

Bartolomeu Cruz Viana Neto

*Propriedades estruturais e vibracionais de
nanocristais de TiO_2 dispersos em matriz
vítrea porosa*

Fortaleza – CE

março / 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Bartolomeu Cruz Viana Neto

*Propriedades estruturais e vibracionais de
nanocristais de TiO_2 dispersos em matriz
vítrea porosa*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

Co-orientador:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

março / 2006

Dedicatória

*Aos meus pais,
Antônio Cruz E. Viana,
Sílvia H. Teles Viana,
e minhas irmãs,
Sílvia Teles Viana e
Florisa Teles Viana,
por sempre terem confiança no que eu faço.
À minha noiva, Lucelia,
por estar ao meu lado me dando força e
acreditando no potencial que tenho.
À toda minha família, que é enorme,
pelo apoio incondicional em todos os momentos.*

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos a todas estas pessoas que de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho:

– Ao Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, pela orientação e incentivo em todos os momentos dentro e fora deste trabalho;

– Aos Prof. Dr. Oswaldo Luis Alves e Ítalo Odone mazali (Universidade Estadual de Campinas - Campinas/SP) que gentilmente nos cederam as amostras utilizadas neste trabalho e medidas de Difração de raios-X e TEM;

– Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho pela incomensurável ajuda e co-orientação neste trabalho e em toda minha vida acadêmica na UFC;

– Aos colegas de laboratório: Eder, Clenilton, Márcia, José Alves, Arian pela grande ajuda prestada;

– A todos, sem exceção, colegas da pós-graduação e graduação pela amizade e pelos momentos alegres;

– Às secretárias do curso de pós graduação, Rejane e Ana Cleide;

– A coordenação do curso de pós-graduação;

– Aos funcionários do departamento de Física;

– Aos funcionários da biblioteca setorial de Física;

– Ao CNPq por meu financiamento na execução deste trabalho;

– A Deus, pela vida que tenho.

Resumo

Materiais nanoestruturados são objetos de intensa investigação devido às suas notáveis propriedades físicas e químicas e quando comparados em suas formas “bulk”. Os fenômenos induzidos pela redução do tamanho são interessantes por si próprio e abre oportunidades únicas, não somente para o uso dessas propriedades em várias aplicações mas também para o aprimoramento da tecnologia corrente. Os sistemas químicos integrados (SQI) são um conjunto a parte com complexidade própria e diferentes possibilidades de combinações de nanosistemas para obtenção de materiais com uma funcionalidade desejada. Por exemplo, o crescimento de nanocristais nas cavidades de um hospedeiro poroso é um SQI atrativo pois o ambiente dos poros pode ser usado como nanoreatores. Da mesma forma que o sistema pode ser muito promissor para catálise é também importante no estudo das propriedades induzidas pelo tamanho do material hóspede. Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO_2 dispersos dentro dos poros do vidro vycor. Foram estudados nanocristais de TiO_2 com tamanhos variando de 3-20 nm na fase anatásio. O tamanho dos nanocristais foi monitorado através de microscopia de transmissão eletrônica e espalhamento Raman. O modo E_g , com frequência em torno de 144 cm^{-1} , experimenta um deslocamento e alargamento de seu pico com a diminuição do tamanho do nanocristal. Este fenômeno é atribuído ao efeito induzido pelo tamanho e analisamos os resultados experimentais com base no modelo de confinamento de fônons. Quando o tamanho do nanocristal é pequeno, a regra de seleção $\mathbf{q} \approx 0$ no espalhamento Raman de primeira ordem é relaxada e fônons com grandes valores de $\mathbf{q}$ contribuem para a intensidade do pico Raman. A frequência do pico Raman à medida que o tamanho diminui segue o mesmo comportamento da relação de dispersão de fônons para o TiO_2 “bulk”.

Abstract

Nanostructured materials are the subject of intense investigation due to their remarkable properties as compared their bulk counterparts. The size-induced phenomena are interesting their own and open unique opportunities not only for using these properties in novel applications but also for improving the current technology. In this scenario integrated chemical systems (ICS) are set apart owing their complexity and the possibility of combining different nanosystems for getting materials with a designed functionality. For instance, nanocrystal growth in the cavities of a porous host is an attractive ICS because the porous is a restricted environment that can be used as nanoreactors. Besides the such system is very promising for catalysis it also important for studying the size-induced properties of the guest material as well. In this work we report the study of vibrational and structural properties of TiO_2 nanocrystals dispersed into a porous vycor glass. We have obtained very small TiO_2 nanocrystals in the anatase form. The nanocrystal size is controlled via the mass increment only thus preventing the growth through the coalescence process. The nanocrystal size was monitored through transmission electron microscope and Raman scattering. The E_g lowest frequency mode experiences an upshift and becomes broader as the nanocrystal size decreases. This phenomena is attributed to a size-induced effect and we analyzed it based on a phonon confinement model. As the nanocrystal size gets smaller the $q \approx 0$ selection rule is relaxed and the phonon confinement involves large q values contribute to the Raman intensity. The frequency follows the same trend of the phonon dispersion relation for the TiO_2 bulk as the nanocrystal size decreases.

Sumário

Lista de Figuras

1	Introdução	p. 10
1.1	Sistemas nanoestruturados	p. 10
1.2	Óxido de Titânio (TiO_2)	p. 13
1.2.1	Características e propriedades estruturais	p. 13
1.2.2	Propriedades vibracionais	p. 15
1.3	Plano da dissertação	p. 16
2	Procedimentos Experimentais	p. 17
2.1	Matriz porosa PVG	p. 17
2.2	Preparação dos nanocristais	p. 19
2.3	Espectroscopia Raman	p. 22
2.4	Difração de Raios-X	p. 23
2.5	Microscopia eletrônica de transmissão	p. 24
3	Resultados e Discussões	p. 25
3.1	Nanocristais de TiO_2 anatásio	p. 25
3.1.1	Difração de raios-X	p. 25
3.1.2	Microscopia eletrônica de transmissão	p. 26
3.1.3	Espectroscopia Raman	p. 28
4	Conclusões e Perspectivas futuras	p. 37

Anexo A	p. 39
A.1 Teoria Clássica do Espalhamento Raman	p. 39
A.2 Modelo de Confinamento de Fônons	p. 43
Anexo B	p. 46
Publicações científicas	p. 46
Referências	p. 47

Lista de Figuras

1	Principais estruturas cristalinas do TiO_2 (adaptado da referência (2)). .	p. 14
2	Espectros Raman do TiO_2 “bulk” cristalizado nas formas anatásio e rutilo.	p. 15
3	Ilustração da estrutura porosa (corte transversal) da matriz PVG. . . .	p. 18
4	Espectro de absorção no infravermelho da matriz porosa PVG mostrando a presença dos grupos silanóis.	p. 18
5	Ilustração dos grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos (Si-O) na superfície interna do PVG.	p. 19
6	Ciclo de impregnação-decomposição (CID) de compostos metalorgânicos usado na preparação dos nanocristais de TiO_2 dispersos no PVG (adaptado da referência (2)).	p. 21
7	Fotos das amostras de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$	p. 21
8	Espectrômetro Yvon Jobin modelo T64000 equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX40.	p. 23
9	A geometria de retroespalhamento usada nos nossos experimentos de microscopia Raman.	p. 23
10	Ótica de um espectrômetro subtrativo. F e G significam fendas e grades de difração, respectivamente.	p. 24
11	Difratômetro de pó Shimadzu XRD-6000 usado nos experimentos. . . .	p. 24
12	Padrão de difração de raios-X para o TiO_2 “bulk” na fase anatásio, da matriz PVG e $\text{TiO}_2\text{@PVG}$ obtido com 10 CIDs.	p. 26
13	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro da amostra de nanocristais de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$ obtida com 3 CIDs. O tamanho médio do nanocristal foi encontrado com sendo de aproximadamente 5.0 nm.	p. 27

14	(a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em campo escuro dos nanocristais de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$ obtido com 7 CIDs. (b) Espectro de perda de energia (EELS) dos nanocristais de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$ nas regiões correspondendo ao limiar do Ti.	p. 28
15	Espectro Raman de diferentes tamanhos de nanocristais de TiO_2 dispersos dentro do PVG juntamente com o espectro para ambas fases anatásio e rutilo do TiO_2 . O espectro da matriz PVG também é mostrado. . . .	p. 30
16	(a) As características do modo E_g localizado por volta de 144 cm^{-1} para diferentes números de CIDs de nanocristais de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$. (b) Relação de dispersão do modo E_g de acordo com a eq. 3.2.	p. 32
17	Perfil do espalhamento Raman do modo E_g em função do tamanho do nanocristal. As linhas sólida, tracejada, pontilhada e tracejada, e pontilhada foram obtidas usando a equação 3.1 para diâmetros de nanocristais de 20, 15, 10 e 5 nm, respectivamente. A largura de linha usada nessa simulação foi 14 cm^{-1}	p. 33
18	Perfil do espalhamento Raman do modo E_g para 03, 05, 07 e 10 CIDs. Os pontos sólidos representam a medida experimental feita com as amostras de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$. As linhas sólidas foram obtidas usando a equação 3.1 para diâmetros de nanocristais de 7, 13.5, 15 e 20 nm. As larguras de linha que foram utilizadas foram obtidas pelo ajuste às medidas experimentais. . . .	p. 34
19	Diâmetro médio dos nanocristais em função do número de CIDs. A medida para 3 CIDs e 5, 7, 10 CIDs foram obtidas das imagens de TEM e pelo ajuste da medida experimental com a equação 3.1, respectivamente. . . .	p. 35
20	Largura de linha do modo E_g dos nanocristais em função do número de CIDs.	p. 35
21	Ganho de massa de TiO_2 acumulado em função do número de ciclos impregnação-decomposição (CID).	p. 36
22	Diagrama de níveis de energia para o espalhamento elástico Rayleigh, espalhamento inelástico Raman e espalhamento Raman ressonante. . .	p. 42

1 *Introdução*

Neste Capítulo apresentamos as propriedades gerais do TiO_2 e a contextualização e objetivos do nosso trabalho.

1.1 Sistemas nanoestruturados

Materiais nanoestruturados são objetos de intensa investigação devido à busca pela minituarização dos dispositivos e de suas notáveis diferenças nas propriedades físicas e químicas quando comparadas com seus respectivos sólidos estendidos (bulk). Os efeitos associados com o tamanho nanométrico das partículas são por si só interessantes e abrem oportunidades únicas para novas aplicações e também para o aprimoramento da tecnologia atual. O confinamento quântico é o responsável pela explicação das novas propriedades induzidas pelo tamanho. Tais fenômenos poderam ser melhor entendidos com o desenvolvimento de técnicas como as microscopias modernas. Um dos principais efeitos induzidos pela redução de tamanho é o crescimento da atividade catalítica. O aumento da razão área superficial/volume em materiais nanométricos catalisadores é um dos mecanismos responsáveis pelo aumento da atividade catalítica. Considerando uma partícula esférica, a razão área/volume = $3/r$ (onde r é o raio da esfera) implicando que podemos ter valores bastante elevados dessa razão quando r é muito pequeno. Dessa forma um aglomerado de partículas nanométricas possui um valor nominal de área superficial muito grande.

A possibilidade de redução do tamanho não é por si só suficiente para obtenção de aglomerados de nanopartículas com as propriedades catalíticas desejadas. Existem algumas dificuldades a serem superadas. Por exemplo, sabe-se que uma das características das nanopartículas é a grande instabilidade associada com o alto nível de tensão localizada na superfície do material. Essa instabilidade facilita o agregamento das nanopartículas formando aglomerados que podem ter dimensões micrométricas. Portanto, mesmo tendo nanopartículas formadas, elas tendem a se agregar ou a sofrer a maturação (“ripening”) de Ostwald (1). Muitas aplicações usando nanopartículas requerem a passivação da superfície

ou encapsulamento com cadeias poliméricas (miscelas) para impedir a aglomeração. Outra dificuldade em manter as partículas pequenas é o processo de coalescência. Sob o efeito de temperatura durante o processo de crescimento, o controle do tamanho das nanopartículas passa pelo controle da coalescência das mesmas. A força motriz termodinâmica para o crescimento da nanopartícula vem principalmente da energia superficial que cresce rapidamente em virtude do decréscimo acentuado do tamanho da nanopartícula, favorecendo um aumento na sua taxa de agregação e conseqüentemente, no tamanho da nanopartícula. Portanto, o desenvolvimento de métodos que possam prevenir ou controlar o processo de coalescência durante o crescimento das nanopartículas é altamente desejável.

Os chamados sistemas químicos integrados (SQI) aparecem como boa alternativa para a preparação de nanomateriais com morfologia e tamanho controláveis. Esses sistemas são constituídos por uma estrutura hierárquica, ou seja, unidades funcionais formadas por unidades menores e mais simples, progressivamente organizadas até chegar na escala molecular ou atômica. A abordagem multidisciplinar é uma necessidade no estudo desses sistemas haja vista que eles são um conjunto a parte com complexidade própria e possibilidade de diferentes combinações de nanosistemas para obter materiais com uma funcionalidade previamente desenhada (1). Um exemplo de um SQI é uma matriz porosa (hospedeiro) impregnada com nanopartículas de um outro material (espécie convidada). Nesse SQI, a matriz porosa pode atuar como suporte e pode ser utilizada para controlar o tamanho das partículas do material a ser sintetizado no interior de seus poros (2). Os componentes do SQI podem ser multifuncionais, como por exemplo, um semicondutor pode, ao mesmo tempo, ser utilizado como suporte, catalisador ou centro fotoativo (3). Contextualizando, um método utilizado com sucesso para impedir o crescimento demasiado dos cristalitos e estabilizá-los envolve o uso de matrizes sólidas (templates) que controlam o tamanho do cristalito por meio de sua estrutura porosa. O tamanho máximo do cristalito é limitado pelo tamanho dos poros da matriz sólida e isso evita o “ripening de Ostwald” (2). Os nanocristais suportados na matriz porosa também determinam a funcionalidade do SQI. Além disso, é de grande importância o estudo das propriedades físicas e químicas induzidas pelo tamanho nanométrico do material convidado, pois algumas propriedades do sistema convidado podem ser influenciadas pela escolha da matriz hospedeira.

Materiais porosos nanoestruturados ou nanoporosos têm merecido grande importância na área de separação molecular, catálise e sensoriamento de gases, devido à sua elevada área superficial, elevada porosidade e distribuição regular de tamanho de poros. Os materiais porosos têm recebido atenção na área de “design”, desenvolvimento e caracterização de

materiais nanoestruturados e catalisadores, com estrutura pouco estável, para aplicações em processos de separação e de catálise conduzidos em altas temperaturas (2, 4). Por exemplo, o crescimento de nanocristais de semicondutores ou metais em cavidades de uma matriz porosa é um SQI atrativo pois certos processos podem ser realizados num ambiente restrito usando os poros como nanoreatores. Neste trabalho, temos um exemplo importante do efeito cooperativo entre uma matriz porosa e um óxido com atividade catalítica, o óxido de titânia (TiO_2). A atividade catalítica dos óxidos ancorados é muito maior do que àquela encontrada para o catalisador não suportado. A elevada atividade catalítica é resultado da alta dispersão dos íons Ti e/ou a não coordenação completa dos íons da superfície (5). Isto nos mostra a importância do controle sobre o tamanho e a polidispersidade dos nanocristais.

1.2 Óxido de Titânio (TiO_2)

1.2.1 Características e propriedades estruturais

O óxido de titânio ou titânia (TiO_2) é um óxido semicondutor amplamente estudado com várias aplicações nas áreas elétricas, óticas e eletroquímicas onde podemos destacar: sensoriamento de gases e umidade e a aplicação em um grande número de processos catalíticos (3, 6–11). Esse material também apresenta altos valores de constante dielétrica sendo importante para a tecnologia MOS (10).

TiO_2 é encontrado na natureza em três formas cristalinas: o rutilo que é tetragonal (Grupo espacial: $\text{P4}_2\text{mm}$) com 2 fórmulas por célula unitária, a brucita que é ortorrômbica (Grupo espacial: Pcab) com 8 fórmulas por célula unitária e o anatásio que é tetragonal (Grupo espacial: $\text{I4}_1/\text{amd}$) com 2 fórmulas por célula unitária (12). As diferentes estruturas do TiO_2 estão apresentadas na figura 1. Em cada uma destas estruturas, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. Rutilo é a única fase estável do TiO_2 . Anatásio e brucita são ambos metaestáveis em todas as temperaturas. É demonstrado que algumas propriedades do TiO_2 são sensíveis à sua forma cristalina (10). Na maioria dos sistemas envolvendo reações fotocatalisadas por TiO_2 , a fase anatásio apresenta maior atividade catalítica do que a fase rutilo (13). Entretanto, tem sido demonstrado que a fase rutilo é muito mais eficiente para catálise da decomposição do gás H_2S do que a fase anatásio, ambos como pó nanocristalino com aproximadamente a mesma área superficial (14). É relatado na literatura que uma mistura anatásio/rutilo numa taxa de 70/30 apresenta uma melhor atividade fotocatalítica para a oxidação de compostos orgânicos, como por exemplo, quando aplicado no tratamento de resíduos em água e em esterilização do ar em hospitais (15). Isto não pode ser explicado simplesmente considerando a atividade catalítica individual de cada fase, mas deve estar relacionado à formação de estruturas complexas (nanocompósitos) quando misturados. A identificação da fase e da estrutura do TiO_2 é de extrema importância para a aplicação em fotocatalise.

A transformação de anatásio para rutilo é uma transição irreversível de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. A transformação de anatásio para rutilo ocorre via um mecanismo que envolve dois estágios: nucleação e crescimento. Em materiais nanocristalinos, uma grande fração de átomos está situada na superfície ou nos contornos de grão e a nucleação ocorre com maior probabilidade na superfície. Diminuindo o tamanho do cristalito, os sítios de nucleação para a transformação irão

aumentar porque houve um aumento da área superficial, e consequentemente, a taxa de transformação irá aumentar, diminuindo assim a temperatura da transição de fase (16). O crescimento do nanocristal também está relacionado com o seu tamanho médio, conforme mencionamos na introdução, devido ao nível de tensão localizado na superfície o qual aumenta drasticamente com a diminuição do tamanho das partículas. Segundo Ding e Liu (16), dois processos competitivos em pós de TiO_2 anatásio nanométrico, quando aquecidos a altas temperaturas, devem ser considerados: o crescimento do cristalito e a transformação anatásio-rutilo, ambos fáceis de ocorrer em pós de TiO_2 nanométrico.

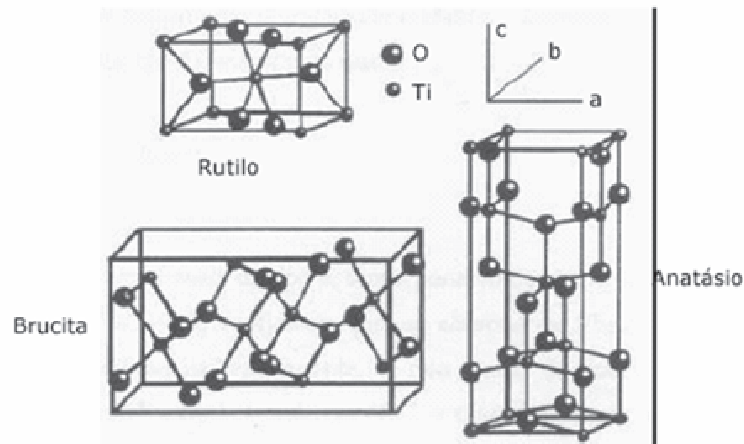


Figura 1: Principais estruturas cristalinas do TiO_2 (adaptado da referência (2)).

1.2.2 Propriedades vibracionais

As propriedades vibracionais do TiO_2 “bulk” podem ser determinadas através de teoria de grupo. Na fase anatásio, o TiO_2 apresenta 15 modos óticos distribuídos nas representações irredutíveis do grupo espacial $I4_1/\text{amd}$ como $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Os modos A_{1g} , B_{1g} e E_g são Raman ativos e os modos A_{2u} e E_u são infravermelho ativos. O modo B_{2u} é um modo silencioso sendo inativo em ambas as técnicas de espalhamento Raman e absorção no infravermelho. Temos a seguinte distribuição de modos Raman ativos para a fase rutilo: $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. As assinaturas espectrais das fases anatásio e rutilo do TiO_2 são distintas e o espectro Raman pode ser usado para, sem ambiguidade, identificá-las. Os espectros Raman do TiO_2 policristalino (“bulk”) nas fases anatásio e rutilo são mostrados na Figura 2.

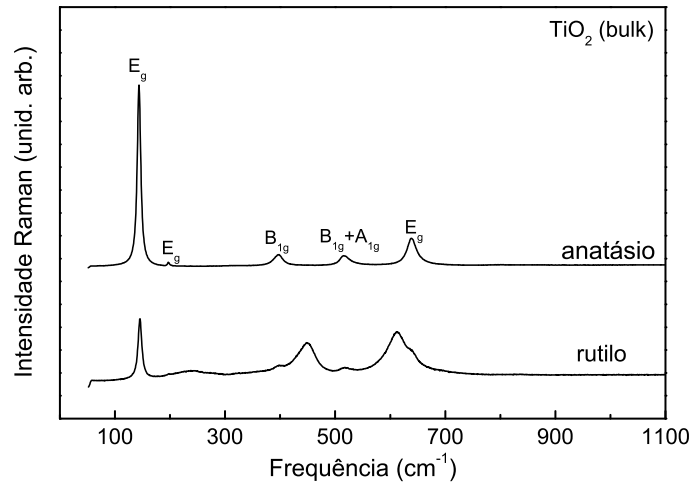


Figura 2: Espectros Raman do TiO_2 “bulk” cristalizado nas formas anatásio e rutilo.

1.3 Plano da dissertação

O objetivo desta dissertação é estudar as propriedades estruturais e vibracionais dos nanocristais de TiO_2 dispersos dentro dos poros da matriz porosa vítrea vycor (PVG). Os nanocristais foram preparados pelo processo de decomposição de um composto metalo-orgânico. Utilizamos a técnica de espectroscopia Raman para investigarmos as propriedades vibracionais. Os espectros foram analisados tendo como base o modelo de confinamento dos fônons. Usando esse modelo, que considera o efeito do tamanho finito na função de onda do fônon, podemos determinar o tamanho médio dos nanocristais ajustando o perfil dos modos observados no espectro ao resultado previsto pelo modelo de confinamento dos fônons. Observando assim, a dependência do crescimento do nanocristal com o ganho de massa e o processo de coalescência.

No Capítulo 2 apresentamos os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras, da matriz hospedeira e das técnicas utilizadas nesse estudo. Os resultados experimentais e as discussões estão apresentados no Capítulo 3. As principais conclusões do trabalho estão apresentadas no Capítulo 4. No Anexo A descrevemos os fundamentos básicos da teoria do espalhamento Raman e do modelo de confinamento de fônons. No Anexo B temos o artigo resultante desse trabalho que está aceito para publicação no *Journal of Nanoparticle Research*.

2 *Procedimentos Experimentais*

Neste Capítulo, apresentamos as características e produção da matriz porosa PVG e os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras. Apresentamos também, as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho.

2.1 Matriz porosa PVG

O vidro poroso Vycor, PVG (nome comercial (17)), do inglês “porous Vycor glass”, é produzido pela empresa Corning Glass Works (lote: 740611-9930). Sua produção consiste no método de fusão/resfriamento, a partir da composição de 75 mol % SiO_2 , 20 mol % B_2O_3 e os restantes 5 mol % formados por Na_2O , K_2O , e Al_2O_3 (2). Quando o vidro resultante da fusão e resfriamento é recozido, sob certas condições controladas, ocorre uma separação de fases do tipo espinoidal, sendo uma fase formada por SiO_2 e outra formada por B_2O_3 , Na_2O , K_2O e Al_2O_3 . Após recozimento, esta última fase, solúvel em meio ácido, é lixiviada via imersão do vidro em HCl a 100°C . O resultado dessa lixiviação ácida é a obtenção de uma matriz formada basicamente por SiO_2 , com a formação de uma rede aleatória de poros tridimensionais, caoticamente interconectados entre si, como ilustrado na Figura 3. A composição do material poroso final é de aproximadamente 96,5 mol % de SiO_2 , 3 mol % de B_2O_3 e 0,5 mol % de Na_2O , K_2O e Al_2O_3 . O PVG possui tamanho de poros que varia de 1 nm a 20 nm, sendo que o volume dos mesmos chega a 28 % do volume total, apresentando altos valores de área superficial, que varia entre 150 e 200 m^2/g (17). Considerando a natureza química dos poros, o PVG apresenta quantidades substanciais de grupamentos silanóis (Si-OH), como é confirmado pelo espectro infravermelho mostrado na Figura 4. Além disso, devido ao método de preparação, que utiliza um vidro borosilicato como precursor, ele apresenta também sítios ácidos de Lewis B_2O_3 , cuja quantidade depende diretamente da extensão da lixiviação (18) e grupos siloxanos (Si-O-Si). A Figura 5 mostra uma ilustração dos grupos químicos citados acima. A grande extensão dos estreitos canais com tamanhos nanométricos do PVG produzem

propriedades de superfície e físico-químicas bastante interessantes, bem como suas características o tornam uma excelente matriz na obtenção de nanocompósitos. Devido a sua alta transparência à luz visível, os nanocompósitos à base de PVG possuem grande aplicabilidade em dispositivos óticos, bem como também, em fotocatalise se no interior desses poros forem produzidos materiais com propriedades fotocatalíticas (9, 19, 20). O ambiente confinado dos poros do PVG pode levar a obtenção de diferentes polimorfos e a estabilização de fases metaestáveis dos óxidos convidados, no nosso caso, o TiO_2 .

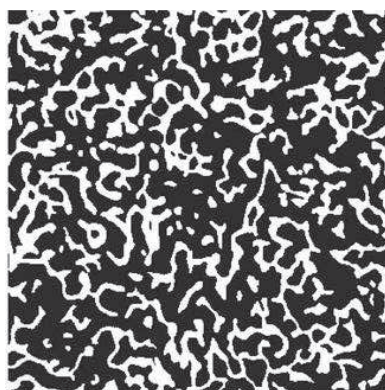


Figura 3: Ilustração da estrutura porosa (corte transversal) da matriz PVG.

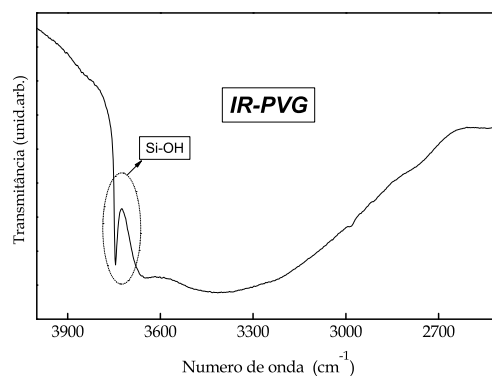


Figura 4: Espectro de absorção no infravermelho da matriz porosa PVG mostrando a presença dos grupos silanóis.

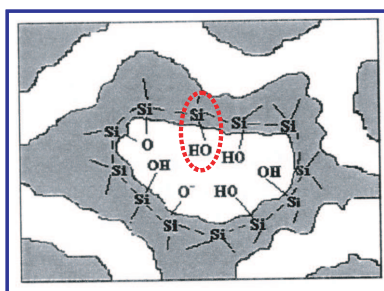


Figura 5: Ilustração dos grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos (Si-O) na superfície interna do PVG.

2.2 Preparação dos nanocristais

As nanopartículas de TiO_2 dispersas na matriz PVG foram preparadas no *Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES* da Universidade Estadual de Campinas - **UNICAMP**, grupo coordenado pelo Prof. Oswaldo L. Alves.

Existem vários métodos de obtenção de nanocristais *in situ* no interior dos poros de matrizes hospedeiras tais como: impregnação/decomposição de carbonilos metálicos, compostos organometálicos e alcóxidos, e via processo sol-gel. Nossas amostras foram obtidas pelo processo de decomposição de compostos metalorgânicos (MOD). Esse processo pode ser aplicado na preparação de materiais tanto na forma de sólidos policristalinos quanto depositado na forma de filmes. O processo MOD difere de outros processos, principalmente por envolver unicamente a decomposição de um composto metalorgânico. A preparação de óxidos com elevado grau de pureza inicia dissolvendo-se o composto metalorgânico em um solvente apropriado. Para se obter óxidos mistos ou dopados, as soluções de cada composto são misturadas dando origem a uma formulação que já contém os metais na razão estequiométrica desejada. As etapas seguintes são a evaporação do solvente e pirólise do composto metalorgânico, dando origem ao óxido desejado. As principais vantagens do processo MOD são: baixas temperaturas de decomposição dos compostos metalorgânicos; baixo custo de energia na produção dos materiais; preparação de filmes ou sólidos policristalinos (pós) com composição bastante homogênea, permitindo dopagem em nível de ppm ou ppb; obtenção de filmes sem que seja necessária a passagem por etapas com formação de gel, pó ou utilização de processos de processamento a vácuo; obtenção de tamanhos de cristalito muito pequenos tanto para sólidos policristalinos como para filmes com pequeno tamanho de grão. Uma vez estabelecidas as condições de decomposição do composto metalorgânico, o processo possibilita o controle do tamanho do cristalito, assegurando a reprodutibilidade das propriedades do material (2).

O composto fonte de titânio foi sintetizado pela adaptação do método descrito por Vest e Singaram (21) que consiste na reação de metátase entre um alcóxido metálico e um ácido carboxílico. Para a síntese do di-(n-propóxido)-di-(2-etilhexanoato) de titânio (IV) $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2; \text{Ti}(\text{OnPr})_2(\text{hex})_2]$ partiu-se de n-propóxido de titânio (IV), ácido 2-etilhexanóico e de álcool n-propílico anidro e o refluxo foi realizado a 100 °C por 5 h. Ao término do processo de refluxo, o composto de interesse foi obtido, o álcool adicionado, e o subproduto da síntese do composto metalorgânico foi removido por destilação a vácuo. Todo o procedimento foi conduzido sob atmosfera inerte (argônio), isenta de umidade e utilizando vidrarias tipo Schlenke (2).

A impregnação dos compostos precursores de Ti no PVG consistiu na imersão das lâminas de aproximadamente 0,5cm x 1,0cm x 0,1 cm em solução 1,0 mol/l dos compostos precursores por um período de 24 h, utilizando o n-hexano como solvente. Na impregnação dos compostos metalorgânicos foi utilizado o sistema ilustrado na Figura 6. As peças permaneceram suspensas e a solução foi mantida sob agitação durante todo o período de impregnação: 24h, a temperatura ambiente. Após a impregnação, as lâminas foram lavadas com solvente puro para garantir que o composto precursor ficasse apenas no interior da matriz, evitando assim a formação de um filme na superfície externa das lâminas. O solvente foi removido em linha de vácuo por 4h. O símbolo @ será utilizado para indicar que a espécie convidada está impregnada nos poros do PVG. Após a impregnação, a etapa de decomposição foi realizada utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar estático, na seguinte razão temperatura/tempo: 750°C/8h. Após o término de cada etapa de decomposição, as amostras foram retiradas do forno a 200 °C, transferidas para um dessecador a vácuo até atingir a temperatura ambiente, pesadas e então, imersas novamente na solução de impregnação. Esse procedimento é chamado de ciclo de impregnação-decomposição (CID) cujo esquema está sendo mostrado na Figura 6. Depois, ciclos similares foram repetidos preparando amostras com 3, 5, 7, 10 CIDs. As amostras contém concentrações adequadas para caracterização espectroscópicas. Todas as amostras independente do número de CIDs foram submetidas a 10 tratamentos térmicos, em 750 °C com 8 horas de duração cada (2).

Antes do primeiro ciclo de impregnação decomposição, as peças de PVG passaram pelo seguinte procedimento. Corte usando água como líquido de trabalho em placas de tamanho 0,5cm x 1,0cm x 0,1 cm. Posteriormente, foi feito o polimento da superfície das placas. Antes da utilização, as placas foram tratadas com solução de HCl 2,0 mol/l e, em acetona por 30 min cada, para a eliminação de vapores de compostos indesejáveis. Em seguida, as placas foram aquecidas em estufa, a 550 °C por 72 h, transferidas para

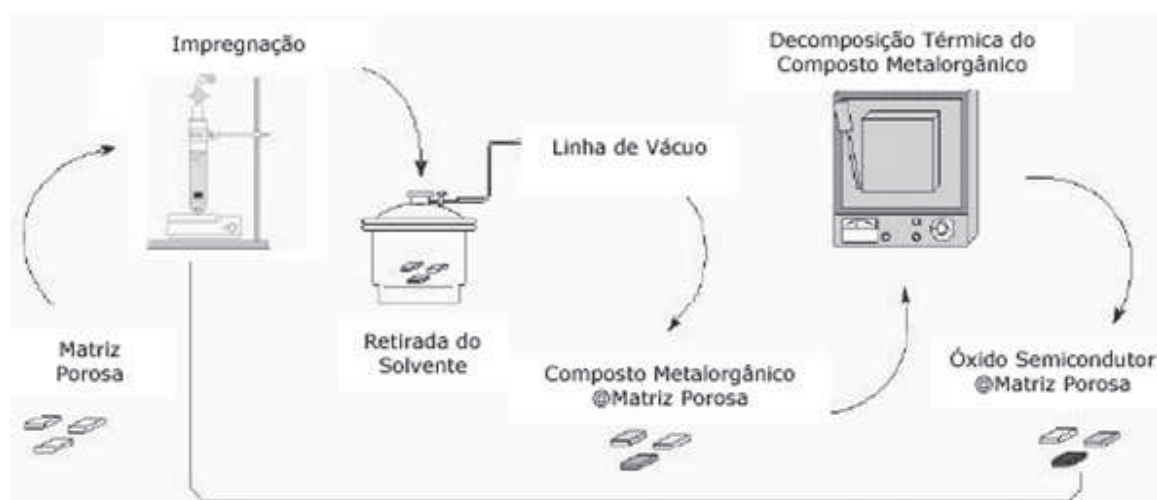


Figura 6: Ciclo de impregnação-decomposição (CID) de compostos metalorgânicos usado na preparação dos nanocristais de TiO_2 dispersos no PVG (adaptado da referência (2)).

um dessecador a vácuo até atingir a temperatura ambiente, quando então foram imediatamente imersas na solução de impregnação. Tal procedimento permitiu minimizar acentuadamente a absorção de água pelo PVG.

Na Figura 7 temos as amostras de TiO_2 @PVG obtidas após os ciclos de impregnação-decomposição citado acima.

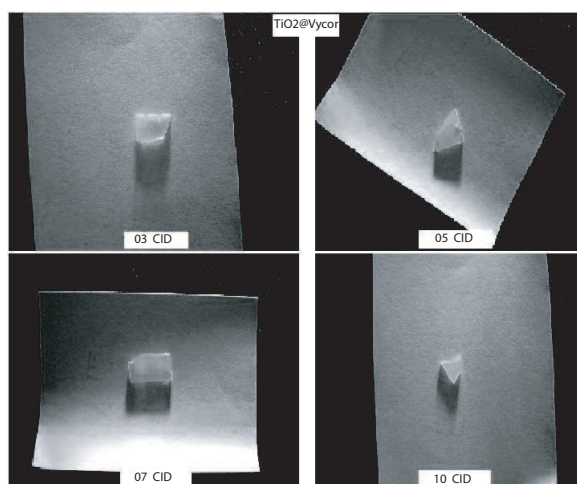


Figura 7: Fotos das amostras de TiO_2 @PVG.

2.3 Espectroscopia Raman

Nas medidas de espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrômetro da Jobin Yvon modelo T64000, equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX40 (Figura 8). Um laser de argônio foi utilizado como fonte excitadora. Neste sistema, usamos a linha 514,5 nm do laser para excitar a amostra através do microscópio usando uma lente Nikon com ampliação de 20 vezes. As medidas foram realizadas na configuração de retroespalhamento. Basicamente, esta geometria consiste na incidência de um feixe de radiação ($\vec{E}_i$) na amostra que é aproximadamente paralela à luz espalhada ($\vec{E}_e$) pela mesma. A luz é coletada num cone de ângulo sólido diferente de zero. A Figura 9 ilustra um caso ideal onde $\vec{E}_i \parallel \vec{E}_e$. Neste caso, $\vec{E}_i$ é direcionado ao longo do eixo z e a luz espalhada é coletada na direção negativa de tal eixo ($\bar{z}$) e em seguida, levada ao espectrômetro. No espectrômetro (Figura 10), a luz policromática espalhada pelo cristal, entra pela fenda F1, em seguida é dispersa pela grade de difração G1 e na saída desta, a luz passa por um segundo monocromador, onde a fenda F2 seleciona uma banda entre comprimentos de ondas λ_1 e λ_2 e uma segunda grade de difração G2 recombina a radiação e finalmente, entra num terceiro monocromador. Neste, a radiação é dispersada numa fenda F3 resultando numa radiação policromática, mas com comprimento de onda selecionado entre λ_1 e λ_2 . Esta radiação segue para a grade de difração G3 onde é dispersa pela terceira vez e então é detectada no espectrógrafo por um detector de carga acoplada (CCD). As grades de difração foram mantidas fixas para todas as amostras medidas, para eliminar algum erro na frequência devido aos movimentos mecânicos. Um microcomputador foi usado para armazenar os resultados (intensidade vs. número de onda). Antes de realizar as medidas é necessário aferir o equipamento usando como padrão a banda centrada em 521 cm^{-1} para o silício. Os aspectos teóricos do espalhamento Raman estão descritos no Apêndice A.



Figura 8: Espectrômetro Yvon Jobin modelo T64000 equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX40.

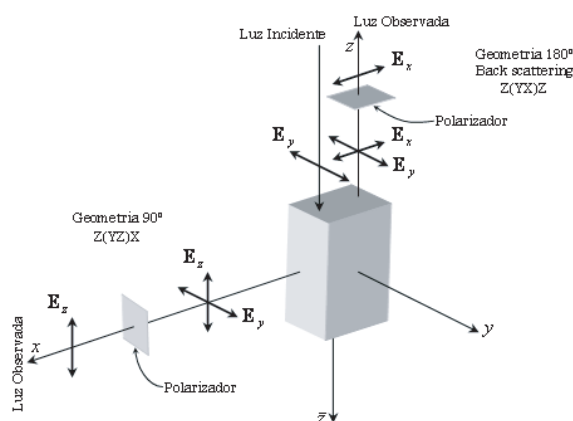


Figura 9: A geometria de retroespalhamento usada nos nossos experimentos de microscopia Raman.

2.4 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas num difratômetro de pó marca Shimadzu XRD-6000 (mostrado na Figura 11) usando como fonte de radiação de CuK, num modo de varredura em passos. Um passo de $0,01^\circ$ e 10 s para contagem em cada passo foram os parâmetros utilizados nas medidas de raios-X.

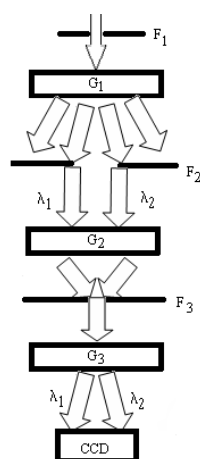


Figura 10: Ótica de um espectrômetro subtrativo. F e G significam fendas e grades de difração, respectivamente.



Figura 11: Difratômetro de pó Shimadzu XRD-6000 usado nos experimentos.

2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas usando de um microscópio Carl Zeiss CEM 902 equipado com um espectrômetro filtro de energia dentro da coluna, uma câmara de dispositivo de carga acoplada Proscan Slow Scan e controlado por um microcomputador rodando o sistema AnaluSis 3.0. As amostras foram colocadas na forma de pó e dispersas em água deionizada pelo processo ultrasônico. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre coberta com carbono. O excesso de líquido foi secado ao ar antes da obtenção da imagem.

3 Resultados e Discussões

Neste Capítulo, apresentamos uma discussão detalhada dos resultados obtidos para os nanocristais de TiO_2 impregnados na matriz PVG.

3.1 Nanocristais de TiO_2 anatásio

3.1.1 Difração de raios-X

O padrão de difração de raios-X, para uma amostra de TiO_2 @ PVG com 10 CIDs (ciclos de impregnações-decomposição), é mostrado na Figura 12. Para efeitos de comparação mostramos o difratograma para o TiO_2 anatásio “bulk” e a matriz PVG. A medida da difração de raios-X indica claramente que a fase anatásio é formada dentro do PVG. O pico [101] de difração é muito largo indicando o tamanho nanométrico dos cristais de TiO_2 dentro do PVG.

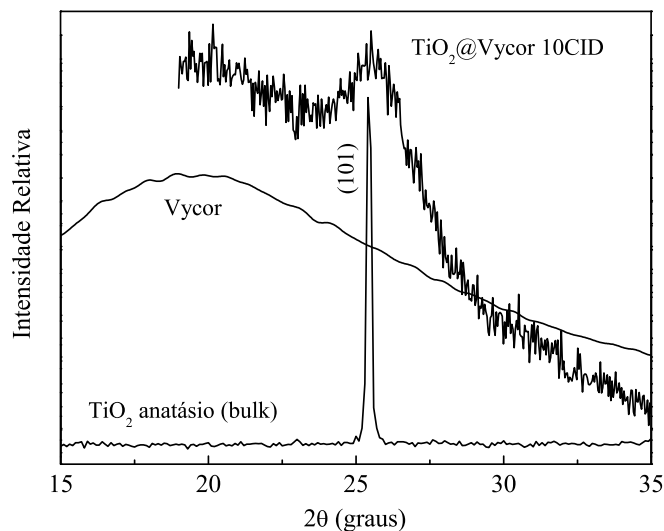


Figura 12: Padrão de difração de raios-X para o TiO_2 “bulk” na fase anatásio, da matriz PVG e TiO_2 @PVG obtido com 10 CIDs.

3.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra obtida com 3 CIDs é mostrada na Figura 13. A área sombreada representa a matriz amorfa PVG e os pontos mais escuros dispersos representam os nanocristais de TiO_2 . Podemos observar que os nanocristais possuem uma forma aproximadamente esférica. Uma análise detalhada das imagens indica que o diâmetro médio dos nanocristais de TiO_2 é de cerca de 5,0 nm para esta amostra. A imagem de TEM obtida em campo escuro confirma a cristalinidade dos nanocristais de TiO_2 em concordância com os resultados da difração de raios-X. O resultado de campo escuro obtido para uma amostra submetida à 7 CIDs é mostrado na Figura 14(a). A área escura mostrada representa a matriz PVG enquanto os pontos claros indicam a presença de material cristalino pois a imagem obtida por esse método resulta dos elétrons difratados pelo material. O material cristalino poderia, em princípio, ser também atribuído ao processo de nucleação ocorrido no vidro devido aos 10 tratamentos térmicos que todas as amostras foram submetidas. No entanto, a hipótese de que se trata de TiO_2 é confirmada pela medida do espectro de perda de energia (EELS) obtido na região do limiar do Ti (Figura 14(b)). O espectro EELS indica claramente que os pontos claros são associados com o TiO_2 (22). Se o PVG tivesse passado pelo processo de cristalização teríamos observado a sílica cristalina. Os valores dos limiares do silício no espectro EELS é 103 eV e 106 eV para Si e SiO_2 cristalino, respectivamente, e nessa

região não foi observado nenhum pico (23). A estabilidade da matriz PVG frente aos vários tratamentos térmicos é o ponto chave desse sistema químico integrado (SQI) TiO_2 disperso no PVG, pois a matriz não somente se mantém inalterada mas também não reage com o material hospedeiro.

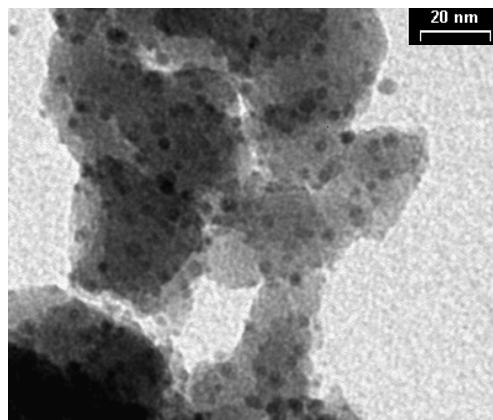


Figura 13: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro da amostra de nanocristais de TiO_2 @PVG obtida com 3 CIDs. O tamanho médio do nanocristal foi encontrado com sendo de aproximadamente 5.0 nm.

As imagens de TEM para amostras submetidas a um grande número de CIDs não são adequadas para se ter uma boa análise do tamanho dos nanocristais devido à grande quantidade de partículas de TiO_2 dentro dos poros da matriz PVG apresentando um contraste muito baixo. Nestes casos, em vez de utilizar TEM, nós utilizamos a técnica de espectroscopia Raman para estimar o tamanho médio dos nanocristais como descreveremos na próxima seção.

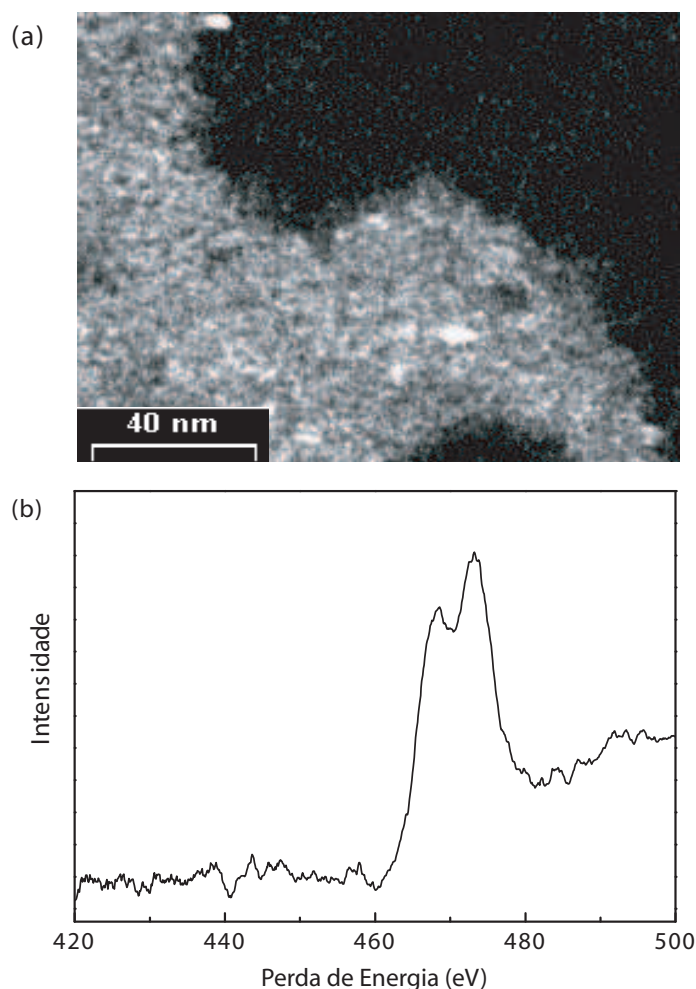


Figura 14: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em campo escuro dos nanocristais de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$ obtido com 7 CIDs. (b) Espectro de perda de energia (EELS) dos nanocristais de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$ nas regiões correspondendo ao limiar do Ti.

3.1.3 Espectroscopia Raman

Na Figura 15 mostramos os espectros Raman das amostras de TiO_2 dispersos no PVG obtido para diferentes números de ciclos de impregnação-decomposição (CIDs). Mostramos também os espectros Raman da matriz PVG e das fases anatásio e rutilo do TiO_2 “bulk” para efeito de comparação. O espectro das amostras de nanocristais de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$ é caracterizado por bandas relativamente largas devido à matriz vítrea cujo espectro apresenta apenas bandas muito largas sem picos bem definidos (ver espectro inferior na Figura 15). Entretanto, os dois picos mais intensos localizados por volta de 144 cm^{-1} e 635 cm^{-1} para as amostras de 3 CIDs, 5 CIDs, 7 CIDs, 10 CIDs são a assinatura espectral da fase anatásio do TiO_2 . Então, como não observamos modos por volta de 451 cm^{-1} e 615 cm^{-1} (assinatura da fase rutilo) podemos assumir que os nanocristais

de TiO_2 no PVG estão cristalizados na fase anatásio. Os demais modos do espectro são identificados de acordo com suas simetria (12, 24).

Este trabalho consiste em analisarmos a intensidade da dependência do número de impregnações e é claro que as propriedades espectrais (frequência e intensidade relativa) associadas com a matriz PVG não mudam mas as propriedades associadas com os modos dos nanocristais de TiO_2 mudam de acordo com o número de CIDs. O modo de menor frequência E_g experimenta um deslocamento, sofrendo um aumento da frequência, bem como um alargamento com o decréscimo no número de CIDs, como mostrado na Figura 16(a). Este é um fenômeno induzido pelo tamanho observado em nanocristais e tem sido descrito baseado no modelo de confinamento de fônons (25). Os detalhes desse modelo estão apresentados no Anexo A para diferentes sistemas nanocristalinos. A falta de ordem de longo alcance nos nanocristais quebra a regra de seleção $q \approx 0$ válida para o espalhamento Raman de primeira ordem em sistemas cristalinos “bulk”. Modos alargados e assimétricos são observados no espectro Raman de nanocristais devido ao fato de que fônons com $q \neq 0$ também são permitidos para contribuir para a intensidade do espalhamento Raman. O perfil do pico Raman não é mais representado por uma Lorentziana, como é o caso do cristal “bulk” e depende do tamanho do nanocristal. O modelo usado para ajustar o perfil Raman é dado pela equação 3.1 (25):

$$I(\omega) \propto \int_{BZ} \frac{|C(0, \mathbf{q})|^2 d^3 \mathbf{q}}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (3.1)$$

onde, Γ_0 é a largura de linha do pico Raman e $\omega(\mathbf{q})$ é a relação de dispersão de fônons associada com o fônion que está sendo analisado. De acordo com a teoria discutida no Anexo A, temos para nanocristais esféricos $|C(0, \mathbf{q})|^2 = \exp(-q^2 d^2 / 16\pi^2)$, onde d representa o diâmetro do nanocristal (25). A integração da equação 3.1 é feita sob o interior da zona de Brillouin do TiO_2 “bulk”. O confinamento do fônion é evidente para o modo de menor frequência Raman (E_g) localizado em $\omega_o = 144 \text{ cm}^{-1}$ para o TiO_2 anatásio “bulk”. Por simplicidade, nós aproximaremos a dispersão de fônons deste modo usando o modelo da cadeia linear (12) onde,

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega_0 + 20[1 - \cos(0.3768q)]. \quad (3.2)$$

Quando o tamanho do cristal é reduzido, o processo de espalhamento envolve maiores valores de $\mathbf{q}$ e o máximo do pico Raman segue a mesma tendência de $\omega(\mathbf{q})$. A dispersão do modo E_g para o TiO_2 “bulk”, de acordo com a equação 3.2, é positiva e está mostrada na

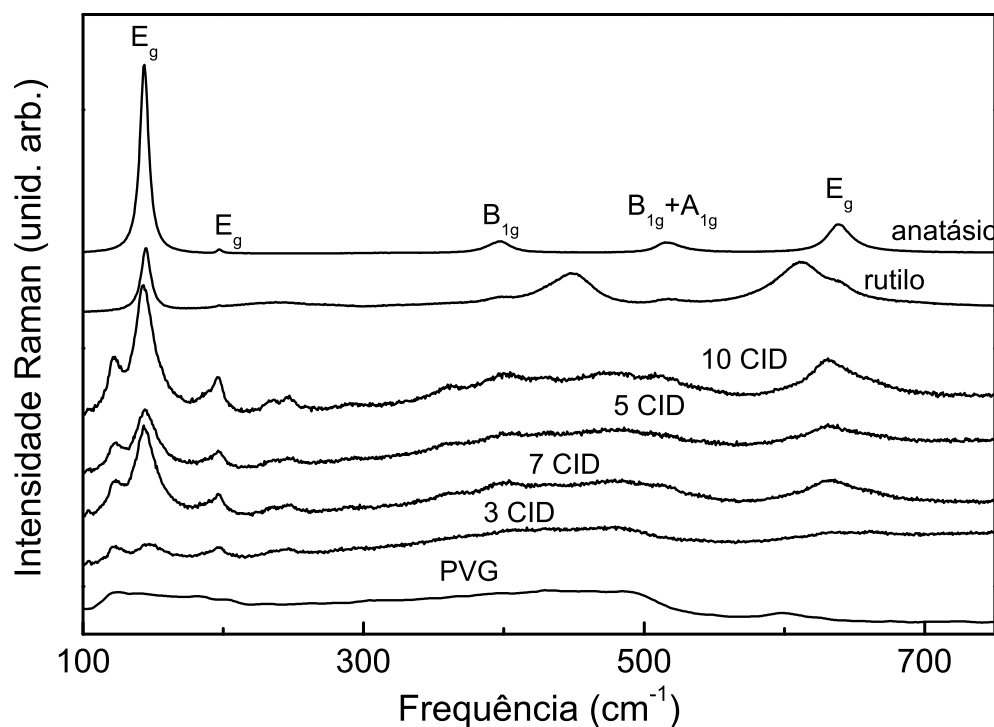


Figura 15: Espectro Raman de diferentes tamanhos de nanocristais de TiO_2 dispersos dentro do PVG juntamente com o espectro para ambas fases anatásio e rutilo do TiO_2 . O espectro da matriz PVG também é mostrado.

Figura 16(b). Na Figura 17 mostramos o perfil Raman do modo E_g calculado de acordo com a equação 3.1 para os diâmetros de 20 nm (linha sólida), 15 nm (linha tracejada), 10 nm (linha pontilhada e tracejada) e 5 nm (linha pontilhada), considerando $\Gamma_0 = 14 \text{ cm}^{-1}$. Podemos observar que o modelo prevê que quanto menores os nanocristais, maior será a frequência e a assimetria do pico, estando de acordo com os resultados experimentais mostrados na Figura 16. Os parâmetros d (tamanho do nanocristal) e a largura de linha são parâmetros de ajuste entre o modelo e o experimento. Para ajustar o espectro do nanocristal, subtraímos o espectro da matriz PVG. Pelo ajuste da medida experimental para as amostras apresentadas na Figura 15 com o modelo, nós obtivemos o diâmetro do nanocristal como função do número de CIDs. Os resultados são mostrados na Figura 18 que também mostra os perfis dos picos ajustados através da equação 3.1 para diâmetros de nanocristais diferentes, onde podemos observar o deslocamento do pico e o ajuste com a medida experimental. Na Figura 19 mostramos o diâmetro dos nanocristais d em função do número de CIDs. Podemos observar que o comportamento é linear. Já na Figura

20 mostramos a largura de linha do pico em função do número de CIDs, onde podemos observar que o comportamento, também, é aproximadamente linear. Esses resultados estão em boa concordância com a curva de ganho de massa mostrada na Figura 21. Esta curva foi construída pela medida da massa da matriz PVG depois de cada ciclo de decomposição-impregnação. A porcentagem de ganho de massa é relativa à massa da matriz PVG inicialmente vazia.

O método de confinamento de fônons não é apropriado para aplicação em nanocristais com diâmetro inferior a 5,0 nm por causa da perda de detalhes sobre a dispersão dos fônons para o TiO_2 (12). Então, o tamanho médio dos nanocristais obtidos para a amostra com 3 CIDs foi também determinado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). A estimativa do diâmetro médio dos nanocristais, no caso de grande número de CIDs, é importante por que nessas amostras não é fácil separar os nanocristais TiO_2 dos fragmentos da matriz PVG, impedindo a observação e análise precisa de seu tamanho com as imagens de TEM. Devemos salientar que as amostras obtidas com 3, 5 e 7 CIDs foram também submetidas a um tratamento térmico de 750°C por 8 horas até completar 10 ciclos, ou seja, todas as amostras foram submetidas ao mesmo tratamento térmico. O fato de que cada amostra tem um tamanho diferente de nanocristais para o mesmo histórico de tratamento térmico é fato determinante para a conclusão de que os nanocristais não cresceram via processo de coalescência. O impedimento do processo de coalescência dos nanocristais é papel fundamental da matriz hospedeira (PVG). O material precursor promove uma cobertura da superfície dos poros do PVG devido às interações com os sítios Si-OH presentes na matriz. A molécula metalorgânica é grande o suficiente para interagir com todos os sítios Si-OH e durante o processo de decomposição, nanocristais dispersos são formados ficando ancorados à matriz PVG através das ligações terminais Si-O-Ti. Tais ligações foram observadas por EXAFS em filmes de TiO_2 depositados sobre substrato de SiO_2 (19).

Ding e Liu (16) prepararam TiO_2 com tamanho de 13 nm nas estruturas anatásio e rutilo pelo uso da técnica de sol-gel. Depois de tratamento térmico de 750°C por 2 horas, o tamanho médio dos nanocristais ficou maior que 100 nm para o TiO_2 anatásio e 45 nm para o rutilo. No nosso caso, as amostras com 3, 5 e 7 CIDs foram submetidas ao mesmo tratamento térmico de 750°C durante 80 horas e o tamanho médio dos nanocristais ficou inalterado. Novamente, podemos perceber a importância do papel da matriz PVG no controle do processo de coalescência dos nanocristais de TiO_2 .

Também é muito bem estabelecido na literatura que quanto menor for o tamanho

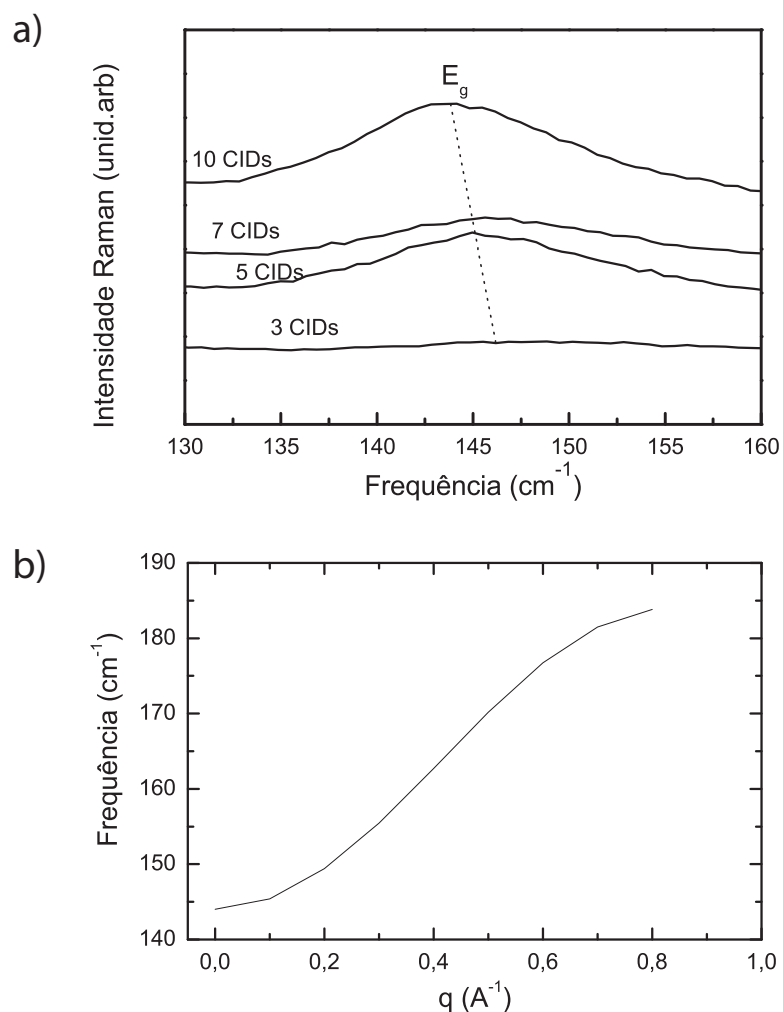


Figura 16: (a) As características do modo E_g localizado por volta de 144cm^{-1} para diferentes números de CIDs de nanocristais de $\text{TiO}_2\text{@PVG}$. (b) Relação de dispersão do modo E_g de acordo com a eq. 3.2.

do nanocristal menor será a temperatura de transição de fase da forma anatásio para a forma rutilo do TiO_2 (16). O decréscimo da temperatura de transição é associado com a nucleação e o processo de crescimento que ocorre na superfície do nanocristal. Entretanto, para nanocristais pequenos, a densidade dos sítios de nucleação cresce e a temperatura de transição diminui. O ambiente dos nanocristais de TiO_2 dentro dos poros do PVG é diferente quando comparado com os nanocristais livres. Então, o processo de ancoragem tem um papel fundamental na estabilização dos nanocristais de TiO_2 na fase anatásio. Além disso, as ligações terminais, Si-O-Ti, atuam como âncoras para os nanocristais de TiO_2 evitando sua difusão e coalescência quando tratados termicamente.

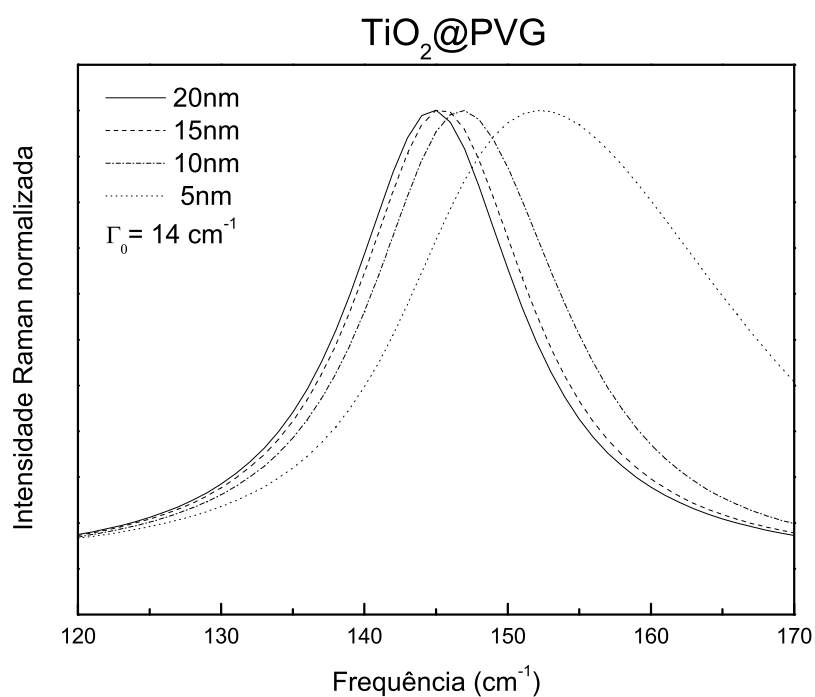


Figura 17: Perfil do espalhamento Raman do modo E_g em função do tamanho do nanocristal. As linhas sólida, tracejada, pontilhada e tracejada, e pontilhada foram obtidas usando a equação 3.1 para diâmetros de nanocristais de 20, 15, 10 e 5 nm, respectivamente. A largura de linha usada nessa simulação foi 14 cm^{-1} .

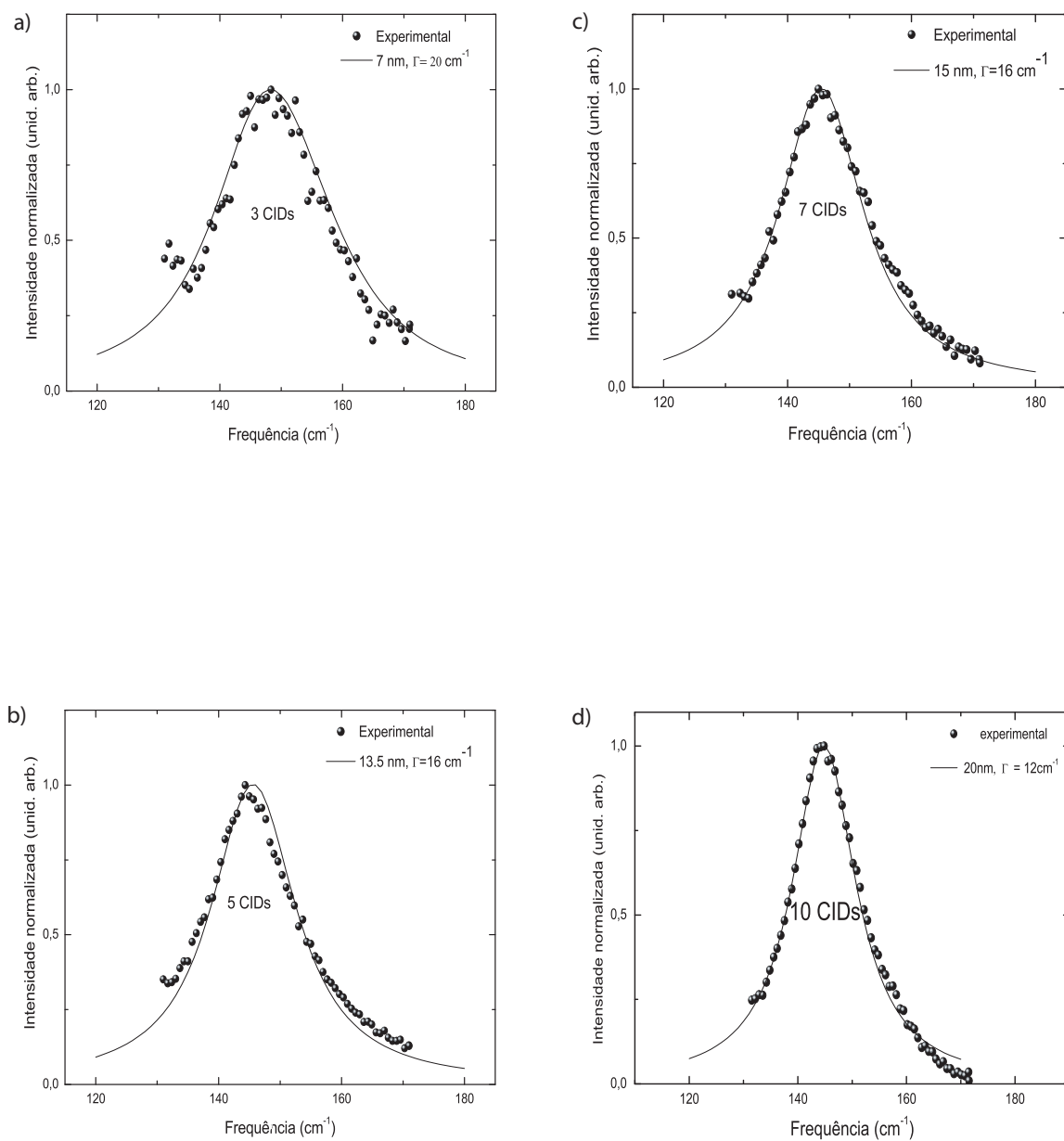


Figura 18: Perfil do espalhamento Raman do modo E_g para 03, 05, 07 e 10 CIDs. Os pontos sólidos representam a medida experimental feita com as amostras de TiO_2 @PVG. As linhas sólidas foram obtidas usando a equação 3.1 para diâmetros de nanocristais de 7, 13.5, 15 e 20 nm. As larguras de linha que foram utilizadas foram obtidas pelo ajuste às medidas experimentais.

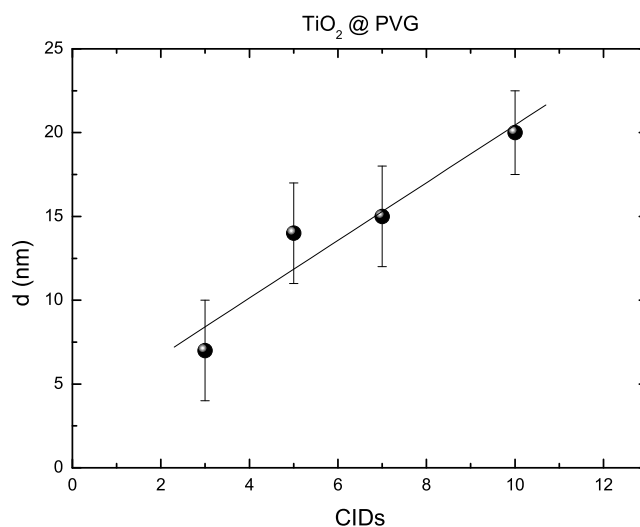


Figura 19: Diâmetro médio dos nanocristais em função do número de CIDs. A medida para 3 CIDs e 5, 7, 10 CIDs foram obtidas das imagens de TEM e pelo ajuste da medida experimental com a equação 3.1, respectivamente.

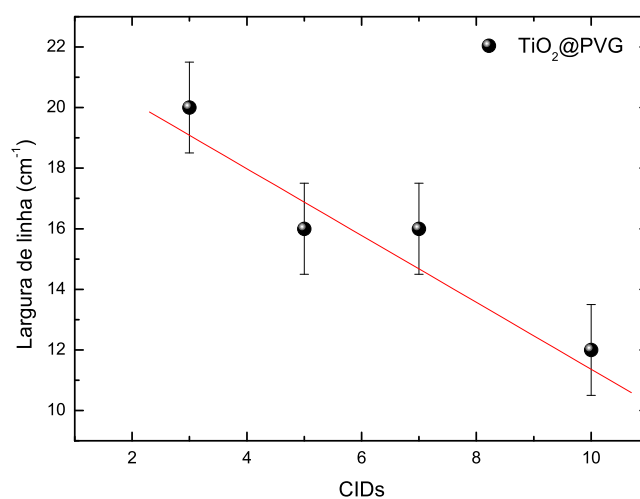


Figura 20: Largura de linha do modo E_g dos nanocristais em função do número de CIDs.

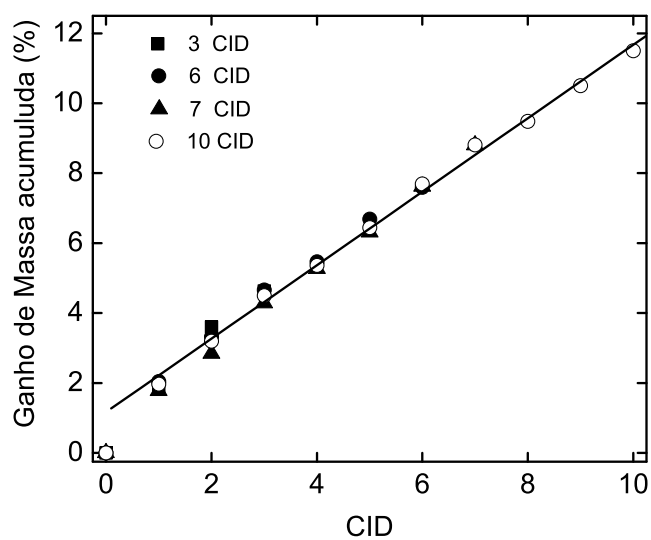


Figura 21: Ganho de massa de TiO_2 acumulado em função do número de ciclos impregnação-decomposição (CID).

4 *Conclusões e Perspectivas futuras*

Apresentamos neste trabalho o estudo estrutural e vibracional de nanocristais de TiO_2 dispersos nos poros de uma matriz porosa do tipo PVG. Foram realizados estudos de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X e espectroscopia Raman. A dependência do espectro Raman em relação ao tamanho do nanocristal foi analisada com base no modelo de confinamento de fônons. Esse modelo tem como princípio a relaxação da regra de seleção $\mathbf{q} \approx 0$ para o espalhamento Raman de primeira ordem. Devido ao tamanho diferentes vetores de onda contribuem para o espalhamento modificando as características do espectro Raman, como deslocamento de frequência, alargamento e assimetria do pico da banda Raman. O ajuste dos dados experimentais ao modelo permite a determinação do tamanho médio dos nanocristais. A vantagem da técnica de espalhamento Raman é que esta pode ser empregada como uma técnica simples, rápida, não invasiva e eficaz para avaliar o tamanho de nanocristais. Nossas medidas indicaram que o crescimento do nanocristal é uma função linear do incremento de massa e não depende do tempo de tratamento térmico efetuado no crescimento dos nanocristais. Tal controle pode ser consequência da restrição de tamanho imposta pelos poros e/ou pode ser associada à nanocristais dispersos dentro da estrutura porosa e ancorado através de ligações Ti-O-Si. A combinação física (restrição espacial devido ao tamanho dos poros) com as propriedades químicas (ancoragem pela ligações silanois) no sistema integrado tem um papel fundamental na prevenção do processo de coalescência; com isso, permitindo o controle do tamanho do nanocristal via o incremento linear de massa. Além do controle do tamanho, os nanocristais preparados estavam cristalizados, como desejado, na fase anatásio.

Como proposta futura, propomos utilizar a espectroscopia Raman para o estudo do tamanho de outros nanocristais de óxidos dispersos, ou não, dentro de matrizes porosas, pois além de ser um método não invasivo, a espectroscopia Raman não requer nenhum tratamento especial da amostra. O uso desta técnica também poderá ser feito no estudo

de nanotubos e nanobastões de TiO_2 .

Anexo A

A.1 Teoria Clássica do Espalhamento Raman

No espalhamento elástico de luz (chamado de Rayleigh), a frequência da luz incidente é igual à da luz espalhada (este tipo de efeito não será tratado com mais profundidade aqui). Para o espalhamento inelástico (Raman), as frequências da luz incidente e espalhada são diferentes. Os espectros Raman são espectros de emissões excitados por radiação monocromática nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho (26, 27).

Para a maioria dos sistemas, nós somente precisamos considerar um momento de dipolo elétrico induzido $\mathbf{P}_{ind}$ no sistema devido ao campo elétrico $\mathbf{E}$ da radiação incidente. O momento de dipolo induzido é obtido como uma série de potências.

$$\mathbf{P}_{ind} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \quad (4.1)$$

onde,

$$\mathbf{P}^{(1)} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (4.2)$$

$$\mathbf{P}^{(2)} = 1/2\beta \cdot \mathbf{E}\mathbf{E} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{P}^{(3)} = 1/6\gamma \cdot \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}. \quad (4.4)$$

$\mathbf{P}_{ind}$ e $\mathbf{E}$ são vetores e α , β e γ são tensores. α é o tensor polarizabilidade, β é o tensor hiperpolarizabilidade e γ é o tensor hiperpolarizabilidade de segunda ordem. As polarizabilidades podem ser consideradas como medidas da facilidade com que os elétrons podem se deslocar para produzir um dipolo elétrico sob a ação de um campo elétrico.

Para intensidades moderadas de campo elétrico, a polarizabilidade α possui uma maior contribuição em relação às demais, que podem ser negligenciadas.

A relação entre as componentes de $\mathbf{P}^{(1)}$, $\mathbf{E}$ e α são mostradas nas equações abaixo:

$$P^{(1)}_{(x)} = \alpha_{xx}.E_x + \alpha_{xy}.E_y + \alpha_{xz}.E_z \quad (4.5)$$

$$P^{(1)}_{(y)} = \alpha_{yx}.E_x + \alpha_{yy}.E_y + \alpha_{yz}.E_z \quad (4.6)$$

$$P^{(1)}_{(z)} = \alpha_{zx}.E_x + \alpha_{zy}.E_y + \alpha_{zz}.E_z \quad (4.7)$$

Os nove componentes α_{ij} são chamados de componentes do tensor polarizabilidade α . Podemos escreve-los na forma matricial,

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

que pode ser usualmente assumido como sendo simétrico e suas 6 componentes independentes reais.

A variação da polarizabilidade α com as vibrações do sistema pode ser expressa pela expansão de cada componente α_{ij} do tensor polarizabilidade em série de Taylor, em relação às coordenadas normais de vibração como segue:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{l,k} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right) Q_k Q_l + \dots \quad (4.9)$$

onde, $(\alpha_{ij})_0$ é o valor de α_{ij} na configuração de equilíbrio, $Q_k, Q_l, \dots$ são as coordenadas normais de vibração associadas com as frequências vibracionais $\omega_k, \omega_l, \dots$, e os somatórios são sobre todas as coordenadas normais. Vamos considerar apenas o termo de primeira ordem, em Q , que dá conta do espalhamento Raman de primeira ordem. Termos de maior potência são responsáveis pelos efeitos de segunda e mais alta ordem.

Assumindo uma aproximação harmônica para a vibração da rede, Q_k é dado por

$$Q_k = A_k e^{\pm 2\pi i(\mathbf{k}_k \cdot \mathbf{r} - \nu_k t)}. \quad (4.10)$$

A radiação eletromagnética de frequência ν_0 pode ser escrita como segue

$$\mathbf{E} = E_0 e^{-2\pi i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \nu_0 t)}. \quad (4.11)$$

O dipolo elétrico linear induzido no sistema é dado pela seguinte equação:

$$\mathbf{P} = \alpha_k \cdot \mathbf{E}, \quad (4.12)$$

onde, α_k é o tensor polarizabilidade dependente do tempo. Para cada coordenada normal, Q_k , o dipolo induzido para a primeira ordem torna-se:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 E_0 e^{-2\pi i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \nu_0 t)} + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 A_k E_0 e^{2\pi i[(\mathbf{k}_0 \pm \mathbf{k}_k) \cdot \mathbf{r} - (\nu_0 \mp \nu_k)t]} \quad (4.13)$$

A luz espalhada possui as frequências ν_0 (espalhamento elástico) e frequência $\nu_0 \mp \nu_k$ (espalhamento inelástico). Os fótons com frequência $\nu_0 \mp \nu_k$ propagam-se na direção dada pelo vetor de onda $\mathbf{k}_0 \pm \mathbf{k}_k$. Quando ν_k é uma frequência ótica da rede, o processo de espalhamento é referido como *efeito Raman*. As frequências dadas por $\nu_0 \mp \nu_k$ são chamadas de frequências Stokes ($\nu_0 - \nu_k$) e anti Stokes ($\nu_0 + \nu_k$).

Uma vibração molecular pode ser observada no espectro Raman se há uma modulação da polarizabilidade molecular pela vibração, ou seja:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0. \quad (4.14)$$

A quantidade $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)$ é chamada de tensor Raman (27) cuja intensidade depende da simetria do sistema.

A figura 22 mostra o diagrama de níveis de energia para o espalhamento Rayleigh (elástico) e espalhamento Raman (inelástico).

O processo de espalhamento Raman ocorre da seguinte forma. A radiação incidente de momento $\hbar \mathbf{k}_i$ e energia E_i após interagir com a amostra, é espalhada e possui momento $\hbar \mathbf{k}_e$ e energia E_e . Neste processo, um fóton de energia E_i é destruído e outro com energia E_e é criado. Esse processo é regido por leis de conservação da energia e momento. Assim, podemos escrever para o espalhamento Raman de primeira ordem que:

$$\hbar \mathbf{k}_i = \hbar \mathbf{k}_e \pm \hbar \mathbf{q}, \quad (4.15)$$

onde, $\mathbf{k}_i$ é o vetor de onda da radiação incidente, $\mathbf{k}_e$ é o vetor de onda da radiação espalhada e $\mathbf{q}$ é o vetor de onda do fônon da rede. Os fônons são excitações elementares a sistemas com periodicidade. O sinal + é associado à criação de fônons (processo Raman

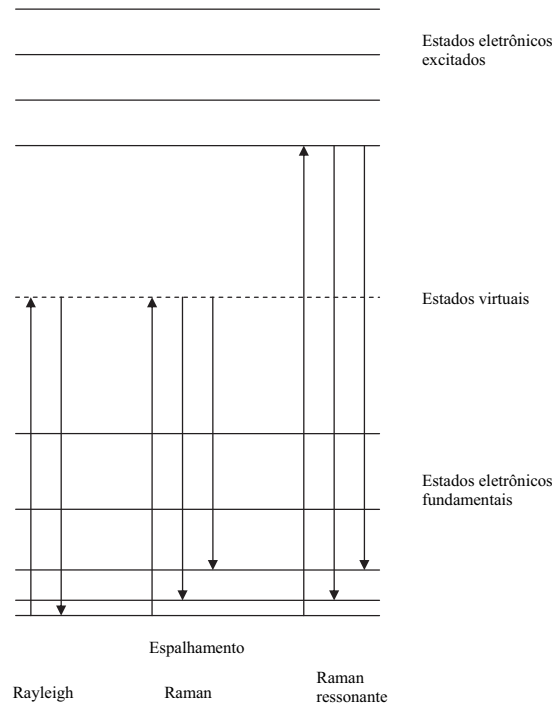


Figura 22: Diagrama de níveis de energia para o espalhamento elástico Rayleigh, espalhamento inelástico Raman e espalhamento Raman ressonante.

Stokes) e o sinal - é associado à aniquilação de fônons (processo Raman anti-Stokes). A conservação da energia implica que:

$$E_i = E_e \pm E_f, \quad (4.16)$$

onde, E_i é a energia da radiação incidente, E_e é a energia da radiação espalhada e E_f é a energia do fônon.

A equação de conservação do momento limita a região da zona de Brillouin que contribuirá para o espalhamento Raman de primeira ordem. A maior variação de momento ocorre no centro da zona de Brillouin, onde vetor de onda do fônon é $\mathbf{q} \approx 0$, pois a diferença entre os momentos da radiação incidente e espalhada é aproximadamente igual a zero.

A.2 Modelo de Confinamento de Fônons

Para um cristal perfeito, a conservação do momento $\mathbf{q}$ requer que no espalhamento de primeira ordem, somente os fônons óticos próximos do centro da zona de Brillouin ($\mathbf{q} \approx 0$) estejam contribuindo para o espalhamento Raman. Em materiais que não são cristalinos, devido à ausência de ordem à longa distância, a regra de seleção do vetor $\mathbf{q}$ não é aplicada e o espectro Raman assemelha-se à densidade de estados de fônons. Nanocristais representam um caso intermediário, onde somente uma faixa de vetores, $\Delta\mathbf{q} \approx 1/d$, onde d é o tamanho característico (diâmetro médio do nanocristal se a forma for esférica), estão acessíveis devido ao Princípio da Incerteza. Com isso, temos uma relaxação na regra de conservação do momento para cristais com tamanho finito para excitação de fônons óticos ativos no espalhamento Raman.

O modelo de confinamento de fônons explica muito bem os deslocamentos, alargamentos e assimetrias observados no espectro Raman de sistemas nanoestruturados (25, 28). Quando diminuimos muito o tamanho do cristal, em uma ou mais direções, podemos considerar a função de onda do fônon como estando parcialmente confinada no volume do cristal.

A função de onda para um fônon de vetor de onda $\mathbf{q}_0$ num cristal infinito pode ser descrita como:

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}).\exp[-i(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r})], \quad (4.17)$$

onde, $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ é uma função que representa a periodicidade da rede cristalina.

A função de onda para o fônon num nanocristal de diâmetro d , torna-se:

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, d).\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}).u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}), \quad (4.18)$$

onde, $W(\mathbf{r}, d)$ é uma função peso que localiza o fônon na região limitada pelo nanocristal. Uma função Gaussiana é a que melhor satisfaz às condições de contorno e os resultados para diferentes nanocristais (28).

$$W(\mathbf{r}, d) = \exp\left(\frac{-8\pi^2 r^2}{d^2}\right). \quad (4.19)$$

Expandindo $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ em séries de Fourier:

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}).\exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]d^3q \quad (4.20)$$

com

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \left(\frac{1}{(2\pi)^3} \right) \int \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \cdot \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] d^3r, \quad (4.21)$$

obtido pela transformada inversa de Fourier. A função de onda do fônon no nanocristal é uma superposição de autofunções com vetores $\mathbf{q}$ centrados em $\mathbf{q}_0$.

Para nanocristais com diferentes morfologias, os coeficientes de Fourier têm diferentes valores assumindo a função peso como uma Gaussiana. O resultado para as diferentes formas é mostrado abaixo:

Para um nanocristal esférico, temos:

$$|C(\mathbf{0}, \mathbf{q})|^2 \approx \exp\left(\frac{-q^2 d^2}{16\pi^2}\right), \quad (4.22)$$

onde, d é o diâmetro do nanocristal.

Para um nanocristal cilíndrico (fio quântico), temos:

$$|C(\mathbf{0}, \mathbf{q})|^2 \approx \exp\left(\frac{-q_1^2 d_1^2}{16\pi^2}\right) \exp\left(\frac{-q_2^2 d_2^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-iq_2 d_2}{\sqrt{32}\pi}\right)\right|^2, \quad (4.23)$$

onde, d_1 é o diâmetro da base e d_2 é a altura do cilindro.

Para um filme fino, temos:

$$|C(\mathbf{0}, \mathbf{q})|^2 \approx \exp\left(\frac{-q_1^2 d_1^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-iq_1 d_1}{\sqrt{32}\pi}\right)\right|^2, \quad (4.24)$$

onde, d_1 é a espessura do plano.

Desprezou-se as constantes de proporcionalidade e assumimos que o vetor $\mathbf{q}_0 = 0$, que é apropriado para o espalhamento Raman de um fônon no cristal “bulk”.

A intensidade da banda Raman pode ser calculada de acordo com o modelo de confinamento de fônons pela seguinte expressão:

$$I(\omega) \approx \int_{BZ} |C(\mathbf{0}, \mathbf{q})|^2 \left(\frac{d^3q}{[\omega - \omega(\mathbf{q})]^2 + [\Gamma_0/2]^2} \right), \quad (4.25)$$

onde, $\mathbf{q}$ é o vetor de onda expresso em unidades de π/a_l (onde a_l é a constante de rede), $\omega(\mathbf{q})$ é a dispersão de fônons da banda Raman, Γ_0 é a largura de linha a meia altura da banda Raman. É possível incluir, na equação 4.25 a dispersão no tamanho dos nanocristais. A integral é realizada sobre toda a zona de Brillouin.

Para simplificar os cálculos, podemos usar uma zona de Brillouin esférica e considerar a curva de dispersão de fônons sendo isotrópica. Estas considerações são justificadas

porque somente uma pequena região da zona de Brillouin, próxima ao centro, contribui para o espalhamento Raman. A não-homogeneidade da tensão associada com a dispersão no tamanho contribui para o alargamento do pico da banda Raman.

Com isso, podemos modelar os deslocamentos, assimetrias e alargamentos do espectro Raman ajustando os parâmetros citados acima com os dados experimentais. Se $\left(\frac{\partial\omega}{\partial q}\right)$ for positivo, produz uma dispersão negativa da frequência e no caso de um valor negativo de B, uma dispersão positiva da frequência com o tamanho de grão. Então, com o decréscimo do tamanho de grão do material, para o caso de uma dispersão positiva a equação 4.25 prevê um alargamento assimétrico para o lado de alta frequência e um deslocamento para um maior valor da frequência (blue shift). Se a dispersão for negativa teremos um alargamento assimétrico para o lado de baixa frequência e um deslocamento do pico para menores frequências (red shift).

Em contraste com outros mecanismos que poderiam produzir um deslocamento e/ou alargamento do espectro Raman (pressão, temperatura, etc...), o modelo de confinamento de fônons mostra que há uma única relação entre o tamanho do nanocristal e o deslocamento, alargamento e assimetria. O equilíbrio entre alargamento e o deslocamento do pico Raman devido à relaxação do vetor q (modelo de confinamento de fônons) desempenha um papel importante na análise da distribuição de tamanho dos nanocristais medidos.

Anexo B

Publicações científicas

- *Size-controllable synthesis of nanosized-TiO₂ anatase using porous Vycor glass as template.* I. O. Mazali, A. G. Souza Filho, B. C. Viana, J. Mendes Filho and O. L. Alves. Aceito para publicação no Journal of Nanoparticle Research (2005).

Referências

- 1 BARD, A. J. *Integrated chemical systems - A chemical approach to nanotechnology*. London: John Wiley and Sons, 1994.
- 2 MAZALI, I. O. *Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO_2 , TiO_2 e Nb_2O_5) obtidos pelo processo MOD nos poros de matrizes com esqueleto niobofosfato e de sílica (VYCOR)*. Tese — Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, SP, 2001.
- 3 YAN, W. et al. Surface sol-gel modification of mesoporous silica materials with TiO_2 for the assembly of ultrasmall gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 2793–2796, 2004.
- 4 CAO, G. et al. Formation of quantum-size semiconductor particles in a layered metal phosphonate host lattice. *Chemistry of Materials*, v. 3, n. 1, p. 149–156, 1991.
- 5 ANPO, M.; WADA, T.; KUBOKAWA, Y. Photochemistry in adsorbed layer. 5. effects of surface pretreatments upon photolysis of adsorbed 2-pentanone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 48, p. 2663–2666, 1975.
- 6 ANANDAN, S.; YOON, M. Photoluminescence and photocatalytic activity of highly dispersed titanium oxide anchored onto porous vycor glass. *Journal of Photochemical and Photobiology*, C4, p. 5017–5021, 1981.
- 7 UCHIDA, S. et al. Hydrothermal synthesis of titania nanotube and its application for dye-sensitized solar cell. *Nanotechnology Mesostructured Materials Studies Surface Science and Catalysis*, v. 146, p. 791–794, 2003.
- 8 TANEMURA, S. et al. Optical properties of polycrystalline and epitaxial anatase and rutile TiO_2 thin films by rf magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, v. 212, p. 654–660, 2003.
- 9 XU, W. Z.; RAFTERY, D. Photocatalytic oxidation of 2-propanol on TiO_2 powder and TiO_2 monolayer catalysts studied by solid-state nmr. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 19, p. 4343–4349, 2001.
- 10 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.
- 11 LIQIANG, J. et al. The preparation and characterization of la doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 3375–3382, 2004.

- 12 BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X. Z. Phonon confinement effects in the raman scattering by tio_2 nanocrystals. *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 1, p. 73–75, 1998.
- 13 BUSCA, G. et al. Ft-raman and ftir studies of titanias and metatitanate powders. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, v. 90, p. 3181–3190, 1994.
- 14 BECK, D. D.; SIEGEL, R. W. The dissociative adsorption of hydrogen-sulfide over nanophase titanium-dioxide. *Journal of Physical Research*, v. 7, p. 2840–2845, 1992.
- 15 BERRY, R. J.; MUELLER, M. R. Photocatalytic decomposition of crude oil slicks using tio_2 on a floating substrate. *Microchemical Journal*, v. 50, p. 28–32, 1994.
- 16 DING, X. Z.; LIU, X. H. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. *Journal of Materials Research*, v. 13, n. 9, p. 2556–2559, 1998.
- 17 VOLF, M. B. *Technical approach to glass*. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- 18 LOW, M. J. D.; RAMASUBRAMANIAN, N. Infrared study of the nature of the hydroxyl groups on the surface of porous glass. *J. Phys. Chem.*, v. 70, n. 9, p. 2740–2746, 1966.
- 19 ANPO, M. et al. Photoluminescence and photocatalytic activity of highly dispersed titanium-oxide anchored onto porous vycor glass 2. *Journal of Physical Chemistry*, v. 89, n. 23, p. 5017–5021, 1985.
- 20 YAMASHITA, H. et al. Photocatalytic degradation of 1-octanol on anchored titanium oxide and on tio_2 powder catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 158, n. 1, p. 97–101, 1996.
- 21 VEST, R. W.; SINGARAM, S. Synthesis of metallo-organic compounds for mod powders and films. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 60, p. 35–42, 1986.
- 22 WANG, Q.; LIAN, G.; DICKEY, E. C. Grain boundary segregation in yttrium-doped polycrystalline tio_2 . *Acta Materialia*, v. 52, p. 809–820, 2004.
- 23 WATTEAU, F.; VILLEMIN, G. Ultrastructural study of the biogeochemical cycle of silicon in the soil and litter of a temperate forest. *European Journal of Soil Science*, v. 52, p. 385–396, 2001.
- 24 KELLY, S.; POLLAK, F. H.; TOMKIEWICZ, M. Raman spectroscopy as a morphological probe for tio_2 aerogels. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 14, p. 2730–2734, 1997.
- 25 RICHTER, H.; WANG, Z. P.; LEY, L. The one phonon raman-spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications*, v. 39, n. 5, p. 625–629, 1981.
- 26 SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 1. ed. [S.l.]: Editora da UNESP, 1996. ISBN 85-7139-111-4.
- 27 LONG, D. A. *Raman Spectroscopy*. 1. ed. [S.l.]: McGraw-Hill. ISBN 0-07-038675-7.

-
- 28 CAMPBELL, I. H.; FAUCHET, P. M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon raman-spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications*, v. 58, n. 10, p. 739–741, 1986.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)