



Nikolas Branco Padilha

**Síntese de nanoestruturas híbridas metal/óxido
e avaliação de suas propriedades**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC- Rio.

Orientador: Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção
Coorientador: Dr. Antonio Mario Leal Martins Costa

Rio de Janeiro
Setembro de 2018



Nikolas Branco Padilha

**Síntese de nanoestruturas híbridas metal/óxido
e avaliação de suas propriedades**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Dr. Antonio Mario Leal Martins Costa

Coorientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Marco André Fraga

Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Prof. Roberto Ribeiro de Avelaz

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz

Instituto Militar de Engenharia – IME

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico -
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 12 de Setembro de 2018.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Nikolas Branco Padilha

Formado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2015. As áreas de atual interesse são Ciência dos Materiais, Nanotecnologia e Empreendedorismo.

Ficha Catalográfica

Padilha, Nikolas Branco

Síntese de nanoestruturas híbridas metal/óxido e avaliação de suas propriedades / Nikolas Branco Padilha; orientador: Fernando Cosme Rizzo Assunção; co-orientador: Antonio Mario Leal Martins Costa. – 2018.

87 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Síntese de nanomateriais. 4. Nanopartícula de níquel. 5. Titanato. 6. Síntese solvotérmica. 7. Síntese hidrotérmica. I. Assunção, Fernando Cosme Rizzo. II. Costa, Antonio Mario Leal Martins. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Aos meus pais Roberto e Silvia e ao meu irmão Pablo, por sempre me apoiarem em todos os desafios.

À minha parceira, Marcella. Minha grande companheira, sempre pronta e disposta a ajudar.

A meus orientadores: Fernando Rizzo e Antonio Costa, pela sugestão do tema, pela confiança e por terem me ensinado com paciência o que precisava. Sempre foram compreensivos a respeito dos problemas pessoais que enfrentei.

Ao prof. Eduardo Brocchi por disponibilizar o Laboratório de Síntese de Nanomateriais. À Natasha Suguihiro, que foi muito importante em todas as etapas do trabalho, especialmente na organização e discussão dos experimentos e seus resultados.

Ao prof. Bojan Marinkovic por disponibilizar o Laboratório de Fotocatálise, equipamentos e pessoal para o trabalho. Em especial à Juliana e ao Lucas que me ajudaram no dia-a-dia do laboratório.

Ao prof. Roberto de Avillez por disponibilizar o Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios X pelas análises das amostras por difração de raios X.

À prof. Camilla Buarque e ao Laboratório de Química Orgânica pelo auxílio nos testes de identificação de compostos orgânicos.

Ao Labnano pelo acesso ao MET e ao Laboratório de Química do CBPF pelas análises de FTIR, realizados pela técnica Mariana Giffoni.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Resumo

Padilha, Nikolas Branco; Assunção, Fernando Cosme Rizzo (orientador); Costa, Antonio Mario Leal Martins (coorientador). **Síntese de nanoestruturas híbridas metal/óxido e avaliação de suas propriedades.** Rio de Janeiro, 2018. 87p. Tese de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A síntese de nanopartículas (NP) de níquel metálico via rota solvotérmica foi estudada com o intuito de produzir estruturas híbridas destas NP ancoradas na superfície de titanatos nanoestruturados. Inicialmente os parâmetros ideais para a formação das NP com os menores e monodispersos diâmetros foram determinados com o auxílio das técnicas de difração de raios X e de microscopia eletrônica. Em seguida, nanotubos de titanatos foram sintetizados via rota hidrotérmica alcalina. Esses titanatos foram adicionados à rota solvotérmica já estudada, buscando a nucleação heterogênea das NP de Ni metálico em sua superfície. Os produtos das sínteses foram analisados por diversas técnicas de caracterização a fim de determinar a nanoestrutura dos produtos formados, a estabilidade térmica das NP, assim como identificar os subprodutos da síntese solvotérmica e medir as eficiências catalíticas e fotocatalíticas dos materiais. Os resultados permitiram concluir sobre as características estruturais dos materiais e a eficácia da ancoragem, bem como os mecanismos envolvidos na síntese solvotérmica para a redução do Ni^{+2} , presente no precursor organometálico, para Ni^0 , apresentando uma nova rota para a produção destas NP.

Palavras-chave

Síntese de nanomateriais; Nanopartícula de Níquel; Titanato; Síntese solvotérmica; Síntese hidrotérmica; Catálise; Fotocatálise; Caracterização de nanomateriais.

Abstract

Padilha, Nikolas Branco; Assunção, Fernando Cosme Rizzo (Advisor); Costa, Antonio Mario Leal Martins (Co-advisor). **Synthesis of hybrid metal / oxide nanostructures and evaluation of their properties**. Rio de Janeiro, 2018. 87p. Tese de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The synthesis of metallic nickel nanoparticles (Ni-NP) via a solvothermal route was studied to produce hybrid structures of these NP anchored to the surface of nanostructured titanates. Initially the ideal parameters for the formation of NP with the smallest and monodisperse diameters were determined with the aid of X-ray diffraction and electron microscopy techniques. Then, titanate nanotubes were synthesized via alkaline hydrothermal route. These titanates were added to the studied solvothermal route, seeking the heterogeneous nucleation of Ni-NP on its surface. The synthesis products were analyzed by several characterization techniques to determine the nanostructure of the products, the thermal stability of the NP, to identify the by-products of the solvothermal synthesis and to measure the catalytic and photocatalytic efficiencies of the materials. The results include the structural characteristics of the materials and the anchoring efficiency, as well as the mechanisms involved in the solvothermal synthesis to reduce the Ni^{+2} ion, a component of the organometallic precursor, to Ni^0 , introducing a new route for the synthesis of these NPs.

Keywords

Synthesis of nanomaterials; Nickel Nanoparticle; Titanate; Solvothermal synthesis; Hydrothermal synthesis; Catalysis; Photocatalysis; Characterization of nanomaterials.

Sumário

1 Introdução	14
1.1. Objetivo Geral	15
1.2. Objetivos Específicos	15
2 Revisão Bibliográfica	16
2.1. Estruturas híbridas	16
2.1.1. Estruturas híbridas em catálise	17
2.1.2. Estruturas híbridas em fotocatálise	22
2.1.3. Estrutura híbrida escolhida Ni/Titanato	27
2.2. Rotas de síntese	29
2.2.1. Síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos de titanatos	29
2.2.2. Síntese solvotérmica de Ni-NP	33
2.2.3. Síntese das estruturas híbridas Ni/Titanatos	37
3 Materiais e Métodos	40
3.1. Síntese solvotérmica das NP de Ni	40
3.2. Síntese hidrotérmica alcalina dos titanatos	41
3.3. Síntese das estruturas híbridas Ni/Titanatos	42
3.4. Técnicas de caracterização	42
3.4.1. Difração de raios X (DRX)	42
3.4.2. Microscopia Eletrônica	43
3.4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	44
3.4.4. Reação para identificação de aldeídos e cetonas	44
3.4.5. Termogravimetria (TG)	44

3.4.6. Espectroscopia no UV-Vis por Refletância Difusa (DRS)	45
3.5. Avaliação das propriedades	45
3.5.1. Fotocatálise – Teste de fotodegradação do NO	45
4 Análise e Discussão de Resultados	47
4.1. Síntese de NP de Ni	47
4.1.1. Otimização das variáveis de síntese	47
4.1.1.1. A variável temperatura	48
4.1.1.2. A variável tempo	48
4.1.1.3. A variável quantidade de Ni(acac) ₂	52
4.1.2. Estabilidade térmica	54
4.1.3. Caracterização nanoestrutural via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	55
4.1.4. Análise da reação de síntese	62
4.2. Síntese dos Titanatos	68
4.3. Síntese das estruturas híbridas Ni/Titanatos	71
4.3.1. Caracterização microestrutural – MEV	71
4.3.2. Caracterização microestrutural – DRX	73
4.3.3. Caracterização microestrutural – MET	74
4.3.4. Propriedade opto-eletrônica – DRS	77
4.3.5. Teste fotocatalítico – Fotodegradação de NO	78
5 Conclusão	80
6 Sugestões para trabalhos futuros	82
7 Referências bibliográficas	83

Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplos de estruturas híbridas e estratégias de fabricação ² .	17
Figura 2 – Exemplo de reação catalisada onde a redução da energia de ativação (E_{at}) e a manutenção das posições energéticas dos reagentes e do produto são observados (adaptado de ⁴).	18
Figura 3 – Esquema com as morfologias típicas de titanatos nanoestruturados: a) nanofolhas, b) nanopartículas, c) nanofitas retangulares, d) nanotubos, e) nanobastões circulares. ⁶	19
Figura 4 – Exemplos de nanotubos de titanatos decorados com nanopartículas de a) Au, b) Pd, c) Pt, d) RuOOH, e) Ni, f) CdS. ⁷	20
Figura 5 – Representação das faces em um cristal CFC ¹⁸ .	21
Figura 6 – Representação do processo excitação eletrônica e subsequentes (A) recombinação na superfície, (B) recombinação no interior, (C) redução e (D) oxidação de espécies adsorvidas na superfície ¹⁹ .	23
Figura 7 – Formação de uma barreira de Schottky na interface metal-semicondutor(n). ¹⁹	24
Figura 8 – Aprisionamento do elétron evitando a recombinação. ¹⁹	25
Figura 9 – Fotorredução de CO ₂ pela estrutura híbrida metal/TiO ₂ e seus possíveis produtos ¹⁹	26
Figura 10 – Produtos mais comuns formados a partir de xilose ³² .	27
Figura 11 - Processo de dissolução/cristalização para formação de titanato nanoestruturado. ³⁶	30
Figura 12 – Rotas de síntese e diferentes morfologias de titanatos nanoestruturados ⁷ .	31
Figura 13 – Transformações de nanoestruturas de titanatos. ⁷	32
Figura 14 – Oxidação e redução de álcoois primários e secundários ⁶⁴ .	34
Figura 15 – Variação da Energia de Gibbs na formação de um núcleo esférico na qual possui duas componentes, a variação da energia superficial e a variação da energia volumétrica ⁶⁵ .	35

Figura 16 – Esquema das concentrações envolvidas na teoria de LaMer para nucleação (etapa II) e crescimento (etapa III) de NP, onde C_s é a saturação crítica, C_{min} é a saturação mínima para ocorrer nucleação homogênea e C_{max} o máximo atingido pela saturação ⁶⁶ .	36
Figura 17 - Representação da ação de um passivante em partículas vizinhas ⁶⁷ .	36
Figura 18 – Diagrama dos estado superficial da titânia – uma referência para as modificações de estados superficiais nos titanatos ⁷⁵ .	38
Figura 19 – Esquema da nucleação sobre uma superfície, definindo o ângulo θ de molhamento – γ_{sv} , γ_{vf} e γ_{sf} representam os vetores de energia superficial entre as fases presentes, nessa figura representando um sistema com: s = suporte, f = nova fase e v = meio ⁶⁵ .	38
Figura 20 – NP de Fe_2O_3 decorando titanatos nanoestruturados ⁶⁵ .	39
Figura 21 – Reator da marca PARR utilizado para as sínteses.	40
Figura 22 – Sistema de fotodegradação de NO utilizado: (A) Lâmpadas UV de 8W, (B) reatores tubulares de sílica fundida com amostras, (C) Fotoreator fechado; (D) conjunto do cromatógrafo gasoso com detector de massas acoplado (GC-MS).	46
Figura 23 – Resultado das sínteses de Ni-NP durante 10h e 20h mostrando a diferença na coloração final.	48
Figura 24 – Imagem de MEV-FEG da amostra sintetizada em 10h.	49
Figura 25 – Imagem de MEV-FEG da amostra sintetizada em 20h.	49
Figura 26 – Exemplo de resultado da análise de partículas por processamento digital de imagens	50
Figura 27 – Histogramas e principais medidas dos diâmetros das NP de níquel via processamento digital de imagens.	51
Figura 28 – Difratoograma das NP sintetizadas na síntese de 20h.	52
Figura 29 – Coloração e comportamento das NP produzidas nas sínteses 6, 7, 8 e 9 após a primeira lavagem com álcool etílico PA.	52
Figura 30 – Termogravimetria das NP de Ni sintetizadas segundo os parâmetros da síntese 8 com sua derivada em vermelho.	55
Figura 31 – Imagem em campo claro das NP de Ni preparadas segundo as condições da síntese número 8.	56

Figura 32 – Padrão de difração em MET das NP de Ni com a região selecionada para a imagem de campo escuro assinalada.	57
Figura 33 – Imagens em campos claro e escuro em MET das NP de Ni trazendo em destaque maclas – defeito muito comum em cristais de níquel CFC.	57
Figura 34 – Imagem em campo escuro das NP de Ni e medida do diâmetro de uma partícula bem definida.	58
Figura 35 – Imagem de HRTEM das NP de Ni. Em detalhe uma partícula maior de 26nm, porém é possível observar estruturas menores com poucos nanômetros recobrando a mesma.	59
Figura 36 – Detalhe em HRTEM de NP muito pequenas recobrando as maiores.	59
Figura 37 – Imagem em campo claro no MET das NP de Ni como retiradas da síntese, sem serem lavadas ou preparadas.	60
Figura 38 – Imagem de HRTEM de um campo de nanopartículas, permitindo observar o tamanho na ordem de 5nm de cada uma.	61
Figura 39 – Imagem de HRTEM de uma nanopartícula individual com aparência quadrada e detalhe das medidas realizadas na mesma.	61
Figura 40 – Detalhe de amostras retiradas da síntese para análises como o FTIR. À esquerda uma alíquota de solução retirada direto do reator e à direita uma alíquota da mesma solução, porém com a presença de um ímã de neodímio próximo à ponta da pipeta, impedindo que qualquer partícula magnética fosse inserida no frasco de tampa azul.	62
Figura 41 – Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do álcool benzílico (vermelho), do líquido da síntese contendo 0,75g de Ni(acac) ₂ ao final da reação (preto) e das NP de níquel (azul).	63
Figura 42 – Espectros de FTIR do BA e do líquido dos produtos nas quatro concentrações iniciais. Em destaque os picos ausentes no BA e presentes nos produtos.	64
Figura 43 – Espectros de FTIR com as bandas devidamente identificadas para comparação das espécies. Espectros do benzaldeído e ácido benzoico obtidos do NIST ⁷⁷ .	65

Figura 44 – Resultado do teste de presença de aldeído em cinco amostras: quatro contendo as diferentes quantidades de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e uma da síntese com presença de titanatos.	66
Figura 45 – Região dos espectros de FTIR que está relacionada com o aumento da concentração de acetilacetonato entre os reagentes. Seta indica a direção desse aumento.	67
Figura 46 – Difratoograma dos nanotubos de titanatos.	68
Figura 47 – Imagens de MET dos nanotubos de titanatos sintetizados.	69
Figura 48 – Difratoogramas dos nanotubos antes de serem calcinados (vermelho) e após a calcinação a 600°C (preto), transformando-se em nanobastões de anatase.	69
Figura 49 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro dos nanobastões de anatase após calcinar os nanotubos a 600°C .	70
Figura 50 – Imagem de HRTEM de um nanobastão de anatase, sendo possível observar o detalhe liso e sem defeitos das bordas.	70
Figura 51 – Foto comparando os nanobastões de anatase (esquerda) e a amostra sintetizada (direita).	71
Figura 52 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados da amostra sintetizada contendo Ni e nanobastões de anatase.	72
Figura 53 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados de outra região da mesma amostra da Figura 52.	72
Figura 54 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados e imagens de EDS mapeando a composição na região da imagem.	73
Figura 55 – Difratoograma do resultado da síntese contendo os nanobastões de titanatos.	74
Figura 56 – Imagens de MET de duas regiões da amostra de nanobastões de anatase e NP de Ni.	75
Figura 57 – Imagem de MET (cima) e seu respectivo mapa composicional de EDS (baixo) da amostra de nanobastões de anatase e NP de Ni.	76
Figura 58 – Espectro de UV-Vis no modo de refletância difusa das amostras de TiNB e Ni/TiNB.	77
Figura 59 – Resultados dos testes de fotodegradação de NO para as quatro amostras.	79

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de titanatos decorados e suas aplicações catalíticas (adaptado de ⁷)	22
Tabela 2 – Exemplos de titanatos decorados e suas aplicações fotocatalíticas (adaptado de ⁷)	26
Tabela 3 – Parâmetros utilizados em cada batelada da síntese das NP de Ni.	41
Tabela 4 – Resultado das sínteses das NP de Níquel	47
Tabela 5 – Massas medidas do precursor organometálico e do produto das sínteses 6-9.	53
Tabela 6 – Resultado das análises de DRX das sínteses 6-9.	54

1

Introdução

Materiais nanoestruturados possuem pelo menos uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm. Devido a fenômenos que só ocorrem nessa escala, estes possuem propriedades únicas (ópticas, magnéticas, catalíticas e elétricas únicas, por exemplo). Inúmeros procedimentos têm se desenvolvido para chegar ao resultado pretendido nas mais diversas áreas, como medicina, eletrônica, química e biologia. O desafio na síntese dessas estruturas consiste no controle, de forma estratégica e inteligente, de propriedades como composição, tamanho, morfologia, estrutura cristalina e energias de superfície¹.

Entre os diversos nanomateriais promissores podemos citar as estruturas híbridas, que apresentam uma combinação das propriedades das diferentes estruturas utilizadas. Nesse contexto, esse trabalho descreve a formação de nanoestruturas híbridas metal/óxido via nucleação heterogênea envolvendo a síntese de nanopartículas (NP) ferromagnéticas de níquel (Ni) ancoradas em nanoestruturas semicondutoras de titanatos para utilização em catálise e em processos fotoinduzidos.

Esse trabalho apresenta uma rota de síntese limpa pouco explorada para a formação das NP de Ni e totalmente novo para a fabricação das estruturas híbridas, a qual poderá ser posteriormente utilizada para a síntese de outras estruturas com diversas combinações entre substratos e partículas.

O trabalho possui três etapas. Na primeira etapa, a síntese solvotérmica das nanopartículas puras (sem a presença do substrato) será o foco do estudo. Em seguida, os nanotubos de titanatos serão sintetizados via síntese hidrotérmica alcalina e preparados para a próxima etapa. Já a última etapa consiste na síntese das estruturas híbridas de Ni/Titanato e da avaliação de suas propriedades.

1.1.

Objetivo Geral

O estudo pretende sintetizar estruturas híbridas de Ni/Titanato com propriedades catalíticas e fotocatalíticas superiores às daquelas de seus precursores e ao mesmo tempo possibilitar a remoção magnética dessas estruturas em meio líquido devido às propriedades magnéticas das partículas de níquel agregadas.

1.2.

Objetivos Específicos

- Estudar o método solvotérmico, um método limpo e simples para a síntese de nanopartículas magnéticas de Níquel com tamanho controlado.
- Definir os parâmetros ideais da síntese solvotérmica para a fabricação de NP de Ni com os menores e mais controlados diâmetros.
- Fabricar nanotubos de titanatos via rota hidrotérmica alcalina para servirem de substrato para as estruturas híbridas.
- Avaliar a possibilidade de síntese de estruturas híbridas de titanatos decorados com nanopartículas de Ni através de nucleação heterogênea das partículas na superfície dos titanatos.
- Caracterizar e analisar as propriedades da estrutura criada.

2

Revisão Bibliográfica

2.1.

Estruturas híbridas

A pesquisa na Engenharia de Materiais possui como característica básica a contínua busca por melhoria das propriedades, visando a otimização do desempenho dos materiais e o desenvolvimento de novas aplicações quando novas estruturas ou combinações de elementos são encontradas, seja pela evolução de processos já conhecidos ou pela criação de processos inteiramente novos.

Nesse caminho, a nanotecnologia proporciona inúmeras oportunidades em todos os campos de atuação. Na última década, novas metodologias de síntese de nanomateriais complexos foram propostas em várias áreas do conhecimento, já que muitos dos problemas que se buscam solucionar não são adequadamente resolvidos por sistemas simples. É nesse contexto que se encontram as estruturas híbridas. A união de duas espécies em uma única estrutura se tornou foco de estudo de muitos grupos espalhados pelo mundo, em especial grupos que atuam em catálise e fotocatálise, áreas de estudo do laboratório.

Estruturas híbridas exibem vários tipos de morfologia dependendo do tipo de processo no qual desempenhará seu papel. Podem ser do tipo “multilayered shell” (multi-camadas), similar a uma cebola, possuindo núcleo sólido ou vazio, ou podem ser suportes decorados por outros elementos, que é exatamente o foco deste trabalho.

Essas morfologias podem exibir aumentos de performance em catálise e fotocatálise, aumentando a seletividade das reações, evitando a agregação de nanopartículas, facilitando a remoção após o uso, dentre vários outros benefícios que somente híbridos conseguiriam ter. Exemplos esquemáticos da formação de estruturas híbridas podem ser vistas na Figura 1.

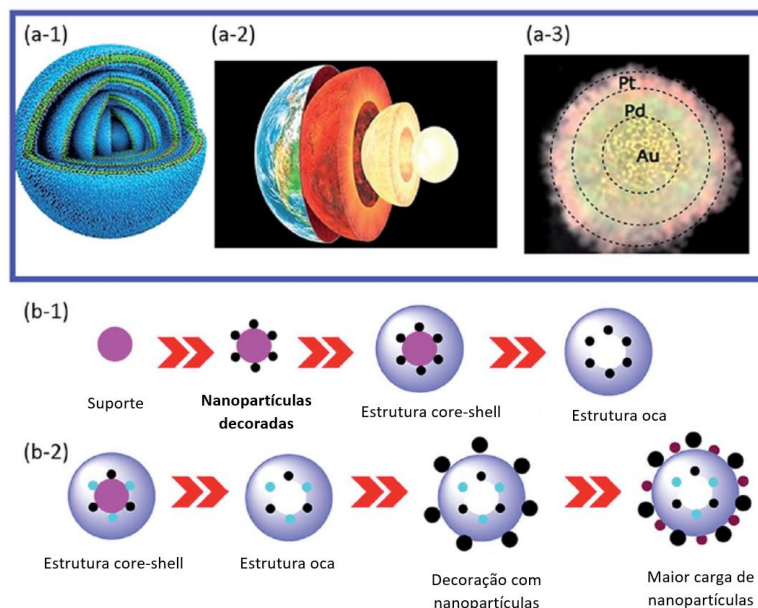


Figura 1 – Exemplos de estruturas híbridas e estratégias de fabricação².

Apesar do recente aumento de interesse dos grupos de pesquisa, estruturas híbridas do tipo “suporte decorado” já são estudadas há muitos anos. Apesar da forma como são sintetizadas ser muito semelhante, os efeitos buscados em catálise são muito diferentes daqueles buscados em fotocatalise. Para entendermos como as estruturas híbridas podem ser benéficas nessas duas áreas do conhecimento, ambas precisam ser expostas individualmente.

2.1.1. Estruturas híbridas em catálise

A definição de catalisador deve-se a Wilhelm Ostwald, que afirmou: *um catalisador acelera uma reação química sem afetar a posição de equilíbrio*. Os catalisadores são, desta forma, substâncias capazes de direcionar e acelerar reações termodinamicamente possíveis, embora sem alterar o seu equilíbrio termodinâmico.³ Assim, o efeito do catalisador é puramente cinético, acelerando a reação ao proporcionar novas vias reacionais com energias de ativação inferiores, mas não afeta a energia livre de Gibbs da reação total (ΔG^0), conforme o exemplo da Figura 2.

A catálise é um ciclo no qual moléculas reagentes se ligam ao catalisador, reagem formando os produtos que então se desolvem do catalisador, deixando-o

disponível de forma inalterada para repetir o processo. A catálise é, portanto, um ciclo elementar estequiométrico de reações.

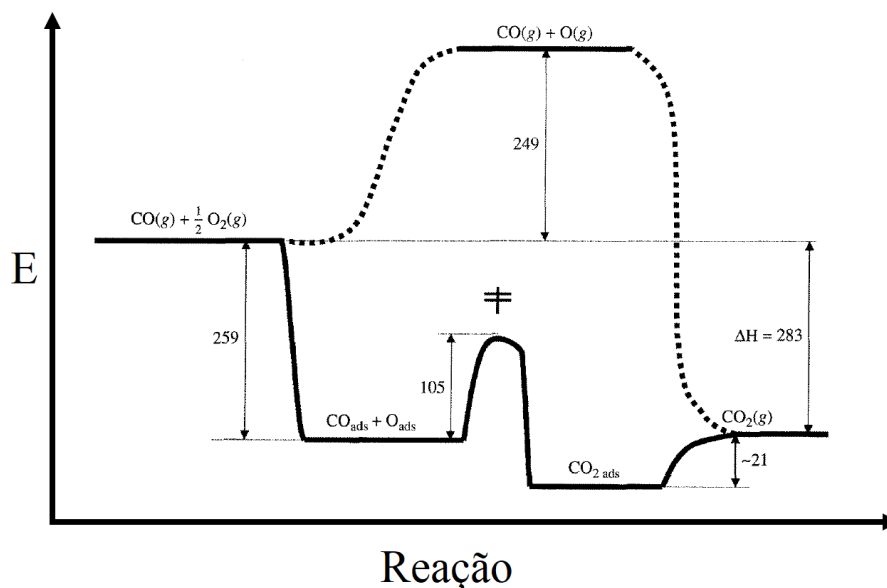


Figura 2 – Exemplo de reação catalisada onde a redução da energia de ativação (E_{at}) e a manutenção das posições energéticas dos reagentes e do produto são observados (adaptado de ⁴).

De acordo com a lei de Arrhenius, a velocidade, v , de uma reação elementar depende exponencialmente da energia de ativação:

$$v \propto e^{-E_{at}/RT}$$

onde R é a constante dos gases e T é a temperatura. Dessa forma, podemos concluir que a velocidade da reação é bastante influenciada pela presença do catalisador, já que este diminui o valor de E_{at} , o que pode ser visto no exemplo da Figura 2.

Busca-se, portanto, no estudo da catálise encontrar substâncias químicas que facilitem a ocorrência de determinadas reações. Quando essas substâncias estão na mesma fase que os reagentes, a catálise é chamada de homogênea, enquanto que quando as substâncias estão em outra fase, a catálise é denominada heterogênea.

A maioria dos processos catalíticos homogêneos ocorre na fase líquida, a temperaturas (<150°C) e pressões moderadas (<20 atm)⁵. Na catálise heterogênea, a reação química ocorre na interface entre as fases, ou seja, na superfície da fase ativa do catalisador, portanto sua velocidade será proporcional à área superficial dessa fase ativa que entra em contato com os reagentes. Geralmente o catalisador é um sólido, enquanto que os reagentes e os produtos se distribuem por uma ou mais fases fluidas em que o catalisador é insolúvel.

Nano estruturas híbridas são utilizadas em catálise heterogênea pois possuem dimensões nanométricas visando a maximização da área superficial de suas fases ativas. Geralmente um suporte é utilizado para dispersar a fase ativa, proporcionando estabilidade, resistência a agregação, resistência química, térmica, dentre outras funções. Além disso, caso as partículas fossem utilizadas sem suporte, o processo de recuperação delas seria dificultado, gerando grandes perdas no processo. Assim, o suporte auxilia na recuperação do catalisador aumentando sua vida útil do catalisador, o que é um fator muito importante para a aplicabilidade na indústria do mesmo.

Titanatos e outras estruturas com base em óxido de titânio com diferentes morfologias já foram utilizados diversas vezes como suporte para outros catalisadores. As morfologias mais comuns desses óxidos, mostradas na Figura 3, são as nanofolhas, nanopartículas, nanofitas retangulares, nanotubos e nanobastões circulares.

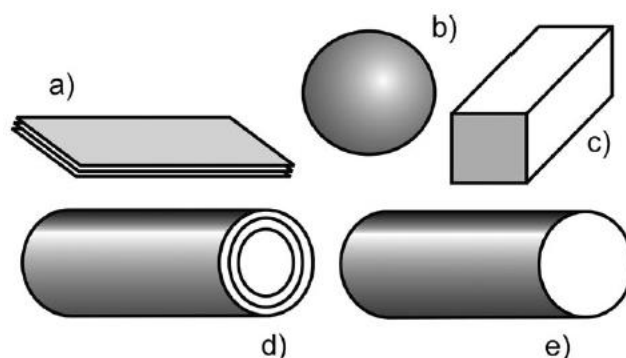


Figura 3 – Esquema com as morfologias típicas de titanatos nanoestruturados: a) nanofolhas, b) nanopartículas, c) nanofitas retangulares, d) nanotubos, e) nanobastões circulares.⁶

Essas estruturas possuem áreas superficiais com valores entre $20\text{-}50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ para nanofitas e nanobastões e $200\text{-}300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para nanotubos. No caso dos nanotubos, seus poros possuem tamanhos entre 2 e 10nm o que os tornam estruturas muito interessantes para servirem como suportes para catalisadores heterogêneos, uma vez que a alta área superficial facilita a dispersão da fase ativa do catalisador, enquanto a estrutura porosa proporciona a passagem de reagentes e produtos pela estrutura. A Figura 4 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos utilizados como suporte para catalisadores.

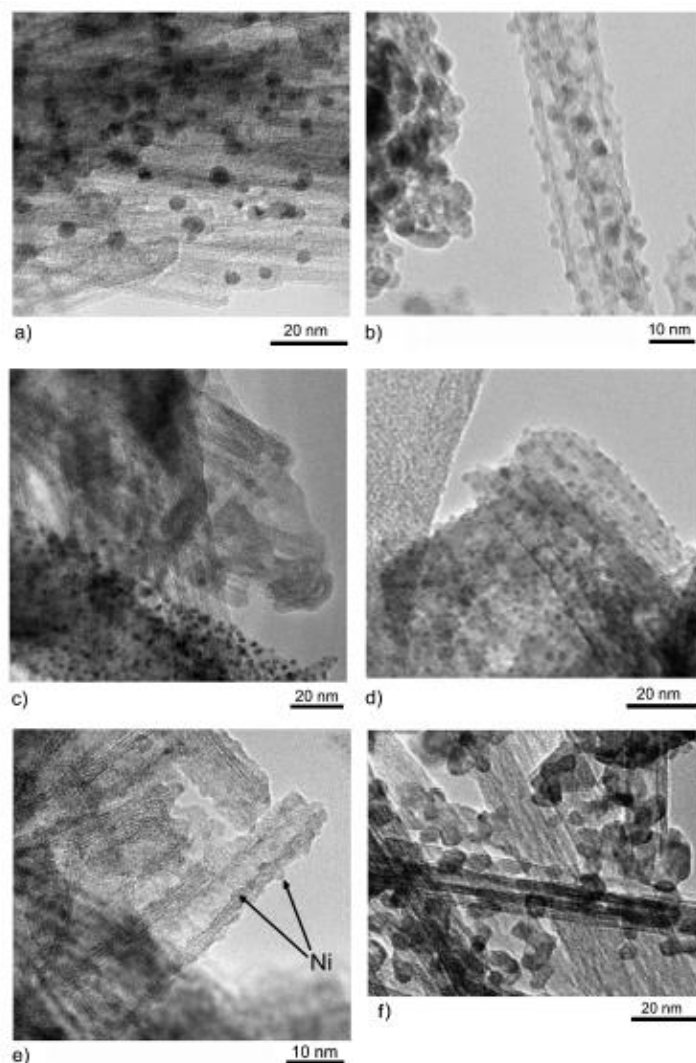


Figura 4 – Exemplos de nanotubos de titanatos decorados com nanopartículas de a) Au, b) Pd, c) Pt, d) RuOOH, e) Ni, f) CdS.⁷

Nanotubos protonados de titanatos (H^+ -TiNT) possuem atividades catalíticas mesmo sem serem decorados com possíveis aplicações em hidrólise de sulfetos⁸ e produção de álcool furfurílico (FFA) a partir de pentoses (monossacarídeos compostos por cinco carbonos, como a xilose) . Apesar disso, a maior parte dos estudos dos titanatos é focada na utilização da superfície como suporte para catalisadores.

Nanotubos de titanatos decorados com ouro (Au/TiNT) já tiveram suas atividades catalíticas extensamente estudadas. Esses estudos mostraram resultados promissores para redução de CO_2 com presença de hidrogênio e a oxidação de monóxido de carbono a baixas temperaturas, porém esse último com atividade comparável ao dióxido de titânio decorado com ouro (Au/TiO₂)⁹. Dessa forma, outras tentativas de aumento da atividade foram realizadas tentando modificar a

morfologia dos nanotubos para nanopartículas de TiO_2 através de transformação assistida por ácido¹⁰ ou para nanobastões através de altas temperaturas¹¹. Essas estratégias conseguiram aumentar a atividade catalítica das nanoestruturas decoradas com ouro em comparação aos Au/TiNT.

A atividade do paládio decorado na superfície de nanotubos e nanofitas de titanatos foi também estudada para hidrogenação de fenol em ciclohexanona¹², hidrogenação de ortocloronitrobenzeno para ortocloroanilina¹³ e isomerização de alilbenzeno¹⁴.

Além disso, tentativas bem sucedidas de reduzir o uso de metais preciosos, e consequentemente caros, foram realizadas depositando CuO ¹⁵ e compósitos de Cu-Au¹⁶ na superfície dos nanotubos. Cobre metálico também foi estudado, exibindo boa atividade e seletividade para a redução de NO ¹⁷.

Esses exemplos e muitos outros são exibidos na Tabela 1, mostrando o enorme potencial dessa abordagem para a área de catálise.

É importante ressaltar que o refino das variáveis de síntese e a utilização de diferentes métodos de preparação das estruturas híbridas podem aumentar ainda mais a atividade desses catalisadores, aumentando o controle da dispersão, tamanho das partículas e, principalmente, a seletividade da reação.

Cada plano cristalino de um sólido possui uma ordenação única que interfere na forma como o catalisador irá interagir com os reagentes. As faces com menores energias superficiais no meio de síntese são as mais propensas a ficarem expostas e assim estarem disponíveis para acelerar reações. Portanto a seletividade do material está intimamente relacionada a qual plano estará na superfície.

A Figura 5 mostra como os átomos da superfície se organizam quando diferentes planos estão expostos usando um cristal com estrutura cristalina cúbica de face centrada, a estrutura do níquel.

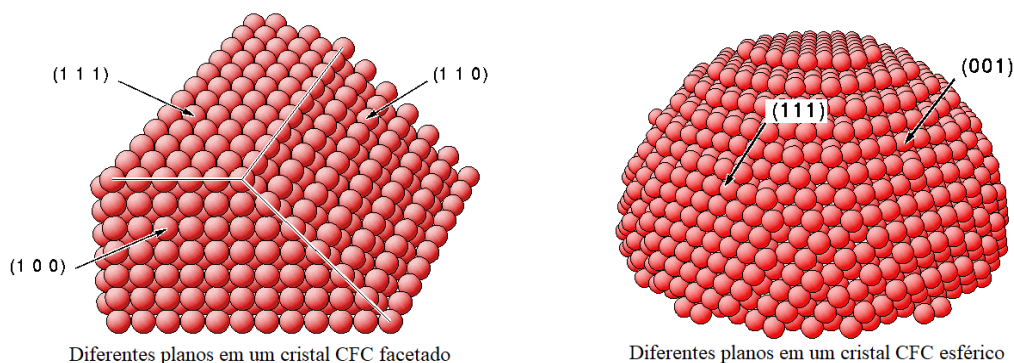
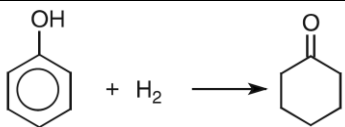
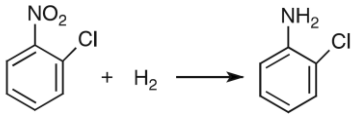
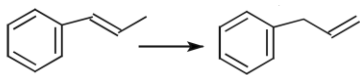
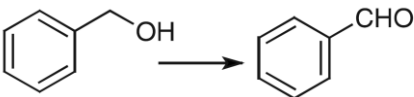
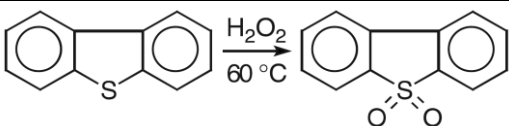


Figura 5 – Representação das faces em um cristal CFC¹⁸.

Tabela 1 – Exemplos de titanatos decorados e suas aplicações catalíticas (adaptado de 7)

Catalisador	Tamanho de partícula (nm)	Reação estudada
Au/TiNT	4 - 17	$\text{CO} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Au-Cu/TiNT		
Au/TiNT	10	$\text{CO} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Au/TiO ₂ NR		
Au/TiNT	2 - 5	$\text{CO} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Au/TiO ₂ NP		
Au/TiNT	3 - 5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Cu(II)/TiO ₂ NT	nd.	$6 \text{NO} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow 5 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
CuO/TiNT	> 5	$\text{CO} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Pd/TiNT	nd.	
Pd/TiNF		
Pd/TiNT	2 - 3	
Pd/TiNF		
Pd(II)/TiNT	2 - 5	
Pt/TiO ₂ NT	0,3 - 3	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Pt/TiNT	2	$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Au/TiNT	10	
Ru(III)/TiNT	1 - 2	
TiNT	nd.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{HCl}$
WO _x /TiNT	5 - 20	
WO _x /TiO ₂ NF		

2.1.2. Estruturas híbridas em fotocatalise

A catálise fotoquímica utiliza-se da energia originada pela absorção da radiação eletromagnética pelos semicondutores, sendo esta reação um tipo de processo fotoinduzido. O processo consiste na excitação de semicondutores por fótons com energia igual ou superior a sua banda de energia proibida (band gap).

Quando esses fótons atingem o semicondutor são absorvidos por elétrons (e^-) da banda de valência (BV), que saltam para a banda de condução (BC), deixando um buraco (h^+) na BV.

Dessa forma, os fotocatalisadores, apesar de possuírem um nome muito semelhante, possuem um princípio de funcionamento muito diferentes dos catalisadores apresentados na sessão 2.1.1. Estes apenas aceleram a cinética da reação, enquanto os fotocatalisadores, quando sob incidência de radiação eletromagnética promovem ativamente reações que seriam impossíveis sem a presença dos mesmos. Em outras palavras, eles utilizam a energia do fóton para gerar o par elétron-buraco e realizar reações químicas, por isso sendo chamado de processo fotoinduzido. Esse processo pode ser utilizado para armazenar energia na forma química e depois essa energia pode ser liberada para realizar trabalho. É por esse motivo que esse campo da química é muito estudado hoje: ele oferece uma alternativa à demanda energética mundial. Um exemplo desse processo é a produção de gás hidrogênio a partir de água, que posteriormente pode ser queimado, substituindo combustíveis poluentes.

A fotocatalise consiste em reações de redox de espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador (um semicondutor) promovidas por elétrons e buracos gerados pelo processo de excitação eletrônica. Com isso espécies podem ser reduzidas por elétrons da BC ou oxidadas por buracos na BV, como representado na Figura 6, dependendo do potencial redox das espécies adsorvidas e das posições das bandas de energia do semicondutor.

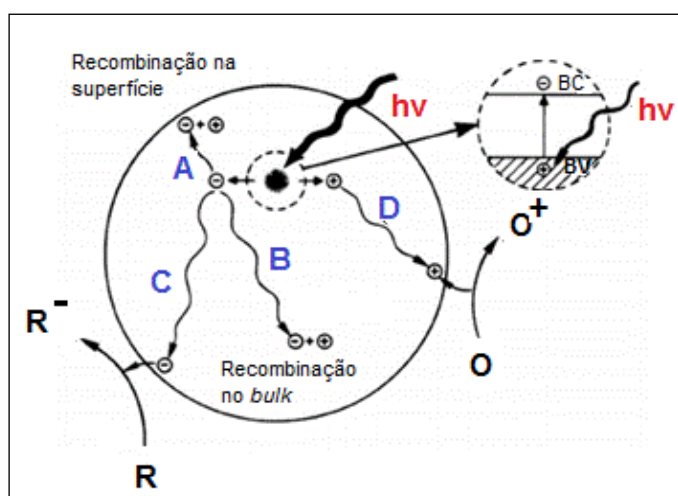


Figura 6 – Representação do processo excitação eletrônica e subsequentes (A) recombinação na superfície, (B) recombinação no interior, (C) redução e (D) oxidação de espécies adsorvidas na superfície¹⁹.

Um dos principais fatores de controle da eficiência de um dispositivo baseado no processo fotoinduzido é o tempo de recombinação, que é o tempo necessário para que o e^- promovido para a BC retorne a BV e se recombine com o h^+ da BV, minimizando a energia do sistema e anulando o par gerado devido à absorção do fóton.

Obviamente, a recombinação de elétrons e buracos é prejudicial para a eficiência de um fotocatalisador formado por um semicondutor. Modificações nas superfícies semicondutoras como a adição de metais, dopantes ou combinações com outros semicondutores são benéficas em diminuir a taxa de recombinação de elétrons e buracos e aumentando assim o rendimento do processo. O contato entre o semicondutor e uma outra fase geralmente envolve a redistribuição das cargas elétricas modificando a estrutura de bandas próximo à superfície.

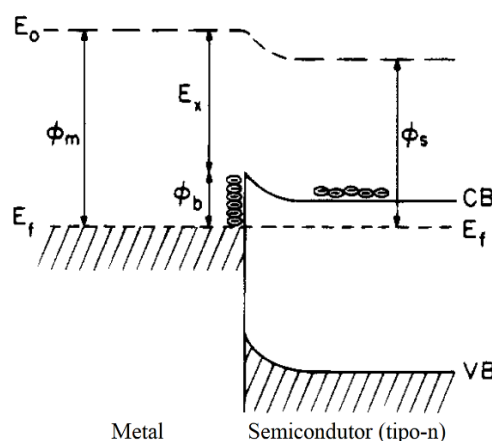


Figura 7 – Formação de uma barreira de Schottky na interface metal-semicondutor(n).¹⁹

Ao decorar o semicondutor com um metal de forma que as nanopartículas fiquem neutras e afastadas umas das outras, o metal e o semicondutor de suporte exibem níveis de Fermi diferentes²⁰. No exemplo da Figura 7, o metal possui uma função trabalho (Φ_m) superior à do semicondutor (Φ_s). Quando os dois materiais entram em contato, ocorre uma migração dos elétrons até igualar os níveis de Fermi na interface. As bandas do semicondutor se curvam para cima na direção da superfície formando uma camada sem elétrons. Essa barreira é chamada de barreira de Schottky e esse fenômeno pode servir como um bom acumulador de elétrons

livres gerados pela excitação eletrônica durante o fenômeno da fotocatalise, diminuindo assim a taxa de recombinação do par elétron-buraco.

Além de evitar a recombinação, existem outros dois benefícios ao se modificar os fotocatalisadores. O primeiro deles é a possibilidade de modificar a seletividade ou eficiência de uma reação, até mesmo mudando os produtos de uma reação. O outro é aumentar o espectro de absorção de radiação eletromagnética, portanto aproveitando melhor a insolação de uma fonte de energia luminosa, como o sol.

O aumento da reatividade foi observado pela primeira vez na reação de conversão de H_2O em H_2 e O_2 ao se adicionar partículas de Pt a partículas maiores de TiO_2 ²¹. O sistema Pt/ TiO_2 é o sistema mais comumente estudado e seu aumento de atividade é explicado pelo aprisionamento do elétron excitado pelo metal, permitindo a migração do buraco até a superfície podendo oxidar um material. A Figura 8 mostra o deslocamento das cargas positivas e negativas quando um elétron é aprisionado no metal evitando a recombinação do par.

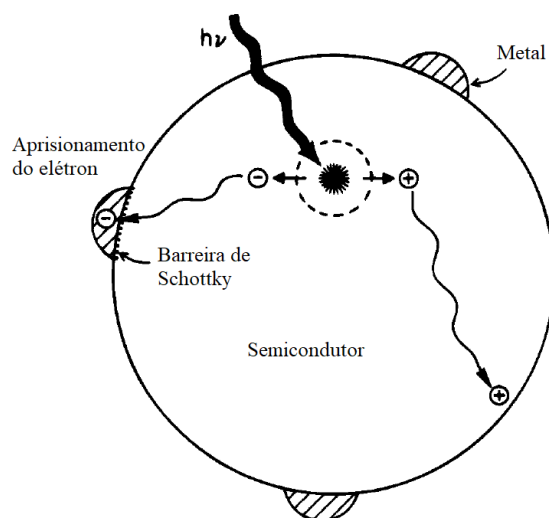


Figura 8 – Aprisionamento do elétron evitando a recombinação.¹⁹

Esse efeito também é observado no aumento da produção de H_2 a partir de álcool, depositando-se prata no óxido de titânio (Ag/TiO_2)²². Outros metais depositados em estruturas de titânio também exibiram atividade fotocatalítica promissora, como a deposição de ouro em nanotubos de titanato (Au/TNTs), que foi capaz de degradar contaminantes orgânicos²³. Quando a reação estudada foi a fotorredução de CO_2 , a adição de diferentes metais resultou em diferentes produtos. Quando adicionado cobre (Cu/TiO_2), o principal produto foi o metanol²⁴; quando

adicionado Hg^{25} ou Pt^{26} , a formação de formaldeído foi predominante; já o Pd/TiO_2 prioriza a formação de metano²⁷. A Figura 9 representa os diferentes tipos de produtos da fotorredução de CO_2 , mostrando também o papel do buraco ao oxidar a água, formando O_2 .

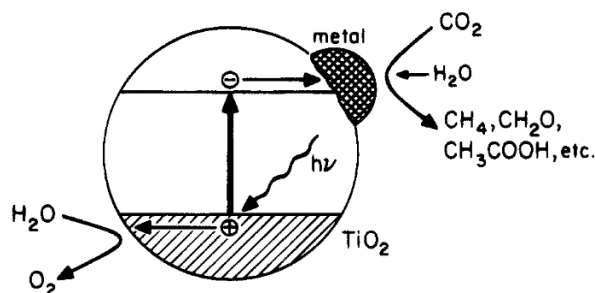


Figura 9 – Fotorredução de CO_2 pela estrutura híbrida metal/ TiO_2 e seus possíveis produtos¹⁹

Além dos metais, as estruturas híbridas podem ser formadas com outros semicondutores ou até mesmo com morfologias diferentes de um mesmo material. A Tabela 2 a seguir lista diversos fotocatalisadores baseados em estruturas híbridas e mostra o quão versátil essas estruturas podem ser.

Tabela 2 – Exemplos de titanatos decorados e suas aplicações fotocatalíticas (adaptado de ⁷⁾)

Catalisador	Tamanho de partícula (nm)	Reação estudada
$\text{Pt}/[\text{TiO}_2\text{-(B) NT-anatase NP}]$	10	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
$\text{Cr}^{\text{III}}/\text{TiO}_2 \text{ NP}$	5	$2 \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$
Pt/TiNT	nd.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
CdS/TiNT	6	Oxidação de corante
N-dop. $\text{TiO}_2 \text{ NP}$	10	$2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
NiO/TiNF ; TiNF	nd.	Oxidação de CHCl_3
TiO_2/TiNF	10-50	Oxidação de corante
Pt/TiNT	nd.	$2 \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$
SnTTP/TiNF	nd.	Oxidação de corante
TiNF , $\text{TiO}_2\text{-(B) NF}$, anatase NF	nd.	$\text{CH}_3\text{OH} + h\nu \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$
$\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 \text{ NT}$	200-7000	Oxidação de corante

2.1.3. Estrutura híbrida escolhida Ni/Titanato

O etanol pode ser produzido a partir da cana-de-açúcar, do milho, da beterraba, da batata e de outras culturas. O Brasil em 2016 só perdeu em quantidade de etanol produzido (30,49 Bi de Litros²⁸) para os Estados Unidos (58,36 Bi de Litros²⁹), utilizando quase em sua totalidade a cana-de-açúcar como matéria prima. Esse processo gera resíduos na forma de bagaço que são dificilmente reaproveitados para a produção de outros derivados, pois os custos desses processos geralmente os inviabilizam.

Torna-se crucial o desenvolvimento de processos inovadores para a conversão dos rejeitos ligno-celulósicos a fim de tornar a cadeia de produção de etanol como um todo mais rentável. Existem várias estratégias e teorias para atingir esse objetivo, como a produção de etanol de segunda geração (2G) e o aproveitamento de alguns elementos para outros produtos químicos.

A ligno-celulose é tipicamente composta de aproximadamente 75% de carboidratos (celulose e hemicelulose) e 25% de lignina³⁰. Esses compostos podem ser convertidos em uma variedade de moléculas passíveis de serem processadas e aproveitadas. Açúcares com 6 átomos de carbono liberados da celulose geralmente são utilizados para a produção de etanol 2G, enquanto a hemicelulose libera vários compostos, sendo a xilose um dos produtos mais comuns³¹.

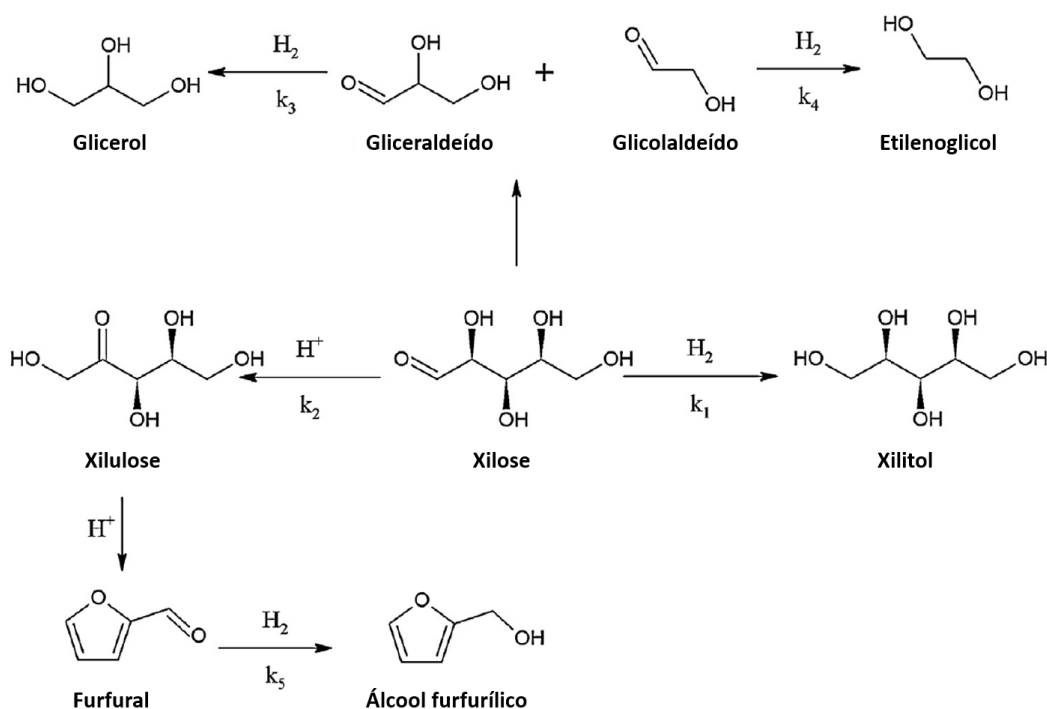


Figura 10 – Produtos mais comuns formados a partir de xilose³².

A xilose pode ser utilizada para formar vários produtos, conforme a Figura 10. Essa pentose pode ser reduzida para formar xilitol, um adoçante natural 60% menos calórico e com índice glicêmico muito menor que o açúcar convencional, sendo muito mais seguro para o consumo de diabéticos.

O processo mais comum para se reduzir a xilose se dá por hidrogenação em um reator trifásico em que os reagentes e o catalisador são dispersos em meio aquoso. O catalisador mais utilizado para essa reação é o Níquel-Raney devido a sua alta atividade e baixo preço quando comparado a catalisadores contendo metais nobres. Apesar disso, a alta taxa de lixiviação de níquel em meio aquoso limita o uso desse catalisador em muitas aplicações industriais³³. Faz-se necessário, portanto, aumentar a estabilidade química do níquel em fase aquosa.

Decorar NP de níquel em um suporte óxido, como por exemplo os titanatos, pode trazer o efeito benéfico de diminuir a lixiviação e ao mesmo tempo manter a alta atividade catalítica e área superficial do metal. Outro ponto positivo nessa combinação é o aumento da facilidade de reutilização da estrutura híbrida, uma vez que os suportes evitam que as NP se aglomerem e por serem compostas de níquel metálico possuem propriedades magnéticas, sendo atraídas quando um campo externo é aplicado.

A presença de metais decorados na superfície de titanatos também pode trazer benefícios à atividade fotocatalítica do suporte, conforme demonstrado na seção 2.1.2. Dado que grande parte dos estudos realizados para esse fim foram realizados decorando os caros metais nobres Pt, Au, Ag, estudar a atividade fotocatalítica da estrutura híbrida Ni/Titanato pode trazer uma opção de menor custo e ao mesmo tempo auxiliar na reutilização do material devido à possibilidade de remoção magnética.

Portanto, a escolha da produção de titanatos decorados com NP de Ni tem como objetivo de estudo os seguintes fatores:

- Aumento da estabilidade química do níquel em solução aquosa;
- Utilização das propriedades magnéticas do níquel para facilitar a reutilização da estrutura híbrida tanto em catálise quanto em fotocatálise;
- Diminuição da taxa de recombinação e aumento da atividade fotocatalítica em relação aos titanatos puros.

2.2. Rotas de síntese

2.2.1. Síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos de titanatos

O método hidrotérmico vem sendo muito utilizado para a síntese de óxidos, especialmente na obtenção de materiais nanoestruturados. Um sistema hidrotérmico trabalha em pressões elevadas o que permite que o solvente se mantenha em estado líquido em temperaturas maiores que a do seu ponto de ebulição a 1 atm. Dessa forma, há um aumento considerável da solubilidade do precursor. A cristalização dos produtos ocorre em temperaturas menores do que as típicas temperaturas de cristalização por calcinação, permitindo melhor controle do processo e formação de partículas³⁴.

A rota hidrotérmica alcalina foi apresentada por Kasuga e colaboradores em 1998³⁵ como uma alternativa à síntese utilizando moldes, técnica muito mais custosa até então utilizada pelos pesquisadores. Através desse método, foi possível sintetizar nanotubos de titanato com diâmetro externo de 8 nm, o que representou um grande avanço em comparação à técnica anterior³⁶.

A rota de Kasuga consistiu na mistura de 0,5 g de TiO_2 (na fase anatase), formada por partículas de aproximadamente 6 nm, com 20 mL de solução aquosa a 10 mol/L de NaOH. Em seguida, esta mistura foi transferida para um recipiente de Teflon, dentro de uma autoclave de aço inoxidável. Depois de hermeticamente fechada, a mistura foi mantida por 20h à temperatura de 110°C, onde ocorreram os processos de dissolução e cristalização esquematizados na Figura 11. Após este procedimento, o produto foi separado por filtração e em seguida lavado com água destilada, sempre centrifugando as misturas para separar o produto da síntese da solução de lavagem, até chegar a uma solução de pH próximo a 8.

Processo de síntese

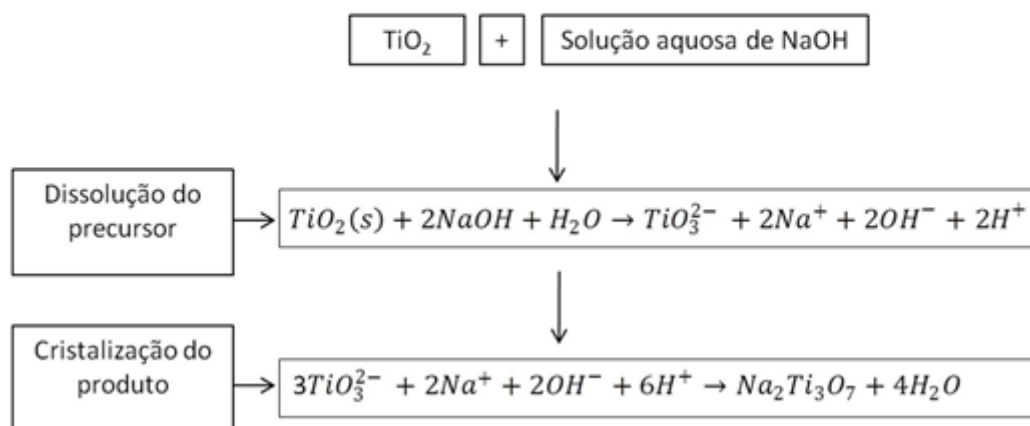


Figura 11 - Processo de dissolução/cristalização para formação de titanato nanoestruturado.³⁶

Essa síntese tem sido muito utilizada para produção de nanotitanatos por possuir um baixo custo e utilizar baixas temperaturas, tornando o processo fácil e reprodutível em qualquer laboratório.

As morfologias mais comuns descritas para os titanatos formados através dessa síntese são folhas, tubos e fitas. As folhas (Figura 3a) consistem de camadas de planos (100) de titanatos. O número de camadas, geralmente, varia entre 2 e 10. Durante a cristalização, as folhas podem engrossar formando fitas com uma seção transversal retangular (Figura 3c) ou se curvar formando tubos multicamadas com centenas de nanômetros de comprimento (Figura 3d).⁷

As variações nos parâmetros de síntese podem proporcionar modificações nas morfologias do produto final. Assim, muitos trabalhos procuram otimizar o rendimento da conversão na morfologia desejada estudando o limiar da transformação. Essas variações foram estudadas por vários grupos como os do Dr. Zheng Chang³⁷ e do Dr. Dmitry V. Bavykin³⁸ e podem ser resumidos na Figura 12.

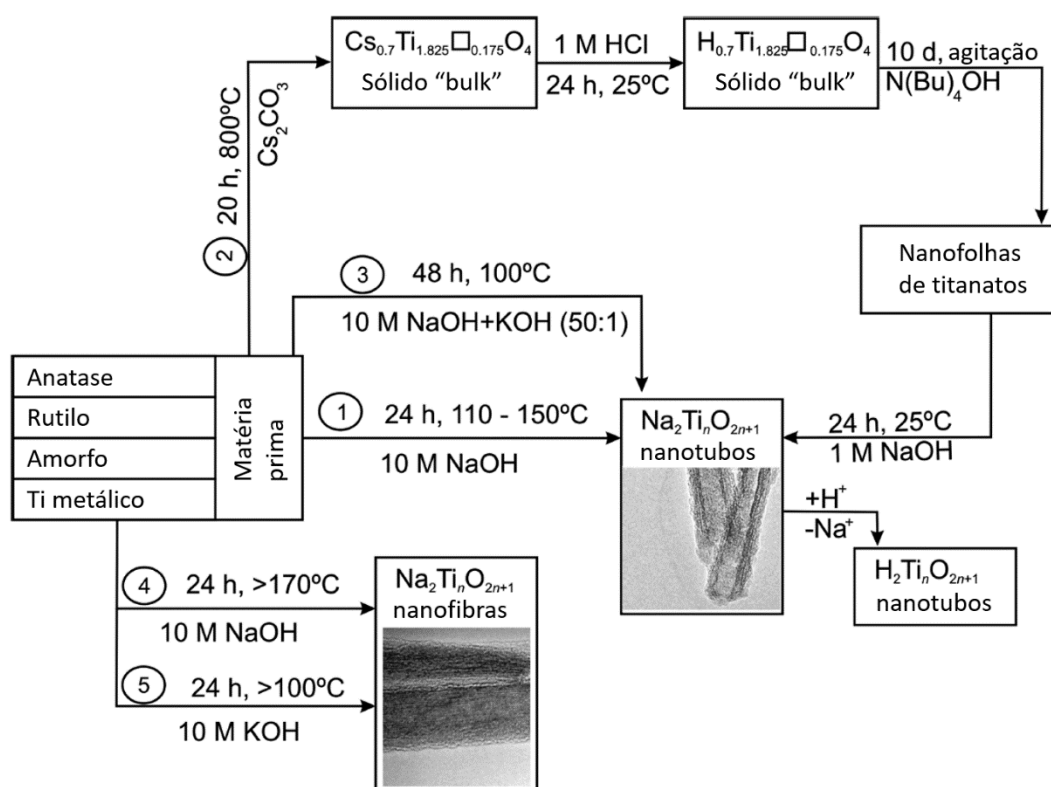


Figura 12 – Rotas de síntese e diferentes morfologias de titanatos nanoestruturados⁷.

Uma vez sintetizados, os titanatos podem ser transformados em outras estruturas ao passarem por diversos tipos de tratamentos. Um exemplo disso é mostrado na Figura 12 ao se converter nanofolhas de titanatos em nanotubos, porém uma gama muito maior de transformações é possível, modificando a estabilidade das nanoestruturas de diversas formas – usando ultrassom, aquecendo, deixando em meio ácido, deixando em meio básico, etc. – conforme vemos na Figura 13.

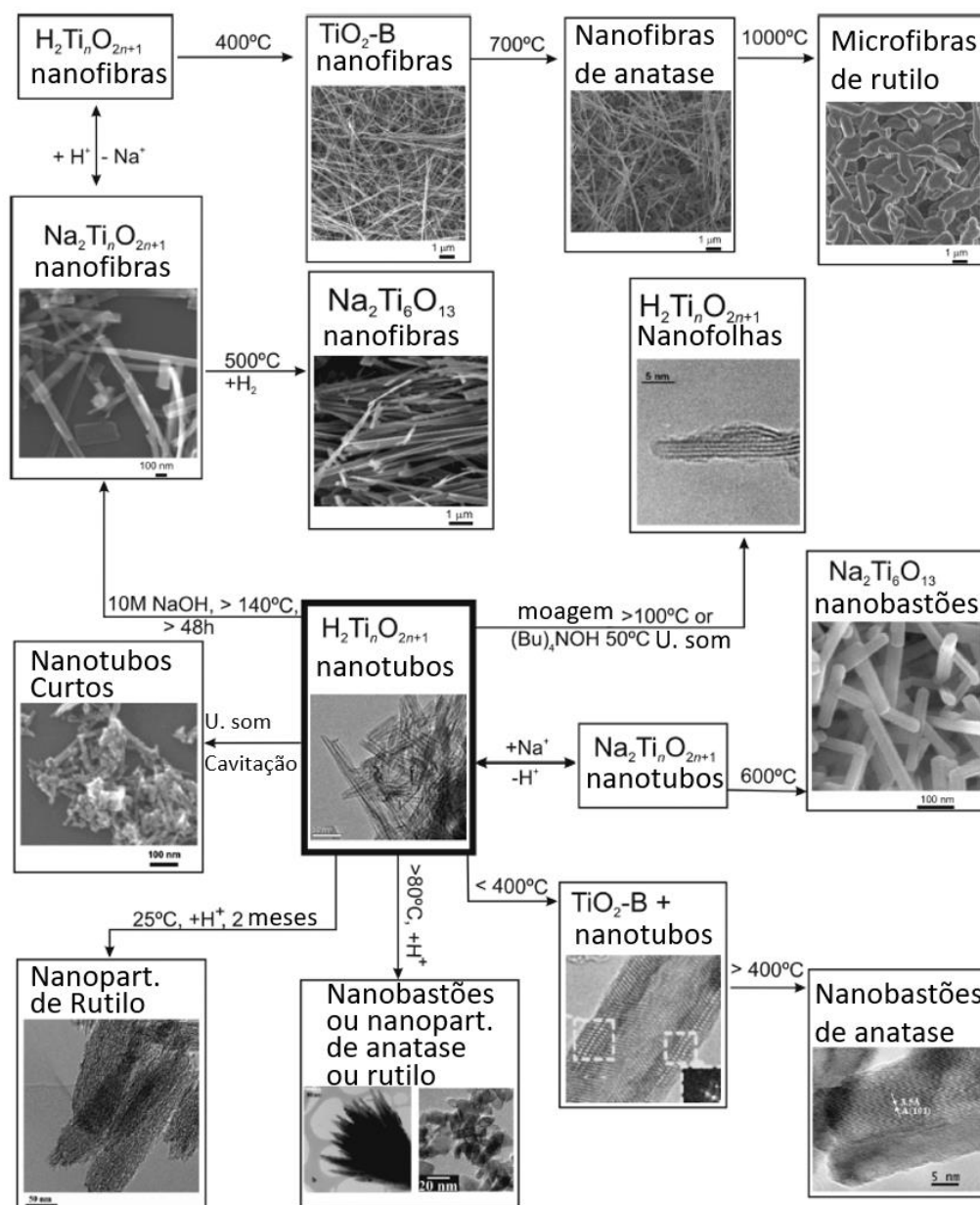


Figura 13 – Transformações de nanoestruturas de titanatos.⁷

A síntese hidrotérmica alcalina para a formação de nanotubos de titanatos ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) será utilizada nesse trabalho por se tratar de uma rota simples, com a obtenção da morfologia desejada pelo controle dos parâmetros de síntese já descritos na literatura, além de utilizar baixas temperaturas de síntese e proporcionar alta taxa de conversão.

2.2.2. Síntese solvotérmica de Ni-NP

A síntese de qualquer tipo de material nanoestruturado oferece grandes desafios e a produção das nanopartículas de níquel não seria diferente. O tamanho extremamente reduzido dificulta a caracterização do material produzido pelas técnicas convencionais e qualquer mudança nas variáveis de síntese pode alterar substancialmente o produto formado. Isso se deve ao fato de as propriedades dos nanomateriais serem fortemente dependentes do tamanho, da forma, da composição, da estrutura e da funcionalidade da superfície.

Várias rotas de síntese de NP de níquel são encontradas na literatura e todas abordam métodos químicos envolvendo micro emulsões aquosas em meio orgânico³⁹, líquidos iônicos⁴⁰, lixiviação seletiva⁴¹, irradiação gama de soluções aquosas⁴², sonoeletroquímica⁴³, redução com hidrazina⁴⁴⁻⁵² – sendo esta a mais comumente encontrada na literatura – e decomposição de precursores organometálicos envolvendo a rota solvotérmica⁵³⁻⁵⁷.

O método solvotérmico é uma variante do método hidrotérmico de forma que o meio seja não-aquoso. A síntese de NP sem a presença de água fornece a possibilidade de melhor entendimento e controle das etapas, possibilitando a síntese de nanomateriais com alta cristalinidade e com morfologias bem definidas⁵⁸.

Dentro das técnicas solvotérmicas tem-se destacado como um método muito versátil o método do poliol sendo utilizado para metais⁵⁹, semicondutores⁶⁰, bimetais⁶¹, nanotubos⁶² e óxidos⁶³. Esse processo consiste na redução de íons metálicos (Ni^{2+} , Cu^{2+} , $\text{Co}^{2/3+}$, por exemplo) em meio alcoólico, como um poliálcool.

O modelo segue as seguintes etapas: (1) aquecimento e dissolução do precursor metálico no poliálcool; (2) redução do metal em solução e (3) nucleação e crescimento das partículas.

A etapa 2 na qual ocorre redução do íon metálico pela rota solvotérmica exige que ao mesmo tempo da redução do metal ocorra a oxidação do agente redutor. Na química orgânica, a oxidação leva a uma modificação do grupo funcional, como a incorporação ou remoção de átomos de hidrogênio da estrutura, por exemplo. A Figura 14 demonstra como as reações redox afetam os compostos orgânicos, mostrando que a oxidação de um álcool pode formar aldeído ou cetona, e, no caso

de um álcool primário formando aldeído, na sequência pode formar um ácido carboxílico, um éster ou um halogeneto ácido.

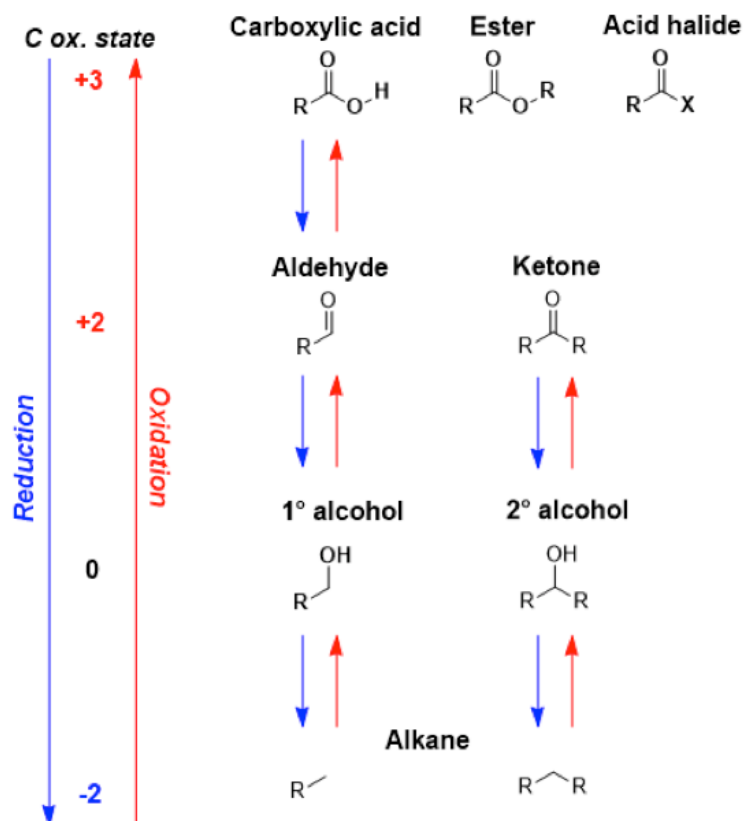


Figura 14 – Oxidação e redução de álcoois primários e secundários⁶⁴.

Na etapa 3, a nucleação em meio líquido sem a presença de interfaces é chamada de nucleação homogênea e para que ela ocorra é necessário supersaturar o meio no qual as espécies estão sendo formadas. Essa supersaturação no caso da síntese das NP de níquel é gerada pelas reações de redução do Ni^{2+} , que diminuem a sua solubilidade favorecendo a nucleação⁶⁵. A nucleação começa a ocorrer quando as partículas formadas ultrapassam o raio crítico (r^*) no qual a energia de superfície criada pela nova fase sólida em meio líquido é igual à redução da energia volumétrica da nova fase. A Figura 15 relaciona esses dois termos, definindo o r^* e facilitando a visualização de que partículas menores que r^* deverão se dissolver na solução, enquanto núcleos maiores que r^* estarão estáveis e terão a capacidade de crescerem para ainda mais reduzirem a energia total do sistema.

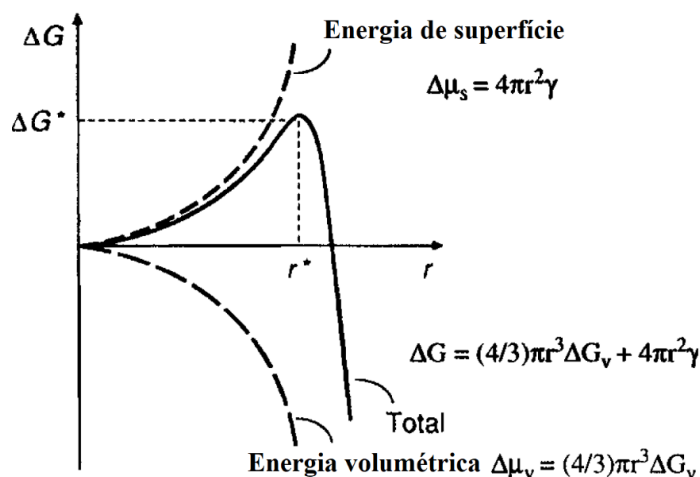


Figura 15 – Variação da Energia de Gibbs na formação de um núcleo esférico na qual possui duas componentes, a variação da energia superficial e a variação da energia volumétrica⁶⁵.

Esse fenômeno de nucleação e crescimento precisa ser finamente controlado para a obtenção de uma dispersão estreita de tamanhos de nanopartículas, uma vez que núcleos são formados em momentos diferentes da síntese e no final da mesma tenderão a exibir tamanhos diferentes. Geralmente, esse controle é realizado de duas formas.

(1) Aumentando ou diminuindo a concentração inicial do precursor a fim de controlar a supersaturação. Essa abordagem segue a teoria de LaMer⁶⁶ para a nucleação que separa o processo de produção de NP em duas etapas, a de nucleação e a de crescimento. Essas etapas são exibidas na Figura 16 que mostra que em um determinado momento a saturação supera um valor C_{\min} e atinge um valor C_{\max} criando muitos núcleos num período muito curto de tempo. Isso faz a concentração da espécie reduzir, cessando a nucleação homogênea por não haver mais material suficiente para ultrapassar a barreira para a nucleação, entrando na fase de crescimento dos núcleos formados, que tem como limite mínimo o valor C_s , que é definido como a concentração crítica mínima na qual a espécie reduziria a sua energia saindo do estado dissolvido para o estado sólido. Portanto o controle da concentração inicial da espécie é importante para que a etapa de nucleação seja favorecida, ou seja, uma etapa III muito curta, exibindo NP com os menores tamanhos.

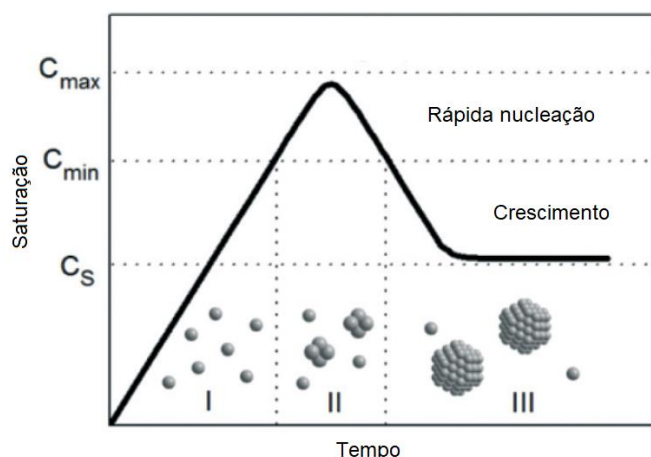


Figura 16 – Esquema das concentrações envolvidas na teoria de LaMer para nucleação (etapa II) e crescimento (etapa III) de NP, onde C_s é a saturação crítica, C_{min} é a saturação mínima para ocorrer nucleação homogênea e C_{max} o máximo atingido pela saturação⁶⁶.

(2) Adição de um passivante, representada na Figura 17. Por esse motivo, o método do poliol é interessante ao oferecer a capacidade de atuar simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento das partículas. A ação do passivante evita que os núcleos formados cresçam de forma descontrolada e que esses se aglomerem, devido à alta energia superficial das nanopartículas.

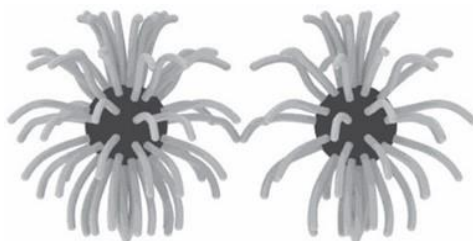


Figura 17 - Representação da ação de um passivante em partículas vizinhas⁶⁷.

O álcool escolhido para a síntese das NP de Ni, o álcool benzílico (BA), já foi utilizado como solvente para a síntese de óxidos como SnO_2 ⁶⁸, In_2O_3 ⁶⁸, FeO_x ⁶⁸, ZnO ⁶⁸, Ga_2O_3 ⁶⁸, Y_2O_3 ⁶⁹, HfO_2 ⁶⁹ e BaTiO_3 ⁶⁹.

Essa abordagem visa a obtenção de uma rota industrial eficiente para a síntese dos mais diferentes óxidos, porém os mesmos estudos mostram que a rota do álcool benzílico não é ideal para alguns tipos de óxidos devido à sensibilidade de alguns

íons metálicos à redução pelo álcool benzílico, sendo citado o chumbo como um dos íons reduzidos pelo meio⁶⁸.

Estudos preliminares realizados pelo grupo indicam que o íon metálico de níquel também é sensível à redução na presença de álcool benzílico. Portanto este será o mecanismo estudado neste trabalho.

2.2.3.

Síntese das estruturas híbridas Ni/Titanatos

A decoração de superfícies com NP de Ni é objeto de estudo de grupos há muitos anos e já foi realizada utilizando várias técnicas como a deposição eletroquímica por voltametria cíclica em grafite orientada por nanolitografia⁷⁰, a técnica de revestimento eletrolítico em nanofios de silício⁷¹, a deposição em suportes porosos de silício usando CO₂ supercrítico⁷², a deposição eletroquímica em superfícies metálicas como o titânio⁷³ e mais recentemente foi realizado o encapsulamento de nanopartículas de Ni dentro de nanotubos de titanatos ao inserir o precursor dentro dos tubos por forças de capilaridade sob tratamento ultrassônico e então reduzido por uma solução de borohidreto de sódio⁷⁴.

Este trabalho propõe uma nova rota de síntese para a formação das estruturas híbridas de Ni/Titanato. Os titanatos a serem decorados serão produzidos segundo a rota hidrotérmica alcalina descrita na seção 2.2.1 e terão sua superfície modificada através de calcinação, preparação em meio ácido e preparação em meio básico. Essa alteração de pH tem o objetivo de mudar a carga da superfície do suporte, conforme mostrado na Figura 18, que coloca o ponto carga zero (pzc) no pH de 6,5. O estado da superfície poderá influenciar diretamente na qualidade da decoração, aumentando ou diminuindo a afinidade do níquel formado com os titanatos.

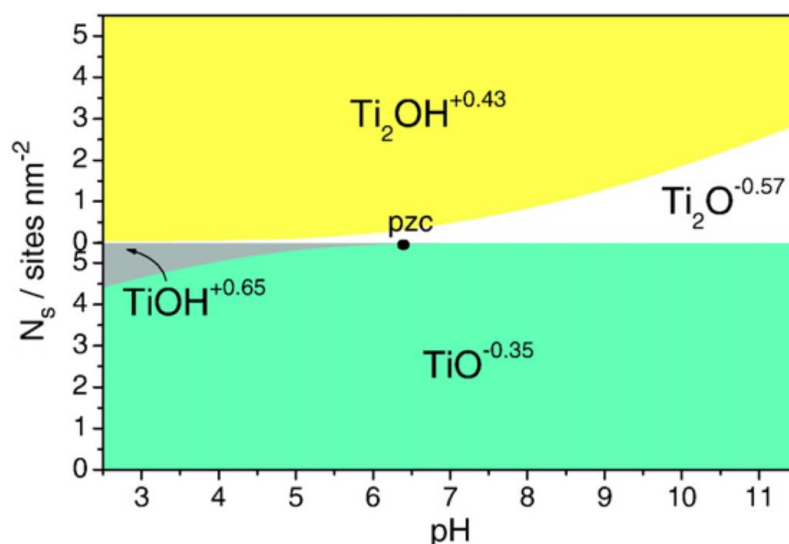


Figura 18 – Diagrama dos estados superficiais da titânia – uma referência para as modificações de estados superficiais nos titanatos⁷⁵.

Em seguida, esses titanatos serão adicionados à síntese solvotérmica a fim de proporcionar a nucleação de NP de Ni metálico em sua superfície.

De forma similar como a nucleação homogênea, a formação de uma nova fase resulta simultaneamente na redução da energia livre de Gibbs volumétrica e no aumento na energia de superfície. Porém, no caso da nucleação heterogênea, caso o ângulo de molhamento θ seja menor que 180° (definido na Figura 19), os cálculos da variação da energia total do sistema apontam que sempre será mais favorável a nucleação em uma superfície em comparação à nucleação livre no meio.⁶⁵

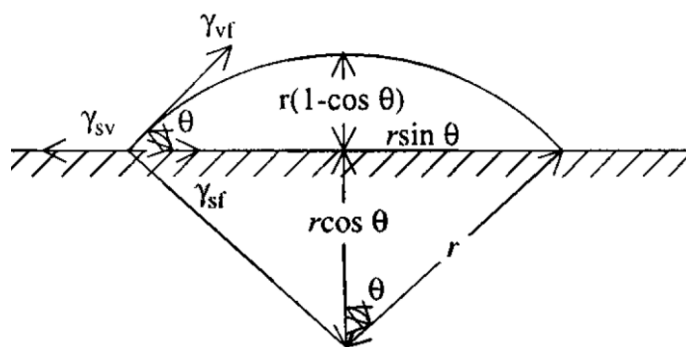


Figura 19 – Esquema da nucleação sobre uma superfície, definindo o ângulo θ de molhamento – γ_{sv} , γ_{vf} e γ_{sf} representam os vetores de energia superficial entre as fases presentes, nessa figura representando um sistema com: s = suporte, f = nova fase e v = meio.⁶⁵

O estudo da decoração de um semicondutor com um metal a partir da síntese solvotérmica em um único passo é de grande interesse, pois, segundo a literatura,

não existem estudos desse procedimento de síntese para formação de estruturas híbridas.

Em pesquisas preliminares, Costa e colaboradores já demonstraram que a síntese solvotérmica + titanatos é um procedimento viável para a decoração com NP de óxidos metálicos (Figura 20)⁶⁴. Uma vez que este procedimento for estabelecido para NP metálicas, poderá ser aplicado nos diferentes tipos de suportes, buscando aumentar ainda mais a estabilidade química do Ni, conferir propriedades magnéticas às estruturas, ou aumentar sua atividade fotocatalítica pela criação de barreiras de Shottky, evitando a recombinação.

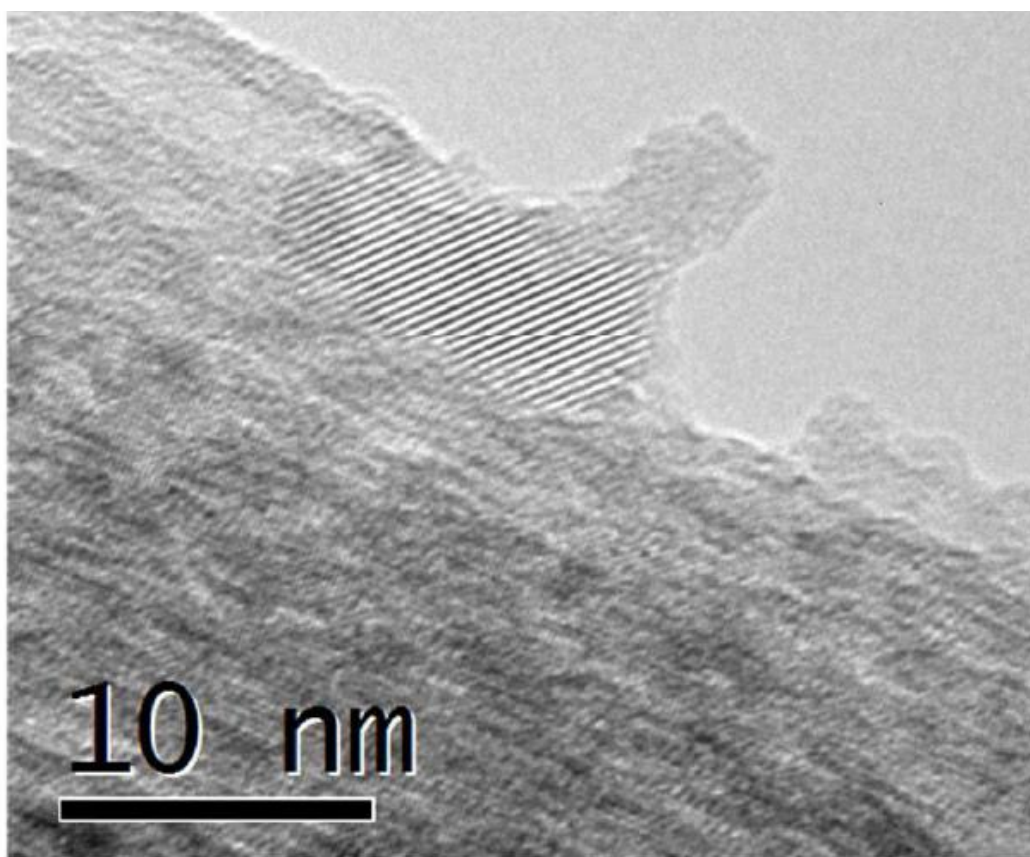


Figura 20 – NP de Fe₂O₃ decorando titanatos nanoestruturados⁶⁵.

3

Materiais e métodos

3.1.

Síntese solvotérmica das NP de Ni

A etapa inicial do trabalho foi dedicada ao entendimento das variáveis da síntese solvotérmica para a produção de NP de Ni com diâmetros semelhantes. A quantidade definida de precursor organometálico foi adicionada a um volume constante do solvente a cada batelada.

As três variáveis estudadas e controladas no reator utilizado foram o tempo de aquecimento, a temperatura e a proporção entre os reagentes. Sínteses com diferentes concentrações de acetilacetato de níquel, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ em álcool benzílico (BA) foram preparadas, como descrito na Tabela 3, destacando os parâmetros de síntese e variáveis estudadas.

O reator utilizado nas sínteses solvotérmica e hidrotérmica é da marca PARR, do Laboratório de Síntese de Nanomateriais do DEQM PUC-Rio (Figura 21).



Figura 21 – Reator da marca PARR utilizado para as sínteses.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados em cada batelada da síntese das NP de Ni.

#	Álcool benzílico	Ni(acac) ₂	Temperatura	Tempo
1	20,0mL / 0,19 mol	1,00g / 3,9 mmol	150°C	20 horas
2	20,0mL / 0,19 mol	1,00g / 3,9 mmol	180°C	20 horas
3	20,0mL / 0,19 mol	1,00g / 3,9 mmol	200°C	20 horas
4	20,0mL / 0,19 mol	1,00g / 3,9 mmol	200°C	10 horas
5	20,0mL / 0,19 mol	1,00g / 3,9 mmol	200°C	20 horas
6	20,0mL / 0,19 mol	0,25g / 1,0 mmol	200°C	20 horas
7	20,0mL / 0,19 mol	0,50g / 1,9 mmol	200°C	20 horas
8	20,0mL / 0,19 mol	0,75g / 2,9 mmol	200°C	20 horas
9	20,0mL / 0,19 mol	1,00g / 3,9 mmol	200°C	20 horas

Vale chamar atenção que as bateladas 3, 5 e 9 possuem as mesmas variáveis, porém foram repetidas nos testes de todas as variáveis estudadas para servir como uma reação de controle, a fim de garantir que no espaço de tempo entre os testes não houvesse algum problema com o reator ou com os reagentes.

O ponto de partida para os valores escolhidos para as três variáveis foi definido com base em trabalhos similares do grupo para a síntese de óxidos via rota solvotérmica utilizando o mesmo solvente.

Ao final da síntese retirou-se alíquotas para análise e o conteúdo sólido foi lavado com álcool etílico PA e centrifugado. Para a obtenção apenas da fase sólida, o material foi deixado secando em temperatura ambiente por mais de 15 horas e então armazenado em dessecador.

3.2. Síntese hidrotérmica alcalina dos titanatos

Os titanatos que serviram de suporte para a decoração das NP de Ni foram sintetizados via rota hidrotérmica alcalina.

Foram adicionados 1,00g de TiO₂ (Acros Organics) a 200mL de NaOH 10 mol/L. Essa mistura foi então colocada no copo de teflon e inserida no reator PARR. A temperatura de síntese foi mantida em 110°C, o tempo de síntese foi sempre de 20 horas e a agitação mecânica da mistura foi realizada com o agitador a 300RPM³⁶.

Esse procedimento foi repetido diversas vezes até a obtenção da quantidade de titanatos necessária para a continuação do trabalho.

Uma vez finalizada a síntese, os titanatos foram lavados em água destilada até atingirem um pH próximo de 8 e então foram lavados com adição de gotas de uma solução de HCl 3 mol/L até atingir o pH 1,5, sempre envolvendo centrifugação e redispersão do material em água para aferir o pH. Após três lavagens ácidas para realização da troca iônica de Na^+ para H^+ , os titanatos foram redispersados em água destilada e então preparados para a síntese com o níquel.

Após a síntese e a troca iônica, os titanatos tiveram suas superfícies modificadas de três formas a fim de obter diferentes estados superficiais: (1) calcinado por 4 horas a 600°C em forno tubular, (2) não-calcinado com superfície ácida e (3) não-calcinado com superfície básica. O estado superficial básico foi obtido adicionando gotas de uma solução de NaOH 3 mol/L aos nanotubos lavados com água destilada até atingir o pH 13. Esse material foi então lavado com água destilada novamente e seco.

3.3. Síntese das estruturas híbridas Ni/Titanatos

Os titanatos produzidos na etapa 3.2 foram adicionados à solução de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ em BA e submetidos à síntese solvotérmica usando os parâmetros escolhidos após a avaliação das sínteses das NP de Ni da etapa 3.1 na proporção de 10% em massa de NP de Ni (0,12g).

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

A análise das fases cristalinas presentes no precursor e nos produtos das sínteses foi realizada pela utilização da técnica de difração de raios X nas amostras em pó. Para a identificação dos picos foi usado o software TOPAS e a base de dados aberta “Crystallography Open Database”. As difrações de raios X foram realizadas no equipamento Bruker D8 Discover com radiação $\text{Cu K}\alpha$, de comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, do Laboratório de Difração de Raios-X [LDRX], DEQM/PUC-Rio.

A varredura 2θ foi realizada de 5 a 90° com passos de $0,05^\circ$ e tempo de aquisição de 50s por passo.

3.4.2. Microscopia Eletrônica

O microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG - DSM-960 Zeiss) do departamento de materiais da PUC-Rio foi utilizado para oferecer as primeiras observações sobre a morfologia dos materiais sintetizados. Para a síntese das NP de Ni, eles também foram usados para medir visualmente o tamanho das partículas sintetizadas e para determinar a composição química das mesmas através da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (siga em inglês EDS).

Essa análise foi realizada colocando em uma fita condutora de carbono uma pequena quantidade do material seco e depois recobrando-o com carbono para tornar a superfície condutora. Para a medida do tamanho das partículas uma mistura foi pingada na mesma fita e por se tratarem de nanopartículas metálicas as mesmas não foram recobertas com carbono. Essa mistura foi estabilizada estericamente com ácido oleico para evitar a aglomeração.

Devido à escala nanométrica das morfologias geradas pelas sínteses solvotérmica e hidrotérmica alcalina, a ferramenta mais indicada para a análise morfológica e microanalítica é o microscópio eletrônico de transmissão (MET). As análises foram realizadas utilizando o equipamento JEOL JEM 2100F (Labnano - CBPF) operando a 200kV.

A preparação das amostras para a análise via MET foi realizada de duas formas. A maioria das amostras foi preparada dispersando uma pequena porção de pó em álcool iso-propílico em banho ultrassônico durante 20 min, enquanto apenas uma amostra contendo apenas nanopartículas sem nenhum tipo de preparo foi separada. Então, uma pequena gota de cada solução foi pingada em grades de Cu com filme de C, própria para MET.

3.4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A identificação dos produtos da síntese solvotérmica é de vital importância para o entendimento do mecanismo de redução do níquel em níquel metálico. Para isso, alíquotas de 2mL foram separadas e enviadas para análise de FTIR no espectrômetro Frontier PerkinElmer do CBPF. Espera-se que as bandas de absorção de infravermelho revelem a os grupos funcionais dos produtos e assim permita-se propor esse mecanismo.

3.4.4. Reação para identificação de aldeídos e cetonas

Um teste para a identificação de aldeídos e cetonas nas soluções resultantes das sínteses foi realizado em parceria com o Laboratório de Química Orgânica da PUC-Rio.

O teste consiste na preparação de uma placa típica de cromatografia em camada delgada em que os produtos correm com uma mistura de 20% acetato de etila em hexano como eluente. Na sequência, uma solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina é borrifada sobre a placa para que interaja com as espécies ali presentes. Caso as manchas fiquem alaranjadas, é confirmada a presença de aldeídos e cetonas.

O preparo da solução 2,4 dinitrofenilhidrazina ocorreu da seguinte maneira: foi dissolvido 1g de 2,4 dinitrofenilhidrazina em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em paralelo, foi preparada uma solução contendo 7 mL de água e 25 mL de etanol 95%. As soluções foram misturadas sob agitação por alguns minutos e filtradas, caso ainda houvesse material em suspensão⁷⁶.

3.4.5. Termogravimetria (TG)

O equipamento de TG Netzsch Jupiter STA 449 F3 do DEQM da PUC-Rio foi utilizado com 50mg de cada amostra a fim de obter informações sobre a estabilidade térmica da amostra e sua composição, em especial para identificar o ponto no qual as NP de níquel metálico oxidam sem modificação dos gases

atmosféricos. Uma vez analisadas no equipamento, as amostras foram levadas para o equipamento de DRX a fim de comparar com seu estado inicial.

3.4.6.

Espectroscopia no UV-Vis por Refletância Difusa (DRS)

Para a análise das propriedades óticas do material sintetizado foram obtidos espectros de absorção na região espectral do ultravioleta (UV) e visível (Vis) na faixa de comprimento de onda de 200 a 800nm. Foi usado o espectrofotômetro UV-Vis, CARY 500 SCAN UV-Vis-NIR (VARIAN) DEQM da PUC-Rio, utilizando como padrão de refletância a alfa-alumina. Para a análise as amostras, em pó, foram colocadas em uma estufa a 100°C por 24h e esfriadas em dessecador. Os valores de energia de banda proibida (“band-gap” ou E_g) dos materiais foram calculados convertendo os dados de refletância para a função de absorção do pó, $F(R)$ e realizando o ajuste da parte linear do gráfico de $[F(R)*h\nu]^{1/2}$.

3.5.

Avaliação das propriedades

3.5.1.

Fotocatálise – Teste de fotodegradação do NO

Os testes fotocatalíticos foram realizados numa unidade para fotodegradação do gás poluente NO, confeccionada na própria universidade, e monitoramento de gases poluentes, disponível no Laboratório de Fotocatálise da PUC-Rio.

O sistema, mostrado na Figura 22, consiste em um fotorreator tubular de sílica fundida com aproximadamente 2 mm de espessura e 4 mm de diâmetro interno e com a capacidade de preenchimento de 100 mg, rodeado por três lâmpadas UV de 8 W. Este sistema encontra-se acoplado a um cromatógrafo de gases (CG) equipado com uma coluna de 30 metros referência HP-5MS e um espectrômetro de massas (EM) da Agilent, modelo 7890A-5975C, cuja função é monitorar a conversão de NO através da detecção da espécie de $m/z=30$ (m – massa molecular; z – número atômico) referente ao NO. O teste é realizado passando-se uma corrente de gás de óxido nítrico NO, fornecido pela empresa Linde, contendo 91,8 ppm de NO, balanceado com He de ultra alta pureza (99,999%), a uma vazão de 15 mL/min através do fotorreator previamente preenchido com o fotocatalisador testado.

O fluxo de gás é passado através do leito de fotocatalisador por 30 min no escuro, suficientes para o processo de adsorção cessar e as pressões de entrada e saída do gás se igualarem. Após o tempo no escuro o fotorreator é irradiado durante 120 min, durante os quais foram feitas medidas da concentração do gás NO na saída do fotorreator, em intervalos de tempo pré-definidos, até o fotocatalisador atingir o estado estacionário de abatimento do gás. A partir destes dados foi gerada uma curva de fotodegradação e, após a medida de área sob cada curva, obteve-se a atividade global (0-120min).

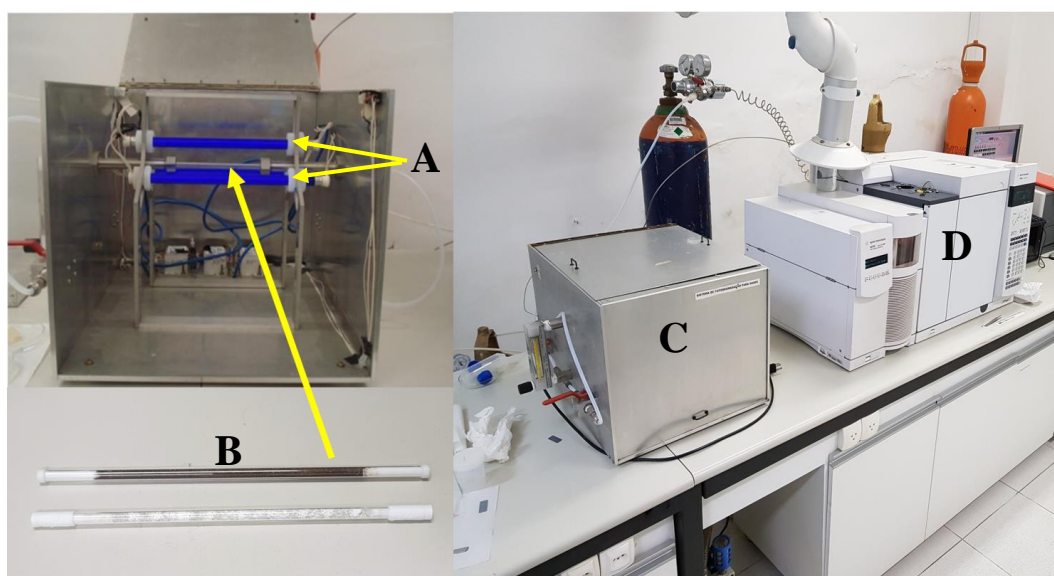


Figura 22 – Sistema de fotodegradação de NO utilizado: (A) Lâmpadas UV de 8W, (B) reatores tubulares de sílica fundida com amostras, (C) Fotorreator fechado; (D) conjunto do cromatógrafo gasoso com detector de massas acoplado (GC-MS).

A atividade fotocatalítica foi determinada como o percentual de fotodegradação da molécula de NO no intervalo de tempo de 0-120 min utilizando a equação $\%FD = 100 \times \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)$, onde C_0 é definido pela concentração de NO com o sistema sem fotodegradação (luzes desligadas) e C é a concentração de NO medida em cada intervalo. Em seguida, a área foi calculada integrando-se a curva obtida.

4

Análise e Discussão de Resultados

4.1.

Síntese de NP de Ni

4.1.1. Otimização das variáveis de síntese

As sínteses das NP de níquel foram conduzidas conforme exposto na metodologia, testando variações de três parâmetros, e o resultado de cada uma das nove sínteses (sendo três delas com parâmetros iguais) está condensado na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado das sínteses das NP de Níquel

#	Massa	Temp.	Tempo	Resultado
1	1,00g	150°C	20 horas	Não formou NP
2	1,00g	180°C	20 horas	Não formou NP
3	1,00g	200°C	20 horas	Formação de NP depositadas no fundo
4	1,00g	200°C	10 horas	Formação de NP depositadas no fundo
5	1,00g	200°C	20 horas	Formação de NP depositadas no fundo
6	0,25g	200°C	20 horas	NP depositadas no fundo formando uma espécie de fibra, lembrando algodão
7	0,50g	200°C	20 horas	Dispersão coloidal de NP
8	0,75g	200°C	20 horas	Dispersão coloidal de NP – levemente mais escura
9	1,00g	200°C	20 horas	Formação de NP depositadas no fundo

4.1.1.1.

A variável temperatura

De porte dos resultados das primeiras três sínteses (1, 2 e 3) foi constatado que a reação de formação de Ni metálico só é possível próximo da temperatura de ebulição do BA (205°C), portanto a variável temperatura foi facilmente definida em 200°C.

4.1.1.2.

A variável tempo

A Figura 23 exibe os resultados das duas sínteses variando-se o tempo de aquecimento, sendo possível perceber que em ambas o rendimento não foi de 100% devido à coloração verde do líquido, porém a conversão com 20h foi superior àquela de 10h, já que a coloração verde é mais fraca.



Figura 23 – Resultado das sínteses de Ni-NP durante 10h e 20h mostrando a diferença na coloração final.

Para determinar a variável tempo de síntese, foram realizadas análises via MEV-FEG e DRX.

As imagens realizadas no MEV-FEG das amostras sintetizadas por 10 e 20h são apresentadas na Figura 24 e na Figura 25, respectivamente.

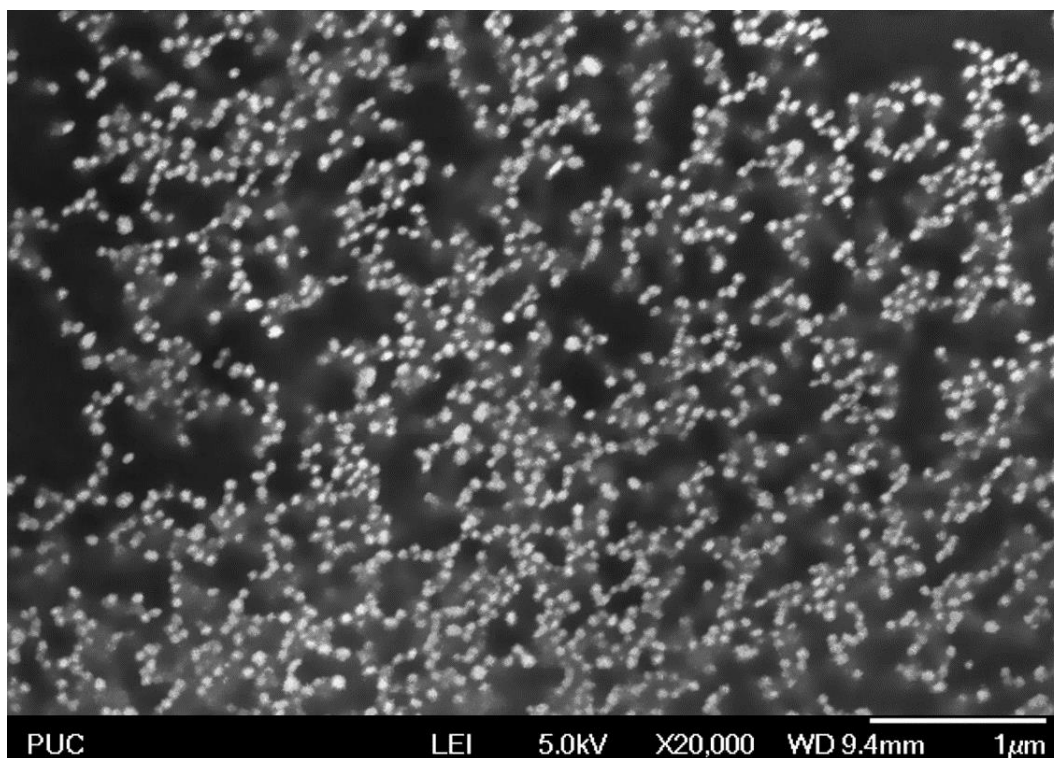


Figura 24 – Imagem de MEV-FEG da amostra sintetizada em 10h.

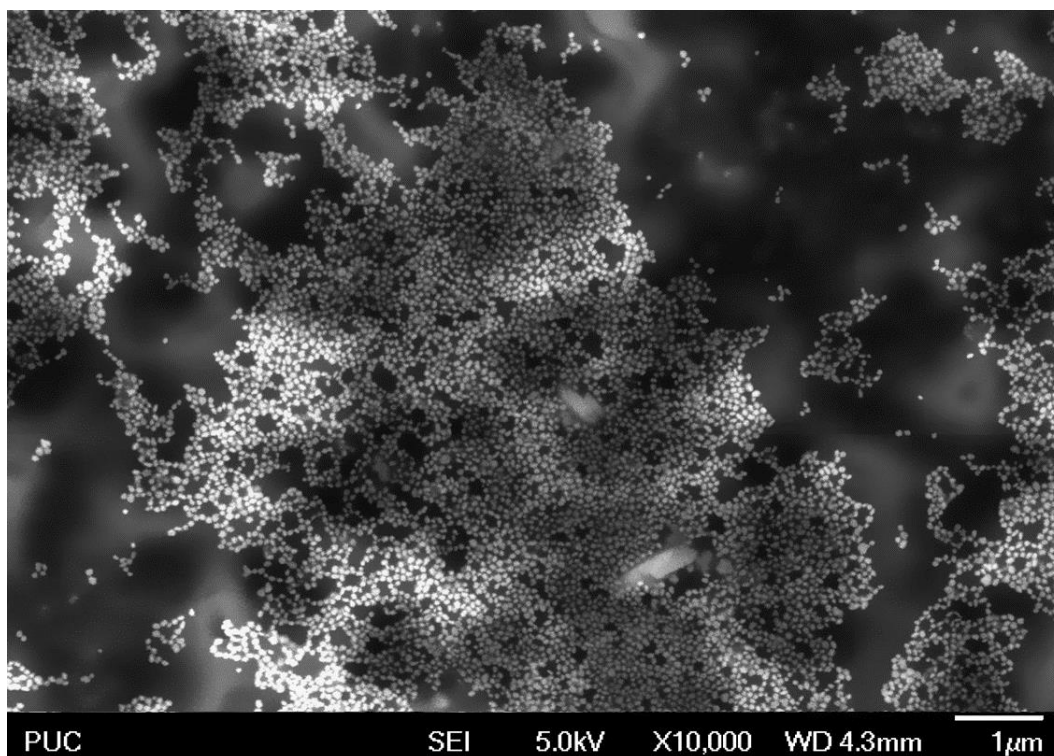


Figura 25 – Imagem de MEV-FEG da amostra sintetizada em 20h.

Para obter as medidas de tamanho das partículas, essas imagens foram submetidas a técnicas de processamento digital de imagens no software ImageJ (FIJI).

Porém esse procedimento não é livre de erros, conforme podemos ver na Figura 26. Ela mostra o resultado da análise de partículas quando as técnicas são aplicadas à Figura 24. É possível observar que algumas partículas vizinhas são medidas automaticamente como uma só partícula, portanto a média sobre o diâmetro das partículas pode ficar alterada. Apesar de possuir desvantagens, essa técnica permitiu analisar a ordem de grandeza das partículas bem como a distribuição de tamanhos.

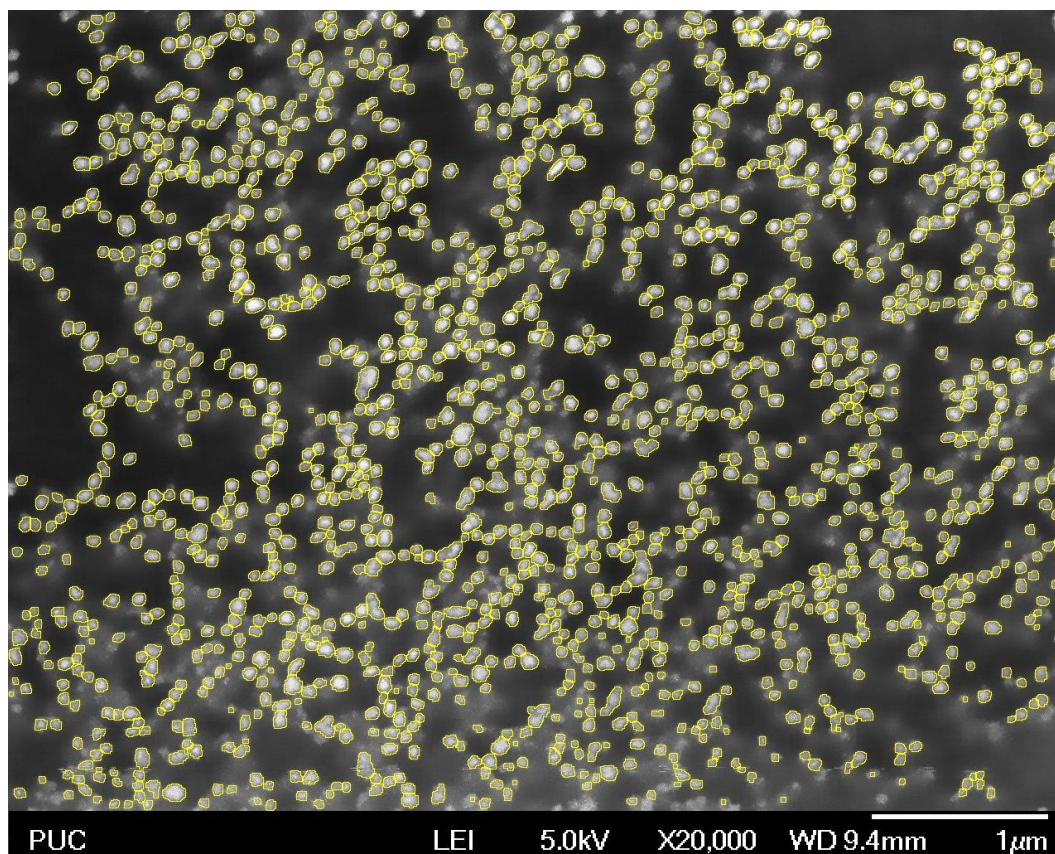


Figura 26 – Exemplo de resultado da análise de partículas por processamento digital de imagens

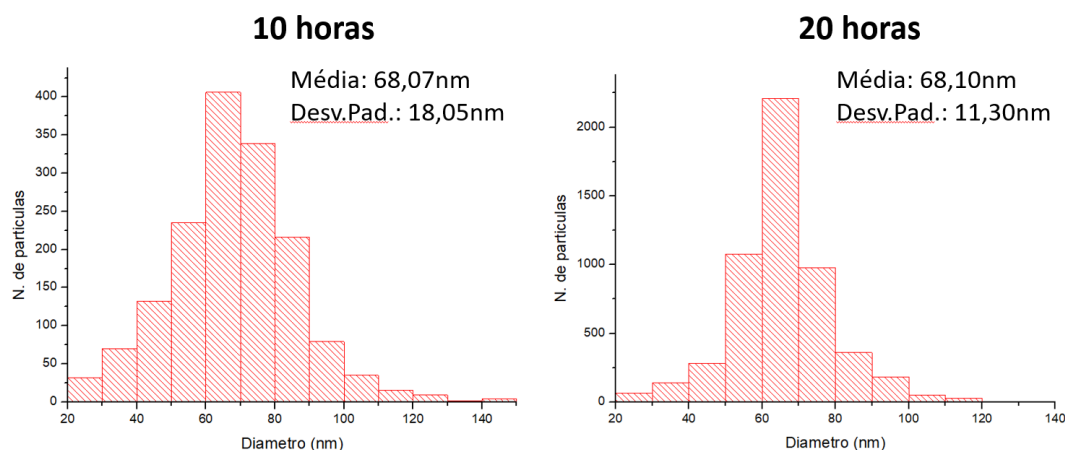


Figura 27 – Histogramas e principais medidas dos diâmetros das NP de níquel via processamento digital de imagens.

A forma dos histogramas vistos na Figura 27 permite concluir que não houve grande diferença entre os tamanhos nas duas sínteses, sendo a maior diferença a diminuição do desvio padrão de 18nm para 11nm entre as sínteses de 10 e 20 horas. Mesmo com todas as limitações das técnicas digitais de identificação das partículas, essa metodologia afeta as imagens de forma igual, permitindo uma comparação entre as sínteses, porém fazendo necessária uma análise mais precisa utilizando difração de raios X.

A Figura 28 mostra os picos de cada conjunto de planos cristalinos das nanopartículas. Os resultados das sínteses de 10h e de 20h foram muito similares, inclusive apresentando medidas de cristalito muito semelhantes (28,4 e 28,7 nm) portanto apenas o difratograma da síntese de 20h é mostrado. Uma pequena quantidade de óxido foi encontrada nos resultados (em torno de 5% para os dois tempos), e foi constatada a existência de alta cristalinidade na fase de níquel metálico, sendo possível identificar os picos característicos da estrutura cristalina CFC (111), (200) e (220), confirmando o resultado de que o sólido formado é de fato níquel metálico.

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios X mostram que há pouca diferença entre os dois tempos de síntese estudados (10h e 20h). Com isso, a escolha pela síntese de 20h se deu de forma a minimizar o desvio padrão das partículas e a fim de garantir a conversão total do precursor, uma vez que o líquido resultante da síntese de 10h apresentou-se com coloração esverdeada mais intensa (Figura 23), podendo indicar a presença de precursor ainda em solução.

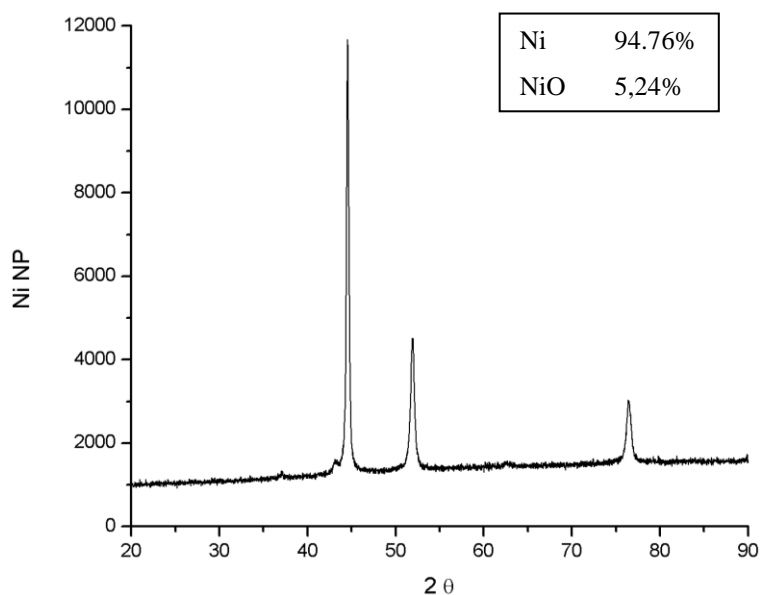


Figura 28 – Difratoograma das NP sintetizadas na síntese de 20h.

4.1.1.3.

A variável quantidade de $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Quatro quantidades diferentes do precursor organometálico foram comparadas em 20mL de BA: 0,25g (6), 0,50g (7), 0,75g (8) e 1,00g (9). O resultado dessas sínteses pode ser visto na Figura 29. Essas quatro sínteses foram realizadas duas vezes para confirmar os primeiros resultados, o que ocorreu, já que a segunda rodada exibiu resultados idênticos aos da primeira.

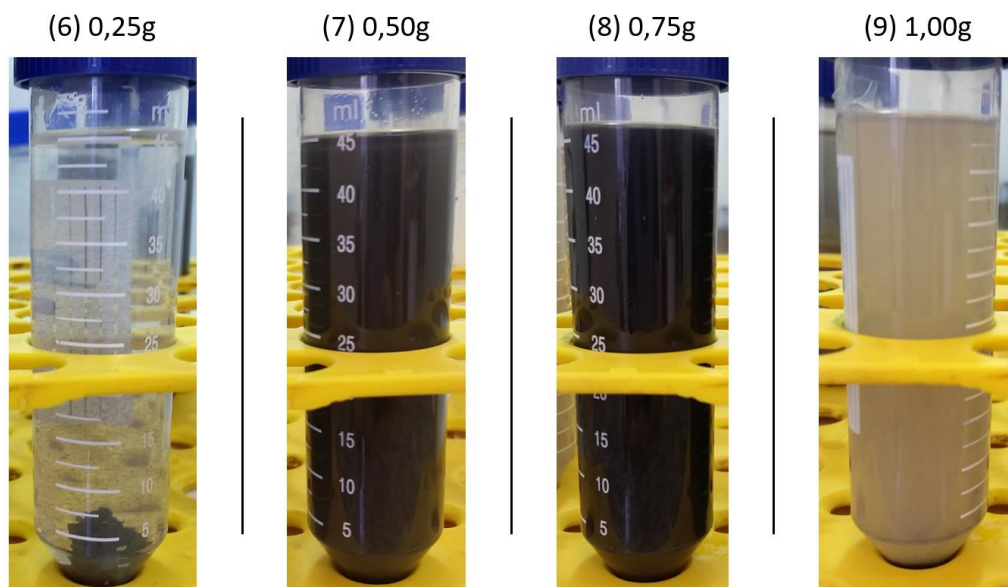


Figura 29 – Coloração e comportamento das NP produzidas nas sínteses 6, 7, 8 e 9 após a primeira lavagem com álcool etílico PA.

Em todas as sínteses que produziram NP magnéticas de níquel metálico as partículas pretas foram atraídas ao aproximar um ímã, deixando o líquido transparente, exceto no caso da síntese 9 (e todas as outras sínteses com 1,00g) onde uma parte do precursor não reagiu completamente conferindo a coloração esverdeada ao líquido.

O material produzido, após lavado e secado, foi pesado. Os resultados obtidos (Tabela 5) trazem uma relação praticamente linear entre as massas de precursor e de produto. Teoricamente, a quantidade de níquel presente no precursor corresponde a 20% da massa do mesmo, portanto os resultados medidos mostram que uma perda de aproximadamente 20% de material aconteceu.

Tabela 5 – Massas medidas do precursor organometálico e do produto das sínteses 6-9.

Batelada	6	7	8	9
Ni(acac) ₂ .2H ₂ O	0,25g	0,50g	0,75g	1,00g
Ni (teórico)	0,05g	0,10g	0,15g	0,20g
Ni (medido)	0,04g	0,08g	0,12g	0,17g
Perda	20%	20%	20%	15%

Dessa forma, estima-se que a proporção molar mínima para obter conversão total do precursor seja de 1:60, ou seja, são necessários aproximadamente 60 mols de BA para cada mol de acetilacetionato de níquel dentro das condições de síntese estudadas.

É interessante perceber que nas bateladas 7 e 8 as partículas formaram uma suspensão sem depositarem no fundo, enquanto as amostras 6 e 9 se aglomeraram e depositaram no fundo. No caso da amostra 6 essa interação chegou a formar uma espécie de fibra que lembra algodão. Quando esse material foi preparado após seco para ser levado ao DRX, a tentativa de soltar as partículas usando almofariz de ágata apenas “amassou” essa fibra de NP, sem conseguir separá-las.

Esse tipo de comportamento pode ser atribuído a propriedades magnéticas ligeiramente diferentes entre os produtos, podendo indicar uma diferença de tamanho das partículas – algo que será estimado através dos cálculos de tamanho de cristalito nas análises de DRX.

Tabela 6 – Resultado das análises de DRX das sínteses 6-9.

Amostra	%Ni	%NiO	Cristalito Ni	Cristalito NiO	GOF/RWP
0,25g (6)	100	0	48,6 nm	-	1.12 / 5.13
0,50g (7)	70,68	29,33	21,7 nm	18,3 nm	1.42 / 3.03
0,75g (8)	100	0	21,6 nm	-	1.43 / 3.08
1,00g (9)	94,76	5,24	28,7 nm	14,4 nm	1.46 / 3.72

Com os resultados da Tabela 6, fica claro que a escolha pela quantidade de 0,75g de precursor é a melhor escolha, possuindo a melhor proporção entre níquel metálico e óxido de níquel e o menor tamanho de cristalito (21,6 nm).

Dessa forma, os três parâmetros de síntese escolhidos para as tentativas de decoração dos titanatos são:

- Temperatura = 200°C
- Tempo = 20 horas
- Quantidade de precursor = 0,75 g (para 20mL de BA)

Todas as análises realizadas nas sessões a seguir também utilizarão NP sintetizadas com as condições da síntese 8.

4.1.2. Estabilidade térmica

O resultado da análise de termogravimetria (TG) exibido na Figura 30 mostra um aumento de massa de 13,4mg (26,8%). Esse aumento de massa pode ser associado à oxidação do níquel metálico, já que a adição de um átomo de oxigênio para cada átomo de níquel geraria um aumento de 27,26% caso as NP fossem 100% puras.

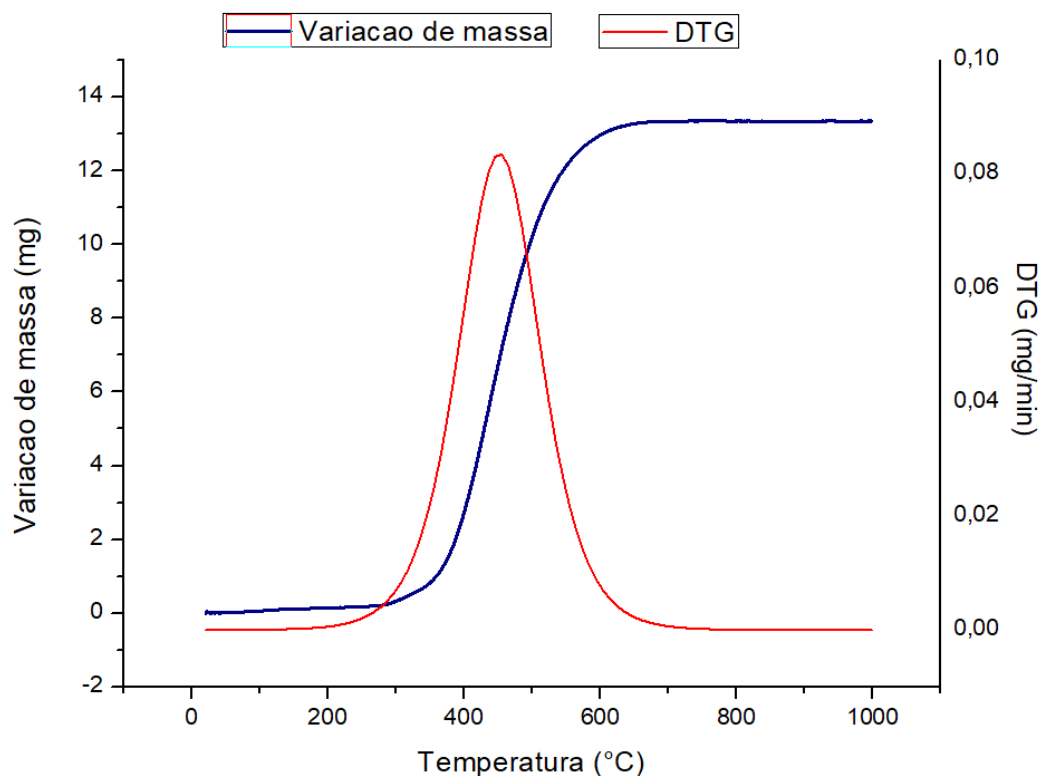


Figura 30 – Termogravimetria das NP de Ni sintetizadas segundo os parâmetros da síntese 8 com sua derivada em vermelho.

Podemos observar que o processo de oxidação tem início em aproximadamente 200°C e tem um pico em aproximadamente 425°C. Dessa forma, vemos que o material produzido é estável quimicamente, volumetricamente falando, em temperatura ambiente, sem se oxidar.

Seguindo a metodologia adotada, a amostra transformada foi então levada ao DRX, confirmando a presença total de NiO.

4.1.3. Caracterização nanoestrutural via Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas figuras abaixo (Figura 31 a Figura 36) são apresentadas imagens de MET de nanopartículas preparadas por dispersão em álcool isopropílico. A Figura 31 apresenta a imagem realizada em campo claro de uma região que mostra que ocorreu grande aglomeração das NP.

Na Figura 32 é mostrado o padrão de difração (PD) da região mostrada na Figura 31. Essa imagem exhibe um padrão de anéis concêntricos característico de uma amostra cristalina com cristais de dimensões nanométricas. Os anéis principais

indexados são referentes à rede CFC do Ni, em concordância com as análises de difração de raios X.

A Figura 34 expõe uma imagem em campo escuro dos spots referentes aos anéis 220 e 311, selecionados segundo a marcação apresentada no PD da Figura 32. Nesta imagem, as partículas brilhantes são as nanopartículas orientadas nestas direções. Note que o diâmetro é equivalente ao medido no DRX, como por exemplo, a partícula medida da ordem de 25nm.

Relacionando as imagens em campo claro e campo escuro, a Figura 33 destaca a presença de maclas nas NP de Ni.

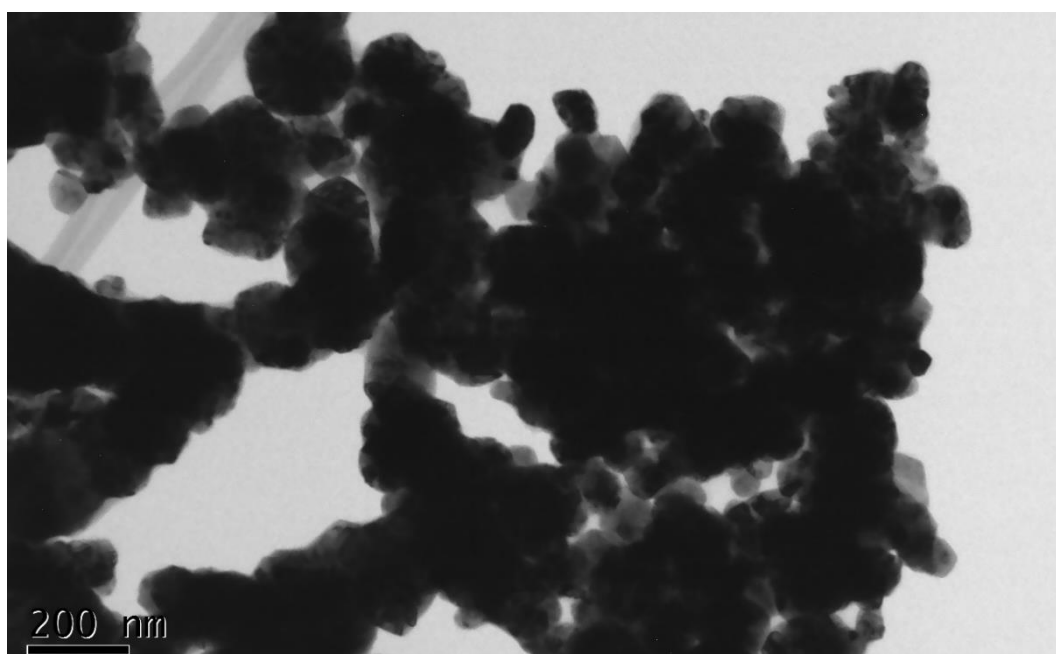


Figura 31 – Imagem em campo claro das NP de Ni preparadas segundo as condições da síntese número 8.

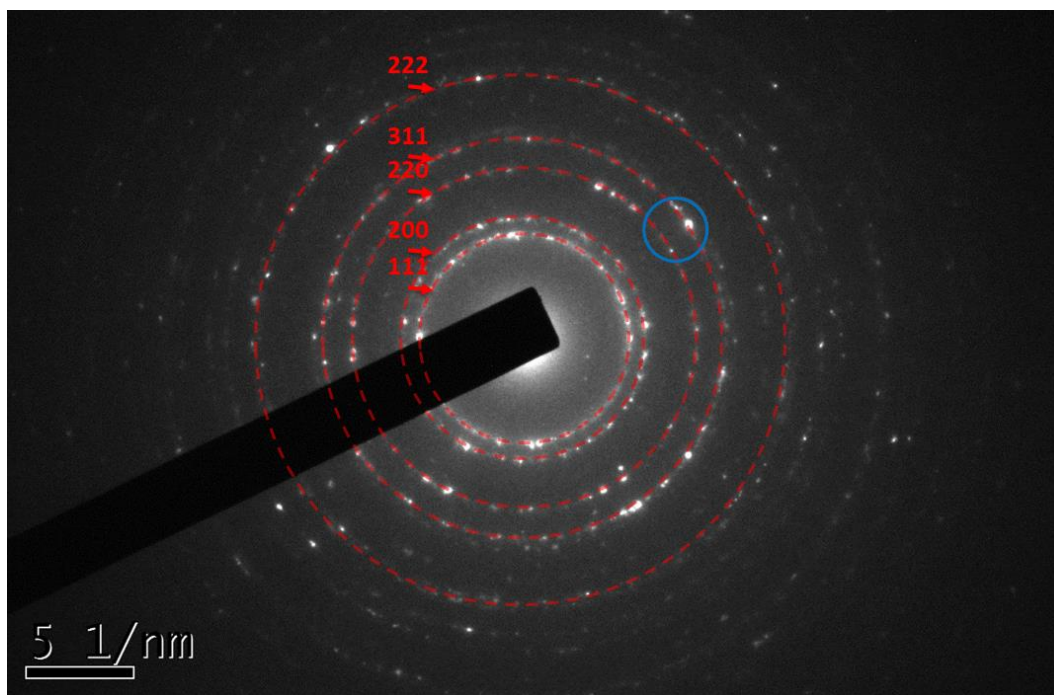


Figura 32 – Padrão de difração em MET das NP de Ni com a região selecionada para a imagem de campo escuro assinalada.

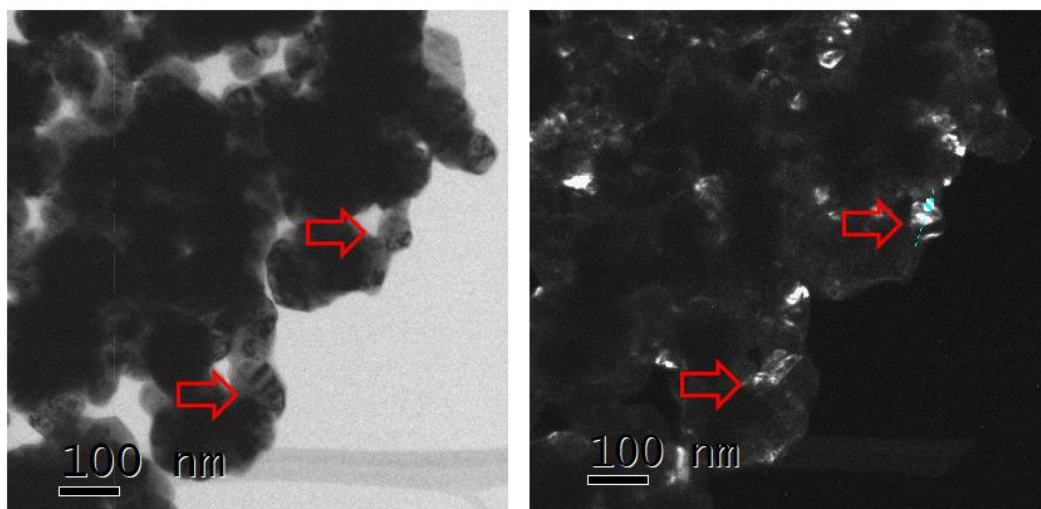


Figura 33 – Imagens em campos claro e escuro em MET das NP de Ni trazendo em destaque maclas – defeito muito comum em cristais de níquel CFC.

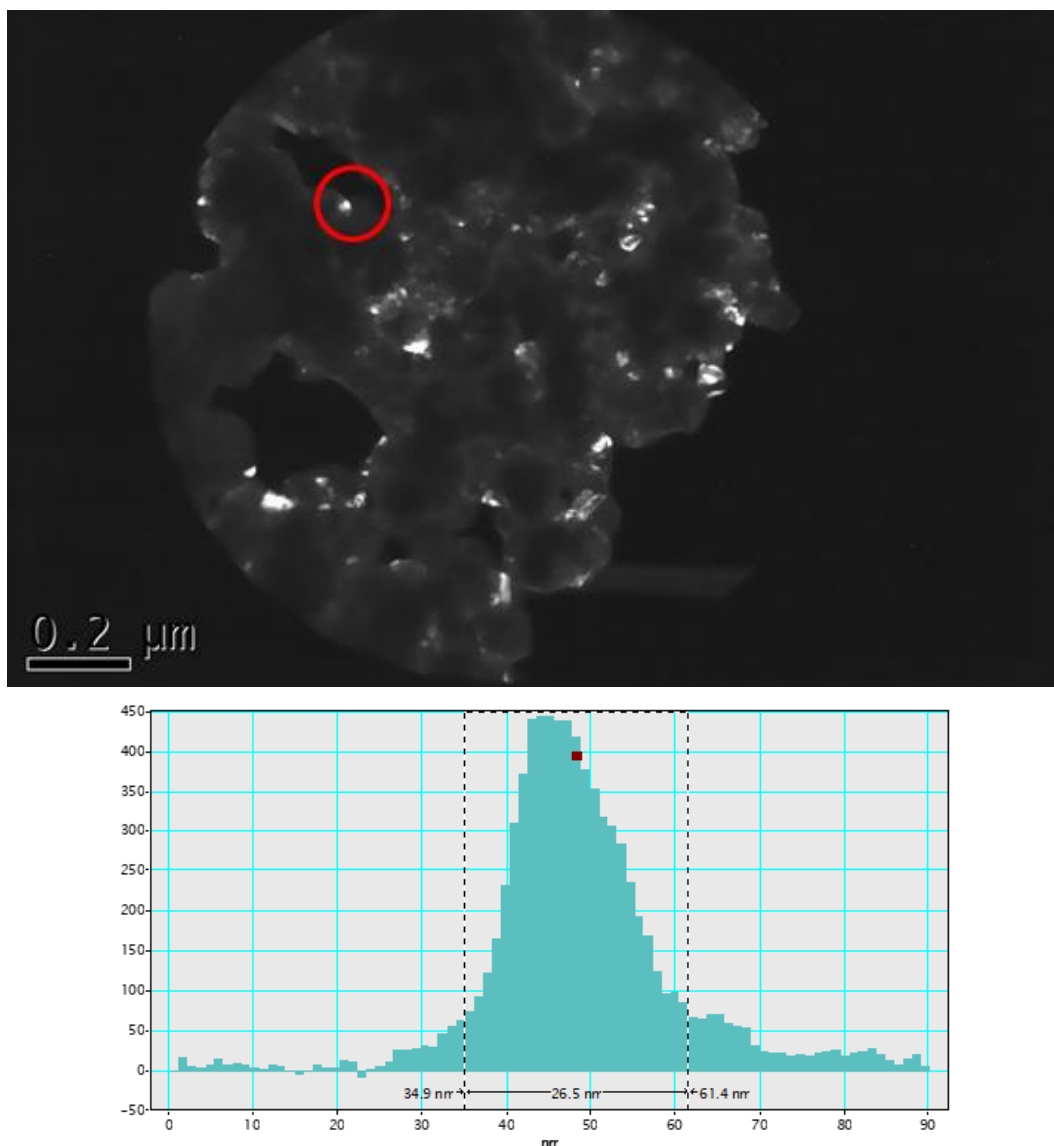


Figura 34 – Imagem em campo escuro das NP de Ni e medida do diâmetro de uma partícula bem definida.

As imagens de alta resolução apresentadas na Figura 35 e na Figura 36 foram adquiridas no modo de contraste de fase. Nessas imagens podemos notar a diferença de orientação cristalina gerada pela interação do feixe transmitido. Na Figura 35, temos uma imagem de uma partícula de 26 nm de diâmetro, aproximadamente. Nota-se que esta partícula é formada por cristais de diferentes orientações e pelo coalescimento ou aglomeração de pequenas partículas de poucos nanômetros.

Também é possível perceber que por toda a superfície das partículas maiores existe a presença de estruturas de poucos nanômetros, causando uma aparência rugosa à NP. A Figura 36 traz em detalhe duas dessas NP de tamanhos muito menores do que aqueles vistos até então (2,46 e 3,27 nm).

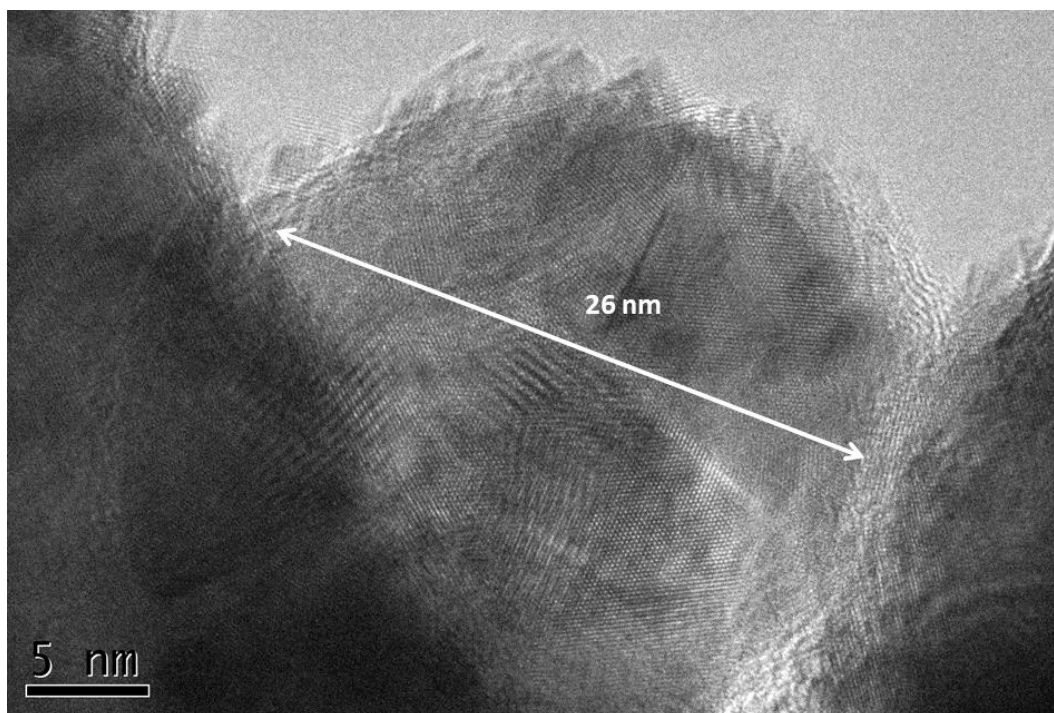


Figura 35 – Imagem de HRTEM das NP de Ni. Em detalhe uma partícula maior de 26nm, porém é possível observar estruturas menores com poucos nanômetros recobrindo a mesma.

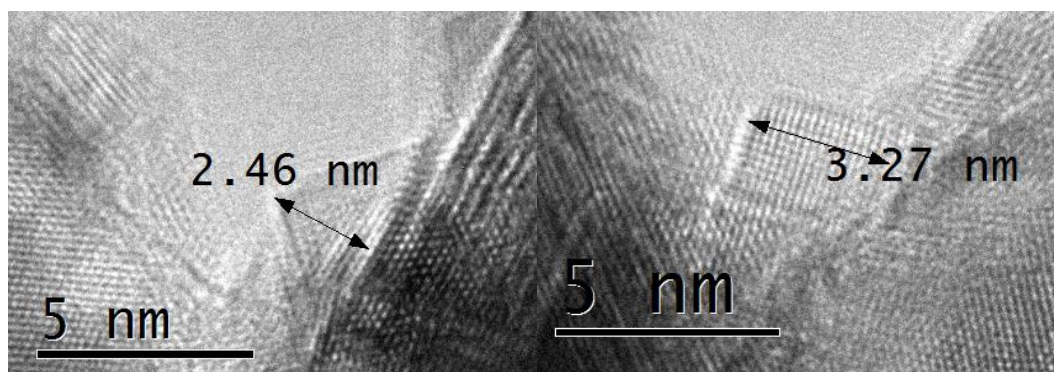


Figura 36 – Detalhe em HRTEM de NP muito pequenas recobrindo as maiores.

Nas figuras a seguir (Figura 37 a Figura 39) são apresentadas imagens de NP dispersas diretamente sobre a grade, como especificado no procedimento experimental.

A Figura 37 apresenta imagens em baixa magnificação referente a três regiões com NP de Ni. É possível notar nas três regiões que os diâmetros das partículas são bem distribuídos em torno de 5 nm. Isso mostra que as partículas analisadas preparadas por dispersão em álcool isopropílico estavam exibindo grandes aglomerados, e não partículas coalescidas.

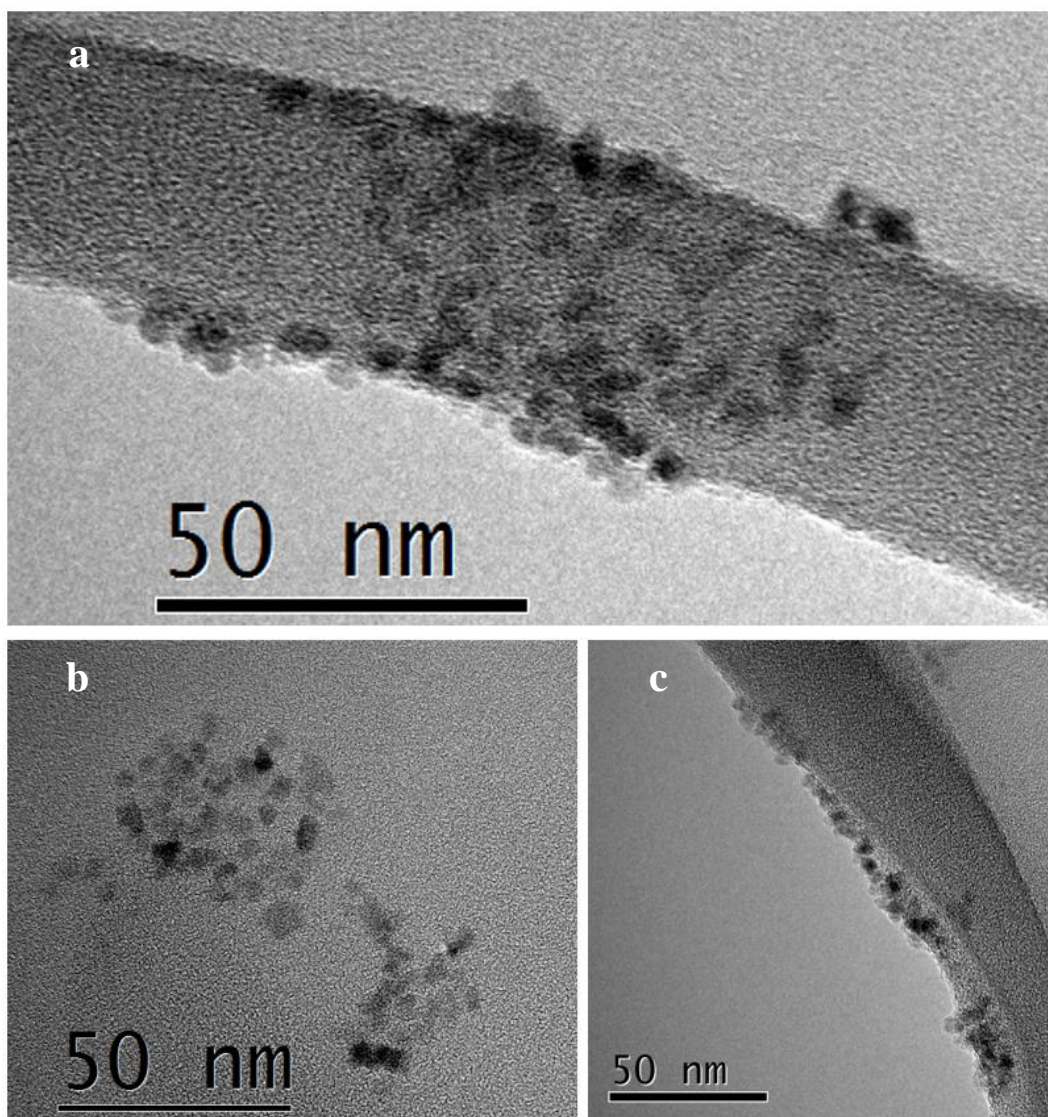


Figura 37 – Imagem em campo claro no MET das NP de Ni como retiradas da síntese, sem serem lavadas ou preparadas.

Na Figura 38 é apresentada uma região onde pode-se notar a presença de várias partículas de Ni com tamanhos abaixo de 5nm, como pode ser verificado em comparação com a barra de escala da imagem, e na Figura 39, que apresenta a imagem em alta resolução de uma única partícula. Esse resultado mostra que a síntese foi efetiva para a formação de partículas nanométricas com um ótimo controle sobre a distribuição de tamanhos, bastante homogêneo. Esses resultados demonstram que a aglomeração das NP, nesta condição de síntese, ocorre após a lavagem, e não durante a síntese.

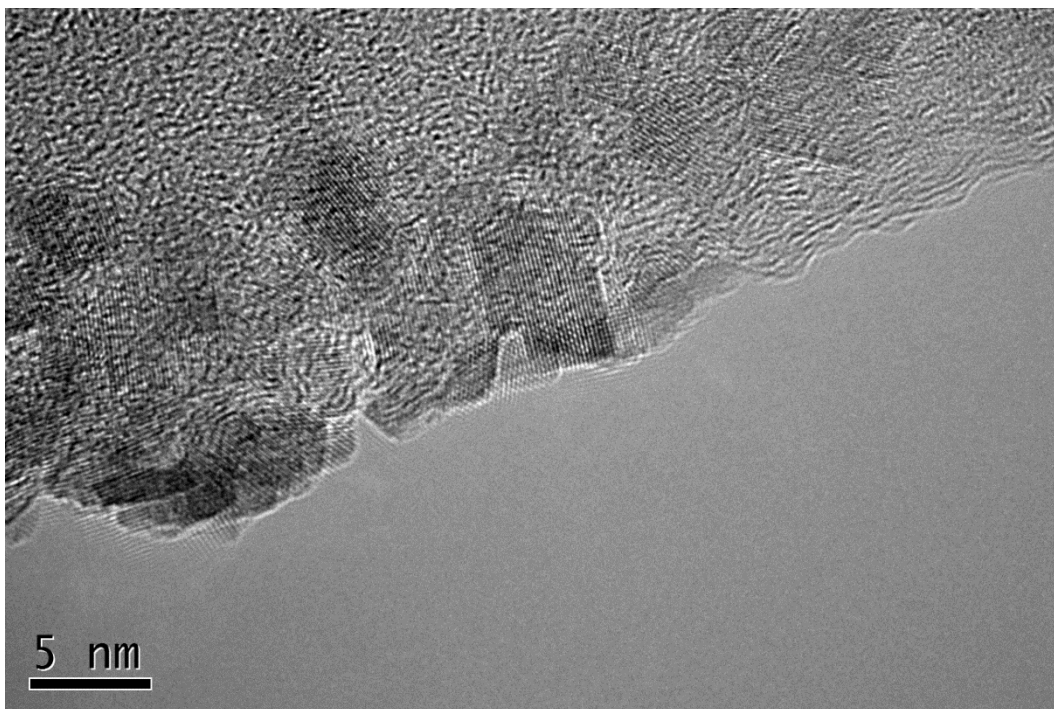


Figura 38 – Imagem de HRTEM de um campo de nanopartículas, permitindo observar o tamanho na ordem de 5nm de cada uma.

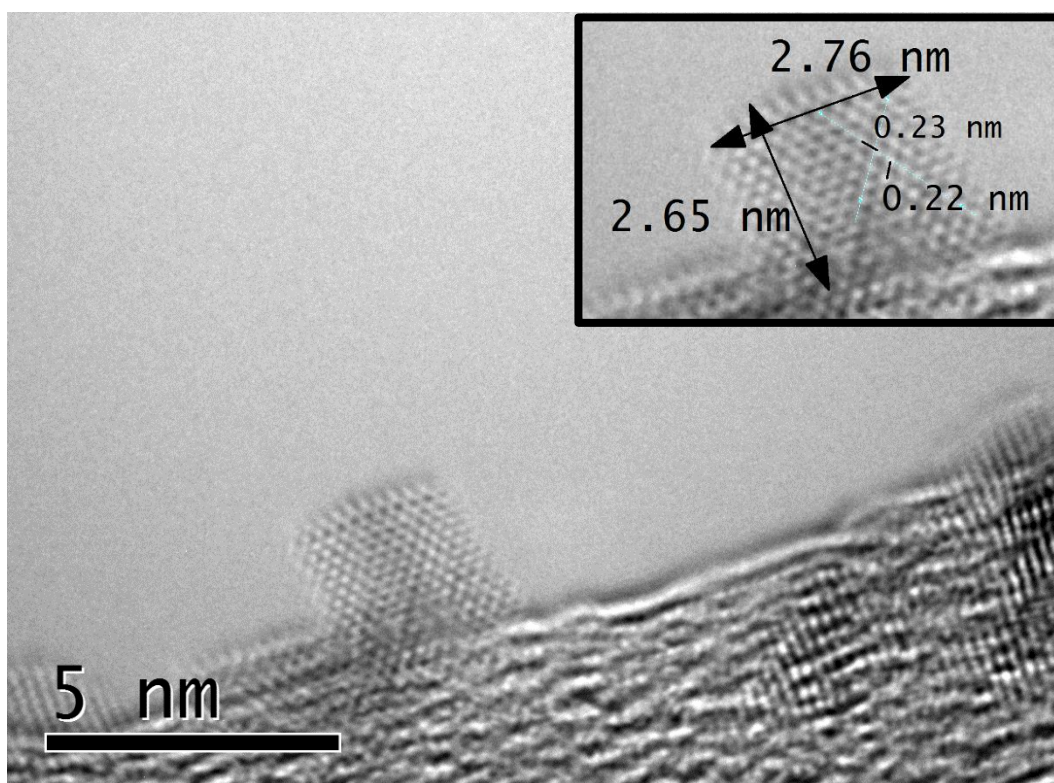


Figura 39 – Imagem de HRTEM de uma nanopartícula individual com aparência quadrada e detalhe das medidas realizadas na mesma.

4.1.4. Análise da reação de síntese

Na síntese solvotérmica partindo de reagentes não-aquosos, a reação entre solvente e o organometálico utilizado resulta na formação de diferentes produtos, como as NP de óxidos metálicos ou metais de interesse, e eliminando produtos orgânicos como cetonas, éteres, ésteres, etc. É importante conhecer este mecanismo de reação a fim de se estabelecer as condições ideais de síntese, assim como diversos parâmetros importantes, como por exemplo, qual será o solvente indicado para a lavagem das NP com completa remoção dos resíduos do solvente.

Como já descrito no procedimento experimental, análises de FTIR foram realizadas de modo a determinar quais os produtos da reação entre o BA e $\text{Ni}(\text{acac})_2$. A Figura 40 exibe duas amostras separadas para análise.



Figura 40 – Detalhe de amostras retiradas da síntese para análises como o FTIR. À esquerda uma alíquota de solução retirada direto do reator e à direita uma alíquota da mesma solução, porém com a presença de um ímã de neodímio próximo à ponta da pipeta, impedindo que qualquer partícula magnética fosse inserida no frasco de tampa azul.

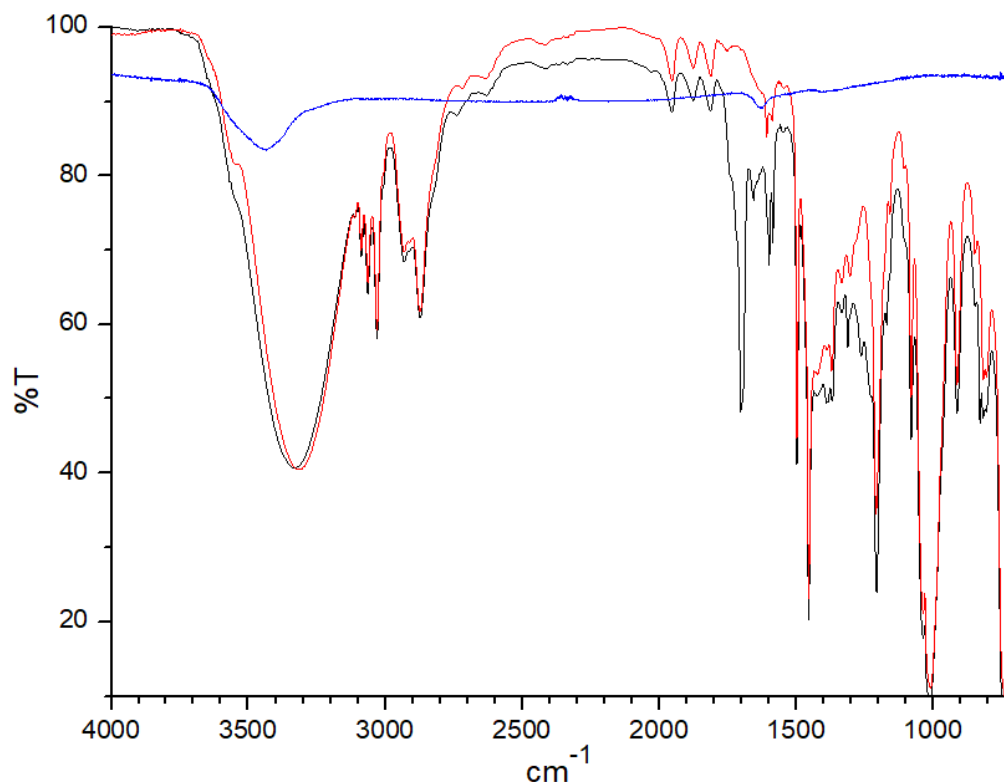


Figura 41 – Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do álcool benzílico (vermelho), do líquido da síntese contendo 0,75g de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ao final da reação (preto) e das NP de níquel (azul).

A Figura 41 apresenta o espectro de FTIR do BA puro e do produto da síntese contendo 0,75g de $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Como é possível observar, existe uma semelhança muito grande entre as curvas vermelha (apenas álcool benzílico) e preta (líquido com todos os produtos da síntese). Essa semelhança se dá pelo fato do solvente / agente redutor, o álcool benzílico, estar em excesso na reação, permanecendo presente no espectro final, misturando-se às bandas dos produtos, o que dificulta as análises, porém existem diferenças bem claras em algumas faixas.

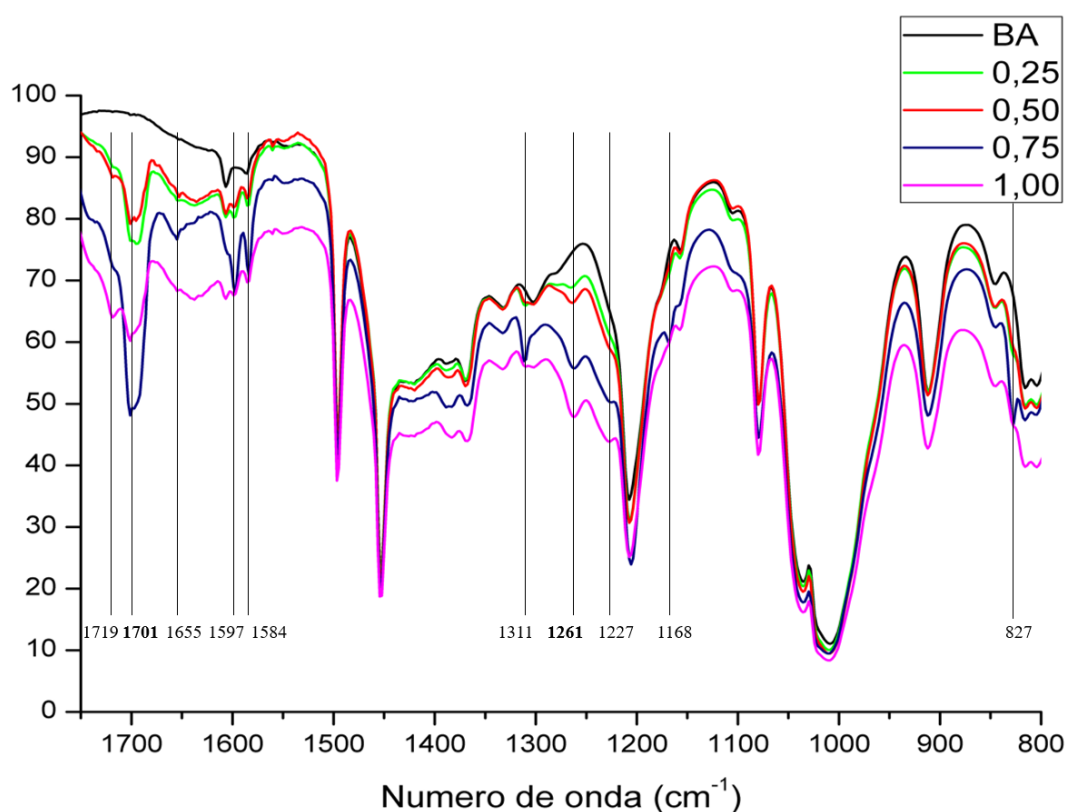


Figura 42 – Espectros de FTIR do BA e do líquido dos produtos nas quatro concentrações iniciais. Em destaque os picos ausentes no BA e presentes nos produtos.

Na Figura 42 são apresentados os espectros das amostras de BA puro e das sínteses com as quatro diferentes quantidades de $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Algumas bandas podem ser associadas a diferentes grupos funcionais, como por exemplo a banda em 1701cm^{-1} . Essa banda pode ser associada à formação do ácido benzoico e do benzaldeído. Porém, através da comparação dos espectros completos dessas duas espécies com o espectro obtido (Figura 43) pode-se concluir, conforme elaboração a seguir, que um dos subprodutos da síntese das NP de níquel é o benzaldeído.

Os traços verticais da figura chamam atenção para locais onde existe uma diferença entre a curva do BA e a curva do líquido do reator 8 ($0,75\text{g}$ de $\text{Ni}(\text{acac})_2$) e serão analisados individualmente a seguir da esquerda para a direita:

- 1701: já discutido acima, essa banda está presente nas duas espécies;
- 1655: somente presente no benzaldeído, porém é bem discreto;
- 1597: presente no benzaldeído no mesmo número de onda, porém uma banda semelhante deslocada para número onda ligeiramente maior está presente no ácido benzoico;

- 1584: presente nas duas espécies;
- 1311: presente nas duas espécies;
- 1261 e 1227: não presentes nas duas espécies – presença de outro produto;
- 1168: presente no benzaldeído no mesmo número de onda, porém uma banda semelhante deslocada para número onda ligeiramente maior está presente no ácido benzoico;
- 827: banda somente presente no benzaldeído.

Além dessas bandas, outras três bem pronunciadas no espectro obtido do NIST⁷⁷ são percebidas (1550, 1458 e 1200) porém duas delas (1458 e 1200) estão perfeitamente alinhadas com bandas do BA e não apareceriam no espectro “0,75”. A banda observada em 1550cm⁻¹ fica então sem um correspondente no espectro vermelho da Figura 43. Por esse motivo, uma outra base de dados foi buscada e foi constatado que apenas esse pico em 1550 não existe no espectro de transmitância de infravermelho do benzaldeído⁷⁸.

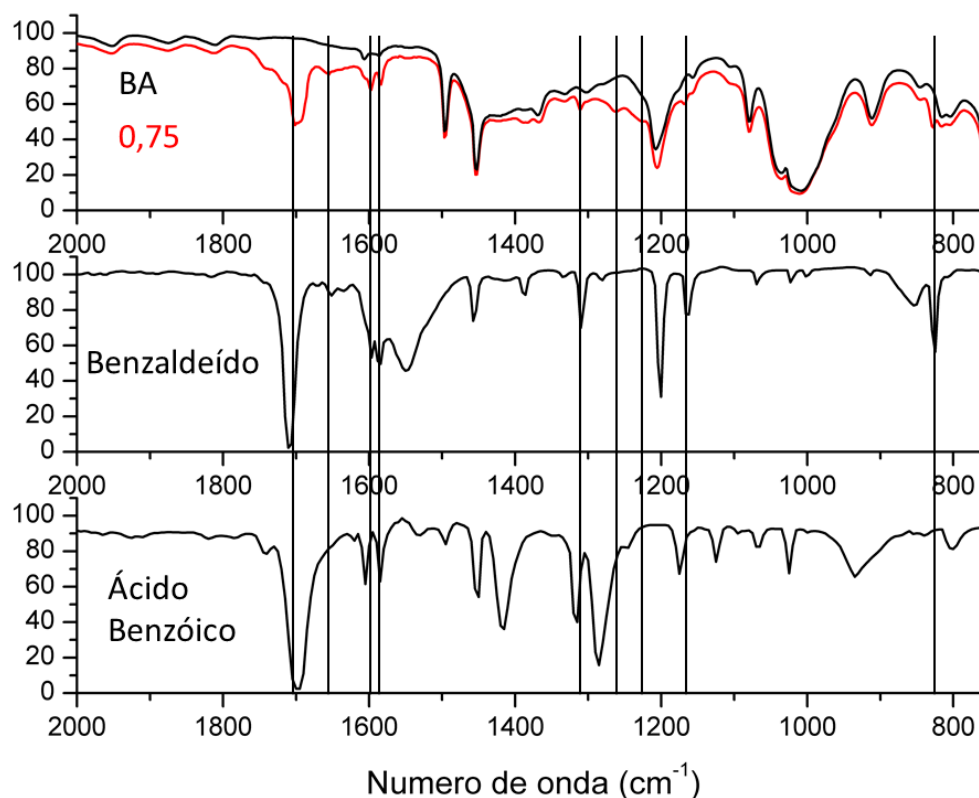


Figura 43 – Espectros de FTIR com as bandas devidamente identificadas para comparação das espécies. Espectros do benzaldeído e ácido benzoico obtidos do NIST⁷⁷.

Diante do exposto, podemos identificar a presença do benzaldeído na fase líquida dos produtos da reação de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ com BA. Para confirmar esse resultado, o teste da química orgânica para a identificação de aldeído (descrito na seção 3.4.4) foi realizado. A coloração laranja obtida no teste confirma a presença de um aldeído em todas as sínteses realizadas com BA e $\text{Ni}(\text{acac})_2$, o que pode ser visto na Figura 44.

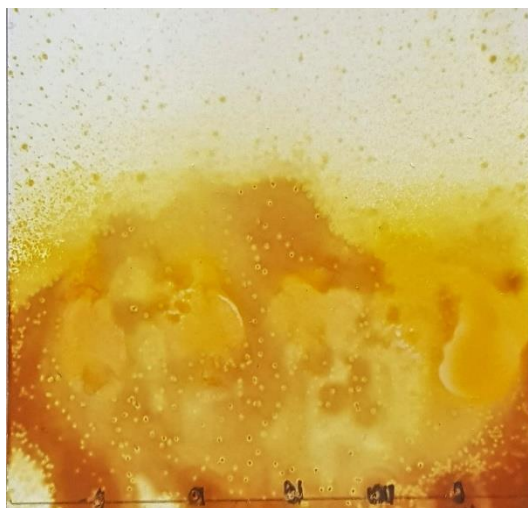


Figura 44 – Resultado do teste de presença de aldeído em cinco amostras: quatro contendo as diferentes quantidades de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e uma da síntese com presença de titanatos.

Já os outros picos não associados ao benzaldeído (1261 e 1227) podem ser associados ao acetilacetato ou ao seu subproduto⁷⁹, já que os dois estão presentes em intensidades proporcionais à quantidade de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ utilizada em cada reator, o que pode ser observado na Figura 45.

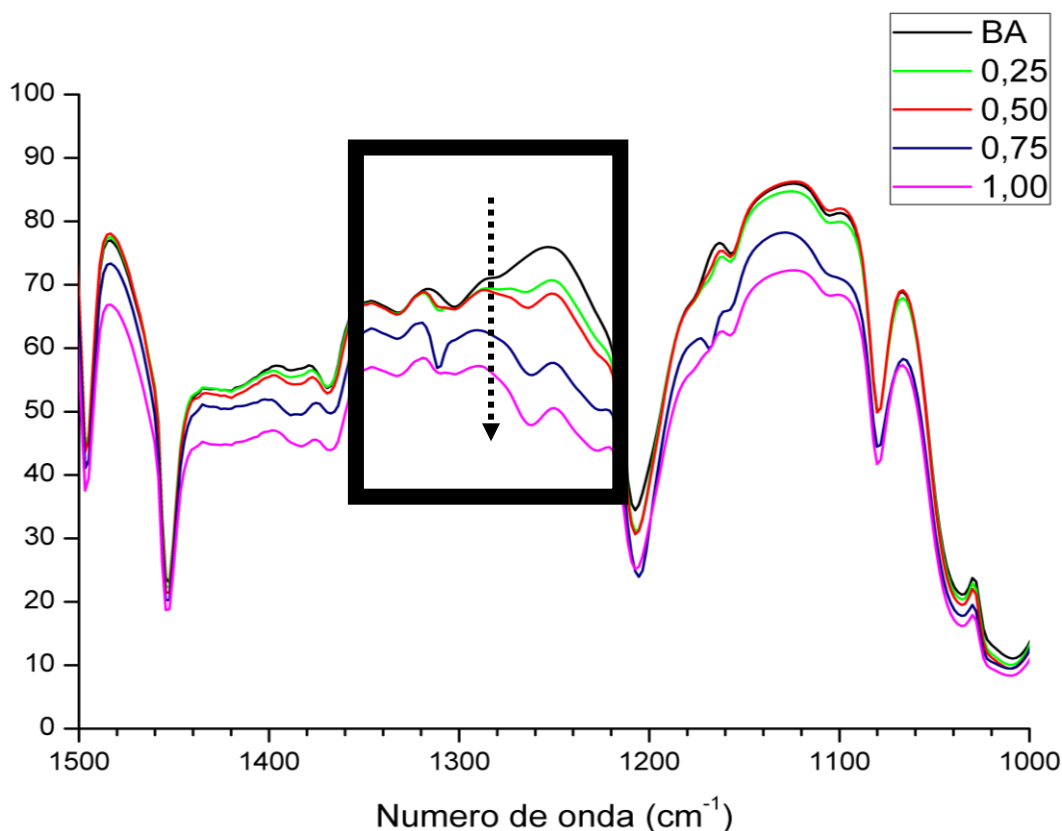
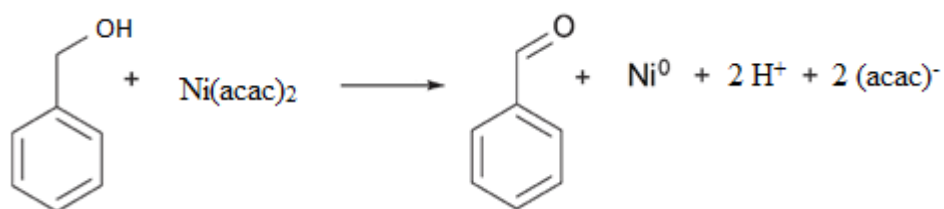


Figura 45 – Região dos espectros de FTIR que está relacionada com o aumento da concentração de acetilacetato entre os reagentes. Seta indica a direção desse aumento.

A literatura⁸⁰ indica que a reação entre $M_x(acac)_y$ e BA formando um produto metálico pode formar, além do benzaldeído, os subprodutos acetato de benzila e éter dibenzílico, porém nenhuma das duas espécies teve seus picos identificados no espectro de FTIR.

Dessa forma, é proposto que a redução do Ni^{2+} ocorra segundo a reação:



Esse mecanismo mostra uma rota simples e verde, quando comparada às rotas convencionais de fabricação de NP de Ni, na qual o níquel (II) dissolvido em BA é reduzido diretamente para níquel metálico.

4.2. Síntese dos Titanatos

A síntese dos titanatos foi realizada seguindo precisamente a metodologia e amostras foram retiradas para avaliar a morfologia final (fitas, folhas ou tubos) por DRX e MET (Figura 46 e Figura 47). Foi constatado pelo difratograma que aproximadamente 90% do material precursor de anatase foi transformado em nanotubos de titanatos seguindo a estrutura $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, enquanto os 10% restantes se mantiveram como anatase. As imagens de MET comprovam que a estrutura predominante é a de nanotubos de titanatos.

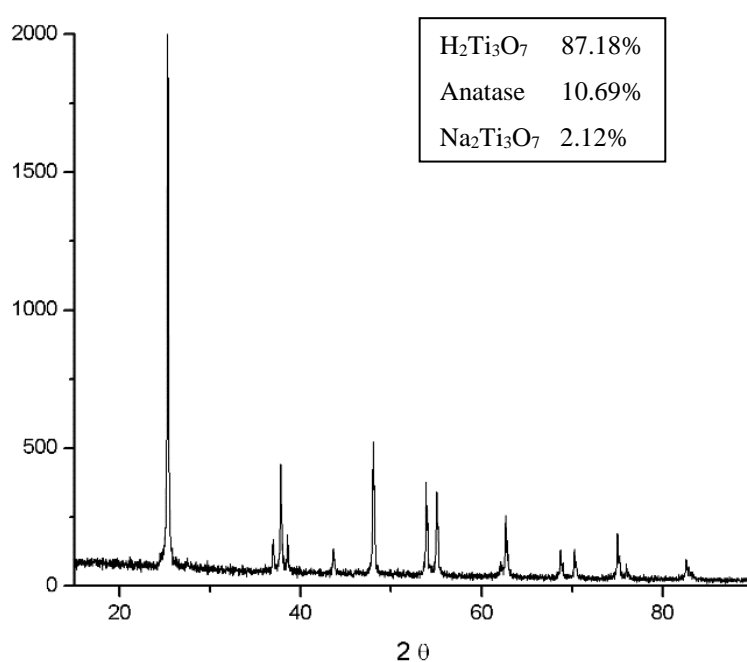


Figura 46 – Difratograma dos nanotubos de titanatos.

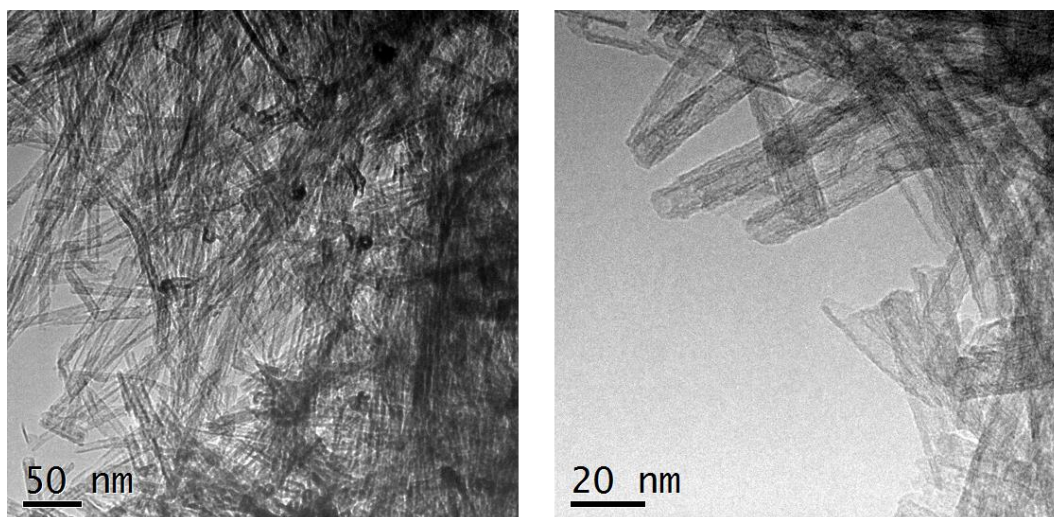


Figura 47 – Imagens de MET dos nanotubos de titanatos sintetizados.

Os nanotubos produzidos foram então separados em três para serem modificados para os diferentes estados superficiais (ácido, básico e calcinado). Segundo a revisão bibliográfica, a morfologia dos nanotubos de titanatos não é alterada através do tratamento ácido ou básico, porém a calcinação a 600°C promove uma transformação de fases para nanobastões de anatase (segundo a Figura 13). As análises de DRX (Figura 48) e MET (Figura 49 e Figura 50) confirmaram a ocorrência dessa transformação.

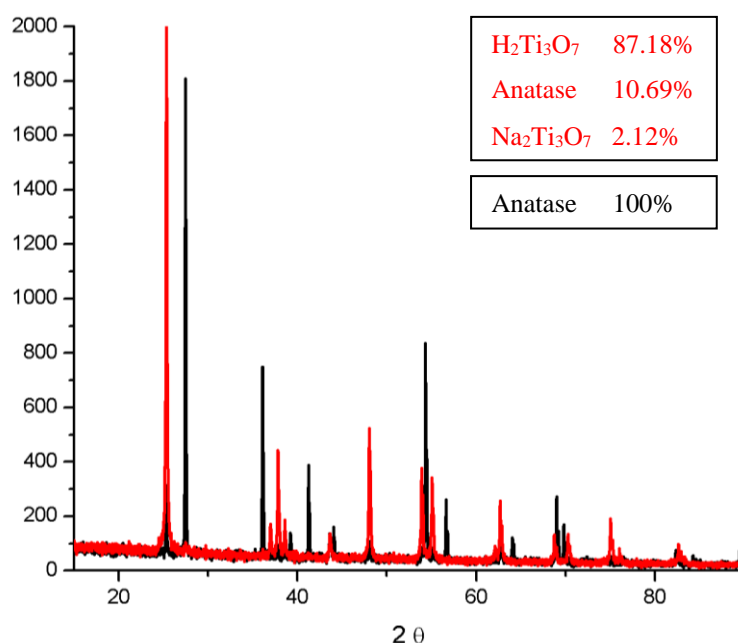


Figura 48 – Difratogramas dos nanotubos antes de serem calcinados (vermelho) e após a calcinação a 600°C (preto), transformando-se em nanobastões de anatase.

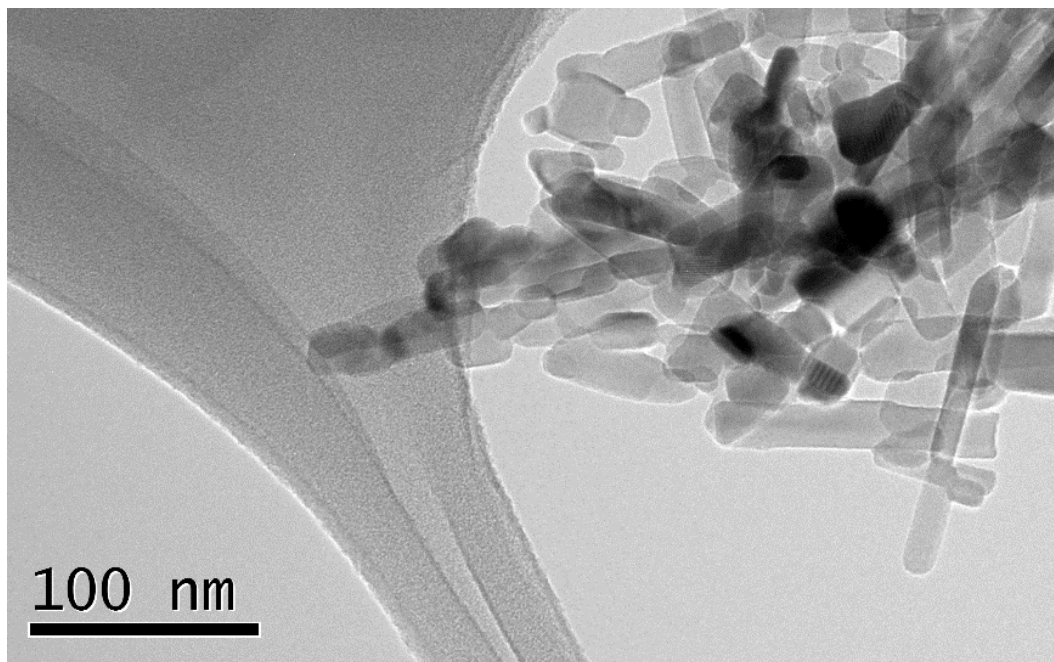


Figura 49 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em campo claro dos nanobastões de anatase após calcinar os nanotubos a 600°C.

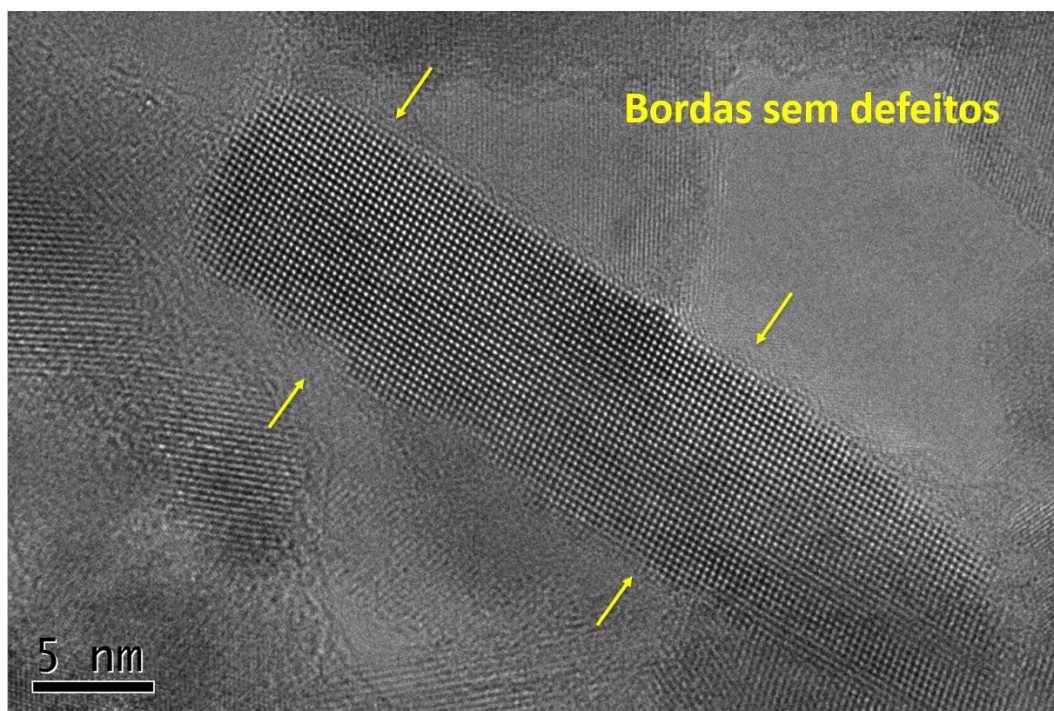


Figura 50 – Imagem de HRTEM de um nanobastão de anatase, sendo possível observar o detalhe liso e sem defeitos das bordas.

4.3. Síntese das estruturas híbridas Ni/Titanatos

Os reatores foram preparados com os três grupos de titanatos: (1) calcinado a 600°C (sendo, portanto, nanobastões de anatase), (2) não-calcinado com superfície ácida e (3) não-calcinado com superfície básica.

A única síntese na qual foi constatada a formação de NP de níquel foi aquela do reator contendo os nanobastões de anatase, exibindo conversão total do precursor organometálico e a possibilidade de separar o sólido formado a partir da aproximação de um campo magnético externo, sendo exibido na Figura 51.

Os outros dois reatores solubilizaram o precursor organometálico conforme esperado, porém não formaram as partículas magnéticas, mantendo o líquido com uma coloração esverdeada característica das reações que não ocorrem formação de sólidos (bateladas 1 e 2 - Tabela 4). Análises de MET destas amostras confirmaram a presença apenas de titanatos, sem NP de Ni. Dessa forma, os nanotubos de titanatos, conforme sintetizados e preparados, não permitem a formação de NP de Ni, sendo esse efeito atribuído à uma possível interação entre os nanotubos e o solvente/agente redutor BA e necessita de maior investigação em trabalhos futuros.



Figura 51 – Foto comparando os nanobastões de anatase (esquerda) e a amostra sintetizada (direita).

4.3.1. Caracterização microestrutural – MEV

As imagens de MEV-FEG com EDS (Figura 52 a Figura 54) exibem nanoestruturas contendo titânio com NP de Ni.

É possível observar várias estruturas de níquel, em especial na Figura 52, já que o níquel aparece mais brilhante que o TiO_2 por ter maior massa atômica. Também é possível perceber que as partículas possuem menos de 100nm, o que estaria em concordância com os ensaios contendo apenas as NP.

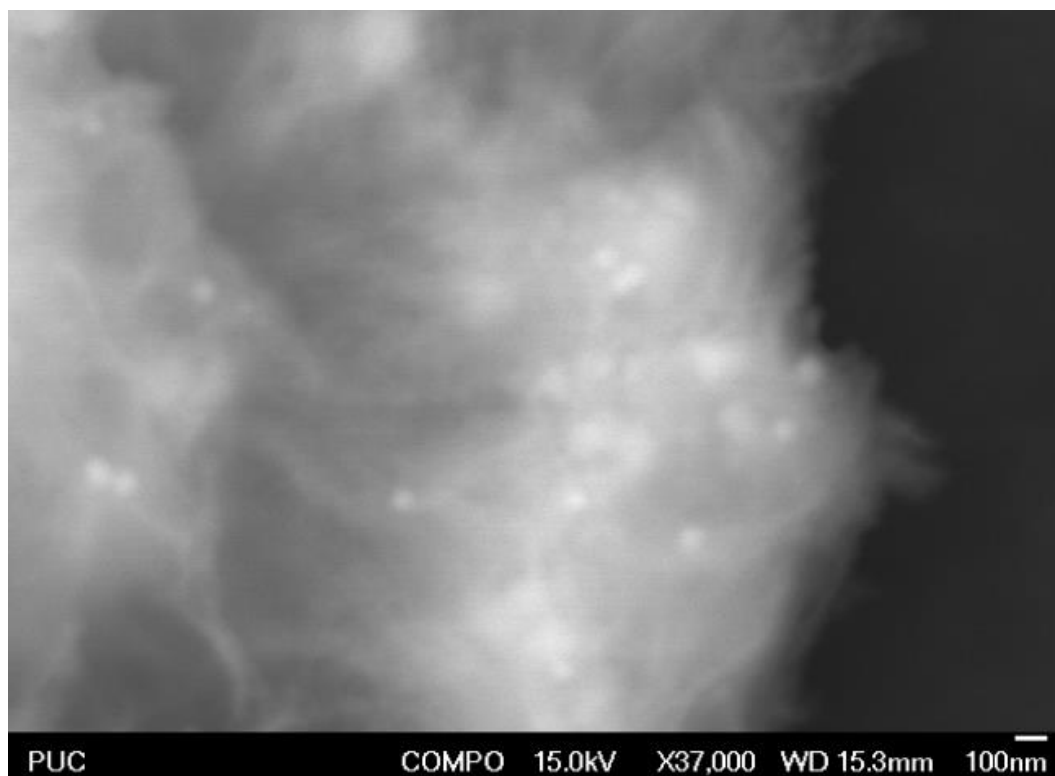


Figura 52 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados da amostra sintetizada contendo Ni e nanobastões de anatase.

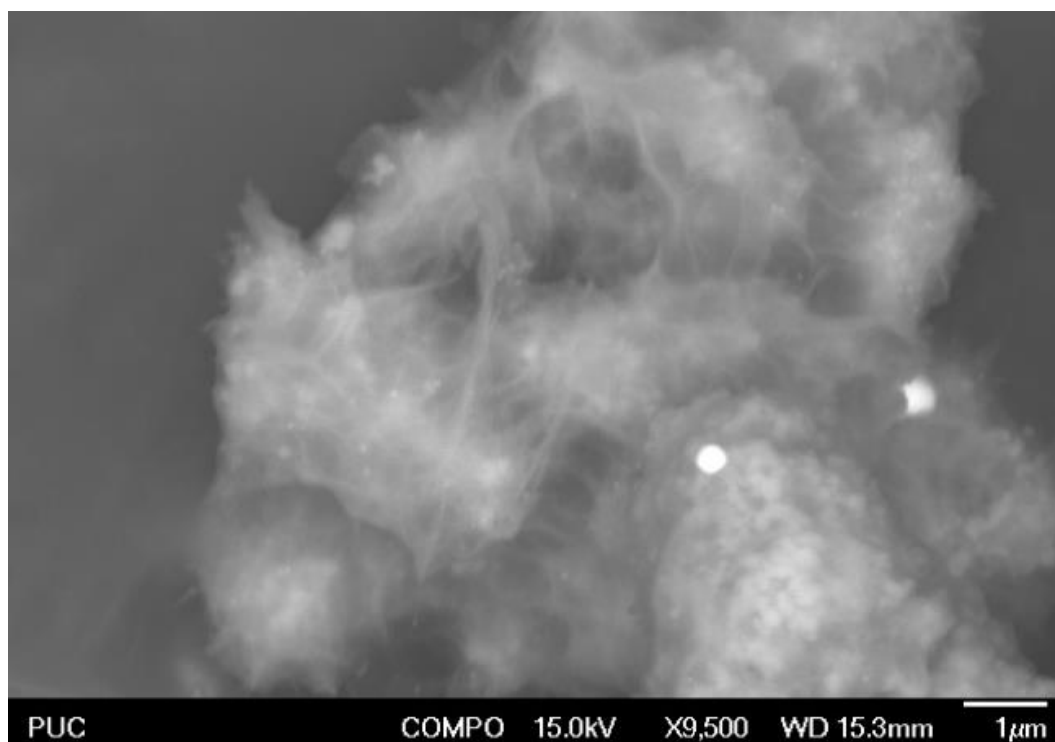


Figura 53 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados de outra região da mesma amostra da Figura 52.

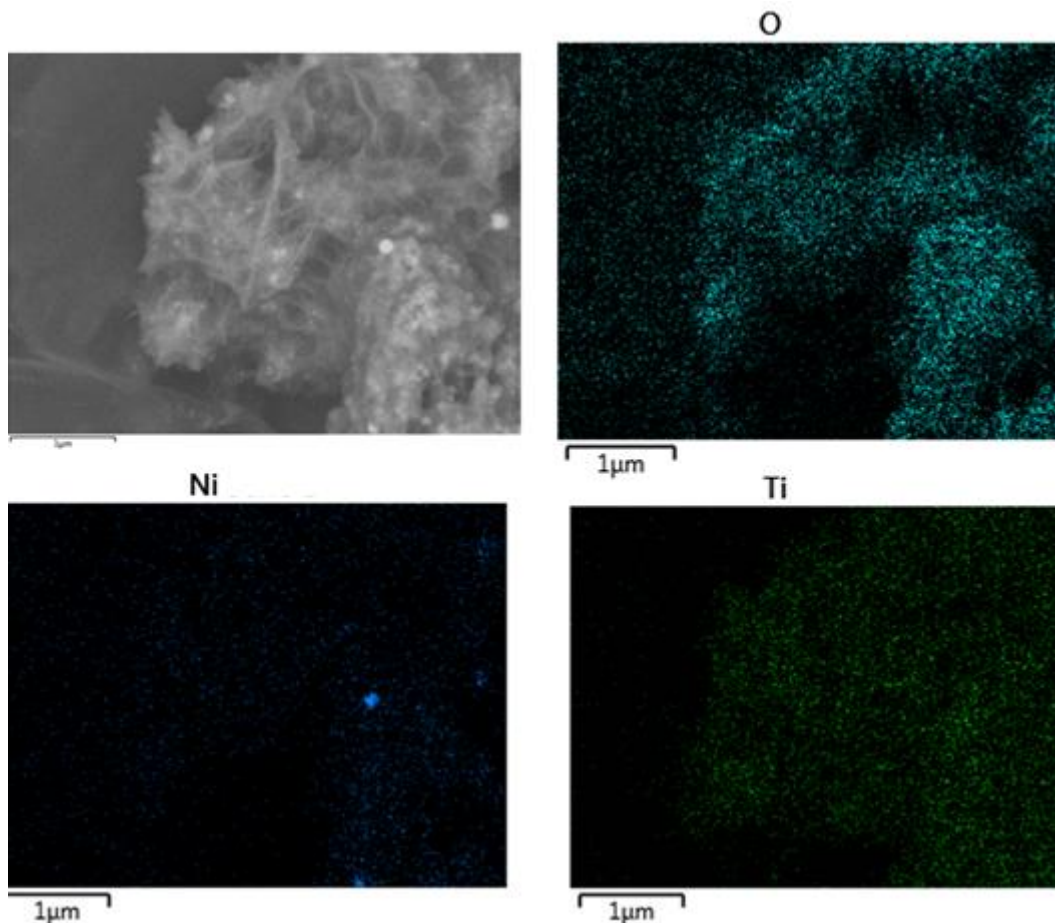


Figura 54 – Imagem de MEV com elétrons retroespalhados e imagens de EDS mapeando a composição na região da imagem.

4.3.2. Caracterização microestrutural – DRX

A análise de difração de raios X, conforme a Figura 55, identificou a presença de apenas três fases: anatase (87,69%), níquel metálico (10,33%) e óxido de níquel (1,98%), sendo o tamanho de cristalito estimado de cada um igual a 100,2 nm, 27,4 nm e 29,0 nm respectivamente.

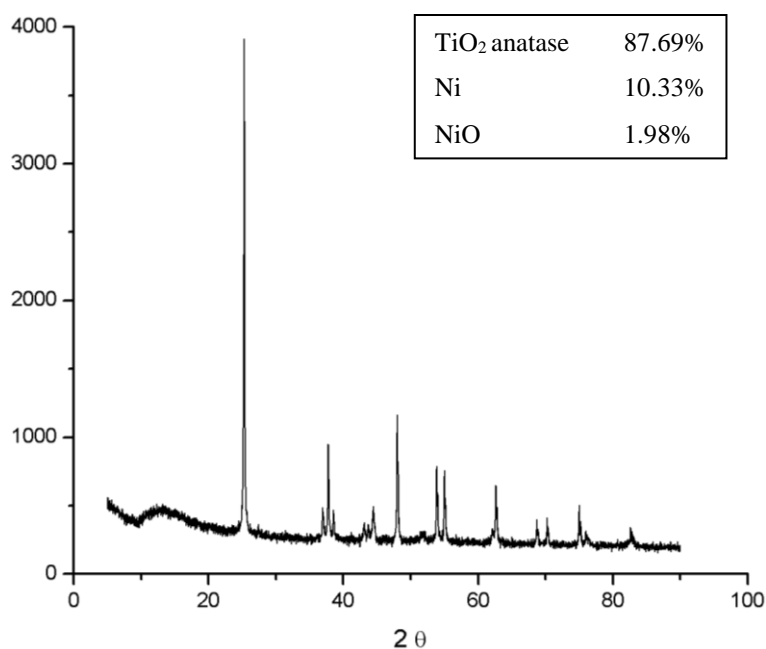


Figura 55 – Difratoograma do resultado da síntese contendo os nanobastões de titanatos.

4.3.3. Caracterização microestrutural – MET

A Figura 56 mostra duas regiões onde se observa a presença de NP de Ni e de TiO₂. Utilizando as informações obtidas na Figura 57, é possível concluir que as estruturas menores, mais arredondadas e escuras são as NP de Ni, enquanto as estruturas maiores, mais claras e alongadas são os nanobastões de TiO₂.

As imagens mostram que as NP de Ni se aglomeraram e não se prenderam à superfície dos nanobastões de anatase. Fica bem claro na figura da direita que os nanobastões aparecem sem a presença de Ni. O mapa composicional da Figura 57 confirma que as nanopartículas estão se aglomerando e formando estruturas da ordem de 60nm enquanto os nanobastões não estão sendo decorados ou recobertos pelo Ni formado.

Essas imagens demonstram que o processo de nucleação homogênea está sendo mais favorável do que o processo de nucleação heterogênea. Segundo a literatura, superfícies perfeitamente planas, sem defeitos, como é o caso do anatase formado após a calcinação (como pôde ser visto na Figura 50) não proporcionam sítios ativos para nucleação heterogênea⁸¹. Desse modo, para aumentar a efetividade da síntese de nanoestruturas híbridas seria necessário a criação de defeitos na superfície, ou alguma outra forma de modificação da energia de

superfície, diferente do controle de pH, uma vez que as sínteses de titanatos tratados em pH ácido e básico não foi eficaz.

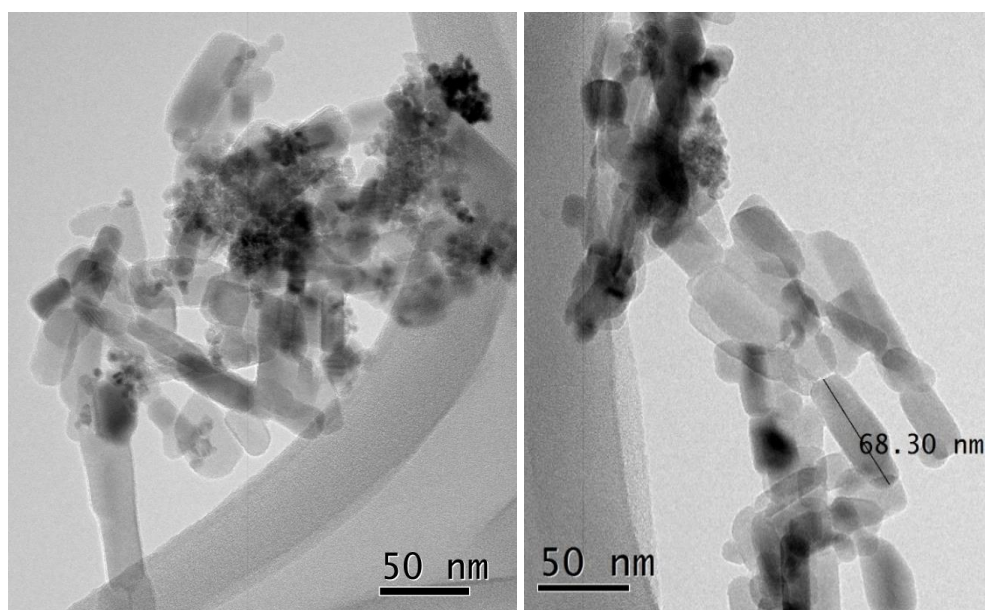


Figura 56 – Imagens de MET de duas regiões da amostra de nanobastões de anatase e NP de Ni.

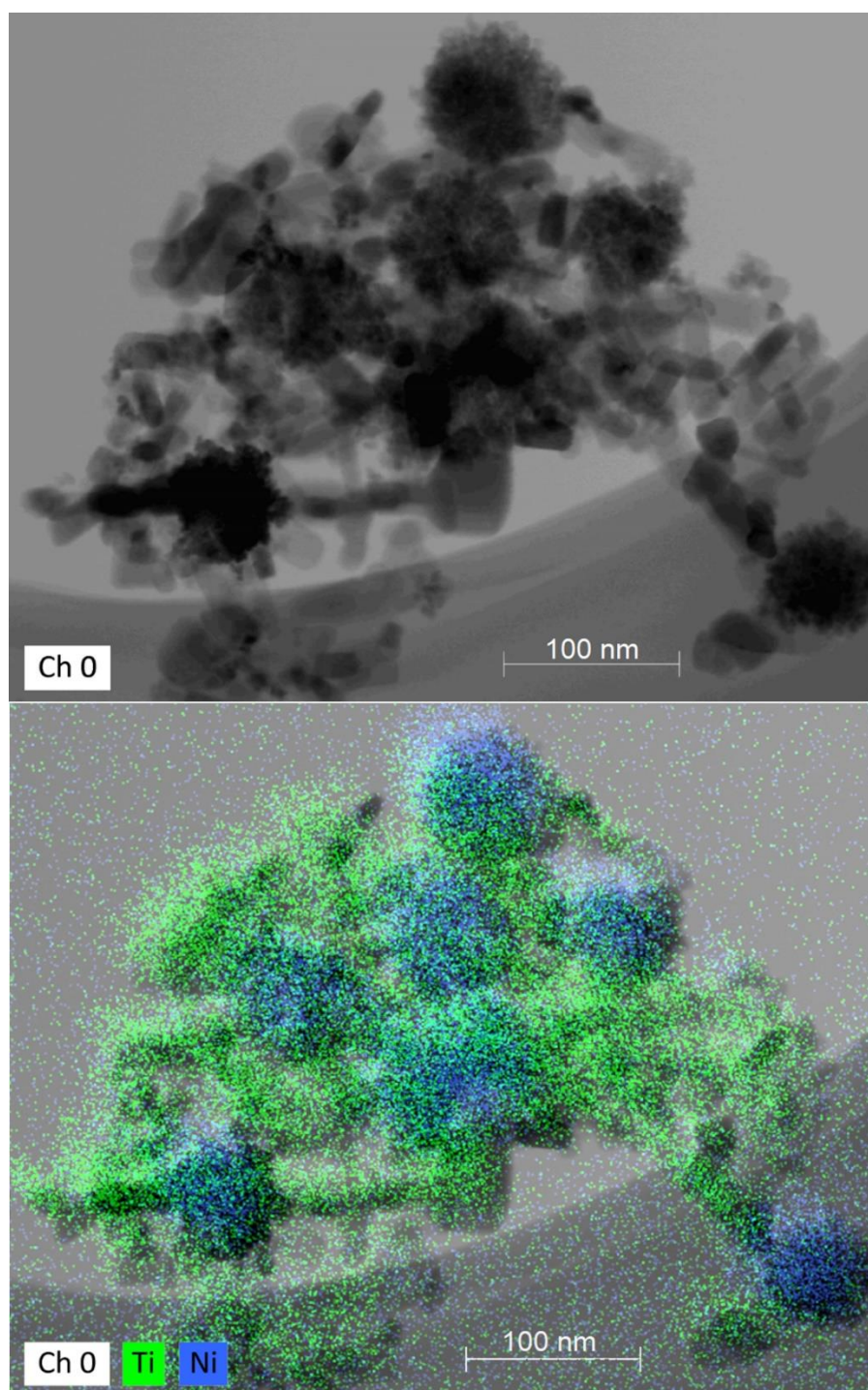


Figura 57 – Imagem de MET (cima) e seu respectivo mapa composicional de EDS (baixo) da amostra de nanobastões de anatase e NP de Ni.

4.3.4. Propriedade opto-eletrônica – DRS

O dióxido de titânio e os titanatos são estudados há décadas como fotocatalisadores muito eficientes. Conforme exposto no capítulo 2, a decoração desses óxidos com partículas metálicas poderia interferir nas propriedades optoeletrônicas de forma positiva. Uma das formas na qual essa melhora poderia ocorrer é a diminuição do tamanho da banda proibida (band-gap) do material e consequente alteração da faixa de absorção de radiação eletromagnética.

A fim de responder qual a faixa de absorção de luz das amostras para a escolha correta das lâmpadas utilizadas nas análises de fotodegradação de NO, foram realizados os testes de espectroscopia no UV-Vis por refletância difusa. A Figura 58 indica os resultados das análises de DRS indica que as amostras de nanobastões de anatase (TiNB) e nanobastões de anatase com níquel (Ni/TiNB). Após a realização dos cálculos, foi constatado que o band-gap das amostras de TiNB e Ni/TiNB possuem os valores de aproximadamente 3,64eV e 3,66eV, respectivamente. Por isso, as lâmpadas que emitem luz ultravioleta foram utilizadas nos testes de fotodegradação, já que os valores encontrados para o Eg estão dentro da faixa do ultravioleta ($> 3,26\text{eV}$).

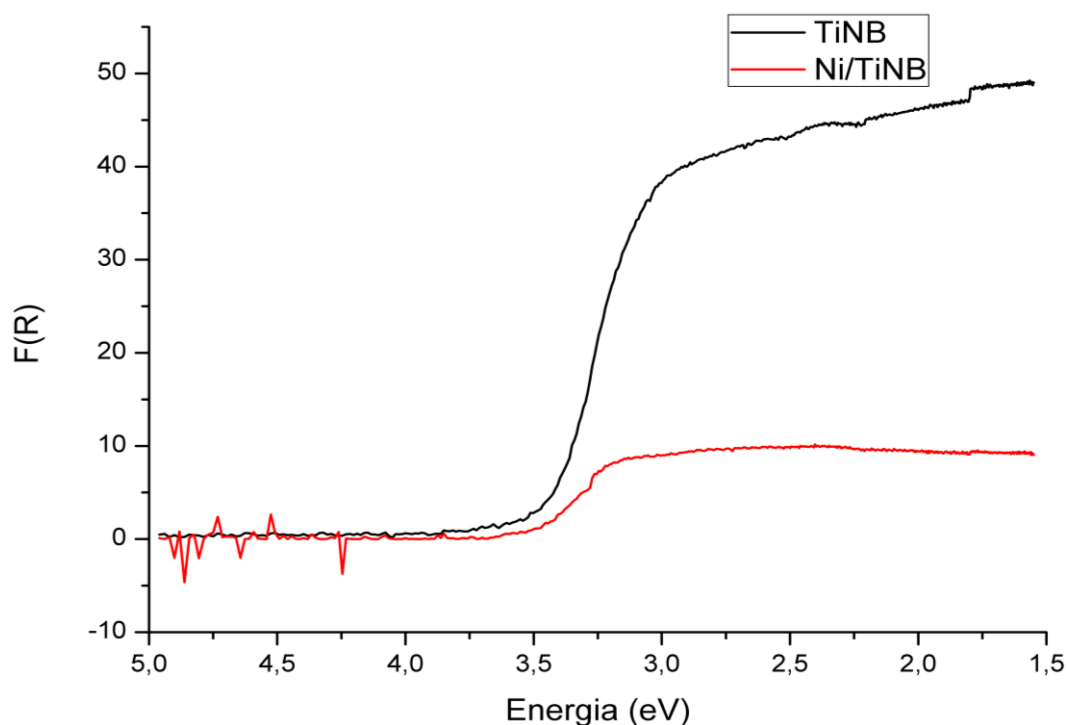


Figura 58 – Espectro de UV-Vis no modo de refletância difusa das amostras de TiNB e Ni/TiNB.

Esse já era um resultado esperado pelo fato de que a decoração metálica sobre um óxido não modificaria as propriedades eletrônicas internas a esse óxido. Para que o band-gap fosse modificado seria necessário utilizar outras técnicas que alterariam a estrutura dos titanatos, como a troca iônica com metais de transição por exemplo.

4.3.5. Teste fotocatalítico – Fotodegradação de NO

Dando continuidade aos estudos das propriedades optoeletrônicas dos materiais sintetizados, o teste de fotodegradação de NO foi conduzido. Este teste tem como resultado quanto do gás injetado no sistema foi degradado. Quando o sistema está com as luzes desligadas, a degradação é igual a zero, porém, quando as luzes com comprimento de onda correto são ligadas, o processo de fotocatalise tem início.

Quatro amostras foram analisadas nesse teste, o TiO_2 precursor à síntese hidrotérmica alcalina, os nanotubos de titanatos protonados, os nanobastões de anatase e os nanobastões com níquel. Cada um produziu dados suficientes para a identificação de dois parâmetros: o tempo de envenenamento e a eficiência do fotocatalisador.

Vemos na Figura 59 que houve uma melhoria significativa na atividade fotocatalítica total a cada etapa executada, exceto quando adicionado o níquel metálico ao material.

O TiO_2 apresentou a pior eficiência máxima (29%), pior atividade total (15.9) e rapidamente perdeu sua atividade devido ao envenenamento. Os nanotubos já apresentaram uma eficiência máxima de 85% e atividade total de 61.5, mostrando um grande avanço em comparação ao seu precursor, porém ainda com tempo de envenenamento curto. Já os nanobastões mostraram o melhor resultado, com a fotodegradação máxima em 95% se mantendo por 45 minutos e então sofrendo o envenenamento, o que gerou uma área igual a 74.2. A adição de níquel aos nanobastões fez com que a amostra voltasse a apresentar eficiências fotocatalíticas similares àsquelas do TiO_2 puro (17.6 de atividade total).

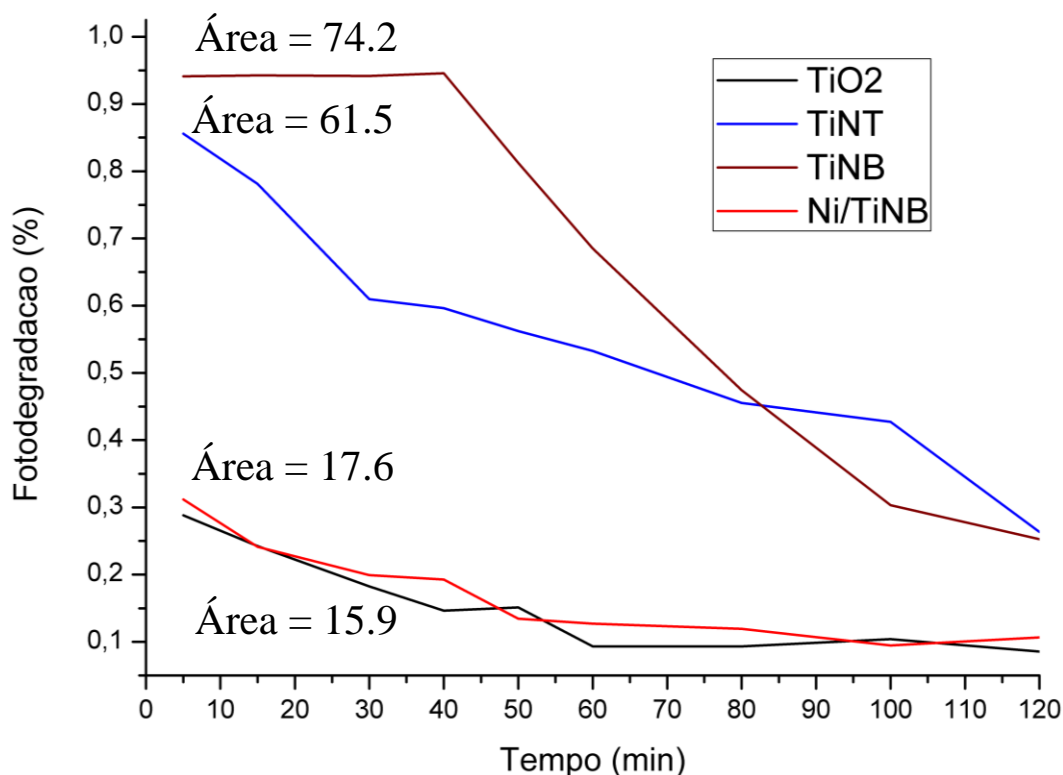


Figura 59 – Resultados dos testes de fotodegradação de NO para as quatro amostras.

Essa análise permite concluir que o aumento da atividade fotocatalítica desejado ao se adicionar o metal aos titanatos não foi obtido. Esse efeito pode ser explicado em conjunto com os resultados das análises de microscopia eletrônica de transmissão (capítulo 4.3.3), que indicaram que a deposição de níquel na superfície dos titanatos e nanobastões de anatase pretendida no trabalho não ocorreu. Assim, a presença de níquel está agindo como uma impureza dentro do fotocatalisador, diminuindo o caminho ótico dos fótons incidentes e a disponibilidade dos mesmos ao serem absorvidos pelo metal disperso.

Uma modificação nas técnicas de síntese se faz necessária, como a modificação da superfície dos titanatos, para que se obtenha a melhoria na performance fotocatalítica pretendida.

5 Conclusão

Este trabalho pretendeu sintetizar estruturas híbridas de NP de Ni decoradas em titanatos. Cada uma das três etapas da pesquisa, a síntese solvotérmica de NP de níquel, a síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos de titanatos e a síntese solvotérmica de NP de níquel com titanatos, produziu resultados que permitiram chegar às seguintes conclusões:

1. A síntese solvotérmica utilizando $\text{Ni}(\text{acac})_2$ como precursor organometálico e álcool benzílico como solvente é eficaz para a produção de NP metálicas.
2. Os parâmetros de síntese ideais dentro da metodologia adotada foram determinados. A temperatura deve ser ajustada em 200°C , o aquecimento deve ser mantido por 20 horas e a massa de precursor deverá ser igual a 0,75g para 20mL de solvente.
3. As análises de MET demonstraram que o tamanho das NP produzidas pela rota solvotérmica foi bem controlado, possuindo poucos nanômetros (5 nm), porém quando o material é retirado da mistura utilizada na reação tende a aglomerar-se formando estruturas com muitos nanômetros, podendo chegar a micrômetros.
4. As NP como sintetizadas apresentam grande estabilidade térmica, sendo oxidadas apenas a partir de 300°C .
5. As análises dos subprodutos da síntese permitiram propor um mecanismo para as reações envolvidas, elucidando como a redução do íon Ni^{2+} para Ni^0 ocorreu em conjunto com a oxidação do agente redutor BA para benzaldeído.
6. A rota hidrotérmica alcalina proporcionou uma síntese confiável de nanotubos de titanatos, com transformação de aproximadamente 90% do precursor de TiO_2 . Esse mesmo material quando calcinado a 600°C foi transformado em nanobastões de anatase conforme previu a teoria.

7. A rota solvotérmica para a produção de NP de Ni com a presença dos titanatos só se mostrou possível com estes calcinados. A utilização de nanotubos, mesmo com diferentes estados superficiais, impediu a formação de NP de Ni, provavelmente pela interação do H^+ e OH^- da superfície dos titanatos com o BA, antes de sua interação com o $Ni(acac)_2$.
8. As análises de MET e os testes das propriedades optoeletrônicas das amostras de Ni/TiNB mostraram que a decoração pretendida não ocorreu. As NP de Ni não decoraram os nanobastões, se formando em solução e se aglomerando junto aos nanobastões, reduzindo substancialmente as propriedades fotocatalíticas do mesmo.

6

Sugestões para trabalhos futuros

- Um estudo das propriedades magnéticas das NP de Ni quando sintetizadas com diferentes parâmetros será necessário para explicar o comportamento observado, no qual algumas partículas não conseguem ser separadas posteriormente enquanto outras são facilmente manipuladas.
- Estudar as propriedades superficiais das NP de Ni e dos titanatos para entender qual interação impediu a formação das NP metálicas com titanatos não calcinados, incluindo análises de FTIR das sínteses malsucedidas.
- Realizar a síntese das nanoestruturas híbridas após a funcionalização da superfície dos titanatos e TiO₂ anatase.

1. Yin, Y. & Alivisatos, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature* 437, 664–670 (2005).
2. Gawande, M. B., Zboril, R., Malgras, V. & Yamauchi, Y. Integrated nanocatalysts: A unique class of heterogeneous catalysts. *Journal of Materials Chemistry A* 3, 8241–8245 (2015).
3. Hanefeld, U. & Lefferts, L. *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018).
4. Davis, E. M. & Davis, R. J. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. *Journal of Chemical Education* 43, (2003).
5. Clark, J. H. & Rhodes, C. N. *Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents*. (Royal Society of Chemistry, 2000).
6. Bavykin, D. V. & Walsh, F. C. Elongated titanate nanostructures and their applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* 977–997 (2009).
7. Bavykin, D. V., Walsh, F. C. & Royal Society of Chemistry (Great Britain). *Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications*. (Royal Society of Chemistry, 2009).
8. Kleinhammes, A. *et al.* Decontamination of 2-chloroethyl ethylsulfide using titanate nanoscrolls. *Chem. Phys. Lett.* 411, 81–85 (2005).
9. Chien, S.-H., Liou, Y.-C. & Kuo, M.-C. Preparation and characterization of nanosized Pt/Au particles on TiO₂-nanotubes. *Synth. Met.* 152, 333–336 (2005).
10. Jiang, J., Gao, Q. & Chen, Z. Gold nanocatalysts supported on protonic titanate nanotubes and titania nanocrystals. *J. Mol. Catal. A Chem.* 280, 233–239 (2008).
11. Zhu, B. *et al.* Synthesis and catalytic performance of gold-loaded TiO₂ nanofibers. *Catal. Letters* 118, 55–58 (2007).
12. Sikhwivhilu, L. M., Coville, N. J., Naresh, D., Chary, K. V. R. & Vishwanathan, V. Nanotubular titanate supported palladium catalysts: The influence of structure and morphology on phenol hydrogenation activity. *Appl. Catal. A Gen.* 324, 52–61 (2007).
13. Sikhwivhilu, L. M., Coville, N. J., Pulimaddi, B. M., Venkatreddy, J. & Vishwanathan, V. Selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene over palladium supported nanotubular titanium dioxide derived catalysts. *Catal. Commun.* 8, 1999–2006 (2007).
14. Torrente-Murciano, L., Lapkin, A. A., Bavykin, D. V., Walsh, F. C. & Wilson, K. Highly selective Pd/titanate nanotube catalysts for the double-bond migration reaction. *J. Catal.* 245, 272–278 (2007).
15. Zhu, B. *et al.* Synthesis and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported copper oxide for low-temperature CO oxidation. *Microporous Mesoporous Mater.* 102, 333–336 (2007).
16. Zhu, B. *et al.* Characterization and catalytic performance of TiO₂ nanotubes-supported gold and copper particles. *J. Mol. Catal. A Chem.* 249, 211–217

- (2006).
17. Nian, J. N., Chen, S. A., Tsai, C. C. & Teng, H. Structural feature and catalytic performance of Cu species distributed over TiO₂ nanotubes. *J. Phys. Chem. B* 110, 25817–25824 (2006).
 18. Hermann, K. Gallery of BALSAC. *Theory Department, Fritz-Haber-Institut, Berlin*
 19. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* 95, 735–758 (1995).
 20. Rhoderick, E. H. & Williams, R. H. *Metal-semiconductor contacts*. (Clarendon Press, 1988).
 21. Sato, S. & White, J. M. Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts. *Chem. Phys. Lett.* 72, 83–86 (1980).
 22. Sclafani, A., Mozzanega, M. N. & Pichat, P. Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 59, 181–189 (1991).
 23. El Rouby, W. M. A. *et al.* Au-decorated sodium titanate nanotubes as high-performance selective photocatalysts for pollutant degradation. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 144002 (2017).
 24. Hirano, K., Inoue, K. & Yatsu, T. Photocatalyzed reduction of carbon dioxide in aqueous titania suspension mixed with copper powder. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 64, 255–258 (1992).
 25. Tennakone, K. Photoreduction of carbonic acid by mercury coated n-titanium dioxide. *Sol. Energy Mater.* 10, 235–238 (1984).
 26. Rophael, M. W. & Malati, M. A. The photocatalysed reduction of aqueous sodium carbonate to carbon using platinised titania. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1418–1420 (1987). doi:10.1039/C39870001418
 27. Ishitani, O. *et al.* Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane and acetic acid by an aqueous suspension of metal-deposited TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 72, 269–271 (1993).
 28. DCAA/SPA/ MAPA. *Produção Brasileira de Etanol*. (2018).
 29. Renewable Fuels Association. Annual U.S. Fuel Ethanol Production. (2018). Disponível em: <https://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1454099788442-e48b2782-ea53>.
 30. Perez, R. F. & Fraga, M. A. Hemicellulose-derived chemicals: One-step production of furfuryl alcohol from xylose. *Green Chem.* 16, 3942–3950 (2014).
 31. Lange, J. P., Van Der Heide, E., Van Buijtenen, J. & Price, R. Furfural-A promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem* 5, 150–166 (2012).
 32. Morales, R., Campos, C. H., Fierro, J. L. G., Fraga, M. A. & Pecchi, G. Enhancing xylose aqueous-phase hydrogenation catalytic performance of A-site Ce substituted and B-site Rh doped reduced perovskites. *Mol. Catal.* 436, 182–189 (2017).
 33. Yadav, M., Mishra, D. K. & Hwang, J. S. Catalytic hydrogenation of xylose to xylitol using ruthenium catalyst on NiO modified TiO₂ support. *Appl. Catal. A Gen.* 425–426, 110–116 (2012).
 34. Feng, S. & Xu, R. New materials in hydrothermal synthesis. *Acc. Chem. Res.* 34, 239–247 (2001).

35. Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. & Niihara, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 14, 3160–3163 (1998).
36. Costa, A. M. L. M. Síntese , Controle Morfológico e Caracterização de Titanatos Nanoestruturados Produzidos a partir de Areia Ilmenítica Agradecimentos. *Tese Doutorado em Eng. Mater. da PUC-Rio* (2013).
37. Chang, Z., Liu, J., Liu, J. & Sun, X. Titanate nanosheets and nanotubes: alkalinity manipulated synthesis and catalyst support application. *J. Mater. Chem.* 21, 277–282 (2011).
38. Bavykin, D. V., Kulak, A. N. & Walsh, F. C. Metastable Nature of Titanate Nanotubes in an Alkaline Environment. *Cryst. Growth Des.* 10, 4421–4427 (2010).
39. and, D.-H. C. & Wu, S.-H. Synthesis of Nickel Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions. (2000).
40. Migowski, P. *et al.* Synthesis and characterization of nickel nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 4814 (2007).
41. Michalcová, A. *et al.* Structure and magnetic properties of nickel nanoparticles prepared by selective leaching. *Mater. Lett.* 137, 221–224 (2014).
42. Rao, V. M., Castano, C. H., Rojas, J. & Abdulghani, A. J. Synthesis of nickel nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes by gamma irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 89, 51–56 (2013).
43. Sáez, V. & Mason, T. J. Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles. *Molecules* 14, 4284–4299 (2009).
44. El-Kemary, M., Nagy, N. & El-Mehasseb, I. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16, 1747–1752 (2013).
45. Wu, X. *et al.* Nickel nanoparticles prepared by hydrazine hydrate reduction and their application in supercapacitor. *Powder Technol.* 224, 162–167 (2012).
46. Wu, Z. G., Munoz, M. & Montero, O. The synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction. *Adv. Powder Technol.* 21, 165–168 (2010).
47. Wu, S.-H. & Chen, D.-H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *J. Colloid Interface Sci.* 259, 282–286 (2003).
48. Ramírez-Meneses, E. *et al.* Synthesis and electrochemical characterization of Ni nanoparticles by hydrazine reduction using hydroxyethyl cellulose as capping agent. *Electrochim. Acta* 127, 228–238 (2014).
49. Pandey, A. & Manivannan, R. Chemical reduction technique for the synthesis of nickel nanoparticles. *Int. J. Eng. Res. Appl.* 5, 96–100 (2015).
50. Hemalatha, M., Suriyanarayanan, N. & Prabahar, S. Nanoscale synthesis and optical features of nickel nanoparticles. *Optik (Stuttg.)* 125, 1962–1966 (2014).
51. Xu, L., Srinivasakannan, C., Peng, J., Zhang, D. & Chen, G. Synthesis of nickel nanoparticles by aqueous reduction in continuous flow microreactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 93, 44–49 (2015).
52. Guwahati, T. A Study on Synthesis of Nickel Nanoparticles Using Chemical Reduction Technique A Study on Synthesis of Nickel Nanoparticles Using Chemical Reduction. 0–5 (2016).
53. Chen, Y., Peng, D.-L., Lin, D. & Luo, X. Preparation and magnetic

- properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. *Nanotechnology* 18, 505703 (2007).
54. Davar, F., Fereshteh, Z. & Salavati-Niasari, M. Nanoparticles Ni and NiO: Synthesis, characterization and magnetic properties. *J. Alloys Compd.* 476, 797–801 (2009).
 55. Hou, Y., Kondoh, H., Ohta, T. & Gao, S. Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles. in *Applied Surface Science* 241, 218–222 (2005).
 56. Liu, S., Mei, J., Zhang, C., Zhang, J. & Shi, R. Synthesis and magnetic properties of shuriken-like nickel nanoparticles. *J. Mater. Sci. Technol.* (2017).
 57. Pan, Y. *et al.* Size-controlled synthesis of monodisperse nickel nanoparticles and investigation of their magnetic and catalytic properties. *Appl. Surf. Sci.* 316, 276–285 (2014).
 58. Garnweitner, G. & Niederberger, M. Nonaqueous and surfactant-free synthesis routes to metal oxide nanoparticles. in *Journal of the American Ceramic Society* 89, 1801–1808 (2006).
 59. Degen, A. & Maček, J. Preparation of submicrometer nickel powders by the reduction from nonaqueous media. *Nanostructured Mater.* 12, 225–228 (1999).
 60. Shen, G., Chen, D., Tang, K. & Qian, Y. Characterization of ZnSe spheres via a rapid polyol process. *J. Cryst. Growth* 257, 276–279 (2003).
 61. Sun, S., Murray, C. B., Weller, D., Folks, L. & Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* (80). 287, 1989–1992 (2000).
 62. Mayers, B. & Xia, Y. Formation of tellurium nanotubes through concentration depletion at the surfaces of seeds. *Adv. Mater.* 14, 279–282 (2002).
 63. Feldmann, C. & Jungk, H. O. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 40, 359–362 (2001).
 64. Costa, A. M., Suguihiro, N. M., Brocchi, E. A. & Rizzo, F. C. Synthesis of Fe₂O₃@titanate Nanostructures with Improved Optical Absorption. *Microsc. Microanal.* 24, 1752–1753 (2018).
 65. Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications.* Imperial College Press 2, (2004).
 66. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective. *CrystEngComm* 17, 6809–6830 (2015).
 67. Lyon, L. A. Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. Volumes 1 and 2 Edited by Krister Holmberg (Chalmers University of Technology). *J. Am. Chem. Soc.* 124, 15143–15144 (2002).
 68. Niederberger, M., Garnweitner, G., Pinna, N. & Neri, G. Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications. *Prog. Solid State Chem.* 33, 59–70 (2005).
 69. Niederberger, M. *et al.* Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 40, 259–266 (2006).
 70. Atashbar, M. Z., Bliznyuk, V., Banerji, D. & Singamaneni, S. Deposition and manipulation of nickel nanoparticles. *Int. Conf. Intell. Sens. Inf. Process. 2004. Proc.* 258–261 (2004).

71. Wang, Z. *et al.* Synthesis and magnetic properties of nickel nanoparticles deposited on the silicon nanowires. *J. Alloys Compd.* 511, 257–261 (2012).
72. Morère, J. *et al.* Deposition of Ni nanoparticles onto porous supports using supercritical CO₂: Effect of the precursor and reduction methodology. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 373, (2015).
73. Tao, S., Yang, F., Schuch, J., Jaegermann, W. & Kaiser, B. Electrodeposition of Nickel Nanoparticles for the Alkaline Hydrogen Evolution Reaction: Correlating Electrocatalytic Behavior and Chemical Composition. *ChemSusChem* 11, 948–958 (2018).
74. Wang, H. *et al.* Ni nanoparticles encapsulated in the channel of titanate nanotubes: Efficient noble-metal-free catalysts for selective hydrogen generation from hydrous hydrazine. *Chem. Eng. J.* 332, 637–646 (2018).
75. Panagiotou, G. D. *et al.* Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach. *Adv. Colloid Interface Sci.* 142, 20–42 (2008).
76. Soares, B. G., Souza, N. A. de. & Pires, D. X. *Química organica : teoria e técnicas de preparação, purificação e identificação de compostos organicos.* (Ed. Guanabara, 1988).
77. NIST Livro de Química na Web - National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. (Accessed: 23rd August 2018)
78. Pavia, D. L., Lampman, G. M. & Kriz, G. S. Introduction to Spectroscopy third edition. *Thomson Learning, Inc.* 579 (2001).
79. Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Methods* 8, (2004).
80. Staniuk, M. *et al.* Matching the organic and inorganic counterparts during nucleation and growth of copper-based nanoparticles - in situ spectroscopic studies. *CrystEngComm* 17, 6962–6971 (2015).
81. Stabel, A., Eichhorst-Gerner, K., J. P. Rabe, A. & A. R. González-Elipse. Surface Defects and Homogeneous Distribution of Silver Particles on HOPG. (1998).