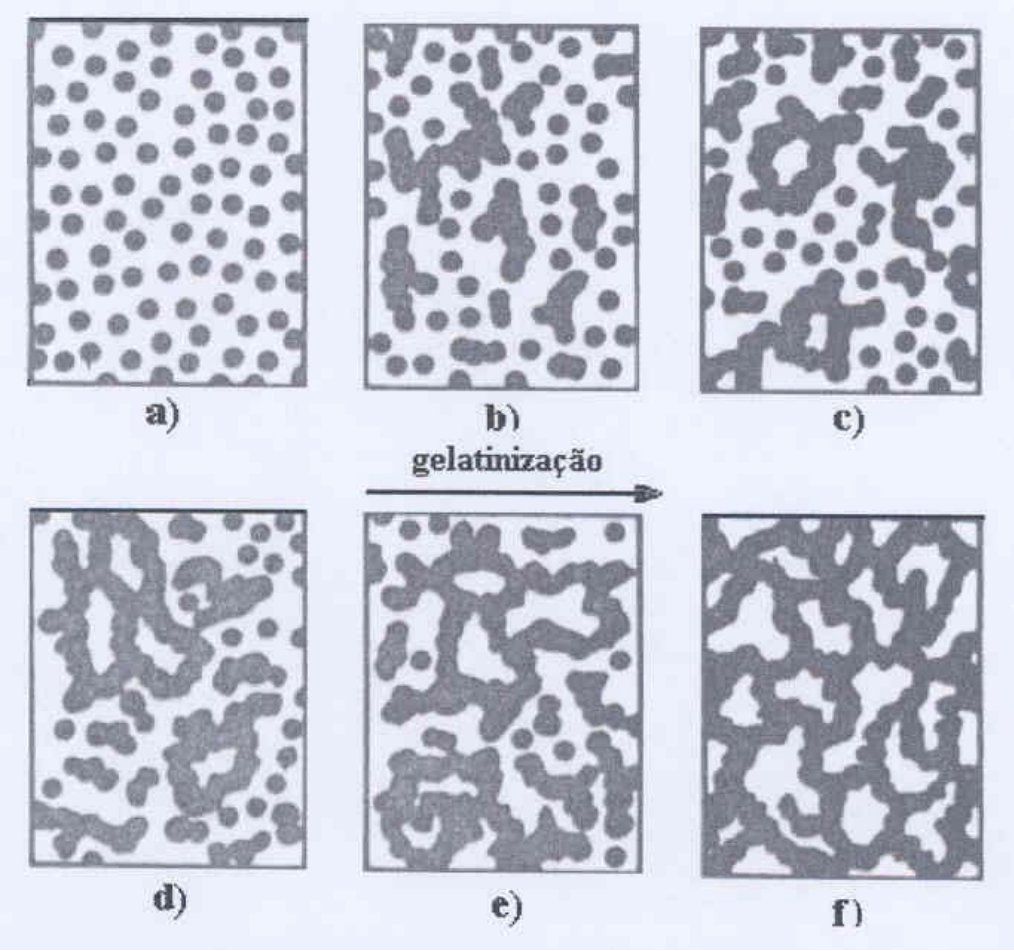


Figura 3: Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel.[35]

2.2.3. Síntese Hidrotermal

A síntese hidrotermal é a mais difundida metodologia usada para síntese, principalmente de redes de coordenação, pois permite a criação de fases cristalinas de qualidade mesmo em sistemas que não são estáveis no ponto de fusão. Além disso, o método hidrotérmico possibilita superar as barreiras energéticas de ativação que, no âmbito termodinâmico do processo, é o pré-requisito necessário para iniciar a nucleação de uma fase metastável. Outro aspecto associado à técnica advém das diversas vias de otimização das condições de síntese, como: variação de temperatura, pressão, volume do solvente, pH, quantidade e relação molar entre os reagentes.[40] Pinto,[41] utilizou a técnica para o processo de obtenção de pós de polititanato de bário ($BaTi_4O_9$, $Ba_2Ti_9O_{20}$) para uso em cerâmicas com aplicabilidade em indústrias de eletro-

eletrônicos, com densidades de 5,37 e 5,42 g/cm^3 e áreas superficiais 4,63 m^2/g e 6,27 m^2/g, respectivamente. Eles têm grande aceitação em circuitos de microondas e são ainda utilizados em osciladores e filtros. No processo hidrotérmico podem ser sintetizados pós de titanato de bário, utilizando hidróxido de bário e alcóxido de titânio, pode-se obter ainda, utilizando o $Ba(OH)_2$ e TiO_2 e o KOH como um mineralizador e com duração de muitos dias.

Deve-se observar que a maior diferença entre a síntese hidrotérmica e os outros processos é que nesta não se emprega a calcinação, eliminando-se, portanto a etapa de moagem. Além do mais, os pós obtidos por este método são muito reativos, têm tamanho de partícula controlado e, por fim, os materiais precursores são de custo relativamente baixo.[42]

2.2.4. Método da deposição química à vapor (CVD)

A deposição química de vapores (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) é um processo em que um material sólido é depositado a partir de um vapor, por uma reação química que ocorre sobre ou na vizinhança de um substrato, pode ser descrita esquematicamente pela reação.[43]

Reagentes gasosos → Sólido depositado + Produtos gasosos

As características específicas do processo CVD (permitem obter filmes uniformes, aderentes, com baixa porosidade, mesmo em substratos de formas complexas. As velocidades de deposição são controláveis pelas atividades dos reagentes, temperatura do substrato e pressão total. Como desvantagens dos processos CVD, indicam-se a existência de produtos químicos tóxicos, inflamáveis, explosivos ou corrosivos. Devido ao grande número de variáveis envolvidas, o CVD requer um elevado número de testes para obter os parâmetros corretos de crescimento. As variantes do processo CVD estabelecem-se de acordo com o tipo de reagentes (inorgânicos, haletos metálicos, organometálicos) e com a fonte de energia que promove as reações (térmica, luz ou plasma),[44] aparecendo às designações CVD de

haletos, CVD de organometálicos (MOCVD), CVD promovido por plasma (PECVD), foto-CVD (PhCVD).

Em virtude do fluxo de gás e da temperatura usada nos processos de CVD, podem ser definidas três zonas e duas interfaces relevantes no processo, de acordo com a Figura 4.

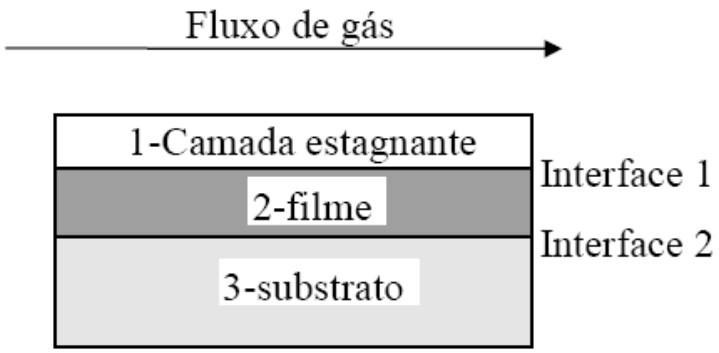


Figura 4: Zonas e interfaces num processo de CVD.

Durante a deposição, os reagentes gasosos e os produtos gasosos da reação difundem-se através da camada estagnante. Normalmente, não devem ocorrer na fase vapor ou camada (1) reações que originem nucleação homogênea do sólido, resultando em adesões pobres. O filme de CVD deve ser o produto de reações em fase heterogênea que ocorram na interface (1), isto é, em que os vapores dos reagentes difundam pela zona (1) até esta interface, reajam para dar origem a um sólido nucleado e a vapores dos produtos da reação, que contra difundem pela zona (1), até atingir o fluxo gasoso, sendo arrastados para o exterior do reator.

As temperaturas elevadas, comuns nos processos de CVD, fazem com que, na zona (2), ocorram, simultaneamente, reações em fase sólida, como transformações de fase, precipitações, recristalizações e crescimento de grão. As reações na interface (2) são importantes para promover a adesão do filme, podendo, no entanto, ocorrer interdifusão entre os elementos do filme e do substrato, com a formação de fases secundárias.

As geometrias dos reatores de CVD são diversas, de acordo com o tamanho, forma ou número de substratos utilizados. De acordo com o tipo de aquecimento, distinguem-se dois tipos de reator CVD, o reator de parede quente e o de parede fria.[45]

No reator de parede quente, não só o substrato, mas também as paredes do reator estão a temperaturas elevadas. Ao ocorrerem reações na parede do reator, que competem com as da superfície do substrato, há uma forte perturbação das concentrações dos reagentes. Mais problemático é o fato de se poderem libertar partículas sólidas das paredes do reator que caiam sobre os substratos, originando defeitos. Como pontos a favor do reator de parede quente, aponta-se o fato de ser fácil e econômico montar este tipo de aquecimento, sendo fácil construir uma zona de deposição suficientemente longa para se poder depositar sobre vários substratos simultaneamente.

A ausência de reações nas paredes do reator de parede fria elimina os riscos acima apontados. Neste tipo de reator, os substratos são aquecidos por diversas técnicas, como seja, o aquecimento por indução de rádio-frequência, filamento aquecido, infravermelhos, laser ou por resistências colocadas debaixo dos substratos. Permite maior flexibilidade, maior limpeza, maior velocidade de deposição, maior uniformidade de espessuras e até utilizar substratos de maior dimensão, embora seja mais difícil operar com múltiplos substratos. Os elevados gradientes de temperatura junto ao substrato criam uma convecção natural intensa, o que tende a perturbar a microestrutura dos filmes. A Figura 5 mostra o esquema de um reator para CVD, produzido pelo laboratório de materiais e catálise (LMC) da Universidade Federal de Pelotas, este tipo de reator serve para um determinado tipo de experimento, o qual já foi utilizado em outros trabalhos de pesquisa, em que se pretende depositar carbono em substratos sólidos.

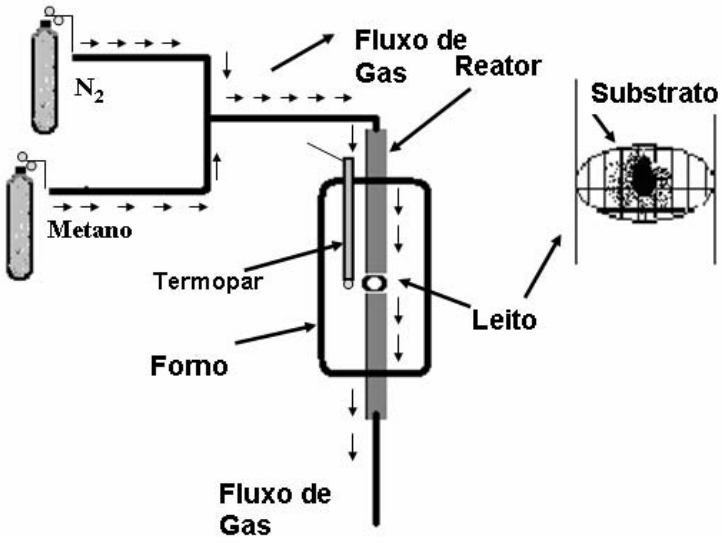


Figura 5: Esquema de um reator para CVD utilizado no laboratório de materiais e catálise (LMC).

2.3. Nanotecnologia e suas aplicações

A nanotecnologia estende a ciência de materiais para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de 1 a 100 nanômetros. Partículas deste tamanho, ou "nanopartículas", apresentam uma grande área superficial e, freqüentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais. Há, também, uma área ainda incipiente da nanotecnologia, denominada nanotecnologia molecular ou nanofabricação, que almeja o desenvolvimento de sistemas nanométricos auto-replicantes capazes de fabricar, sob medida, materiais ou objetos através da manipulação da matéria a nível molecular.[46]

A evolução no estudo de materiais em escala nanométrica tem levado muitos cientistas a revolucionar as áreas de química e fármacos, medicina e saúde, materiais e fabricação, ambiente e energia, biotecnologia, agricultura, eletrônica, computação e tecnologia da informação. A abundância de aplicações é enorme e demanda

conhecimentos multidisciplinares, que apontam abrir a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo.

Um exemplo disso é o material cerâmico, pois, do campo médico à informática, esse tem e terá um uso cada vez mais intensificado A cerâmica é utilizada atualmente para computadores, ferramentas, recolocações dentais, peças de motor e telhas em canelas de espaço. Poderá remover as impurezas de nossa água para consumo humano, através do uso em filtros. Será usada para substituir os ossos tais como os quadris, os joelhos e os ombros. Poderá substituir válvulas de coração doentes. Os benefícios para a saúde, da utilização cerâmica no campo médico são notáveis. Uma utilização atualmente está no campo dental que alguns materiais cerâmicos podem ser usados. Na fabricação de velas de ignição e rotores dos motores elétricos de veículos, peças de material cerâmico ainda demandam desenvolvimento tecnológico que as tornem técnica e economicamente utilizáveis na produção em série.[47] Uma outra aplicação crescente em nanotecnologia são os cosméticos. Empresas como Natura, Boticário, entre tantas outras, já estão fazendo uso desta nova tecnologia em seus produtos, como cremes hidratantes e filtros solares, (Fig. 6 – 10). Em suma, o objetivo da nanotecnologia é criar, caracterizar, produzir e aplicar estruturas, dispositivos e sistemas, controlando a forma e o tamanho na escala nanométrica, tornando crescente a capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. Construindo produtos mais eficientes com incontáveis aplicações. Aplicando no desenvolvimento de medicamentos, tratamento de água, tecnologias de informação e telecomunicações e materiais mais leves e resistentes.

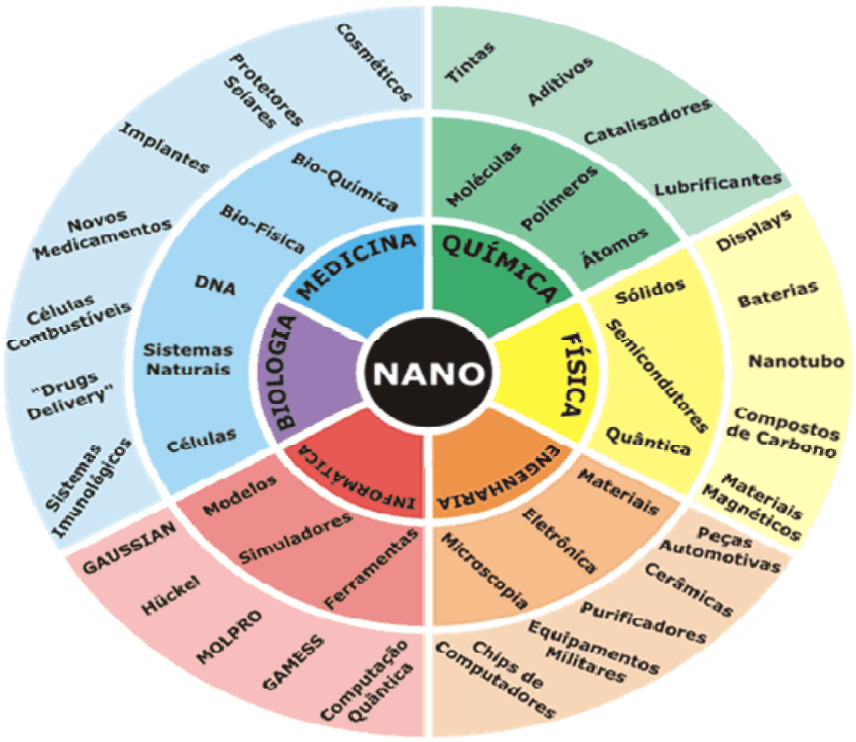


Figura 6: Diversas áreas que a nanotecnologia abrange.

Figura 7: Bolsa de plástico porosa recoberta com nanocerâmicas para filtrar a água.

Figura 8: Língua Eletrônica desenvolvido pela EMBRAPA

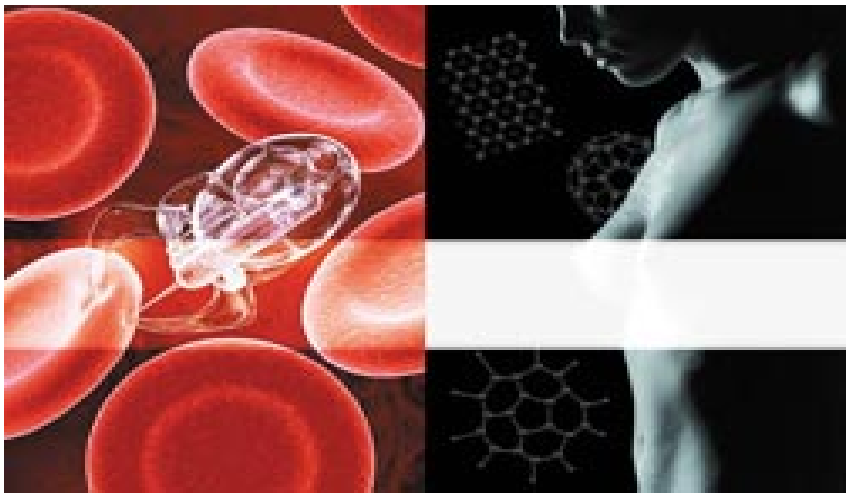


Figura 9: Nanoinjetores – Nanorobô vagando pelo sistema sanguíneo, para injetar substâncias e capturar amostras de sangue para testes.

Figura 10: Cosméticos que já estão no mercado utilizando nanotecnologia em sua formulação.

2.3.1. Características e aplicações dos compostos com Titânio

O titânio é um metal bastante leve e muito duro. Foi descoberto em 1791 por W. Gregor em pesquisas com a areia magnética. Mais tarde M. H. Klaproth o encontrou no rutilo e em 1825 foi isolado por J. J. Berzelius.[48] O titânio não é encontrado na forma elementar, mas sim ligado a outros metais e substâncias e, nessa forma, está amplamente distribuído na natureza. Este mineral se encontra na forma de óxido em três fases polimórficas distintas: rutilo, anatásio e bruquita, sendo as duas primeiras as mais importantes comercialmente. Geralmente a fase bruquita é instável e de baixo interesse.

A fase anatásio é formada em baixas temperaturas, em torno de 450 ºC; já a fase rutilo é formada em altas temperaturas, sendo esta a fase mais estável.[49] As fases rutilo e anatásio são encontradas em depósitos espalhados por todo o mundo. Os maiores depósitos de rutilo conhecidos situam-se na Austrália.[50]

O dióxido de titânio é uma substância mundialmente utilizada como pigmento branco. Tem sido utilizado em aplicações como catalisador, membrana cerâmica

porosa, célula solar, e sensor de umidade. Também é bem conhecida a sua excelente atividade fotocatalítica.

O titânio não apresenta toxidade, apresenta comprimento de onda de absorção em 365 nm, é fotoestável, tendo diversas aplicações, como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas.[51] A utilização em suportes cerâmicos pode ser uma excelente alternativa aos materiais normalmente utilizados como sílica e alumina, principalmente em função da sua disponibilidade e permeabilidade. Outros fatores favoráveis à utilização destes materiais são a facilidade de moldagem e possibilidade de conformação de peças em função das necessidades de aplicação. De acordo com a literatura, a transformação anatásio-rutilo é afetada pelo método de preparação da amostra, pela presença de impureza ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação. Outra característica importante, e que tem atraído grande interesse de diferentes grupos de pesquisa no mundo, é o uso do TiO_2/UV-ViS na oxidação catalítica em função do seu potencial de aplicação na destruição de poluentes, pois o TiO_2 favorece através da oxidação direta e indireta, mecanismos da mineralização total de compostos orgânicos considerados de risco para o meio ambiente.[52]

2.3.2. Características e aplicações de compostos com Ni

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, peso específico 8,5 g/cm^3, dureza escala de Mohs 3,5; tem seu ponto de fusão em aproximadamente 1453 ºC, calor de fusão 68 cal/g, peso atômico 58,68, possuindo grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação; o sistema de cristalização é isométrico; número atômico 28. Os minerais de níquel são: os sulfetos (milerita e pentlandita ($FeNi_9S_8$), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, freqüentemente acompanhados de cobre e cobalto. O sulfeto é o principal mineral utilizado, contribuindo com mais de 90% do níquel extraído. O outro mineral é a garnierita ou silicato hidratado de níquel e magnésio, que se encontra associado às rochas básicas (peridotitos).

O níquel incorporado nas composições das argilas tem uso na produção de capacitores de cerâmicas, por suas propriedades elétricas. A interação entre uma suspensão de argila bentonita e géis inorgânicos gera novos materiais nanocompósitos, que são denominados BNi. Por outro lado, eletrodo de níquel modificado com um filme

de hidróxido de níquel possui diversas propriedades, tais como: alto poder de densidade, ótima capacidade cíclica e alta energia específica, que lhe proporcionam grande potencial para várias aplicações, por exemplo, na eletrocatálise da hidrólise da uréia e como sensor de gases.[53]

2.3.3. Argilas Halloysites Nanoclay

São produzidas a partir das argilas esmectita ou montmorilonita de alta pureza, que apresentam fases de dimensões ultrafinas. O tamanho da nanoclay é da ordem de 1 – 100 nm. Possuem a capacidade de melhorar as propriedades dos materiais que as utilizam, tais como: aumento da rigidez, força, resistência e de calor, umidade e diminuição da absorção, inflamabilidade e de permeabilidade. Quando dispersas em argilominerais melhoram também as propriedades mecânicas, distorções térmicas de temperatura, impermeabilidade ao gás e a água.

Halloysite é uma ocorrência natural de Aluminosilicato em forma de nanotubo (Fig. 11). Elas são tubos ocos e podem ser utilizados para a entrega e liberação controlada de drogas, bem como aplicações e modificações em nanocompósitos.[54]

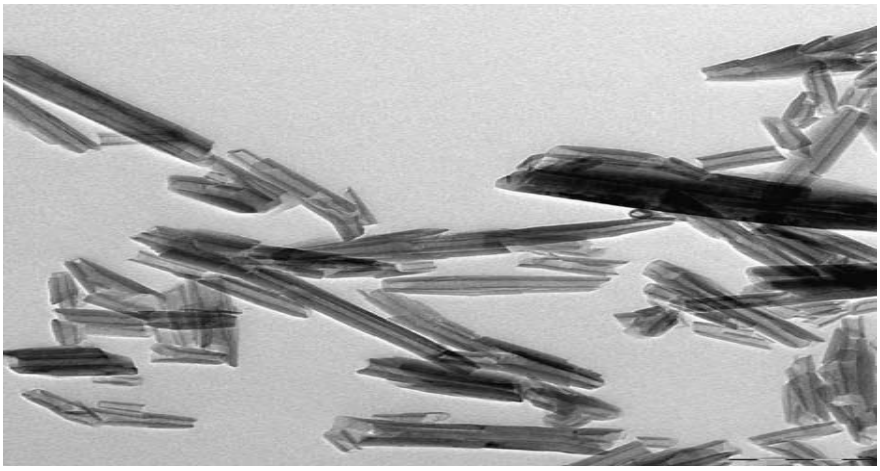


Figura 11: Imagem de MET dos nanotubos da argila halloysite.

2.4. Técnicas utilizadas para a caracterização de nanomateriais

2.4.1. Difração de Raios X

Desde a descoberta da estrutura cristalina por Max Von Laue em 1912, a técnica de difração de raios X evoluiu rapidamente como um método eficiente e preciso para uso em pesquisa científica e tecnológica, e para ensaios não-destrutivos em aplicações industriais. Na atualidade, é a única técnica para a determinação precisa de estruturas cristalinas simples (como é o caso de materiais inorgânicos), e estruturas complexas, tais como, proteínas e vírus, e também para diversas outras aplicações, como a visualização direta de defeitos cristalinos e quantificação em tempo real da dinâmica de fenômenos ultra-rápidos. A Difratometria de Pó utiliza amostras policristalinas ou em forma de pó.

2.4.1.1. Mecanismo de difração

Os raios X são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então servem como fontes secundárias que reemitem radiação em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras. Considere, por exemplo, os dois átomos que aparecem na Figura 12. A radiação X incidente é absorvida pelos átomos e depois reemitida em todas as direções, sendo que apenas três ângulos são mostrados. Uma parte da radiação atravessa diretamente sem sofrer difração. No ângulo A, porém, os raios difratados dos dois átomos estão fora de fase um com o outro, anulando exatamente ou cancelando os outros. Neste ângulo, nenhuma energia do raio X é detectada no cristal. Por outro lado no ângulo B, as ondas estão em fase e se reforçam mutuamente: observa-se difração neste ângulo.

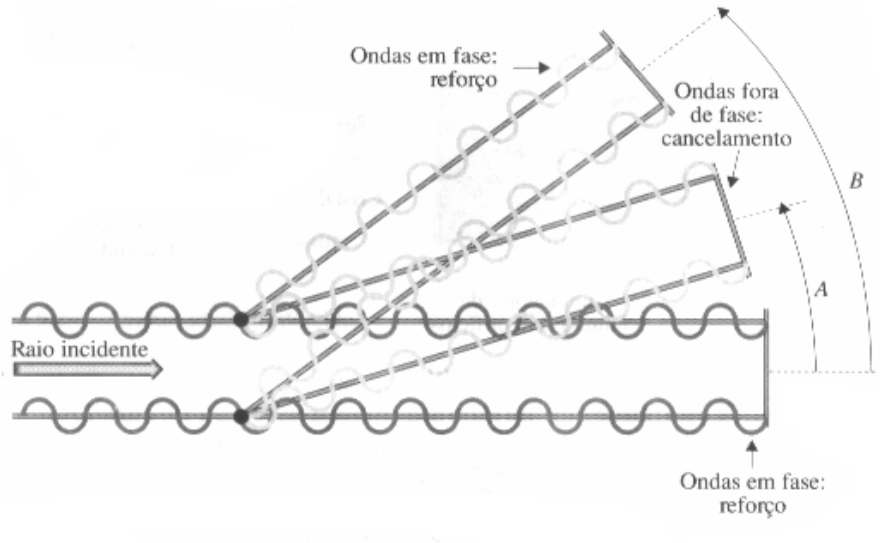


Figura 12: Modelo para difração de raios X para dois átomos.

2.4.1.2. A equação de Bragg

Em 1913, William e Lawrence Bragg, uma equipe inglesa de pai e filho, mostrou que a difração dos raios X deve ocorrer como se eles fossem refletidos pelas camadas de átomos de um cristal, assim como a luz é refletida por um espelho plano. Eles demonstraram que existe uma relação muito simples entre a distância entre camadas de átomos, o comprimento de onda da radiação x e o ângulo de difração. A equação de Bragg é:

$$N\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \qquad (1.1)$$

onde n = número inteiro positivo (geralmente igual a 1), λ = ao comprimento de onda do raio X, d = distância entre camadas adjacentes de átomos e θ = ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos.

Apesar da difração de raio X ser muito mais complicada do que a simples reflexão da luz em um espelho, este modelo pode ser utilizado para deduzir a equação de Bragg. Na Figura 13 são vistas várias camadas de átomos situadas à distância d uma das outras. Usando o modelo da reflexão, pode-se dizer que o ângulo de reflexão

θ’ é igual ao ângulo de incidência θ. Considerando os raios 1 e 2 reproduzidos na ampliação, verifica-se que para eles emergirem em fase, a distância suplementar a ser percorrida pelo raio 2 deve corresponder a um número inteiro de comprimento de onda. No diagrama como esta distância suplementar é 2l, pode-se escrever:

$$n\lambda = 2l \qquad (1.2)$$

onde n é um número inteiro positivo. Usando um pouco de trigonometria verifica-se que:

$$L = d\,\mathrm{sen}\theta'' \qquad (1.3)$$

Da Figura 13, pode-se observar que θ” = θ. Substituindo tem-se a equação de Bragg (equação 1.1).

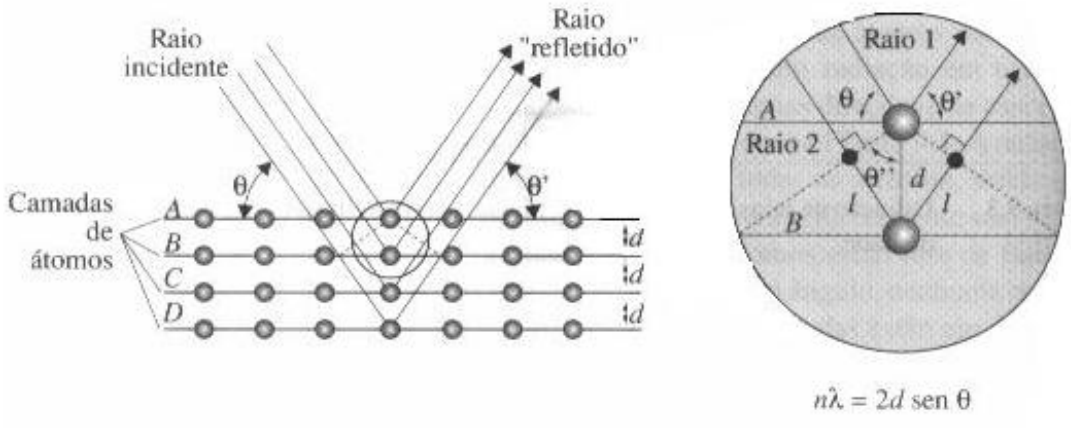


Figura 13: Derivação da equação de Bragg.

A equação de Bragg nos diz que para qualquer distância d, a difração pode se dar em diversos ângulos, cada um correspondendo a um valor diferente de n. O raio que corresponde a n = 1 é chamado raio difratado de primeira ordem, e é aquele no qual o ângulo de difração é menor.[55]

2.4.2. Análise Granulométrica

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras (presumivelmente representativas dos sedimentos) e no tratamento estatístico dessa informação. Basicamente, o que é necessário fazer, é determinar as dimensões das partículas individuais e estudar a sua distribuição, quer pelo peso de cada classe dimensional considerada, quer pelo seu volume, quer ainda pelo número de partículas integradas em cada classe. Na análise granulométrica não se pretende mais do que analisar o tamanho das partículas de uma determinada amostra e a forma como elas se distribuem nessa mesma amostra. Uma das técnicas mais utilizadas atualmente é através do Espalhamento de Luz Laser de Baixo Ângulo - LALLS (do inglês *Low Angle Laser Light Scattering*), que consiste em fazer passar um laser pela amostra das partículas e recolher os dados da intensidade de luz em diferentes ângulos de distribuição. A distribuição do tamanho das partículas é obtida através da comparação das diferentes intensidades de luz nos diferentes ângulos.[56]

Um bom exemplo é o equipamento CILAS 1064 (Fig. 14), uma ferramenta ideal para a análise nos domínios da indústria química, cerâmica, PVC e Farmacêutica. É também instrumento muito útil para laboratórios de investigação.

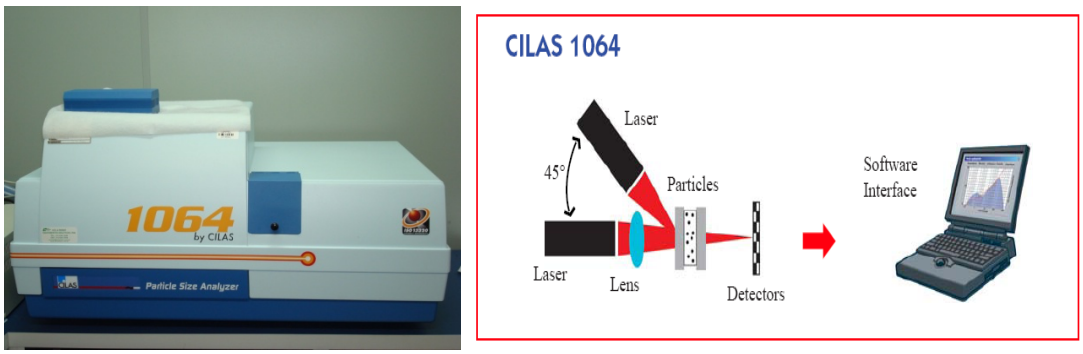


Figura 14: Equipamento e funcionamento do Analisador de partículas, CILAS 1064.

2.4.3. Área superficial específica (BET)

A análise da área superficial específica permite a obtenção de informações relacionadas às partículas e aos poros presentes no pó. Esta técnica é utilizada para

comparar a área superficial do pó nanoparticulado com o pó microparticulado verificando a razão entre eles, além de servir para confirmar a presença de nanopartículas, que apresentam uma elevada área superficial quando estão na forma de aglomerados. [57] O cálculo da área superficial específica pode ser realizado através de isotermas de adsorção. O estudo das isotermas de adsorção de gases inertes, sem dúvida alguma, figura-se como um bom método para determinação de área específica, tamanho de poros, tamanho e distribuição das partículas.

O modelo de isotermas de adsorção mais utilizado é o modelo de Brunauer, Emmett e Teller – BET.[58] De uma maneira simplificada, mede-se a quantidade molar *n* de um gás adsorvido (ou volume V) a uma temperatura T constante, por uma superfície sólida, em função da pressão do gás P. Freqüentemente o ensaio é feito à temperatura criogênica (77,35 K a 1 atm de pressão). A isoterma é geralmente construída ponto a ponto pela entrada e saída de quantidades conhecidas de gás, durante um determinado tempo, para permitir o equilíbrio em cada ponto.[59]

No método de BET, para a determinação da área superficial obtida a partir dos dados da isoterma de adsorção física do gás, é utilizada a equação:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C-1)P}{C.V_m.P_0} \qquad (1.4)$$

Onde:

V - é o volume de gás adsorvido pela amostra;

V_m - é o *volume* de gás adsorvido, quando uma superfície está recoberta por uma camada monomolecular;

P - é a pressão absoluta de um gás sobre a amostra;

P_0 - é a pressão de saturação do gás;

C - é uma constante que depende da forma da isoterma.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A Figura 15 mostra os seis tipos de isotermas.

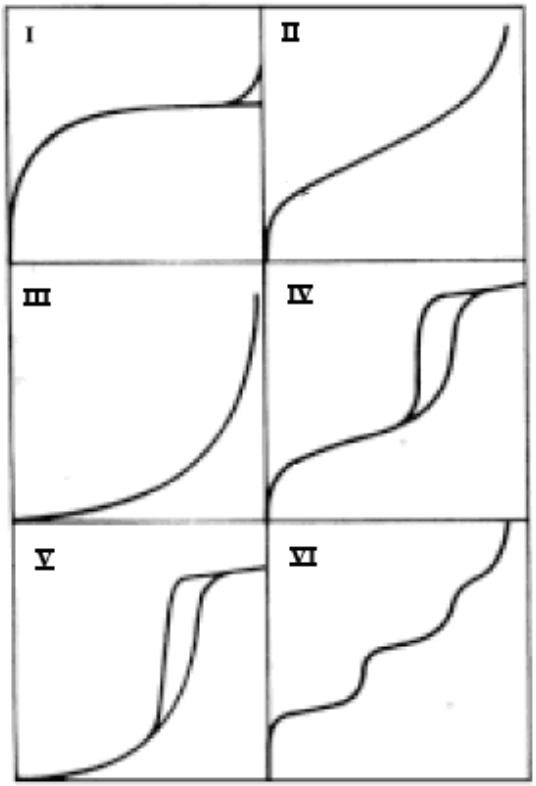


Figura 15: Isotermas (n *versus* P/P_0) do tipo I ao tipo VI.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um

caso muito raro entre os materiais mais comuns.[60] Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tab. 1), já que este é seu principal parâmetro dimensional.[61]

Tabela 1: Classificação dos poros segundo seu diâmetro[61]

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$\varnothing < 2$
Mesoporo	$2 < \varnothing < 50$
Macroporo	$\varnothing > 50$

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção.[60]

2.4.4. Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão apresenta-se como uma técnica de análise extremamente versátil e importante no campo da caracterização microestrutural de materiais. Uma das características importantes desta técnica reside na obtenção não

só de uma imagem direta da área de análise no espaço real, mas também uma observação no espaço recíproco, por intermédio da difração e nanodifração eletrônica.

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mm Hg. Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo, e de suficiente intensidade, incidente na superfície da amostra.

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra.

Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica. Na Figura 16 é mostrada uma fotografia de um MET de 200 kV.

Deve-se, finalmente, destacar que, embora existam em operação alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) dispõe de tensão de aceleração de até 200 kV. Os MET utilizados em biologia (materiais orgânicos naturais) em geral operam na faixa de 60 a 80 kV.

Figura 16: Modelo de um Microscópio Eletrônico de Transmissão - MET.

2.4.5. Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura possui, além das características bem conhecidas deste tipo de equipamento, capacidade de gerar imagens de amostras isolantes sem a necessidade de metalização, através do modo baixo vácuo. Este recurso é especialmente útil para caracterizar amostras biológicas não resistentes a grandes diferenças de pressão e qualquer outro tipo de amostra onde não é desejada a metalização (Fig.17).

Os principais componentes do MEV (Fig. 18) assemelham-se àqueles do MET. A coluna, com o canhão eletrônico e a série de lentes eletrônicas, e o sistema de alto vácuo, são similares nos dois tipos de equipamentos. Um conjunto de bobinas defletoras faz com que o feixe varra a amostra. Assim, a imagem é montada ponto a ponto, linha por linha, do mesmo modo que a imagem no visor de televisão. A imagem pode ser observada diretamente, ou fotografada.

Princípio de Funcionamento: Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo, entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras, que reduzem o seu diâmetro, e por uma lente objetiva, que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas, responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma

profundidade que pode variar de ~1 μm a ~6 μm , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.[62]

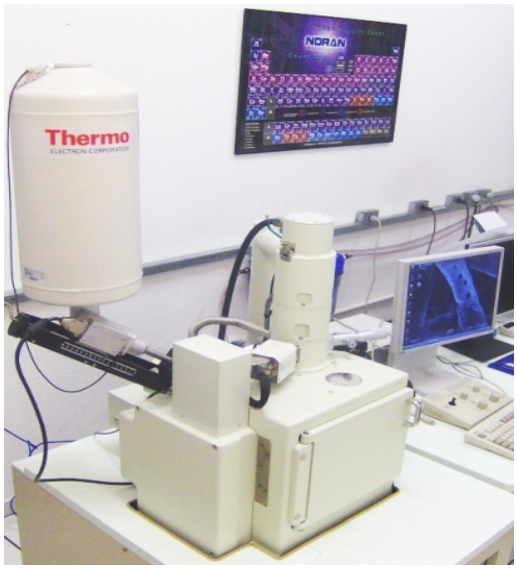


Figura 17: Microscópio eletrônico de varredura e microanálises

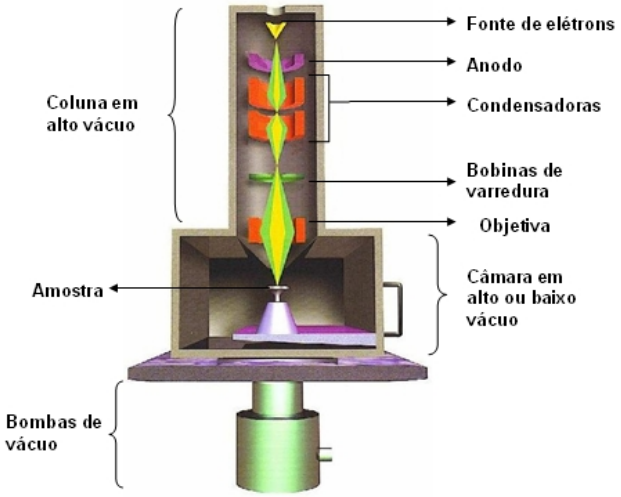


Figura 18: Desenho esquemático da coluna do microscópio eletrônico de varredura.

2.4.6. Energia despersiva de raios X (EDX)

O espectrômetro de dispersão de energia de raios X é uma técnica muito útil para a caracterização elementar da estrutura da superfície dos materiais. Com esta técnica é possível detectar quase todos os elementos da tabela periódica desde que estejam presentes na amostra em quantidade suficiente e tenham número atômico maior que o do berílio (Z = 4). Esta técnica possibilita determinar a estequiometria das fases presentes na amostra.

A fluorescência de raios X (XRF) utiliza sinais de raios X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios X característicos (fluorescentes). O EDX detecta estes raios X e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material.

O EDX é um sistema XRF de energia dispersiva, conhecido como EDS. Isto significa que os raios X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementar, possibilitando uma análise extremamente rápida.

Este instrumento possui entre suas principais vantagens, o tamanho compacto e a fácil operação, quando comparado com outros modelos.

Devido à pequena distância entre a amostra e o detector, análises ao ar são possíveis. Desta forma, a grande maioria das amostras pode ser medida sem a necessidade de vácuo. Além disto, mesmo os elementos leves, até o carbono, os quais são difíceis de ser analisados através de instrumentos convencionais de energia dispersiva, podem agora o ser.

O EDX tem sido usado para controle de qualidade e teste de análise em muitas indústrias, incluindo indústrias de computadores, semicondutores, metais, cimento, papel e polímeros. Tem sido usado, também, na medicina para análise de sangue, tecidos, ossos e órgãos, e no controle de poluição para identificação de amianto bem como, nos estudos de arqueologia e oceanografia. A maior vantagem do EDX é a velocidade na coleta dos dados devido à eficiência dos detectores. As desvantagens são: a pobre resolução na largura dos picos (os picos no EDX são aproximadamente 100X maiores que o comprimento do pico natural, isto faz com que muitos picos se superponham), a intensidade dos picos são relativamente pequenas em relação ao

“background” (devido ao alto “background” formado pela radiação e pelos elétrons que sofrem desaceleração na superfície quando colidem com os átomos).[63]

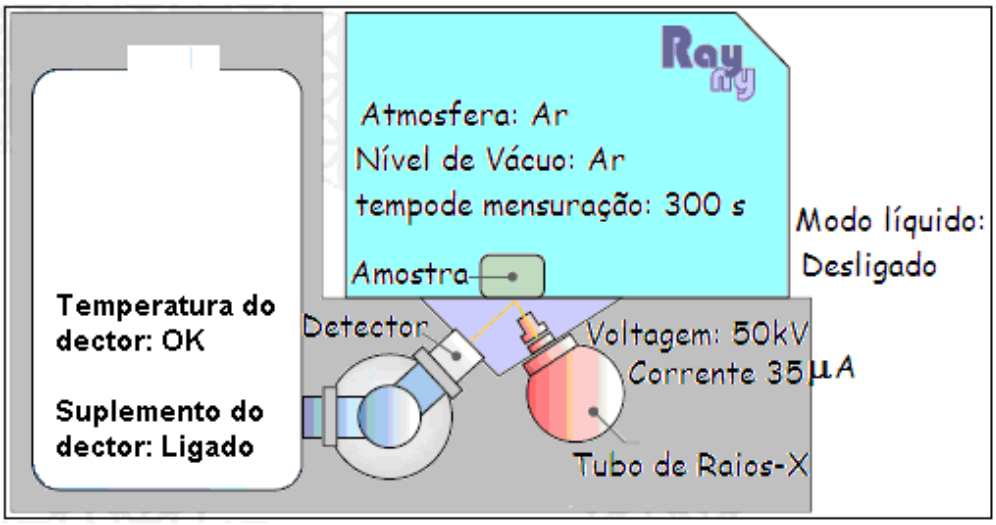


Figura 19: Esquema de funcionamento do EDX.

2.4.7. Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo - FEG

A Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo (FEG) é realizada para verificar a existência e distribuição dos nanoporos nas partículas, e principalmente nos filmes finos. A grande diferença do FEG para o MEV é a possibilidade de se obter feixes de elétrons mais energéticos, o que permite a visualização de maiores detalhes superficiais, visto que a fonte de elétrons do FEG constitui-se de um monocristal de tungstênio com uma ponta de emissão extremamente fina.[64]

3. Metodologia

3.1 Síntese química das nanopartículas TiO_2 recobertas com Ni imersas em uma matriz de argila “Halloysite Nanoclay” por intermédio do método dos precursores poliméricos

Um método que vem sendo bastante utilizado para obtenção de nanopartículas TiO_2/Ni, é o dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini.[17] Este consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos (dissolvidos em meio aquoso) com ácido carboxílico (geralmente o ácido cítrico) e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (normalmente etileno glicol).

O citrato metálico foi obtido através da simples dissolução de água, ácido cítrico (Synth) e isopropóxido de titânio (Agros), com relação 3:1 em mol. Posteriormente, o sistema foi aquecido a 70 ºC, resultando em uma solução límpida e estável. Após a síntese do citrato, foi adicionado o etilenoglicol para promover a polimerização através da reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etilenoglicol. A relação molar entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi fixada em 60:40, em massa. A reação de polimerização ocorre em temperaturas moderadas, normalmente abaixo de 100 °C, em recipiente aberto e sob agitação, que foi denominada de resina 1. Uma segunda resina é preparada, nas mesmas condições e quantidades, porém agora é utilizado nitrato de níquel (Vetec) ao invés de isopropóxido de titânio, denominda de resina 2. Na Tabela 2 são mostrados os reagentes utilizados na obtenção das resinas 1 e 2.

Posteriormente a preparação dos precursores poliméricos, a primeira resina preparada foi adicionada a Halloysite Nanoclay (Aldrich), a amostra foi ligeiramente aquecida numa chapa de aquecimento, com a finalidade de aumentar a viscosidade. Após a polimerização a uma temperatura abaixo de 100 ºC, formou-se uma solução límpida e bastante viscosa. A solução foi levada à mufla a uma temperatura de 250 °C por 2 h, onde ocorreu a formação do “puff” (polímero pirolisado). Em seguida, a amostra é macerada e levada ao forno tubular a uma temperatura de 450 °C por 3 h. Após, o material calcinado é adicionado à resina 2, esta foi ligeiramente aquecida numa chapa de aquecimento, com a finalidade de aumentar sua viscosidade. Após a polimerização a 100 ºC formou-se uma solução límpida e bastante viscosa. O processo final tem o

mesmo procedimento da resina 1. Após a pirólise em uma temperatura de 450 °C por 3 horas, a amostra foi separada em quatro partes e então estas foram pirolisadas em diferentes temperaturas, também por 3 horas em um forno tubular, como mostrado na Tabela 3, com uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} a fim de se obter o grau de cristalinidade desejado. Na Figura 20 é apresentado um fluxograma com as principais etapas para a obtenção dos nanocompósitos.

Tabela 2: Reagentes utilizados na obtenção dos pós cerâmicos a base de argila nanorecoberta com TiO_2 e Ni.

REAGENTE	**FÓRMULA**	**FORNECEDOR**	**PUREZA (%)**
Halloysite Nanoclay dihidratada	$Al_2Si_2O_5(OH)_4.2H_2O$	ALDRICH	-----
Ácido Cítrico	$C_6O_7H_{10}$	SYNTH	99,5
Isopropóxido de Titânio	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	AGROS	98,0
Etilenoglicol	$C_2O_2H_6$	ORGANICS	99,5
Nitrato de Níquel hexahidratado	$Ni\ (NO_3)_2.6H_2O$	VETEC	97,0

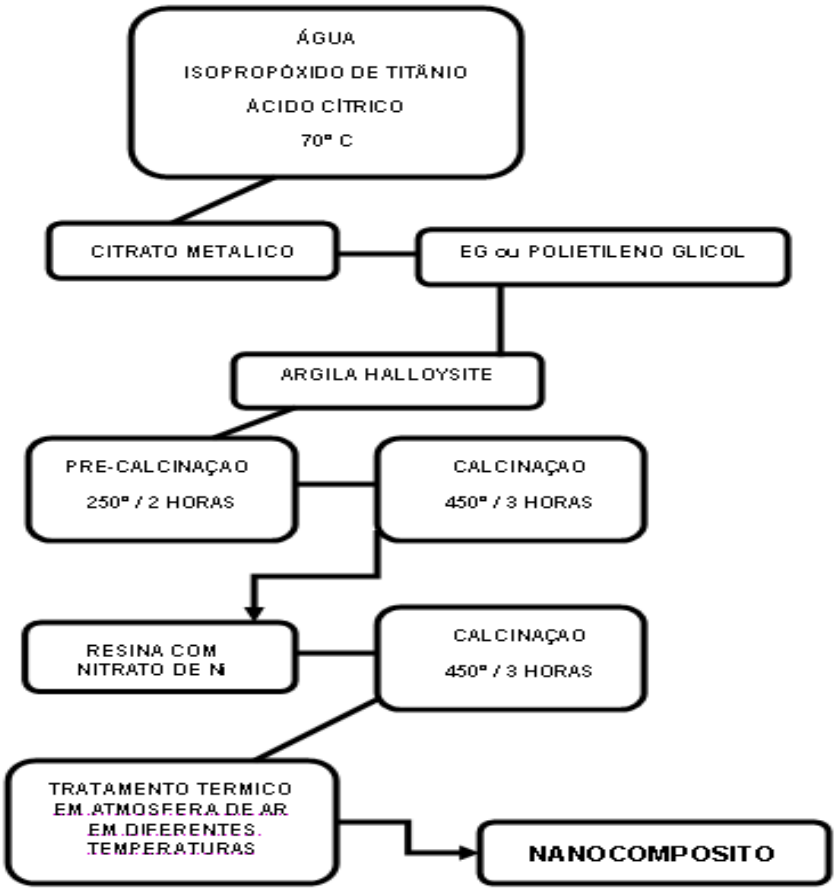


Figura 20: Fluxograma com as etapas de obtenção do nanocompósito TiO_2-Ni.

Tabela 3: Amostras e temperaturas de pirólise das nanopartículas de TiO_2 e Ni sintetizadas.

Amostra	Temperatura de Pirólise (ºC)
RTiNi 450	450 ºC
RTiNi 700	700 ºC
RTiNi 900	900 ºC
RTiNi 1000	1000 ºC

3.2 Síntese química das nanopartículas TiO_2 imersas em uma matriz de argila "Halloysite Nanoclay" por intermédio do método dos precursores poliméricos

O citrato metálico foi obtido através da simples dissolução de água, ácido cítrico (Synth) e o isopropóxido de titânio (Agros), com relação 3:1 em mol. Posteriormente, o sistema foi aquecido a 70 ºC, resultando em uma solução límpida e estável. Após a síntese do citrato, foi adicionado o etilenoglicol para promover a polimerização através da reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etilenoglicol. A relação molar entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi fixada em 60:40%, em massa. A reação de polimerização ocorre em temperaturas moderadas, normalmente abaixo de 100 °C em recipiente aberto sob agitação. Posteriormente a preparação dos precursores poliméricos, a resina preparada foi adicionada a Halloysite Nanoclay (Aldrich), a amostra foi ligeiramente aquecida numa chapa de aquecimento, com a finalidade de aumentar a viscosidade. Após a polimerização a uma temperatura abaixo de 100 ºC formou-se uma solução límpida e bastante viscosa. A solução foi levada à mufla a uma temperatura de 250 °C por 2 h onde ocorreu a formação do "puff" (polímero pirolisado). Em seguida, a amostra é macerada e levada ao forno tubular a uma temperatura de 450 °C por 3 h. A amostra foi separada em quatro partes e então essas foram pirolisadas em diferentes temperaturas, também por 3 horas em um forno tubular, como mostrado na Tabela 4, com uma taxa de aquecimento de 20° C min^{-1}.

Tabela 4: Amostras e temperaturas de pirólise das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas.

Amostra	Temperatura de Pirólise (ºC)
RTi 400	400 ºC
RTi 700	700 ºC
RTi 900	900 ºC
RTi1000	1000 ºC

3.3. Caracterização

3.3.1. Granulômetro

O tamanho médio das partículas de TiO_2-Ni, bem como o da argila nanoestruturada, halloysite Nanoclay, foram determinados por granulometria, utilizando para isto um granulômetro a laser, marca CILAS, modelo 1064, como ilustra a Figura 21, segundo metodologia descrita no manual do equipamento. A dispersão do pó do material foi facilitada pelo uso de dispositivo ultra-som. Não foi utilizado agente dispersante para a medida.

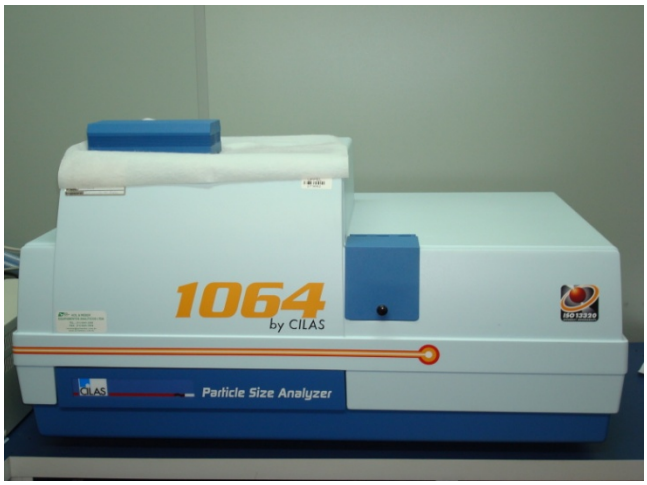


Figura 21: Granulômetro, Cilas 1064, utilizado nas análises.

3.3.2. Área superficial e Distribuição de Tamanhos de Poros

As isotermas de adsorção-desorção de N_2 a 77 K foram analisadas em equipamento Autosorb-1 Quantachrome Instruments, ilustrado na Figura 22. As isotermas foram obtidas para pressões relativas (P/P_0) situadas entre 0,1 e 1. Foram utilizados o método BET para o cálculo de área superficial específica e o método BJH para o cálculo de distribuição de poro.

Figura 22: Equipamento utilizado para as análises da área superficial e distribuição de tamanhos de poros.

3.3.3. Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A determinação percentual do Ti, Ni e da Argila halloysite contindas nas amostras de TiO_2-Ni foi obtida por Energia Dispersiva de Raios X, em um equipamento Ray Ny - EDX 720, Shimadzu.

Figura 23: Equipamento EDX, utilizado nas análises.

3.3.4. Difração de raios X

Os produtos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X, para isto foi utilizado um difratômetro modelo Shimadzu RX 6000 usando uma radiação Kα do Cu (λ = 0,1542 nm) com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 2º 2θ min^{-1}, e monocromador de grafite, Figura 24.

O tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas de TiO_2-Ni após o tratamento térmico foi obtido utilizando-se a largura meia altura utilizando-se a Equação de Sherrer [61]:

$$D_{Sch} = K\lambda / \{(ß_{obs})^2 - (ß_p)^2]^{1/2} \cos\theta\} \quad (1.5)$$

Onde D_{Sch} é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda (0,15405 nm), K é a constante igual a 1, θ é o ângulo de difração do plano cristalino, $ß_{obs}$ é a largura a meia altura do pico de intensidade 100% das amostras e $ß_p$ é a largura a meia altura do pico de difração do padrão externo (SiO_2). Neste trabalho o perfil do pico de difração foi ajustado utilizando-se a função Lorentz para calcular a largura a meia altura.

Figura 24: Difratômetro de raios X utilizado para as análises.

3.3.5. Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Para a caracterização microestrutural das amostras de TiO_2 e Ni foi usado o microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM – 6390 LV). Ilustrado na Figura 25A. Essas análises foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras não foram recobertas apenas uma pequena quantidade do pó foi colocado sobre um pedaço de fita de carbono e levado ao microscópio. Não existindo assim alteração da morfologia superficial das amostras. Já para as amostras de TiO_2 foi utilizado um MEV (Shimadzu SSX – 550) da Universidade Federal de Pelotas (Fig. 25B). Para este estudo, as amostras dos pós foram preparadas através da dispersão do pó em acetona P.A. e colocadas em banho de ultra-som por 5 minutos. Após, duas gotas desta suspensão foram depositadas em um substrato de silício fixados em fita condutora de carbono acoplados no porta amostra.

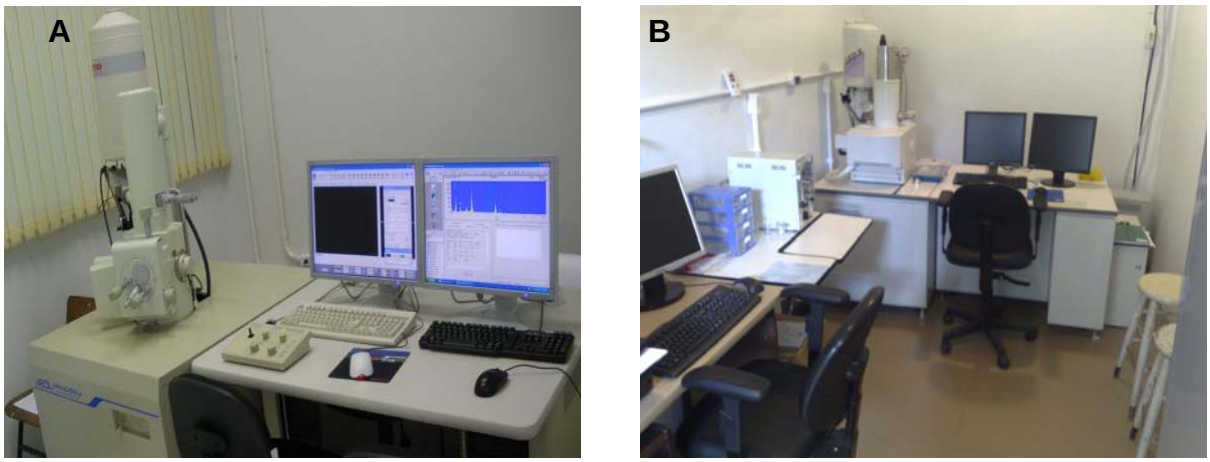


Figura 16: Microscópio Eletrônico de Varredura (A) MEV-FEG – UFSC e (B) MEV – UFPEL

3.3.6. Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Os pós foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), que auxiliou no acompanhamento da evolução microestrutural. Estas medidas foram efetuadas utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão

Jeol 2010 operando a 200 kV. As análises foram realizadas no Laboratório da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. Para este estudo, as amostras dos pós foram preparadas através da dispersão do pó em acetona P.A. e colocadas em banho de ultra-som por 10 minutos. Após duas gotas desta suspensão foram depositadas sobre a grid (porta amostra) de 400 mesh de cobre recoberta com filme de carbono. Na Figura 26, está representada a preparação da amostra.

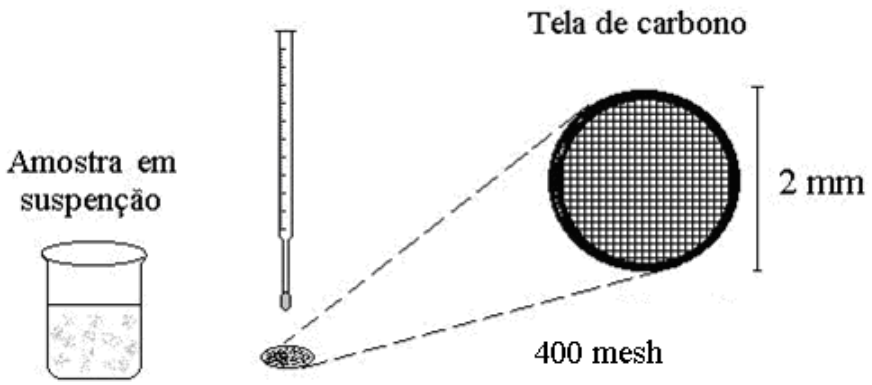


Figura 26: Esquema ilustrativo da preparação de amostras para análise no HRTEM.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise Granulométrica

Na análise granulométrica não se pretende mais do que analisar o tamanho das partículas de uma determinada amostra e a forma como elas se distribuem nessa mesma amostra. A Tabela 5 refere-se aos resultados obtidos nessa análise. Pode-se observar que as amostras apresentaram partículas bem maiores comparadas com a argila nanoestruturada, isso se deve ao recobrimento com TiO_2 e Ni sofrido pela argila. Também se observa que, com o acréscimo da temperatura, o tamanho médio das partículas é afetado; formam-se então, defeitos na superfície do material, assim um aumento no tamanho médio dessas partículas é observado. Nas Figuras 27 e 28 podemos sopesar as curvas de distribuição de tamanhos de partículas para os pós em estudo. Essas curvas ilustram as análises de distribuição acumulativa a laser de tamanho de partícula, nas quais as partículas têm uma faixa relativamente grande, quanto mais estreita esta faixa, mais homogêneo é o tamanho das partículas. O material que apresentou esta distribuição mais estreita foi o RTiNi 450 ºC.

Tabela 5: Tamanho médio das partículas obtidas por granulometria.

Amostra	Tamanho médio das partículas
Argila Nanoestruturada	7, 46 μm
RTi 400ºC	34,47 μm
RTiNi 450 ºC	19,28 μm
RTiNi 700°C	21,32 μm
RTiNi 900°C	22,50 μm
RTiNi 1000°C	28,48 μm

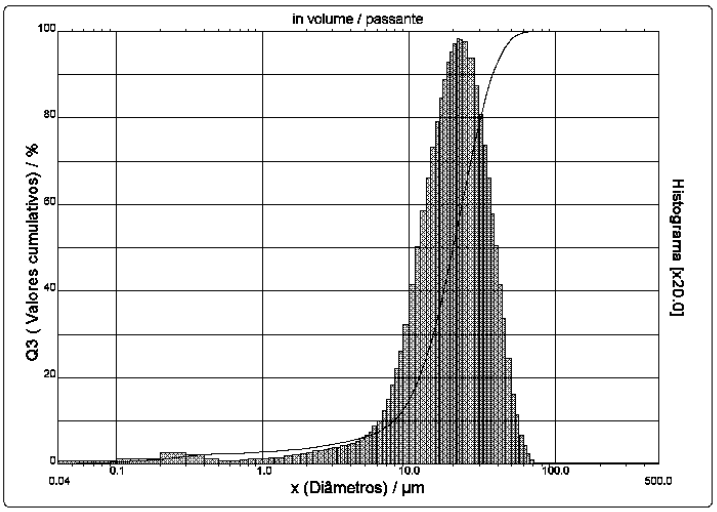


Figura 27: Gráfico ilustrativo de granulômetro para o material RTiNi700 ºC

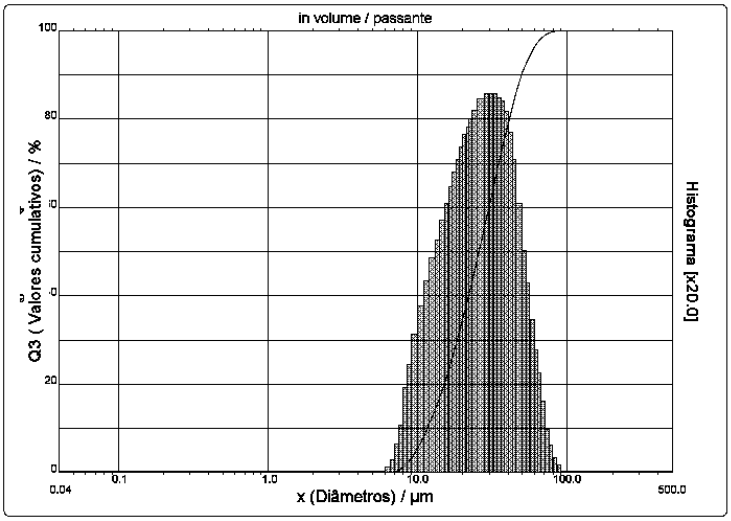


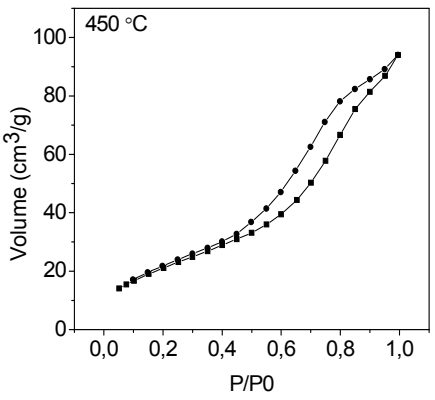
Figura 28: Gráfico ilustrativo de granulômetro para o material RTiNi1000 ºC

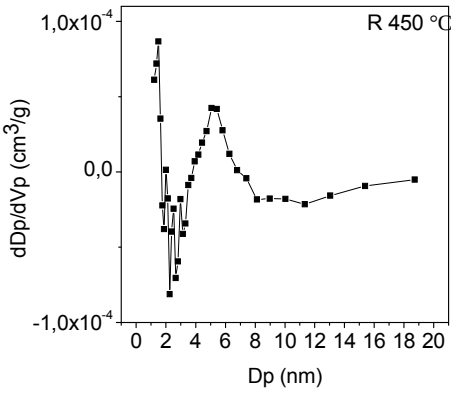
4.2 Análise da Área Superficial Específica

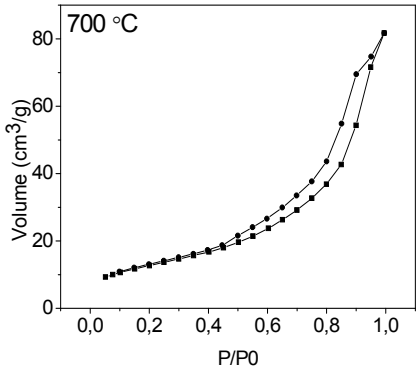
A construção de isotermas de adsorção desvenda muitas características dos materiais. Elas estabelecem a quantidade de N_2 adsorvido por um sólido em função da pressão relativa P/Po, onde P é pressão de trabalho e Po é a pressão de vapor do N_2 na temperatura de 77 K. Na Figura 29 são mostradas as isotermas de adsorção-dessorção das nanopartículas, obtidas pelo equipamento *Autosorb-1 Quantachrome Instruments* (BET), do matérial em diferentes temperaturas. Nota-se que as amostras

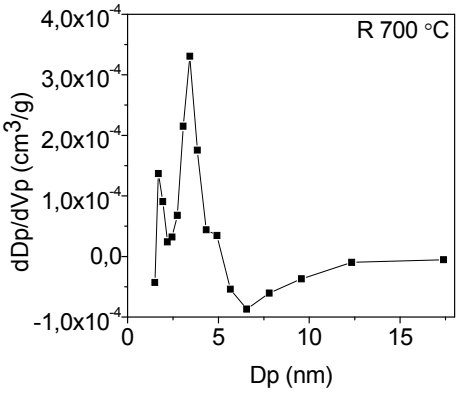
450 ºC, 700 ºC e 900 ºC apresentam isotermas muito similares em seu formato, sendo o fenômeno de histerese pronunciado, ou seja, os processos de adsorção e dessorção são diferentes. Ressalta-se que o fenômeno de histerese será mais pronunciado quanto maior for a distribuição de tamanho de poros. [2] Estas isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo V, características de sólidos mesoporosos e macroporosos, os quais apresentam poros acima de 2 nm. Neste caso, o processo de condensação é diferente do processo de evaporação.

A amostra pirolisada a 1000 °C não possui fenômeno de histerese pronunciado, sendo tipicamente sólidos com baixo volume e distribuição de tamanho de poros. Visto que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção, a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade. Sendo assim, o material apresenta características macroporosas, poros com mais de 50 nm.









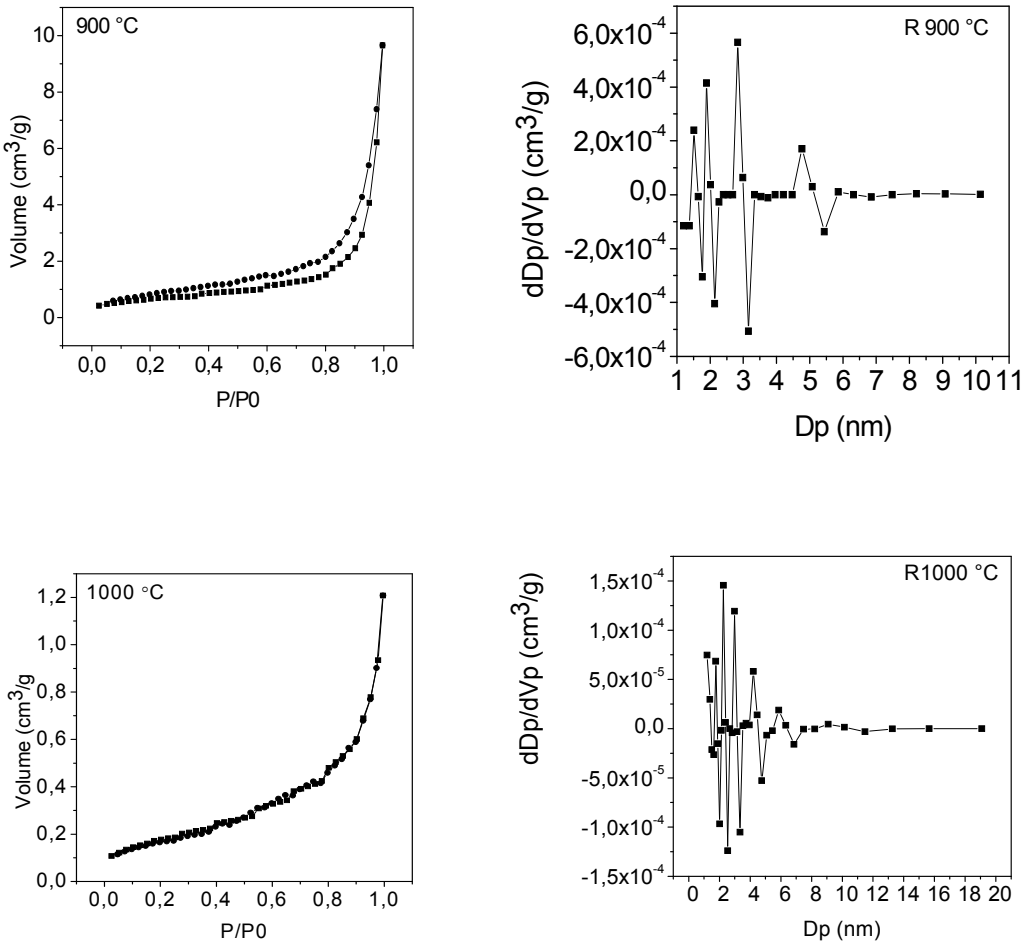


Figura 29: Comportamento de adsorção de N_2 a 77 K (-▪-) e dessorção (-●-), para as amostras em diferentes temperaturas e distribuição de tamanhos de poros calculados pelo método BJH.

Na Tabela 6 pode-se observar as áreas superficiais especificas calculadas pelo método BET em multicamadas, volume de poros calculado pelo método BJH e diâmetro médio de poro para as nanopartículas sintetizadas. Os estudos de análise superficial pelo método BET revelaram que, com o aumento da temperatura de calcinação, ocorre a diminuição da área superficial, pelo fato de aumentar a cristalinidade dos metais presentes. Na argila nanoestruturada, ainda não recoberta, podemos observar que a

área superficial é menor. Esses valores de S_{BET} podem estar associados a mudanças estruturais e a uma sinterização do material.

As curvas de distribuição de poros apresentam grande importância no estudo da estrutura porosa, por estar ligada à área total do sólido e sua homogeneidade. No atual estudo, as curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método BJH foram aplicadas ao ramo de adssorção da isoterma, onde dV_p é a variação de volume de poros quando o diâmetro de um poro cilíndrico varia de D_p a $D_p \pm dD_p$. A altura da curva em qualquer ponto ao longo de Dp reflete não apenas o volume de poro naquele ponto, mas também a pressão na qual o gás foi inserido nos poros. Os valores de volume de poro apresentados na Tabela 6 estão de acordo com as curvas de distribuição de tamanho de poro apresentadas na Figura 29 sendo que, dentre as amostras, aquela pirolisada a 1000 ºC além de apresentar a menor área superficial específica, apresenta também o menor volume e distribuição de tamanho de poro.

Tabela 6: Área superficial, diâmetro e volume de poros obtidos na fissisorção de N_2.

Amostra	Área Superficial Específica ($m^2\ g^{-1}$)	Diâmetro Médio de poro (nm)	Volume de Poro ($cm^3\ g^{-1}$)
Argila Pura	44,19	13,25	$1,464 \times 10^{-1}$
RTiNi 450 ºC	57,60	10,90	$1,569 \times 10^{-1}$
RTiNi 700 ºC	46,07	11,01	$1,267 \times 10^{-1}$
RTiNi 900 ºC	2,323	25,79	$1,498 \times 10^{-2}$
RTiNi 1000 ºC	0,6524	11,48	$1,873 \times 10^{-3}$

4.3 Estudo por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A caracterização utilizando EDX permitiu a identificação rápida dos elementos químicos presentes nas amostras. Os resultados obtidos por EDX corroboram com os resultados alcançados nas diferentes análises. Nas Figuras 30 e 31, podemos observar picos característicos na região de emissão de energia, típico dos elementos desejados, em que podemos comprovar o tipo de amostra analisada. Nas Tabelas 7 e 8 podemos observar os resultados qualitativos dos nanocompósitos de TiO_2 e Ni e da argila

nanoclay, respectivamente, e inferir que temos valores discordantes de Al e Si, principalmente porque o EDX faz apenas uma análise superficial da amostra, ou seja, são valores relacionandos com a superfície do material analisado.

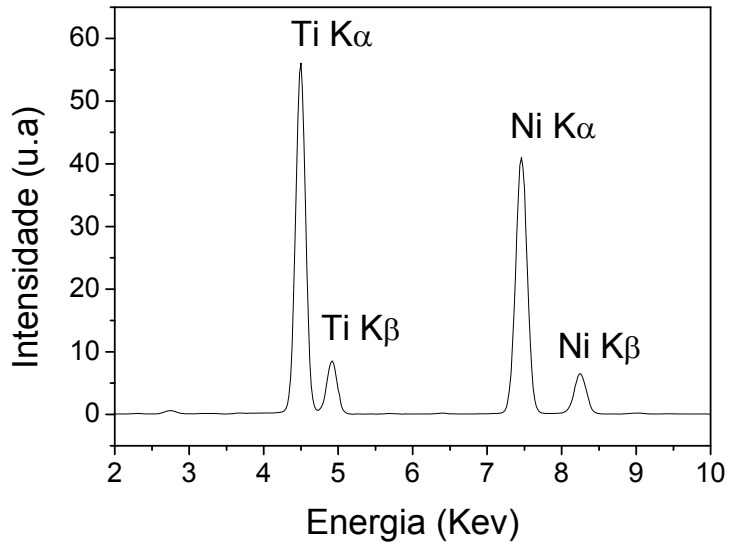


Figura 17: Espectro de EDX dos nanocompósitos de TiO_2 e Ni sintetizados a diferentes temperaturas.

Tabela 7: Resultados qualitativos dos nanocompósitos de TiO_2 e Ni

Elemento	Porcentagem (%)
Ti	57,77
Ni	35,81
Al	3,69
Si	2,34
Ca	0,16
Fe	0,13
K	0,079

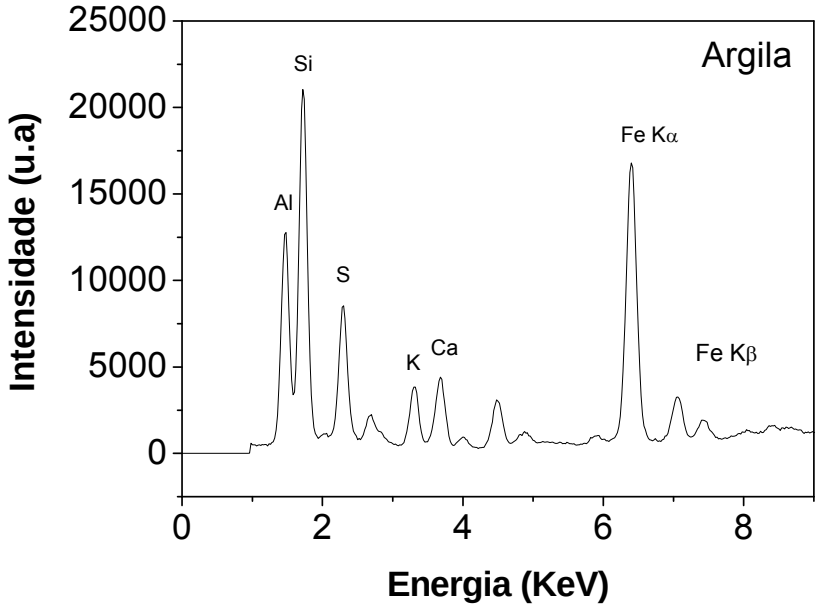


Figura 31: Espectro de EDX da argila halloysite nanoclay sem modificação química

Tabela 8: Resultados qualitativos da Argila Halloysite nanoclay.

Elemento	Porcentagem (%)
Si	40, 73
Al	39, 67
S	6, 56
K	4, 35
Ca	3, 03
Fe	2, 49
Ba	1, 68

4.4. Estudo por Difração de Raios X

O pré-tratamento térmico a que são submetidos os precursores poliméricos tem como objetivo eliminar a maior parte do material orgânico e água.[4] A etapa seguinte, na qual ocorre a pirólise em atmosfera de ar, permite a formação gradual e controlada da fase cristalina das partículas de dióxido de titânio e níquel, respectivamente. A evolução da fase em função da temperatura de pirólise para o nanocompósito a base de argila nanoestruturada, funcionalizada TiO_2-Ni, foi analisada conforme ilustrado pelos resultados das medidas de Difração de Raios X mostrados na Figura 32. Os dados

obtidos coincidem com as fichas cristalográficas (JCPDS 89-4920, 89-4921). Através dos padrões pode-se observar que temos duas fases do titânio, a fase anatase e a fase rutilo. Para o óxido de titânio, a mudança da fase cristalina anatase para rutilo ocorre em torno de 700 °C.[65] No entanto, esta temperatura pode variar de 400 a 1200 °C, dependendo de variáveis como o método de preparação do pó, atmosfera de calcinação e do tipo e/ou quantidade de aditivos.[66] Na Figura 32 podemos notar que a 450 ^{o}C ocorre a formação da fase cristalina anatase. O pico característico da fase anatase é encontrado em 2θ = 25,3 (pico de maior intensidade para esta fase). Quando a temperatura de tratamento térmico aumenta (≥ 700 ^{o}C), os picos da fase rutilo começam a surgir e há uma atenuação na intensidade dos picos da fase anatase. Após o tratamento térmico a 1000 °C apenas a fase rutilo está presente, sendo que o sinal de maior intensidade para o rutilo encontra-se em 2θ = 27,9. Apartir de 900 ºC, já não é observado a presença de Ni óxido. Lopes e colaboradores[67] sintetizaram $NiTiO_3$ através do método dos precursores poliméricos, onde os pós de $NiTiO_3$ apresentaram uma redução na área superficial específica e aumento do tamanho médio de partícula com a evolução da temperatura, um comportamento semelhante foi observado neste trabalho, no qual acima de 900 ºC, ou seja, em função da temperatura elevada, a fase rutilo nos mostra a formação de uma solução sólida de $NiTiO_3$ que pode ter possíveis aplicações físico-químicas, tais como em catálise, em função das propriedades da argila e do TiO_2. [67] No óxido de titânio, um fator que merece atenção muito especial nos estudos de transformação de fase é o tamanho das partículas, uma vez que área superficial, reatividade e estabilidade química estão diretamente relacionadas com a dimensão dos agregados ou cristalitos.[68-74]

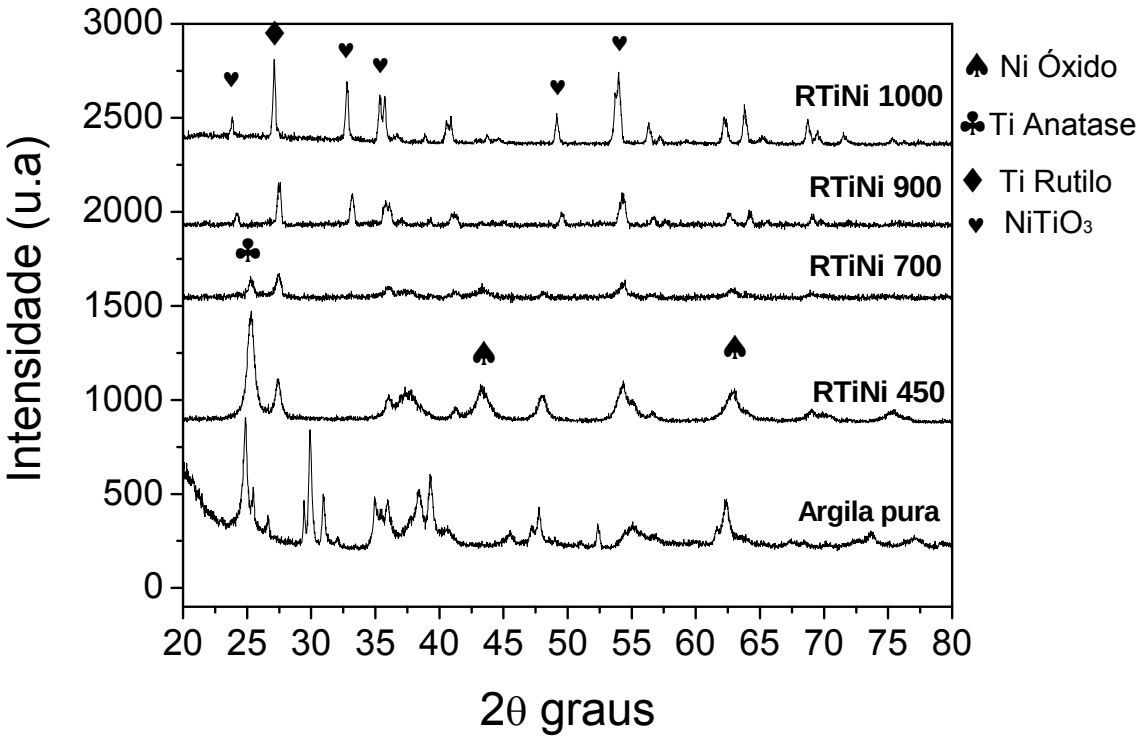


Figura 32: Padrão de difração de raios X das amostras com Níquel e Titânio calcinadas em diferentes temperaturas.

Na Figura 33, temos uma ampliação mais detalhada dos picos relacionados às fases do Ti e Ni, quando presente na matriz à base de argila nanoestruturada, que destaca o efeito do aumento da temperatura de sinterização e uma mudança de fase do TiO_2, bem como uma transformação nos picos, onde podemos notar um estreitamento dos mesmos; isso indica que quanto mais estreitos os picos forem mais cristalino é o material. Na Figura 33a, temos recobrimento da argila apenas com Ti a 450 ºC, já nas Figuras de 33b a 33e, pode ser observado o mesmo recobrimento em diferentes temperaturas de sinterização, porém agora com a presença de Ni. Nas Figuras 33f e 33g vimos a ampliação dos picos das fases de níquel óxido.

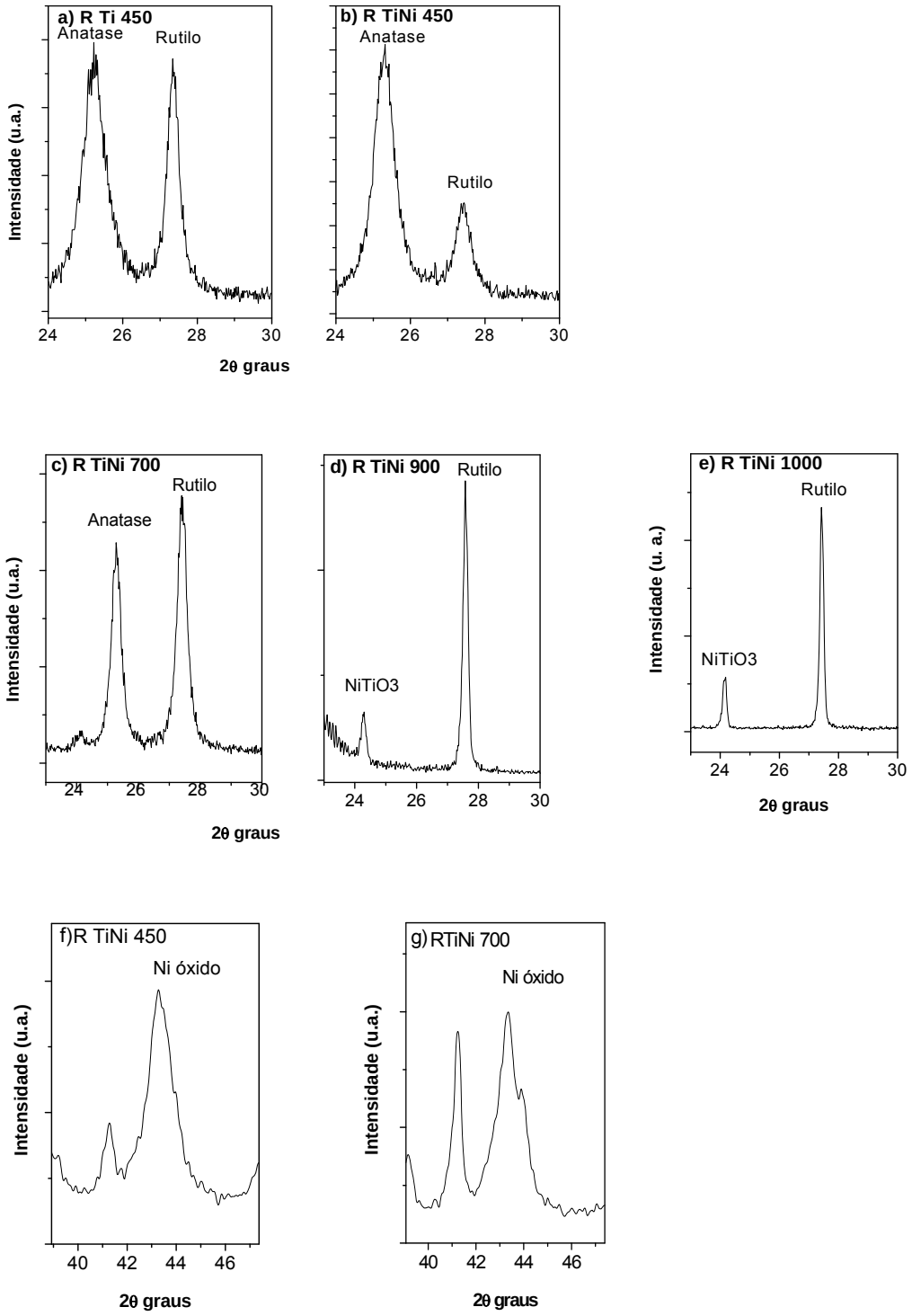


Figura 33: Ampliação dos picos de TiO_2 e Ni obtidos por difração de raios X.

Os resultados apresentados na Figura 34, servem como parâmetro para verificar a influência do níquel nas fases cristalinas do titânio. O que se pode observar nitidamente, nas amostras com níquel, a 700 ºC é uma intensidade bem menor do pico

da fase anatase comparando com a amostra sem Ni na mesma temperatura. Concluímos, assim, que o níquel tem influência nas fases cristalinas do titânio, mesmo em pequenas proporções. De acordo com a literatura, a transformação anatáse-rutilo é afetada pelo método de preparação da amostra, pela presença de impureza ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação. Todas estas variáveis envolvidas no processamento dos materiais alteram significativamente a cinética e o mecanismo pelos quais as transformações ocorrem.

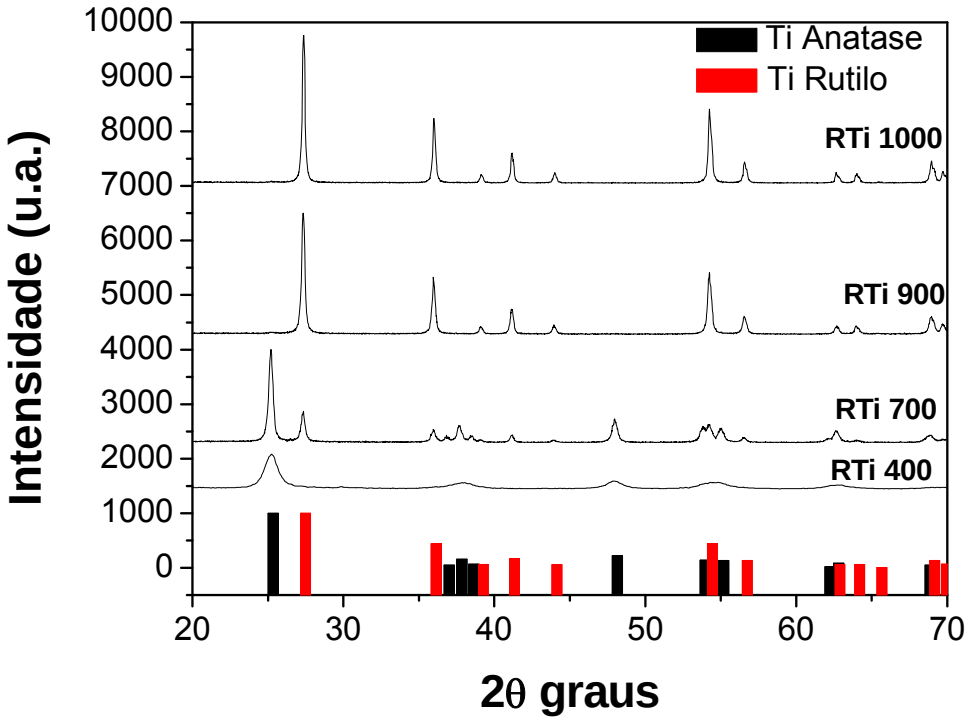


Figura 34: Padrão de difração de raios X das amostras de TiO_2 calcinadas em diferentes temperaturas.

Na Figura 35 são apresentados os resultados de análise de raios X de uma amostra sintetizada com TiO_2/Ni, sem a presença da argila “halloysite nanoclay”. A sinterização foi realizada em atmosfera inerte (N_2) e em atmosfera oxidativa, ambas a

temperatura de 500 ºC. Esse procedimento de síntese foi realizado apenas para que possamos fazer uma analogia, ou seja, uma melhor comparação nos resultados. Podemos observar que o procedimento de síntese utilizado interfere na formação das fases cristalinas do TiO_2, em que se infere que a presença de carbono e a ausência da argila, bem como o tipo de atmosfera de calcinação, têm um papel fundamental na forma e obtenção das fases cristalinas presentes em determinada temperatura. Também se pode notar que a composição presente no nanocompósito e as demais condições de processamento do material podem guiar a formação de uma solução sólida, $NiTiO_3$.

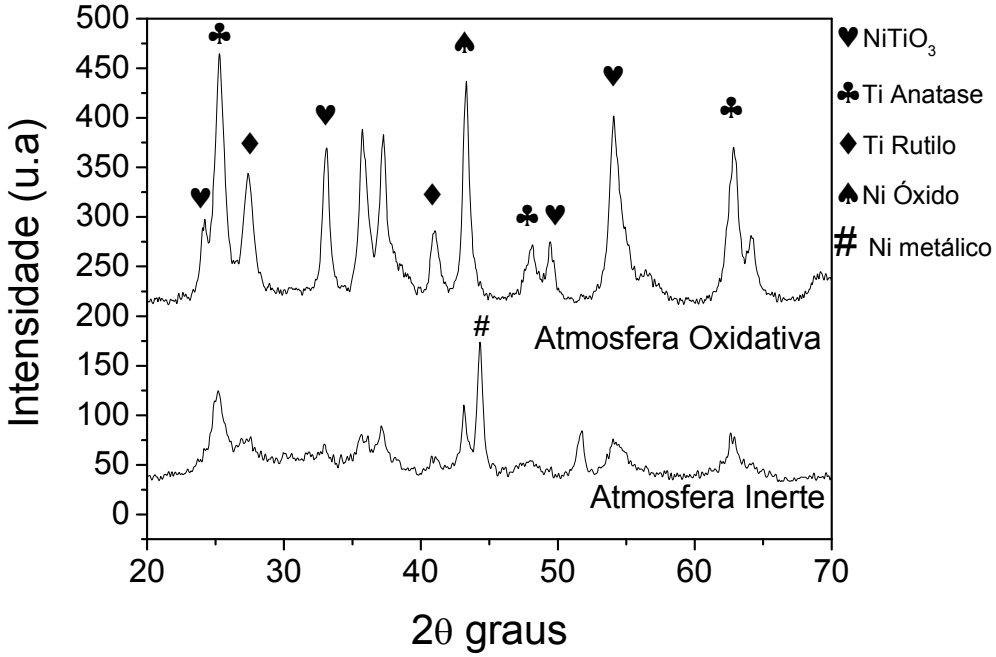


Figura 35: Padrão de difração de raios X das amostras de TiO_2 e Ni sem argila calcinadas em atmosfera oxidativa e inerte a 500 ºC.

4.4.1. Determinação do tamanho médio do cristalito

O tamanho médio dos cristalitos dos nanocompósitos de TiO_2 e Ni, após o tratamento térmico, foi obtido utilizando-se a largura a meia altura, calculados pela equação de Scherrer,[61] (Tab 8). Neste trabalho, o perfil do pico de difração foi ajustado utilizando-se a função Lorentz para calcular a largura a meia altura. A temperatura de

calcinação do TiO_2, além de favorecer o fenômeno de transição de fase, também pode ser responsável por alterações nas propriedades das partículas. Assim, o aumento da temperatura de calcinação pode promover a coalescência das partículas, aumentando o seu tamanho médio e diminuindo a área superficial específica do material. Então, o aumento da temperatura de sinterização é fundamental no processo de formação das partículas cristalinas, pois este determina o aumento no tamanho médio dos cristais, como pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8: Tamanho médio do cristalito calculado pela Equação de Scherrer das amostras de Ti e Ni em diferentes temperaturas.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)	Temperatura (ºC)
Ti Anatase (111)	2,328	450
	4,557	700
Ti Rutilo (111)	4,279	450
	4,425	700
	13,644	900
	91,587	1000
Ni óxido (111)	1,360	450
	1,380	700
	7,626	900
$NiTiO_3$	4,6	1000

4.5. Análiise por microscopia eletrônica de varredura (FEG)

Na Figura 36 A e B observa-se imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, obtidas por “Field Emission”, dos resultados preliminares, para os quais foram misturadas simultaneamente as duas resinas poliméricas à base de níquel e titânio, com a matriz sólida de argila. Na imagem (A) podemos notar o formato da argila, forma de bastões, e áreas sem o recobrimento com o titânio. Já na imagem (B) observamos as partículas aderidas na superfície do material. Este procedimento não se mostrou eficaz, assim, o método adotado no presente trabalho foi funcionalizar a matriz à base de argila com a resina de TiO_2, seguido de um procedimento de calcinação, para uma posterior funcionalização com a resina contendo o sal de níquel.

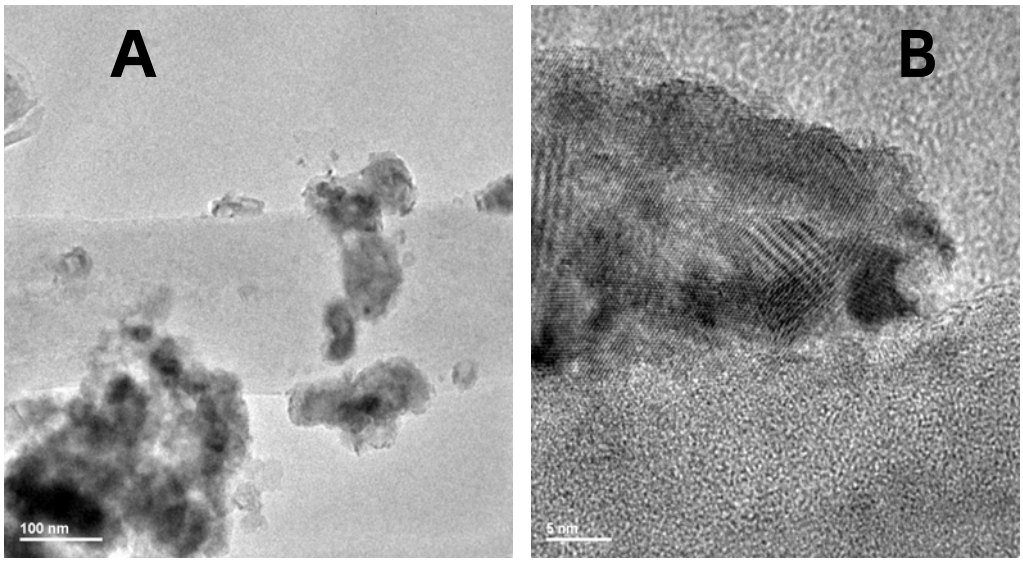


Figura 36: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG) das amostras calcinadas a 450 ºC.

A Figura 37 mostra imagens de Microscopia eletrônica de varredura das amostras de TiO_2 e Ni sintetizadas a 700 ºC e 1000 ºC. Podemos notar que na imagem (a), onde temos a amostra sintetizada a 700 ºC, observam-se fraturas um pouco maiores que na amostra sintetizada a 1000 ºC. Isso se deve à diferença de temperatura

de sinterização do material, pois com o aumento da temperatura há uma tendência natural das partículas se agruparem, ou seja, sofrerem um efeito de coalescência, onde temos a junção das partículas.

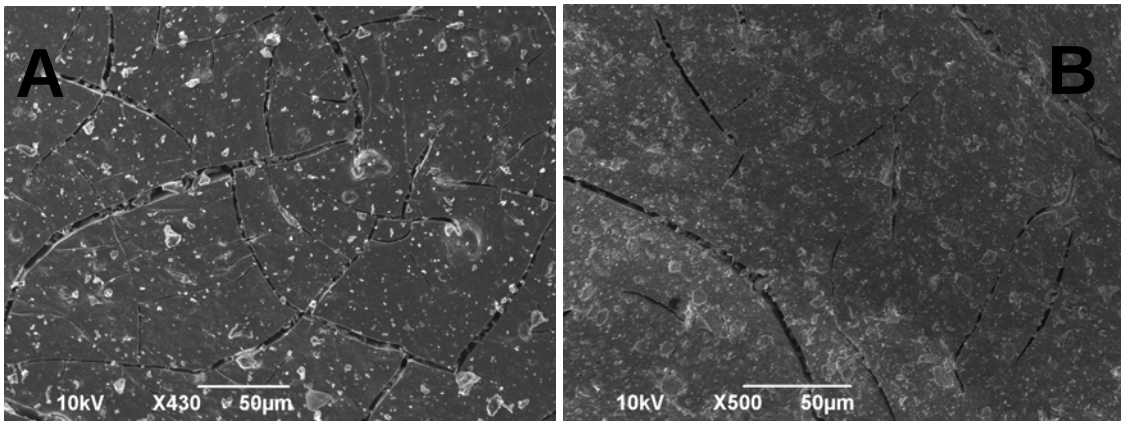


Figura 37: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (A) TiO_2 e Ni sintetizados a 700 ºC e (B) TiO_2 e Ni sintetizados a 1000 ºC.

As Figuras 38A e 39A, mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de TiO_2 sintetizada a 400 ºC e 1000 ºC, respectivamente. Por meio da micrografia observa-se a formação de aglomerados na forma de placas irregulares heterogêneas constituídas de partículas finas, no qual na imagem da Figura 38a, observamos uma só partícula de argila recoberta com TiO_2 a 400 ºC, na imagem da Figura 39a temos aglomerados de partículas recobertas a 1000 ºC. Nos dois casos foi observado um homogêneo recobrimento do material. Para que se comprove a homogeneidade do recobrimento é possível observar nas imagens das Figuras 38B e 39B, onde temos o mapeamento individual de cada elemento, ilustrando que as amostras estão homogeneamente recobertas por Ti (derivado do TiO_2) presente na superfície, resultado que sugere que o processo utilizado para recobrir com TiO_2 foi eficaz.

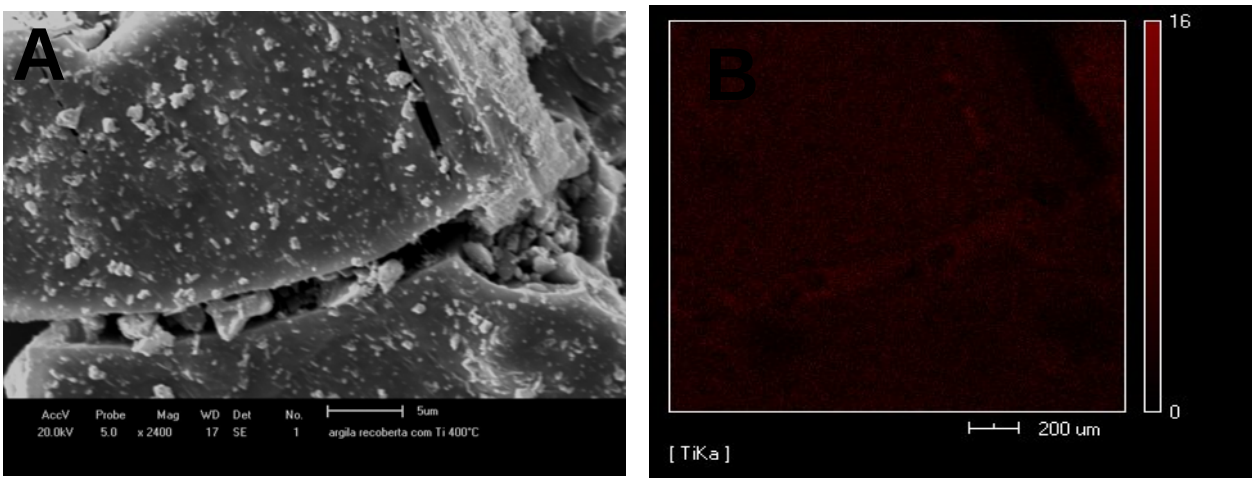


Figura 38: Imagem de microscopia eletrônica de varredura. (A) Argila recoberta com TiO_2 sintetizado a 400 ºC e (B) Mapeamento de MEV acoplado em EDX da Argila recoberta com TiO_2 sintetizado a 400 ºC.

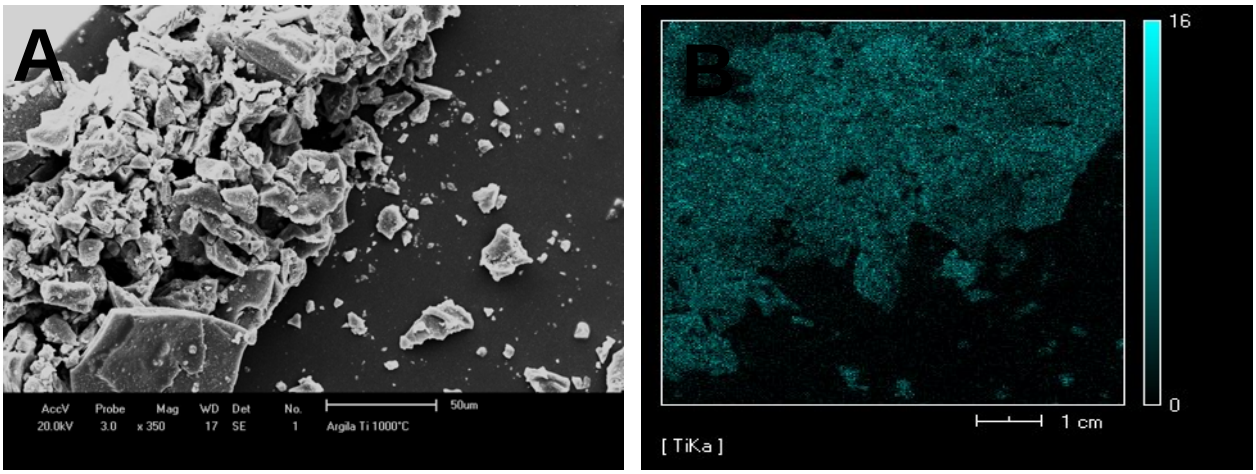


Figura 39: Imagem de microscopia eletrônica de varredura. (A) Argila recoberta com TiO_2 sintetizado a 1000 ºC e (B) Mapeamento de MEV acoplado em EDX Imagem de microscopia eletrônica de varredura da Argila recoberta com TiO_2 sintetizado a 1000 ºC.

4.6 Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para se obter mais informações na microestrutura dos nanocompósitos e buscar confirmação do caráter nanométrico das amostras de TiO_2/Ni, foram feitas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão. As Figuras 40 e 41 ilustram as micrografias das amostras à base de argila TiO_2 e Ni e sem níquel, respectivamente, sintetizadas a 1000

ºC. Nestas micrografias, pode-se verificar que a microestrutura da amostra é constituída de uma região com partículas nanocristalinas, que caracteriza um material nanoestruturado. Com isto, as observações por HRTEM confirmam os resultados de DRX, que mostra um aumento na intensidade e estreitamento dos picos de difração resultante da cristalinização do material, causada pela forma de preparo das amostras e também pela elevação da temperatura de sinterização, guiando a formação de partículas cristalinas maiores que 100 nanômetros, localizadas na superfície da argila, que pode ser percebida nas imagens da Figura 41.

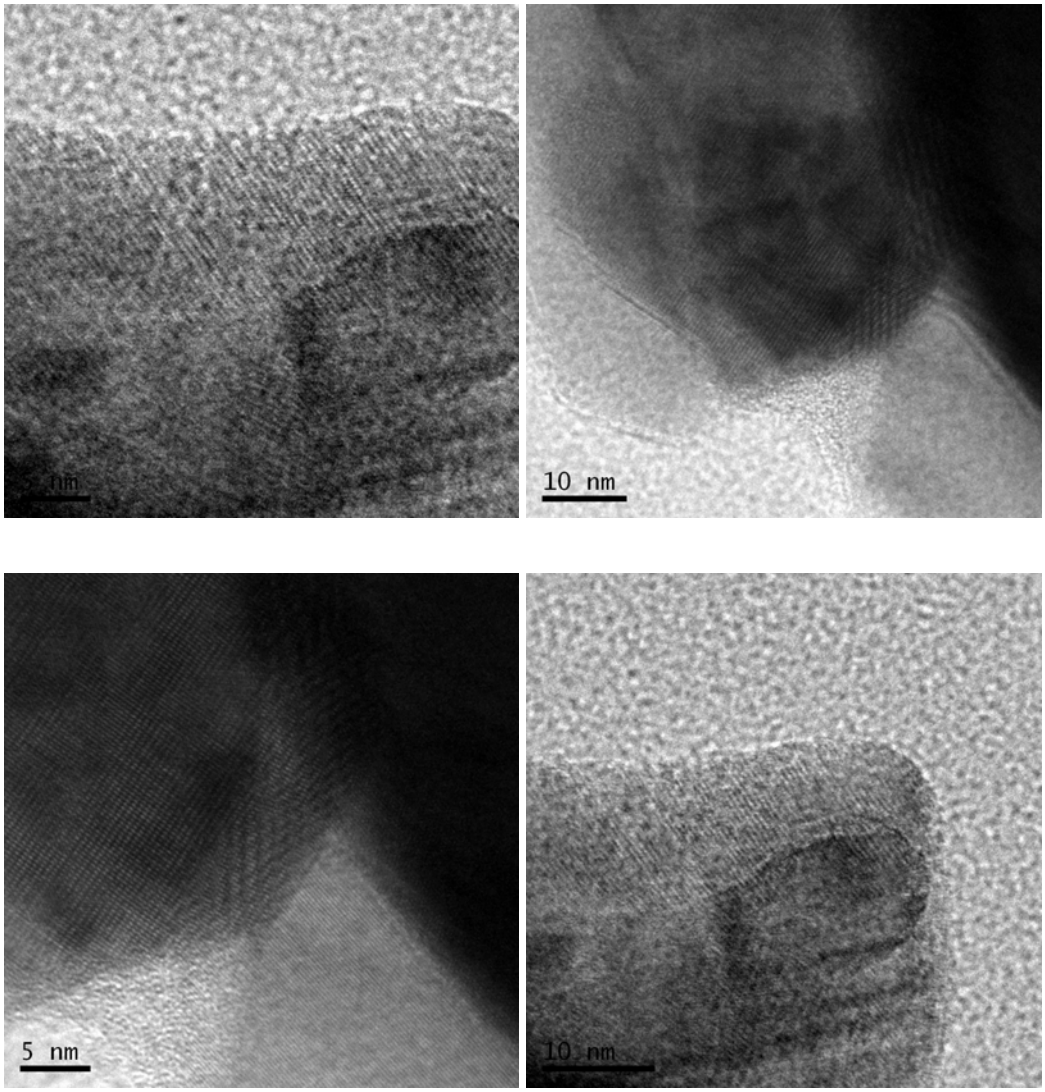


Figura 40: Imagens de Microscopia Eletrônica de transmissão das amostras de TiO_2 e Ni calcinadas a 1000 ºC.

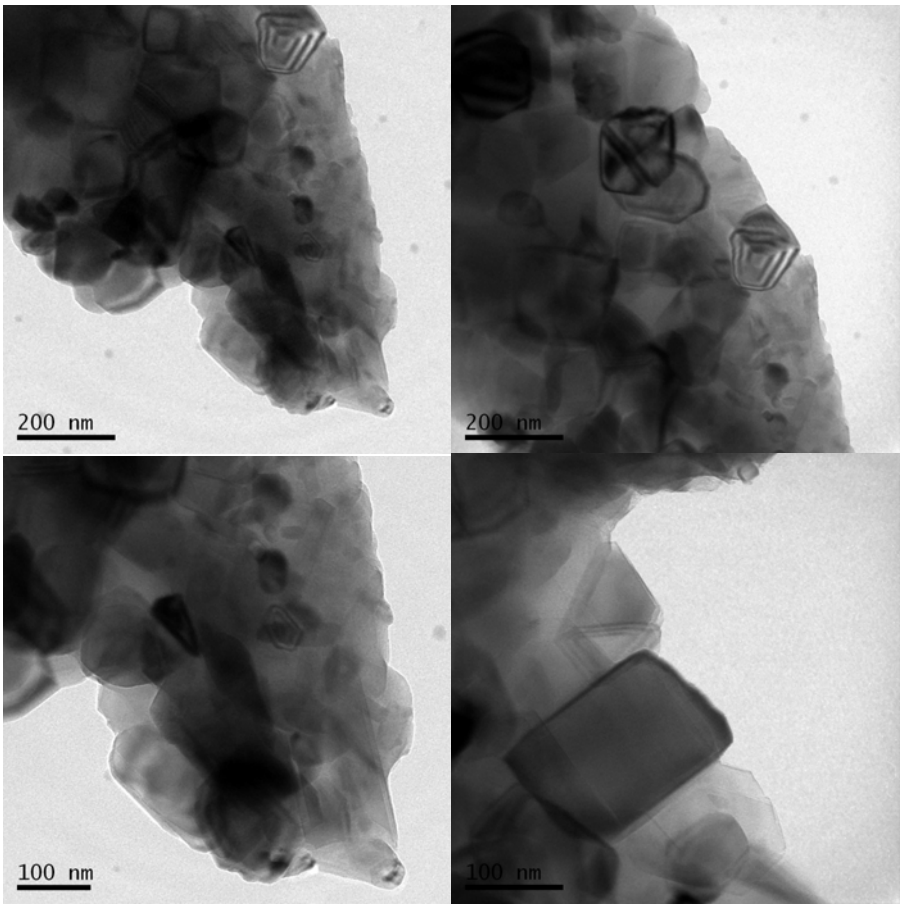


Figura 41: Imagens de Microscopia Eletrônica de transmissão das amostras de TiO_2 sem Ni calcinadas a 1000 ºC.

Os resultados apresentados aqui demostram a versatilidade do método descrito, podemos observar que o procedimento de síntese utilizado interfere na formação das fases cristalinas do titânio. Observamos também que a presença de carbono e da argila Halloysite, bem como o tipo de atmosfera de calcinação tem papel fundamental na forma e obtenação das fases cristalinas do titânio. O aumento da temperatura de sinterização favoreceu o aumento da fração cristalina das amostras. Também, em função da composição presente em nosso nanocompósitos ocorreu a formação de uma solução sólida, $NiTiO_3$. Portanto, este foi um estudo inédito, pois não encontramos na literarura nenhum trabalho que utilizasse este tipo de material. Através deste estudo podemos perceber que nosso material poderá ter aplicações tecnológicas, como por exemplo, em atividades catalíticas.

5. Conclusões

Baseando-se nos resultados obtidos neste estudo podemos concluir que:

O procedimento de síntese utilizado, método Pechini modificado, mostrou-se adequado e eficiente na obtenção de nanocompósitos à base de TiO_2 e Ni, recobrindo uma argila “Halloysite Nanoclay”. Isto porque se mostrou bastante prático, quando comparado com outros métodos. Um processo alternativo e promissor para obtenção de pós nanométricos, conseguindo um tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, esse processo também tem um custo relativamente baixo, e não necessita de técnicas de processamento complexas para sua realização.

Os materiais sintetizados e caracterizados apresentaram elevado grau de homogeneidade e dispersão dos componentes na matriz cerâmica, ilustrados pelas imagens de mapeamento químico por microscopia eletrônica de varredura.

As caracterizações por difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia Eletrônica de Varredura ilustram as principais fases presentes, a morfologia e o grau de cristalização.

O aumento da temperatura favoreceu o aumento da fração cristalina das amostras. Isto ocorre porque o aumento da temperatura permite uma melhor cristalização do material e respectivas transições de fase do TiO_2.

O procedimento de síntese interfere na formação das fases cristalinas do TiO_2. Foi observado que a presença de carbono e argila, bem como o tipo de atmosfera de calcinação tem um papel fundamental na forma e obtenção da fase cristalina presente em determinada temperatura e interferem de maneira significativa nas fases cristalinas do TiO_2. Em função disso, a composição presente no nanocompósito e demais condições de processamento do material podem guiar a formação de uma solução sólida, $NiTiO_3$, em temperaturas maiores que as encontradas na literatura para materiais análogos sem argila (Halloysite Nanoclay).

A fase orgânica residual (carbono), presente no processo de queima da amostra sem argila, mas com Ni, pode ocasionar uma inibição na fase rutilo do titânio, podendo impedir ou contribuir no processo de coalescência ou sinterização das partículas, favorecendo a produção de partículas nanocristalinas ou de tamanho reduzido.

Através das análises de raios X podemos concluir que o Ni influencia nas fases anatase e rutilo do titânio, sua presença faz com que a intensidade desses picos sejam diferentes.

Conhecer esse material e suas peculiaridades tanto da síntese como da caracterização, vai potencializar as aplicações tecnológicas como, por exemplo, em atividades catalíticas, considerando que tanto os sítios metálicos e fotocatalíticos do TiO_2 (preferencialmente na fase anatase) são ativos em diferentes processos.

Por fim, este foi um estudo inédito, pois ainda não são encontrados na literatura trabalhos com esse tipo de material, argila “Halloysite nanoclay”, funcionalizada com o TiO_2 e Ni.

Sugestão para trabalhos futuros

- Um aspecto a investigar são as possíveis propriedades a serem exploradas com este resultado;
- Outro estudo necessário são as prováveis aplicações tecnológicas que podem ser produzidas a partir desta síntese.

6. REFERÊNCIAS

[1] Zarbin, A. J. G.; **Química Nova**, v.30, n.6, São Paulo Nov./Dec. 2007.

[2] Gilbert, B. Huang, F. Zang, H. Waychunas, G.A. Babbfield, J. F. **Science,** 305, 651, 2004.

[3] Watson, J.; Ihokura, K.; **Gas-sensing Materials**. 14, 24, 1999.

[4] Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R.; **Química Nova**, v. 26, n.6, p.855, 2003.

[5] Sharma, M.; Kumaras.; Pandey, O.P; "Photo – Physical and morphological studies of organically passivated core – shell ZnS nanoparticles" **Journal of Nanomaterials and Biostructures.** 3 (4), 189, 2008.

[6] Wang, Z.Y.; Chen J.X, Zang F.; ET AL.,"Synthesis of Core – Shell type Cds/TiO_2. **Rare Metal Materials and Energineering.** 37, 330, 2008.

[7] Caruso, R. A.; Antonietti, M.; **Chemistry of Materials**., 13, 3272, 2001.

[8] Leite, E.R.; Carreño, N.L.V.; Santos,L.P.S.; Rangel, J.H.; Soledade, L.E.B.; Longo,E.; Campos, C.E.M.; Lanciotti F. Jr.; Pizani, P.S.; Varela, J.A.; **Applied. Physics**. 73, 567, 2001.

[9] Akhtar, M. K.; Vemury, S. S. E.; **Nanostructured Materials**. 4, 537. 1994

[10] Bu, S. J.; Jin, Z. G.; Liu, X. X.; Yang, L. R. Z.; Cheng, J. J.; **European Ceramic Society**. 25, 673, 2005.

[11] Hahn, H.; Averback, R. S.; **Nanostructured Materials.** 1, 95, 1992.

[12] Huang, H.; Yao, X.; **Surface Coatings Technology**. 54, 191, 2005.

[13] Blesic, M. D.; Saponjic, Z. V.; Nedeljkovic, J. M.; Uskokovic, D. P.; **Materials Letters**. 54, 298, 2002.

[14] Huang, H.; Luo H. J.; Yao, X.; **Acta Physica***. Sin.* 51, 1881, 2002.

[15] Gauthier, V.; Bourgeois, S.; Sibillot, P.; Maglione, M.; Sacilotti, M. **Thin Solid Films**. 340, 175, 1999.

[16] Terwillinger, C. D.; Chiang, Y. M. **Nanostructured Materials***.* 2, 37, 1993.

[17] Pechini, M. US Pat. 3.330.697, 1967.

[18] Sundararaman, D. Nanocrystalline state and solid state amorphization. **Materials Science and Engineering**, n. 32, p. 307-313, 1995.

[19] Gleiter, H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 6, p. 03-14, 1995.

[20] Birringer, R. Nanocrystalline materials. **Materials Science and Engineering**, n. 117, p. 33-43, 1989.

[21] Chen, Y.; Chan, H. L. W.; Choy, C. L. J. Nanocrystalline lead titanate and lead titanate / vinylidene fluoride – trifluoroethylene 0-3 nanocomposites. **American Ceramic Society**, v. 81, n. 5, p. 1231-1236, 1998.

[22] Zanetti, S. **Filmes finos de $SrTiO_3$ através de precursores poliméricos**. 1997. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

[23] MacLachlan, M.J.; Ginzburg, M.; Coombs, N. **Science**. 287, 1460, 2000.

[24] Porto, S.L. **Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas no sistema CaxSr1-xWO$_4$**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) -UFPB, João Pessoa.

[25] Santos, L.P.S. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO3 nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. 2002. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia dos materiais) - USP, São Paulo.

[26] Brinker, C.J., Scherer, G.W., **Sol Gel Science**: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego, 1993.

[27] Corriu, R.J.P., Leclercq, D. Angewandte Chemie International Edition in English, 33, 1420, 1996.

[28] Hench, L.L., West, J.K. **Chemical Reviews**. 90, 33, 1990.

[29] Brinker, C.J. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 100, 31,1988.

[30] Schneider, M., Maciejewski, M., Tschudin, S., Wokaun, A., Baiker, A. **Journal of Catalysis**. 149, 326, 1994.

[31] Miller, J.B., Mathers, L.J., Ko, E.I. **Journal of Materials Chemistry**. 5, 1759, 1995.

[32] Cauqui, M.A., Rodrígues-Izquierdo., J.M. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 147 e 148, 724, 1992.

[33] Gonzalez, R.D., Lopez, T., Gomez, R. **Catalysis Today**. 35, 293, 1997.

[34] Dutoit, D.C.M., Reiche, M.A., Baiker, A. **Applied Catalysis B: Environmental**. 13, 275, 1997.

[35] Iler, R.K. **The Chemistry of Silica**: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, John Wiley & Sons, New York, 1979.

[36] Rigo, E.C.S.; Oliveira, L.C.; Santos, L.A.; Boschi A.O.; Carrodeguas, R.G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, jan/ago 1999.

[37] Zegaoui, N., Hoang-Van, C., Karrou, M. **Applied Catalysis B: Environmental.** 9, 211, 1996.

[37] Fonseca, M.G.; Airoldi, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossicatos com organossilanos. **Química Nova**, v.26, n.5, p.699-707, 2003.

[38] Airoldi, C.; Farias, R.F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v.27, n.1, p.84-88, 2004.

[39] Hench, L.L.; West, J.K. The sol-gel process. **Chemistry Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.

[40] Carcia, V.P.; SUSSUCHI, E. M. Sínteses, caracterizações e propriedades eletroquímicas e espectroscópicas de complexos de rutênio com ligantes polipiridínicos. In: XVII Encontro de Iniciação Científica e III Encontro de Pós-Graduação da UFS, 2007, São Cristovão. Livro de resumos, 2007.

[41] Pinto, A. A. Processamento Hidrotérmico de Polititanatos de Bário - Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br> Acesso em: 12 fev. 2009.

[42] Lowwell, S. Edited by B. Scarlett, **Technische Hogeschool Delft – Lab. Chem. Tech**. 2ª Edição.

[43] Ravaglioli A.; Krajewski, A. Bioceramics - Materials, Properties, Applications. **Chapman & Hall**. (New York, EUA), p. 117, 1992.

[44] Hunt, A. T.; Carter, W. B.; Cochran, J. K. **Journal of *Applied Physics***. 63, 266-268,1993.

[45] Trommer,R. M. ; Santos,L. A. ; Bergmann C. P. Técnica alternativa para obter recobrimentos de hidroxiapatita. **Cerâmica**, v.53, n. 326, São Paulo abr./jun. 2007.

[46] Masciangioli, T.; Zhang, W.-T. **Environmental Science & Technology***. 37*, 102, 2003.

[47] Nóbrega, M. R.; Fritz, M.; Souza, C. G. Inovações tecnológicas: aplicação de materiais cerâmicos na indústria automobilística. Disponível em: <http://www.abepro.org.br> Acesso em: 15 fev.2009.

[48] Pompei, M. Titânio – Essa novidade que chega para colorir. Disponível em <http://www.joia-e-arte.com.br/titanio1.htm>. Acesso em: 16 jan. 2009.

[49] Lapolli et al. Municipal wastewater tertiary treatment: an application of membrane technologies. In: THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM EUROMEMBRANE. 1997.

[50] Disponível em <http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e02200.html>. Acesso em: 16 jan. 2009.

[51] Santos, J.G; Melo, E. E; Cunha, J.W.D. Ogasawara, T. Aspectos e Características da Transição Anatásio e Rutilo, In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Anais: Natal: CBECIMAT, 2002.

[52] Saleiro, G.T.; Cardoso, S.L.; Toledo, R.; Holanda,J.N.F.- Comportamento das Fases Cristalinas do TiO_2 Puro e Suportado em Argilas Cauliníticas em Função da

Temperatura. Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/102-013.doc> Acesso em: 20 jan. 2009.

[53] Nunes, J., Cícero, V.; Hoffmeister, D. M.; Anaissi, F. J. Estudo do comportamento eletroquímico do material misto argila/hidróxido de níquel. In: XIV- Encontro de Química da Região Sul, 2006, Erechim, RS. Livro de Resumos da SBQ_Sul, 2006. v. único.

[54] Morgan, A. Nano minerals: Nanoclays. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/materials_science/nanomaterials/nanoclay-building.html> Acesso em: 11 mar. 2009.

[55] Albers, A. P. F.; Melchiades, F. G.; Machado, R. Baldo, J. B. ; Boschi, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X . **Cerâmica**. V.48 n. 305 Jan/Fev/Mar 2002

[56] Analisador do tamanho de partícula. Disponivel em: < http://www.particle-size-analyser.com/cilas_1064_particle.htm >. Acesso em: 19 mar. 2009.

[57] Fonsceca, S. Processamento e Caracterização de Pós e de Cerâmicas de Alumina Total e Parcialmente Nanoestruturadas – Disponível em: <http://mtc-m17.sid.inpe.br> Acesso em: 12 fev. 2009.

[58] Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica***, v.*39, n.11, 1993.

[59] Rouquerol, J.; et al. "Recommendations for the characterization of porous solids". **Pure and Applied Chemistry**. 66(8), 1739, 1994.

[60] Webb, P. A.; Orr, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instruments Corp. Norcross, p. 24, 1997.

[61] **Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, p. 41,1982.**

[62] Universidade de São Paulo - Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia. Disponível em: < http://fap01.if.usp.br>. Acesso em: fev.2009

[63]Disponívelem:<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/espectrometros/raiosx/eds/funciona.aspx>. Acesso em mar. 2009.

[64] Manzani, D. **Preparação por Rota Química de Filmes Finos e Pós Nanoparticulados de Ta_2O_5 para Aplicação como Sensor de Umidade.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais)-Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, Brasil.

[65] JCPDS 21-1272 – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN versão 2.00 1998

[66] Castillo, R. Koch, B. Ruiz, P. Delmon, B. **Journal of Catalysis**. 161, 524, 1996.

[67] Lopes , K.P Cavalcante,. L.S. Simoes, A.Z. Varela, J.A. Longo, E. Leite, E.R. “NiTiO3 powders obtained by polymeric precursor method: Synthesis and characterization” **Journal of Alloys and Compounds**. 468, 327–332, 2009.

[68] Zhang, H. Banfield, J.F. **Journal of Physical Chemestry**. 111, 6621, 2007.

[69] Zhang, H. Banfield J.F., **Chemestry of Materials**. 17, 3421, 2005.

[70] Zhang, H. Banfield, J.F. **Chemestry of Materials**. 14, 4145, 2002.

[71] Zhang H., Banfield, J.F. **Journal of Physical Chemestry**. B 104, 3481, 2000.

[72] Zhang, H. Banfield, J.F. **Journal of Materials Chemestry**. 8, 2073, 1998.

[73] Zhang H., Finnegan, M. Banfield, J.F. **Nano Letters**. 1, 81, 2001.

[74] Grosso, D. Soler-Illia, G.J.A.A. Crepaldi, E.L. Cagnol, F. Sinturel, C. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, A. Amenitsch, H. Albouy, P.A. Sanchez, C. **Chemestry of Materials**. 15, 4562, 2003.