



Bartolomeu Cruz Viana Neto

*Propriedades estruturais e vibracionais de
nanotubos e nanofitas de titanato*

Fortaleza – CE

Novembro / 2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Bartolomeu Cruz Viana Neto

*Propriedades estruturais e vibracionais de
nanotubos e nanofitas de titanato*

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

Orientador:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Co-orientador:

Dr. Odair Pastor Ferreira

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

Fortaleza – CE

Novembro / 2009

Tese de Doutorado sob o título *Propriedades estruturais e vibracionais de nanotubos e nanofitas de titanato*, defendida por Bartolomeu Cruz Viana Neto e aprovada em 03 de Novembro de 2009, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física - Universidade Federal Do Ceará
Orientador

Dr. Odair Pastor Ferreira
CONTECH Produtos Biodegradáveis - Valinhos - SP
Co-orientador

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Departamento de Física - Universidade Federal de Ceará

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

Profa. Dra. Alcinéia Conceição Oliveira
Departamento de Química - Universidade Federal do Ceará

Dedicatória

*Aos meus pais,
Antônio Viana e Sílvia H. Teles,
e minhas irmãs,
Sílvia Viana e Florisa Viana,
pelo apoio e confiança no que eu faço.
À minha esposa, Lucélia,
por estar sempre ao meu lado me dando força e
acreditando no potencial que tenho.
À minha filha, Letícia,
maior alegria de minha vida.
À toda minha família (avós, tios, primos...), 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 Dr. Odair Pastor Ferreira, pela co-orientação, grande ajuda e amizade adquirida no decorrer do trabalho e fora dele;

– Ao Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, pela co-orientação e incentivo em todos os momentos dentro e fora deste trabalho, se tornando um exemplo de professor e pesquisador a ser seguido;

– Ao Prof. Dr. Oswaldo Luis Alves que gentilmente nos recebeu no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES - UNICAMP) disponibilizando a infra-estrutura necessária para a realização do trabalho, bem como a sua contribuição com relevantes considerações e discussões e o apoio financeiro concedido durante o período;

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

– Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso pelas discussões e correções em meu exame de qualificação;

– Aos colegas do laboratório de espectroscopia vibracional (Raman) pela grande ajuda prestada;

– Aos colegas do LQES pela grande ajuda prestada na minha adaptação ao mesmo e à cidade de Campinas, além da grande amizade adquirida;

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

– Aos funcionários da secretaria do curso de pós-graduação e do departamento de Física pela eficiência em suas funções;

– Aos funcionários da biblioteca setorial de Física;

– Ao Departamento de Física da UFC pela infra-estrutura que nos propiciou a rea-

lização do trabalho;

- Ao Instituto de Química da UNICAMP pela possibilidade de realização de grande parte do trabalho em suas instalações;

- Ao LME-LNLS pelo treinamento para utilização do microscópio eletrônico de transmissão;

- Ao CETENE-Recife pela utilização do microscópio eletrônico de transmissão;

- Ao CNPq pelo financiamento na execução deste trabalho e em toda minha vida científica.

Resumo

Este trabalho relata o estudo das propriedades estruturais, morfológicas e vibracionais dos nanotubos e das nanofitas de titanato obtidos a partir do tratamento hidrotérmico de TiO_2 em solução aquosa de NaOH . As propriedades físicas destas nanoestruturas, como preparadas e tratadas termicamente, são discutidas e comparadas com seus similares sólidos estendidos ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de emissão atômica, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, difração de raios-X, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier e espectroscopia Raman permitem concluir que as camadas (paredes ou lamelas) de nanotubos e nanofitas de titanato, como preparados, são isoestrutural ao composto lamelar $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Nos nanotubos de titanato as ligações químicas são deformadas por causa da curvatura das paredes, enquanto nas nanofitas de titanato as camadas apresentam apenas a desordem estrutural causada pelo efeito do tamanho. O comportamento térmico das nanofitas de titanato é similar ao relatado na literatura para os nanotubos de titanatos, onde mudanças estruturais e morfológicas, com o aumento da temperatura, são observadas e indicam que as nanofitas quando submetidas a altas temperaturas mudam sua morfologia para grandes bastões (sólido estendido) com uma mistura das fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Este resultado é similar ao comportamento do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, sólido estendido, quando tratado termicamente. Concluimos que os nanotubos e as nanofitas de titanato têm a mesma composição química $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$). Neste trabalho mostramos que a espectroscopia Raman pode ser usada para uma fácil e rápida identificação das mudanças morfológicas e estruturais das nanoestruturas de titanato. Estudamos também a síntese, caracterização e aplicação dos nanotubos de titanato trocados com Ce^{4+} . As propriedades físico-químicas destes nanotubos são discutidas em comparação com os nanotubos de titanato de sódio puros. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os nanotubos de titanato trocados com Ce^{4+} têm a mesma morfologia dos nanotubos de titanato de sódio e suas paredes externas são decoradas com nanopartículas de óxido de cério. O mecanismo de formação das nanopartículas é baseado na precipitação do íon Cério na superfície do nanotubo. Nós observamos um deslocamento do limiar da banda de absorção em direção à região visível do espectro eletromagnético que foi atribuída aos efeitos da adição ou intercalação do Ce^{4+} e/ou presença das nanopartículas de CeO_2 decorando a superfície dos nanotubos. Um deslocamento para o vermelho (“red shift”) dos modos vibracionais associados com a interação íon metálico - oxigênio foi observado e identificado como sendo devido ao efeito da intercalação de Ce^{4+} à estrutura, como também devido à ancoragem das nanopartículas de CeO_2 às paredes dos nanotubos. Nós mostramos que este sistema híbrido é promissor para aplicações em fotocatalise usando a região azul do espectro eletromagnético. Essa aplicação foi demonstrada para a fotodegradação do corante têxtil azul reativo 19 usando luz visível.

Abstract

This work reports a study on the structural, morphological and vibrational properties of titanate nanotubes and nanoribbons obtained from hydrothermal treatment of TiO_2 in aqueous NaOH solutions. The physical properties of these as-synthesized and heat-treated nanostructures are discussed in comparison with their bulk ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) counterparts. The results obtained from transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, atomic emission spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopies allowed us to conclude that the layers of both as-synthesized titanates nanotubes and nanoribbons are isostructural to the $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ lamellar compound. In the titanate nanotubes the chemical bonds are deformed because of the curvature of walls while in the titanates nanoribbons the layers present structural disorder by size effects. The thermal behavior of titanate nanoribbons is similar to those reported in literature for titanate nanotubes, where structural and morphological changes with increases of temperature are observed and indicated that the nanoribbons, at high temperatures, change to bulk with a phase mixing of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. This is similar to what happens with the bulk $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ when thermally treated. Thus, we conclude that the chemical composition of both the titanate nanotubes and the titanate nanoribbons is the same, $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$). Also, we suggest that Raman spectroscopy can be used for an easy and quick identification of both morphology and structure changes of the nanosized titanates. Furthermore, in this work we report the synthesis, characterization and application of Ce ion-exchanged titanate nanotubes. The physicochemical properties of these nanotubes are discussed in comparison with their pure titanate nanotube counterparts. The transmission electron microscope images showed that the Ce ion-exchanged titanate nanotubes have the same morphology of the pristine nanotubes and their external walls are decorated with cerium oxide nanoparticles. The mechanism of nanoparticle formation is based on the precipitation of Ce ion at the nanotube surface. We observed a shift of the absorption band edge towards the visible region that is attributed to the effects of Ce^{4+} addition (intercalation) and/or the presence of CeO_2 nanoparticles decorating the nanotubes surfaces. A red shift of vibrational modes associated with metal ion - oxygen interaction was observed and identified as being due to the effect of Ce addition to the lattice as well as the anchoring of CeO_2 nanoparticles to the nanotube wall. We show that this hybrid system is promising for applications in photocatalysis using the blue region of the electromagnetic spectrum and this was demonstrated for photodegradation of reactive blue 19 textile dye using visible light illumination.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 14
1.1	Materiais nanométricos inorgânicos	p. 14
1.2	Nanoestruturas de titanato de sódio	p. 15
1.2.1	Titanato de sódio	p. 15
1.2.2	Nanotubos e nanofitas de titanato de sódio	p. 17
1.3	Óxido de Cério	p. 20
1.4	Nanotubos de titanato de sódio trocados com Ce^{4+}	p. 22
1.5	Objetivos da Tese	p. 23
2	Procedimento Experimental	p. 25
2.1	Preparação das amostras	p. 25
2.1.1	Preparação das nanoestruturas de titanato de sódio	p. 25
2.1.2	Preparação das fases trititanato e hexatitanato de sódio	p. 26
2.1.3	Tratamento térmico das nanofitas de titanato	p. 26
2.1.4	Reações de troca iônica dos nanotubos de titanato de sódio com cério (Ce^{4+})	p. 26
2.2	Caracterização Experimental	p. 28
2.2.1	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	p. 28

2.2.2	Espectroscopia Raman	p. 28
2.2.3	Difração de Raios-X	p. 29
2.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	p. 29
2.2.5	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X	p. 29
2.2.6	Microscopia eletrônica de transmissão	p. 29
2.2.7	Espectroscopia de emissão atômica	p. 30
2.2.8	Espectroscopia de absorção no ultra-violeta visível	p. 30
2.2.9	Análise termogravimétrica e Análise térmica diferencial	p. 30
2.3	Atividade fotocatalítica no visível	p. 30
3	Resultados e discussão	p. 32
3.1	Nanotubos e Nanofitas de titanato	p. 32
3.1.1	Estrutura, composição e morfologia	p. 32
3.1.2	Propriedades vibracionais	p. 36
3.1.3	Estudo do tratamento térmico das Nanofitas de Titanato	p. 40
3.2	Nanotubos de Titanato de Sódio trocados com Ce^{4+}	p. 45
3.2.1	Estrutura, composição e morfologia	p. 45
3.2.2	Propriedades óticas	p. 52
3.2.3	Propriedades fotocatalíticas	p. 54
4	Conclusões	p. 59
	Apêndice	p. 61
	Artigos Científicos	p. 61
	Apresentações em Congressões	p. 61
	Referências	p. 63

Lista de Figuras

1	(a) Estrutura cristalina do trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), as lamelas são formadas por octaédros de TiO_6 interconectados com íons sódio no espaço interlamelar. (b) Estrutura cristalina do hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).	p. 16
2	Modelo da estrutura cristalina do nanotubo de titanato (Adaptado da referência (18)).	p. 17
3	Modelo do mecanismo microscópico de formação dos nanotubos e nanofitas de titanato segundo Wu e colaboradores (Figura adaptada da referência (22)).	p. 18
4	Modelo do mecanismo microscópico de formação dos nanotubos e sua transformação em nanofitas de titanato segundo Gao e colaboradores (Figura adaptada da referência (26)).	p. 19
5	Estrutura do tipo fluorita do CeO_2	p. 21
6	Espectro Raman do CeO_2 “bulk”.	p. 21
7	Estrutura química do corante Azul Reativo 19 utilizado nos testes fotocatalíticos.	p. 31
8	Fotoreator utilizado para realização do experimento de fotocatalise em UV.	p. 31
9	Imagens de MET das amostras de (a) nanotubos (Na-NTTi) e (b) nanofitas de titanato (Na-NRTi).	p. 33
10	Imagens de MEV das amostras (a) Na-NTTi, (b) Na-NxTi e (c) Na-NRTi.	p. 33
11	Imagens de MEV das amostras (a) trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e (b) hexatitanato “bulk” ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).	p. 34
12	Difratogramas de raios-X das amostras (a) Na-NTTi, (b) Na-NRTi, (c) trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e (d) hexatitanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).	p. 36

13	Espectros FTIR das amostras de (a) nanotubos de titanato (Na-NTTi), (b) nanofitas de titanato (Na-NRTi), (c) trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e (d) hexatitanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).	p. 37
14	Espectro Raman à temperatura ambiente dos (a) nanotubos de titanato (Na-NTTi), (b) nanofitas de titanato (Na-NRTi), (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e (d) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	p. 39
15	Espectro Raman <i>in situ</i> das nanofitas de titanato (Na-NRTi) tratadas até a temperatura de 550 °C.	p. 41
16	TGA das nanofitas de titanato (Na-NRTi).	p. 41
17	Espectro Raman <i>ex situ</i> das nanofitas de titanato (Na-NRTi).	p. 42
18	DRX <i>ex situ</i> das nanofitas de titanato (Na-NRTi). A fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ está marcada com x e a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ está marcada com o.	p. 43
19	Espectros FTIR <i>ex situ</i> das nanofitas de titanato (Na-NRTi). * representa a banda do Nujol.	p. 44
20	Imagens de MEV para as nanofitas de titanato (Na-NRTi) (a) à temperatura ambiente e tratadas à temperatura de (b) 800 °C e (c) 1000 °C.	p. 45
21	Espectros de FTIR das amostras Na-NTTi (espectro inferior) e Ce-NTTi (espectro superior). O encarte mostra a região espectral de alta energia.	p. 46
22	Espectros de FTIR das amostras Ce-NTTi (espectro superior), $\text{NH}_4\text{-NTTi}$ (espectro central) e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (espectro inferior).	p. 47
23	Espectro Raman das amostras Na-NTTi (espectro inferior) e Ce-NTTi (espectro superior). As linhas tracejadas na diagonal vertical representam o deslocamento dos modos vibracionais.	p. 48
24	Difratograma de raios-X das amostras Na-NTTi (difratograma inferior) e Ce-NTTi (difratograma superior). O padrão JCPDS para o CeO_2 é mostrado também como linhas verticais abaixo do DRX do Ce-NTTi.	p. 49
25	Espectro de EDS das amostras Na-NTTi (espectro inferior) e Ce-NTTi (espectro superior). Os picos relacionados ao sódio e o cério estão identificados no espectro.	p. 50

26	Imagens de MET das amostras (a) Na-NTTi e (b) Ce-NTTi e (c) MET de alta resolução do Ce-NTTi. A distribuição normal de tamanho do nanocristal é mostrada dentro de (b). Em (c) mostramos áreas selecionadas que ilustram a difração de elétrons, caracterizando que as nanopartículas são cristalinas.	p. 55
27	Imagem de MET em alta resolução de duas nanopartículas de CeO_2 selecionadas que estão ancoradas na superfície do nanotubo com suas respectivas distâncias interplanares. No encarte temos a transformada de Fourier da imagem das nanopartículas.	p. 56
28	Esquema demonstrativo da precipitação dos íons Ce^{4+} e formação do CeO_2 ocorrida na troca iônica nos nanotubos de titanato.	p. 56
29	Esquema demonstrativo da troca iônica nos nanotubos de titanato. . .	p. 57
30	Espectro de absorção UV-Vis por refletância difusa das amostras Na-NTTi (espectro à esquerda), Ce-NTTi (espectro à direita) e BaSO_4 (espectro inferior, utilizado com referência).	p. 57
31	Espectro de absorção no UV-Vis do corante têxtil azul reativo 19 após degradação com luz solar simulada utilizando o Ce-NTTi como agente fotocatalisador.	p. 58
32	Valores da absorbância relativa (círculos sólidos) e carbono orgânico total - TOC (círculos abertos) medidos em função do tempo de exposição do corante azul reativo 19 aos CeNTTis quando excitados com uma lâmpada que simula o espectro de luz solar.	p. 58

Lista de Tabelas

- 1 Razão molar média Na/Ti para as amostras Na-NTTi, Na-NRTi, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ determinada por EDS e ICP OES. p. 34

1 Introdução

Neste capítulo apresentamos uma breve contextualização e os objetivos do nosso trabalho e definiremos algumas propriedades gerais dos materiais estudados.

1.1 Materiais nanométricos inorgânicos

Estruturas nanométricas baseadas em folhas de grafite (rede bidimensional de carbono ou grafeno) já são bastante conhecidas e estão entre as mais estudadas no meio científico. Os nanotubos de carbono constituem um bom exemplo de nanoestruturas que são formadas a partir de camadas (2D) de grafite. A força que governa a formação dos nanotubos de carbono viria da instabilidade energética gerada pela formação de ligações erráticas na periferia da folha ou camada. Esta instabilidade só pode ser compensada pela formação de uma outra ligação química, e que com ausência de átomos que poderiam completar essas ligações como, por exemplo, oxigênio, se faz necessário o fechamento por enrolamento da estrutura formando um tubo ou esfera nanométrica fechada.(1) Esta característica não está limitada ao carbono, pois recentemente várias nanoestruturas de diversos compostos inorgânicos têm sido sintetizadas, abrindo assim um amplo campo de oportunidades para a pesquisa em síntese e caracterização dos novos tipos de nanoestruturas inorgânicas com propriedades que podem diferir significativamente de seus sólidos estendidos (“bulk”) correspondentes. Têm-se investido um intenso esforço para o entendimento e a investigação das propriedades físicas e químicas de materiais nanométricos baseados em compostos inorgânicos.(2) Os pesquisadores têm observado que as nanoestruturas unidimensionais feitas de materiais inorgânicos têm propriedades estruturais intrigantes que podem ser exploradas, possuindo assim um grande potencial de aplicação numa vasta área da nanotecnologia.(3, 4)

Nanoestruturas baseadas em TiO_2 , particularmente os titanatos, têm recebido uma grande atenção. Tais nanomateriais possuem uma grande área superficial levando a um grande número de aplicações nas áreas que envolvem fenômenos de superfície. Estes

fenômenos são diretamente relacionados à alta dispersão de íons e/ou a não coordenação completa dos mesmos. Além disso, materiais baseados em TiO_2 têm propriedades físicas e químicas ajustáveis para importantes aplicações em células solares, sensores de gases, fotocatalise e outras aplicações na área ambiental.(4–12) Por outro lado, as nanoestruturas unidimensionais alongadas (nanotubos, nanofitas, nanofios, etc...) formadas por folhas de titanato exibem propriedades diferentes de seus similares sólidos estendidos (“bulk”), podendo assim intensificar as propriedades fotocatalíticas.(3, 4) A morfologia alongada destas nanoestruturas permite que o tempo de vida dos transportadores de carga fotogerados seja aumentado em relação aos materiais “bulk”.(13) Essas nanoestruturas propiciam uma maior flexibilidade topológica com relação aos nanotubos de carbono devido a grande dimensão (2D) da folha de titanato quando desenrolada.(14) A estrutura cristalina e composição destas nanoestruturas de titanato ainda é um ponto de intenso debate na literatura. Vários modelos têm sido propostos: estrutura anátasio (tetragonal)(15–17), $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (monoclínico)(18–25), $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (monoclínico), $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ortorrômbico), $\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{X}_{0.175}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (X representa uma vacância), entre outros(26, 27). Do ponto de vista de aplicações, os Nanotubos de titanato têm sido testados para seu uso como catalisadores em fotocatalise heterogênea e têm mostrado uma excelente performance na degradação de corantes têxteis, o que os fazem promissores eco-materiais.(28, 29)

1.2 Nanoestruturas de titanato de sódio

1.2.1 Titanato de sódio

Titanatos alcalinos são amplamente utilizados em várias aplicações, tais como, processos de troca iônica, capacitores cerâmicos, ressonadores dielétricos em osciladores de microondas, agentes de reforço estrutural em plásticos, materiais adiabáticos e materiais para eletrodos em sensores de CO_2 e O_2 .(30) Os titanatos alcali-metálicos $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ (onde $n=3$ a 8, e $\text{A}=\text{Na}$, K , Li) se cristalizam numa estrutura monoclinica com parâmetros b da cela unitária muito semelhantes entre si. Na Figura 1(a) mostramos a estrutura de titanatos com $n=3$ e 6 que são formados por camadas (lamelas) de $[\text{Ti}_3\text{O}_7]^{-2}$ (representadas pelo octaedro na cor cinza) e que se mantêm juntas pelos íons alcali-metálicos (Na^+), representados na cor amarela. Quando a quantidade dos íons alcali-metálicos diminui, n aumenta ($n=6$ a 8), os titanatos se cristalizam numa estrutura do tipo túnel [Figura 1 (b)] e exibem uma alta capacidade isolante e uma ótima estabilidade química. Estes

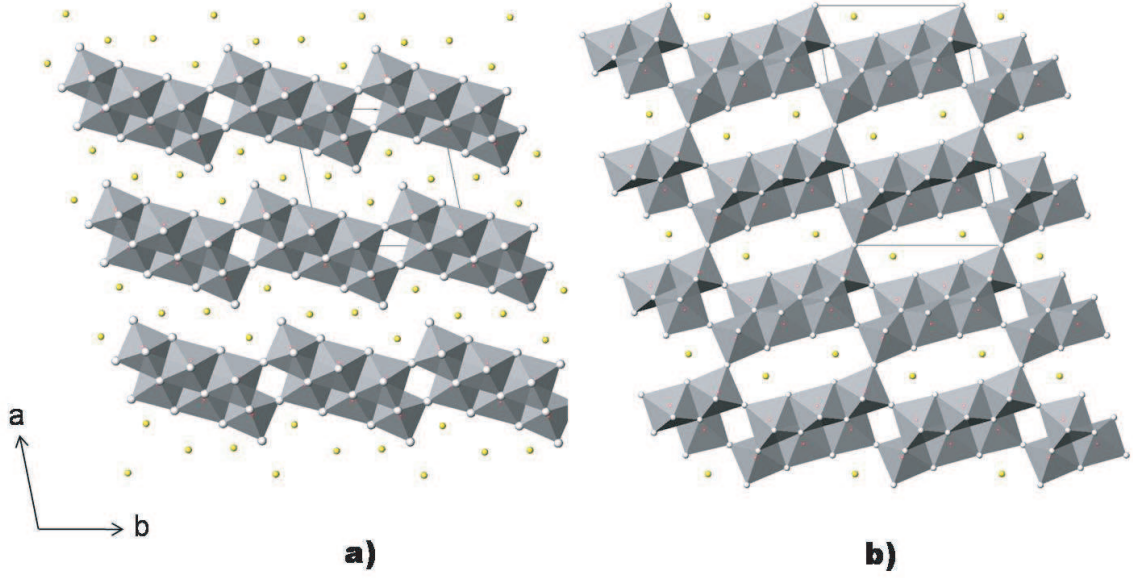


Figura 1: (a) Estrutura cristalina do trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), as lamelas são formadas por octaédros de TiO_6 interconectados com íons sódio no espaço interlamelar. (b) Estrutura cristalina do hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).

materiais em sua maioria são sintetizados através de reações de estado sólido. Contudo, existem outros métodos de síntese desses materiais, por exemplo, o método sol-gel. (31) Uma grande quantidade de fases estruturais existentes são representadas como titanatos de sódio, ou simplesmente titanatos e é demonstrado que algumas das propriedades físicas e aplicações dos materiais são dependentes da sua forma cristalina, por exemplo, a fotocatalise.(30–33) Portanto a identificação da fase estrutural é de extrema importância para a sua aplicação em fotocatalise. Neste estudo vamos focar nas fases chamadas de trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) devido ao fato de que são nestas em que se baseia a maioria das propostas para a estrutura e composição dos nanotubos e nanofitas de titanato.

O $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à temperatura ambiente se cristaliza em uma estrutura lamelar (monoclínico, grupo espacial C_{2h}^2 ($P2_1/m$)) com duas fórmulas químicas por célula unitária ($Z=2$). Fazendo uma análise através da teoria de grupo é previsto que o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ apresenta 69 modos vibracionais óticos distribuídos nas representações irreduzíveis da seguinte maneira: $24 A_g + 11 A_u + 12 B_g + 22 B_u$. O $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, à temperatura ambiente, possui uma estrutura do tipo túnel (monoclínico de base centrado, grupo espacial C_{2h}^3 ($C2/m$)) com duas fórmulas químicas por célula unitária, cuja distribuição dos 60 modos vibracionais óticos é prevista como sendo: $20 A_g + 10 A_u + 10 B_g + 20 B_u$. Os modos A_g (A_u) e B_g (B_u) são Raman (infravermelho) ativos em ambos materiais.

1.2.2 Nanotubos e nanofitas de titanato de sódio

Nanotubos e nanofitas de titanato têm sido preparados, principalmente, através de tratamento hidrotérmico de TiO_2 em solução aquosa de NaOH .(15, 23) Este método é muito simples, tem um custo geral baixo e é bastante eficiente na obtenção de amostras com um elevado rendimento morfológico e estrutural. Entretanto, o mecanismo de formação, composição e estrutura atômica dos nanotubos de titanato obtidos por esse método não é ainda bem definido e esses assuntos ainda são intensamente debatidos na literatura científica.(16, 17, 19, 20, 34)

Existe um consenso entre os diferentes grupos de que o tratamento hidrotérmico induz a formação de um titanato lamelar intermediário (bidimensional), propiciando a formação dos nanotubos pelo enrolamento de uma de suas camadas, formando assim uma geometria do tipo rocambole (“scroll”), que consiste apenas de uma camada de titanato enrolada várias vezes em torno de um eixo preferencial (ver Figura 2).(16, 18–20, 34) Por outro lado, existe uma intensa controvérsia a respeito da composição e do mecanismo (em nível microscópico) de formação das diferentes nanoestruturas formadas a partir de titanato lamelar através do método hidrotérmico, tal como os nanotubos, nanobastões, nanofibras ou nanofitas de titanato. Foi observado que o ambiente reativo tem um papel decisivo no controle da morfologia e por ajustes nos parâmetros do processo hidrotérmico, tais como temperatura e tempo, é possível obter nanoestruturas de titanato com as mais variadas morfologias.(15, 18–20, 22, 23, 34–40)

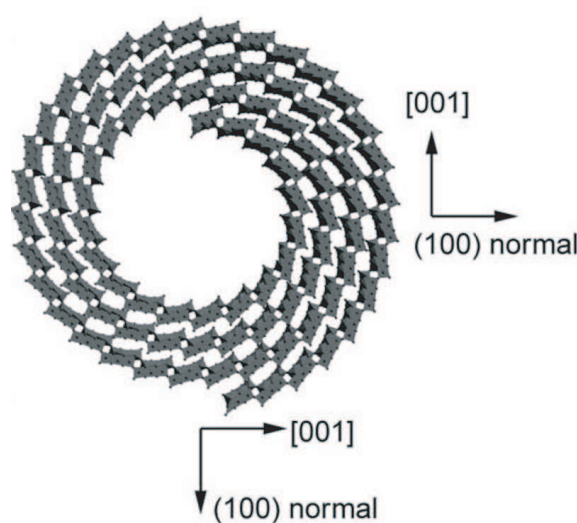


Figura 2: Modelo da estrutura cristalina do nanotubo de titanato (Adaptado da referência (18)).

A composição $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$), onde x depende das condições de lavagem e n representa a quantidade de água estrutural existente na amostra, foi proposta para as nanoestruturas de titanato preparadas através do processo hidrotérmico, tomando como base reações químicas de troca iônica e as propriedades de decomposição térmica das nanoestruturas.(23, 24, 40) Além disso, as paredes dos nanotubos e das nanofitas de titanato têm sido observadas e entendidas como tendo estrutura similar a do trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) “bulk”.

Segundo Wu e colaboradores,(22) o mecanismo de formação microscópica dos nanotubos de titanato é regido pela esfoliação da estrutura do titanato lamelar, em folhas únicas de titanato, na direção do plano (100) seguido por um enrolamento destas folhas na geometria do tipo “scroll”. As nanofitas seriam formadas através do adensamento da estrutura na direção do plano (001) com o posterior corte de camadas entre os planos (100) e (001) (veja Figura 3), sendo este processo acelerado pelo aumento da temperatura. Porém, este modelo formação das nanofitas é contestado por Gao e colaboradores(26). Segundo Gao e colaboradores a formação das nanofitas se daria através do amadurecimento de Ostwald e/ou da ligação orientada dos nanotubos de titanato, esta induzida por temperatura ou tempo de tratamento hidrotérmico (veja Figura 4).

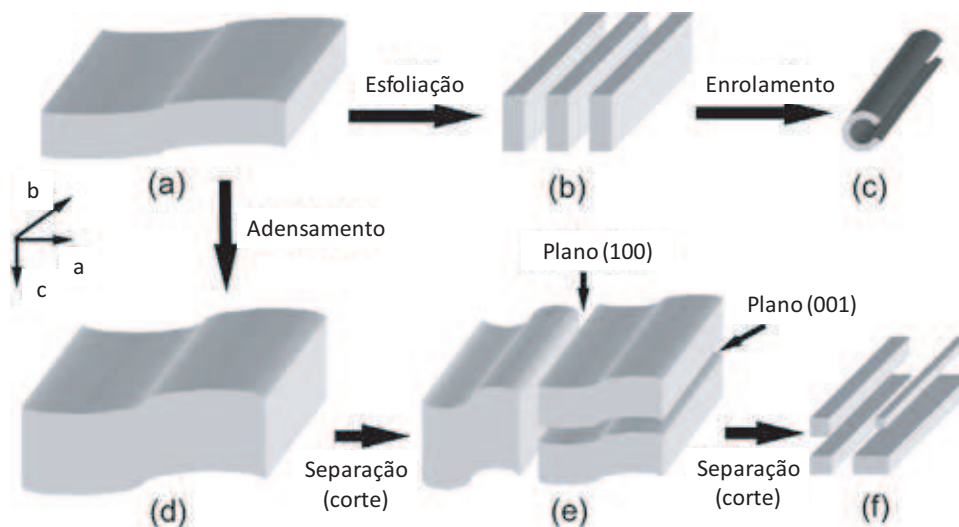


Figura 3: Modelo do mecanismo microscópico de formação dos nanotubos e nanofitas de titanato segundo Wu e colaboradores (Figura adaptada da referência (22)).

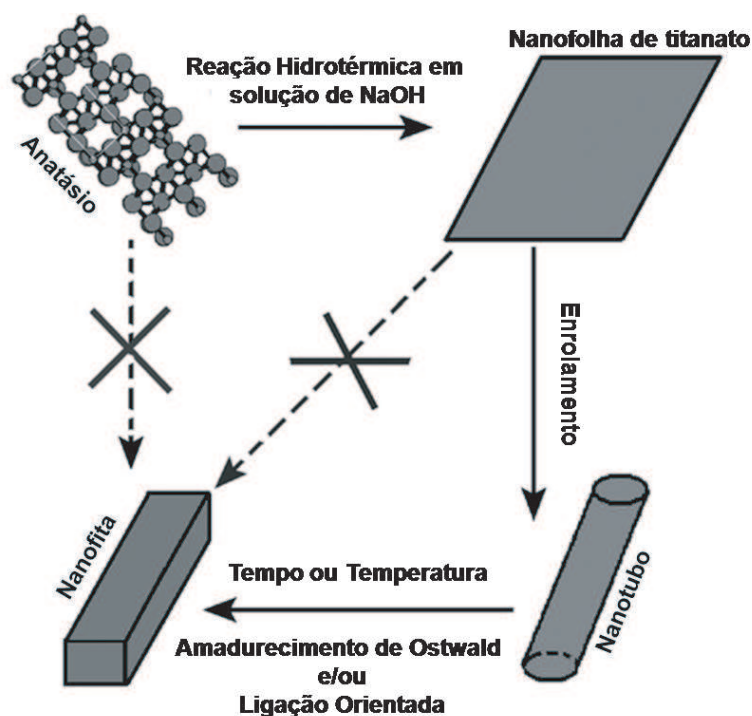


Figura 4: Modelo do mecanismo microscópico de formação dos nanotubos e sua transformação em nanofitas de titanato segundo Gao e colaboradores (Figura adaptada da referência (26)).

O estudo dos nanotubos de titanato através da espectroscopia Raman é bastante explorado na literatura, entretanto as contribuições para o entendimento da estrutura cristalina dos nanotubos são limitadas. Uma análise vibracional das nanoestruturas de titanato em termos de suas propriedades de simetria é necessária, mas ainda não foi desenvolvida de forma satisfatória. A dificuldade disto é que ainda não está claro como as propriedades do espalhamento Raman se alteram localmente quando as nanofolhas de titanato se enrolam em torno de si mesma para formar os nanotubos. O processo de enrolamento deve resultar em evoluções locais na estrutura, tal como mudanças e deformações nos comprimentos e ângulos das ligações Ti-O. Com isso, as vibrações relacionadas a estas ligações serão modificadas. As evoluções locais na estrutura devem ser melhor entendidas para a partir delas melhorarmos o entendimento da estrutura cristalina dos nanotubos de titanatos. Entretanto, é difícil partir dessas evoluções locais, pois o processo de enrolamento envolve condições não convencionais de quebra de simetria e dificilmente é monitorado por espectroscopia vibracional *in situ*.(26)

1.3 Óxido de Cério

O cério é um elemento metálico da série de transição interna da tabela periódica (lantanídeos) encontrado principalmente nos minerais como monazita e bastanita. O cério apresenta-se em dois estados de oxidação principais: Ce^{3+} e Ce^{4+} . Os compostos mais comum de cério são os com estado de oxidação 4+, por exemplo o CeO_2 . Tal composto possui uma grande área de aplicação. O CeO_2 é um material de grande interesse devido às suas diversas aplicações tecnológicas principalmente no campo da catálise heterogênea. Algumas aplicações do CeO_2 são: componente para tratamento e controle de gases expelidos pela combustão em veículos, principalmente, CO, NO e hidrocarbonetos (41–43), uso na remoção de SO_x e NO_x na queima de combustíveis fósseis, no craqueamento de fluidos (42, 44), eletrodos em sensores de gases, catalisador ativo para oxidação de gases poluentes, material eletrólito para células de combustível de óxidos sólidos, estruturas do tipo semicondutor/isolante, supercondutores de alta T_c (45–47), entre outros.

O rápido crescimento nos estudos envolvendo aplicações e caracterização do CeO_2 é bem relatado pelo considerável número de artigos disponíveis na literatura. Curiosamente, apesar desta importância óbvia, um nível mais detalhado de entendimento mecanicista (em nível atômico) de como acontecem os efeitos dos processos catalíticos do cério ainda são intensamente debatidos, embora algumas respostas sejam bem estabelecidas. Também podemos citar os processos secundários induzidos pelo CeO_2 que podem afetar a performance da catálise em várias aplicações, tais como: afetar a dispersão de metais suportados, promover o deslocamento da fase gasosa da água em reações de reforma de vapor, crescimento na estabilidade térmica do suporte, promover redução e oxidação de metais nobres, armazenamento ou liberação de oxigênio, hidrogênio e enxofre, formar superfícies e vacâncias no “bulk” e formar compostos intermediários.(42) Distinguir entre os vários efeitos pode ser difícil pois estes geralmente ocorrem concorrentemente, entretanto, devido ao forte e decisivo esforço aportado nos detalhes da caracterização muitos efeitos e suas influências na catálise podem ser agora separados. Evidencia-se novamente que a formação de nanocompósitos favorece a eficiência no uso do CeO_2 em catálise, devido ao aumento da razão área superficial/volume.(13, 48, 49)

O óxido de cério (CeO_2) cristaliza-se com estrutura do tipo fluorita (Grupo espacial: F_{m3m}). O sistema cristalino é cúbico de face centrada com os átomos de cério nas faces e nos vértices e com todos os orifícios tetraedrais preenchidos por átomos de oxigênio (ver Figura 5).

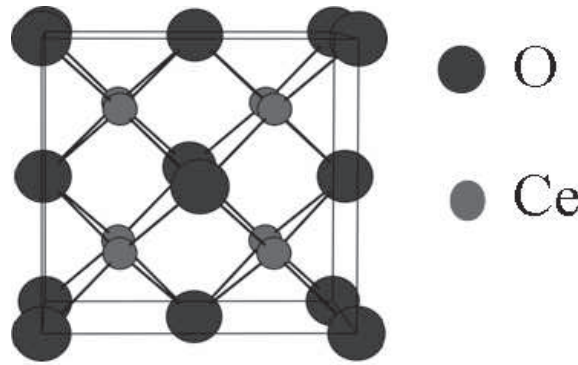


Figura 5: Estrutura do tipo fluorita do CeO_2 .

Com base na teoria de grupos a estrutura do CeO_2 possui 9 modos vibracionais representados por $2F_{1u} + F_{2g}$ que são triplamente degenerados. Destes, os modos F_{2g} é Raman ativo e um modo F_{1u} é infravermelho ativo. O outro modo F_{1u} é o modo acústico. No CeO_2 “bulk” a frequência correspondente ao modo Raman ativo está em torno de 465 cm^{-1} , enquanto que a frequência para o modo infravermelho ativo fica em torno de 430 cm^{-1} .(42, 50)

Um espectro Raman típico do CeO_2 “bulk” é mostrado na Figura 6. Quando na forma nanoestruturada o número de onda do modo F_{2g} diminui e este tem sido usado para estimar o tamanho médio das nanopartículas. Foi determinado empiricamente que $\omega_{F_{2g}}(d) = 463 - 290/d$, onde d é o tamanho médio das nanopartículas em nm e $\omega_{F_{2g}}$ em cm^{-1} .(50)

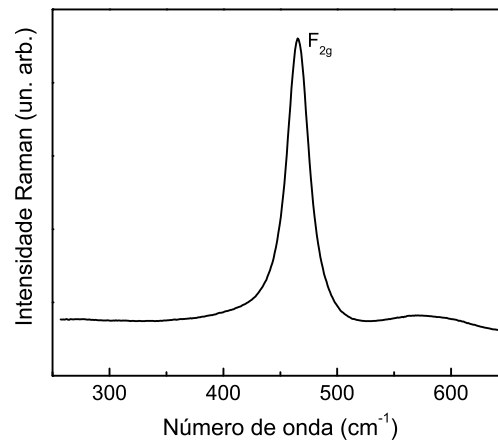


Figura 6: Espectro Raman do CeO_2 “bulk”.

1.4 Nanotubos de titanato de sódio trocados com Ce^{4+}

Muitas aplicações tecnológicas que fazem uso da energia solar têm ganhado importância devido ao seu caráter limpo e ambientalmente amigável contribuindo para um desenvolvimento sustentável. A correta escolha de materiais com características apropriadas para o uso desta energia limpa é o ponto chave da transformação de um potencial promissor para uma tecnologia aplicável ao mercado. A engenharia da diferença de energia entre as bandas de valência e condução (“band gap”) dos materiais semicondutores é uma das estratégias usadas para o alcançar este objetivo. Pela combinação das propriedades dependentes do tamanho, tal como a alteração da energia de “band gap” em direção da região visível e sua alta razão superfície/volume em função de modificações químicas, abre-se uma oportunidade de desenvolvimento de uma nova geração de materiais para fotocatalise e aplicações relacionadas com alta eficiência. Existem várias evidências experimentais e teóricas a respeito da influência dos metais de transição ou dopagem substitucional na diminuição da energia de “band gap” de semicondutores, tais como TiO_2 e $H_2Ti_3O_7$.(25, 51, 52)

Como já citamos acima, os nanotubos de titanato têm grande importância na área de fotocatalise heterogênea. Entretanto, o limiar da banda de absorção dos mesmos está abaixo de 400 nm(25), fazendo assim com que eles não sejam muito eficientes para a conversão da energia solar na região do visível. Entretanto, a engenharia da energia de “band gap” dos nanotubos de titanato, que consiste de fazer-se modificações químicas para deslocar o limiar da banda de absorção dos nanotubos na direção da região do visível, é um passo importante no avanço na pesquisa de nanomateriais que possuam grande eficiência fotocatalítica.

Para nanoestruturas de titanato já foram observadas experimentalmente por Peng e colaboradores (51) que a incorporação das mesmas com metais de transição (Fe^{3+} e Ni^{2+}) reduz as energias de “band gap”. Peng relatou também um estudo teórico sobre o efeito do Fe^{3+} no “band gap” de nanoestruturas de titanato, confirmando um deslocamento para o visível.(53) Morgado e colaboradores (25) observaram uma forte redução na energia de “band gap” de nanoestruturas de titanato e atribuíram esta redução a inserção de orbitais $3d$ de íons Co^{2+} dentro da banda proibida das nanoestruturas semicondutoras. As energias de “band gap” dos nanotubos trocados ionicamente com cobalto ficaram em torno de 2,6 e 1,7 eV, que são energias típicas de transições entre orbitais $d-d$. Estas bandas de absorção $d-d$ são comuns em semicondutores dopados com metais de transição.

Os nanotubos de titanato são semicondutores, o que levou Morgado e colaboradores especularem que a introdução de Co^{2+} (orbitais d) na estrutura dos titanatos resulta no desdobramento (“splitting”) de seus níveis de energia sobre a influência do campo cristalino, levando a formação de estados d de menor e maior energia, como ocorreu para os titanatos dopados com Ni^{2+} .(51) Tais afirmações são suportadas por um aumento na intensidade da transição $d-d$ com o aumento na quantidade relativa de cobalto até a saturação. Assim, as propriedades óticas dos nanotubos de titanato de sódio podem ser efetivamente modificadas e controladas via reações de troca iônica com outros metais. Além disso, a presença de Na^+ na rede decresce a atividade fotocatalítica pois eles são eficientes centros para a recombinação do par elétron-buraco.(6)

Outros autores também relatam que a submissão de nanotubos de titanato à troca iônica com alguns metais fazem com que as bandas de absorção experimentem um deslocamento na direção da região do visível.(21, 51, 54) Estes resultados fazem com que os nanotubos de titanato intercalados ou modificados sejam sistemas promissores em fotocatálise. Neste trabalho apresentamos pela primeira vez a síntese e caracterização dos nanotubos de titanato de sódio submetidos a reação de troca iônica com Ce^{4+} , utilizando o método de preparação descrito por Ferreira e colaboradores (23) para outros metais. Os dois estados de oxidação do cério podem coexistir (55, 56), contudo nós utilizamos o Ce^{4+} para representar o íon cério neste trabalho pois o nitrato de cério amônio foi utilizado nas reações de troca iônica. O processo de troca iônica levou a formação de um novo sistema híbrido que consiste de íons de cério intercalados nas paredes dos nanotubos de titanato e ao mesmo tempo a formação de nanopartículas de CeO_2 decorando as paredes externas dos nanotubos. Com esta modificação conseguimos deslocar o limiar da banda de absorção dos nanotubos de titanato em direção à região do visível e as causas e os efeitos desta modificação serão discutidos nesta Tese. A atividade fotocatalítica deste novo sistema híbrido foi analisada pelo estudo de foto-degradação do corante têxtil azul reativo 19 na presença de luz visível como fonte excitadora.

1.5 Objetivos da Tese

O objetivo desta Tese foi estudar as propriedades estruturais, morfológicas e vibracionais de nanotubos e nanofitas de titanato de sódio em função da temperatura e de modificações químicas. Investigar as propriedades das nanoestruturas utilizando diversas técnicas experimentais, propiciar um melhor entendimento do mecanismo de formação e da composição química dessas nanoestruturas, bem como, analisar as influências do meio

reativo, referente ao método de síntese, em relação as morfologias obtidas e o mecanismo de mudança ou transição entre as formas estão entre os objetivos do trabalho. Também faz parte dos objetivos destas Tese um estudo dos possíveis processos de intercalação de metais de transição, via troca iônica do sódio interlamelar por cério, buscando analisar as possíveis mudanças ocorridas na estrutura do material devido à troca iônica, visando o favorecimento da resposta fotocatalítica das nanoestruturas de titanato na presença da luz visível.

2 Procedimento Experimental

Neste Capítulo apresentaremos a síntese das nanoestruturas de titanato, as reações de troca iônica com o metal e os procedimentos experimentais utilizados na preparação das amostras e nas várias técnicas utilizadas neste trabalho. Todos os reagentes químicos foram utilizados como recebidos, sem qualquer purificação adicional. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada.

2.1 Preparação das amostras

A preparação das amostras foi realizada nas instalações do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP sob a coordenação científica do Prof. Oswaldo L. Alves.

2.1.1 Preparação das nanoestruturas de titanato de sódio

Os nanotubos de titanato foram preparados pelo método hidrotérmico descrito por Ferreira e colaboradores.⁽²³⁾ Na síntese foram utilizados 2,00 g (25mmol) de TiO_2 (anatásio) e 60 mL de uma solução aquosa de 10 mol/L de NaOH. O TiO_2 foi suspenso na solução aquosa de NaOH por 30 min. A suspensão branca formada foi transferida para um recipiente de teflon com 90 mL de volume e este foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável, que foi mantida a 165 ± 5 °C por 170 h em um forno do tipo Mufla. Após as 170 h de tratamento térmico a autoclave foi retirada do forno e resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Quando já resfriado, o sólido branco precipitado foi retirado e lavado várias vezes com água deionizada para retirar o excesso de íons sódio e outras impurezas da superfície do material, até atingir um pH entre 11 e 12 (citado a partir deste ponto como Na-NTTi).

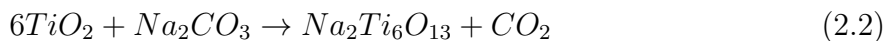
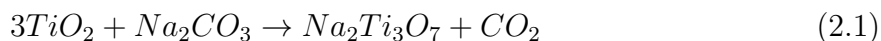
Para a preparação da nanofita de titanato foi utilizado o mesmo procedimento experimental citado acima, exceto pela temperatura de tratamento que foi mantida em 190 ± 5

°C (citado a partir deste ponto como Na-NRTi). Após o resfriamento o Na-NRTi também foi lavado várias vezes com água deionizada até atingir um pH entre 11 e 12. Ambas amostras foram deixadas secar à temperatura de 60 ± 10 °C por 24 h.

Para entendimento do mecanismo de formação do Na-NRTi, nós preparamos uma amostra em temperatura intermediária às duas anteriores (Na-NTTi e Na-NRTi), por volta de 180 °C (citado a partir deste ponto como Na-NxTi).

2.1.2 Preparação das fases trititanato e hexatitanato de sódio

Os sólidos estendidos (bulk) das fases trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e hexatitanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) foram preparados via reação de estado sólido utilizando proporções estequiométricas de Na_2CO_3 e TiO_2 (anatásio) com razão molar de 1:3 e 1:6 (ver 2.1 e 2.2), respectivamente, seguidos por um tratamento térmico à temperatura de 800 °C por 20 h em forno do tipo Mufla sob atmosfera de ar estático.



2.1.3 Tratamento térmico das nanofitas de titanato

As nanofitas de titanato (Na-NRTi), como preparadas, foram termicamente tratadas *in situ* (em acoplamento com as medidas de espectroscopia Raman) entre 50 e 550 °C em atmosfera de ar estático utilizando um forno resistivo, produzido no Laboratório de Espectroscopia Vibracional da UFC, equipado com um controlador de temperatura Eurotherm capaz de manter a temperatura com precisão ± 2 °C. O tratamento térmico *ex situ* foi realizado entre 100 e 1000 °C de temperatura em atmosfera de ar estático usando um forno do tipo Mufla com cada amostra de Na-NRTi sendo mantida na temperatura desejada por uma hora (*ex situ*).

2.1.4 Reações de troca iônica dos nanotubos de titanato de sódio com cério (Ce^{4+})

As reações de troca iônica dos nanotubos de titanato com íons metálicos foram realizadas através de uma suspensão de 100 mg de Na-NTTi numa solução aquosa (100 mL) com

concentração de 0,05 mol/L do sal metálico. Foi utilizado o $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ para fazer a reação de troca iônica com os nanotubos de titanato de sódio com cério. Posteriormente, a suspensão foi agitada magneticamente por 24 h a temperatura ambiente. O produto sólido foi isolado por centrifugação a 3000 rpm, sendo lavado com água deionizada várias vezes para remover íons solúveis remanescentes (Ce^{4+} , NH_4^+ , NO_3^-) do precursor. O produto sólido foi seco sob condições de vácuo durante 6 h para em seguida obter-se os nanotubos de titanato intercalados com cério (citado a partir deste ponto como Ce-NTTi).

2.2 Caracterização Experimental

2.2.1 Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

As medidas de espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o espectrômetro Bomem FTLA 2000. As amostras foram preparadas de duas formas: i) para a região espectral de 250 a 370 cm^{-1} as amostras sólidas foram dispersas em Nujol e colocadas entre janelas de CsI e ii) para a região entre 370 a 1000 cm^{-1} as amostras foram dispersas em KBr e pastilhadas. Os espectros foram obtidos no modo de transmissão com um total de 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

2.2.2 Espectroscopia Raman

No caso das amostras Na-NTTi e Na-NRTi, para as medidas de espectroscopia Raman *ex situ*, foi utilizado um espectrômetro da Renishaw, modelo 3000 Raman Imaging Microscope, acoplado a um microscópio ótico Olympus com resolução espacial de 1,5 μm e utilizando como fonte de excitação um laser de He-Ne com comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm. Para as medidas de espectroscopia Raman *in situ*, foi utilizado um espectrômetro da Jobin Yvon, modelo T64000, equipado com um microscópio Olympus modelo BX40. Um laser de argônio foi utilizado como fonte excitadora. Neste sistema usamos a linha 514,5 nm do laser de argônio para excitar as amostras através do microscópio. Usamos lentes Nikon com ampliação 100 vezes, no qual permite o uso da configuração chamada de geometria 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. Na prática a luz é coletada num cone de ângulo sólido diferente de zero e é detectada no espectrômetro por um dispositivo de carga acoplada (CCD) resfriado a nitrogênio líquido.

Para a amostra trocada ionicamente (Ce-NTTi) foi utilizado como fonte excitadora uma laser de estado sólido Verdi V-5 com $\lambda = 532$ nm. O feixe do laser foi utilizado a uma potência relativamente baixa (abaixo de 100 mW) para evitar o aquecimento da amostra. Antes de realizar as medidas é necessário aferir os equipamentos usando como padrão a banda centrada em 521 cm^{-1} para uma amostra padrão de silício cristalino. A resolução espectral utilizada foi de 1 cm^{-1} .

2.2.3 Difração de Raios-X

As medidas de difração de Raios-X (DRX) foram realizadas num difratômetro de pó marca Shimadzu XRD-7000 usando como fonte de radiação o $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e operando com 30 mA de corrente e 40 kV de tensão elétrica. O modo de varredura ao passo de 1° por minuto em 2θ foi utilizado. O equipamento foi calibrado com uma amostra padrão de silício policristalino.

2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando o equipamento JEOL 6360LV, equipado com sistema de detecção de raios-X. As amostras sólidas (em pó) foram dispersas em água deionizada por ultra-som e algumas gotas da dispersão foram depositadas sobre o porta amostra padrão de latão. Após a secagem ao ar as amostras foram recobertas com carbono e/ou liga de ouro-paládio. As imagens foram obtidas utilizando elétrons secundários.

2.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

As medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foram obtidas utilizando o sistema Noran SIX da Thermo Electron Corporation, modelo 6714A01SUS-SN. Este sistema está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura citado acima. As amostras foram preparadas suportando o sólido em fita adesiva de carbono sobre o porta amostra padrão de carbono e recobertas com carbono.

2.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em três microscópios: (i) um da marca Carl Zeiss modelo CEM 902 operando com 80 kV, com uma câmera de dispositivo de carga acoplada (CCD) da Proscan Slow Scan, (ii) um da marca JEOL modelo JEM 2100 ARP e (iii) outro da marca FEI modelo TECNAI G²S-Twin ambos operando com 200 kV e com câmeras CCD da Gatan.

Para a preparação das amostras, estas foram dispersas em água deionizada através de processo ultrasônico e uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre coberta por carbono poroso (“holey carbon grid”). O excesso de líquido foi deixado secar por evaporação espontânea ao ar antes de obter-se as imagens. Através das imagens de

microscopia eletrônica de transmissão, nós obtivemos a transformada de Fourier utilizando softwares de tratamento de imagens usados nos equipamentos.

2.2.7 Espectroscopia de emissão atômica

As análises químicas elementares de Na e Ti nas amostras de Na-NTTi e Na-NRTi foram realizadas através da técnica de espectroscopia de emissão atômica (ou ótica) por plasma indutivamente acoplado (ICP OES), usando o equipamento Perkin Elmer Optima 3000DV. As amostras foram solubilizadas em HCl 0,01 mol/L. As quantidades de Na e Ti nas amostras foram determinadas com a utilização de curvas de calibração através de padrões Na e Ti.

2.2.8 Espectroscopia de absorção no ultra-violeta visível

As amostras sólidas foram submetidas a medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis por refletância difusa. Foi utilizado um equipamento da marca Varian modelo Cary 5G equipado com uma esfera de integração como acessório para refletância difusa.

2.2.9 Análise termogravimétrica e Análise térmica diferencial

As análises termogravimétricas (TGA) e térmica diferencial (DTA) foram realizadas em um equipamento TA modelo SDT Q600 utilizando um cadinho de platina como recipiente suporte sob fluxo de ar sintético (100 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min com a temperatura variando de 25 a 1000 °C.

2.3 Atividade fotocatalítica no visível

As atividades fotocatalíticas do Na-NTTi e Ce-NTTi foram avaliadas pelo estudo de foto-degradação do corante têxtil Azul Reativo 19, mostrado na Figura 7, na presença de luz visível como fonte excitadora. O experimento de fotocatalise foi realizado em um fotoreator cilíndrico de vidro com capacidade igual a 450 mL semelhante ao da Figura 8, equipado com uma lâmpada Phillips que simula o espectro de luz solar no seu topo. O experimento foi realizado a uma temperatura de 25 °C. Numa reação típica, 400 mL de 50 mg/L de solução do corante e 200 mg de Ce-NTTi foram adicionados no reator sob agitação magnética, que forneceu oxigênio suficiente para uma fotodegradação sob atmosfera oxidativa. O tempo total de exposição do meio reacional à radiação visível foi

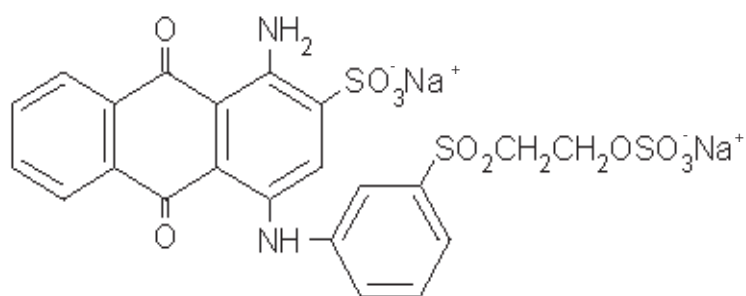


Figura 7: Estrutura química do corante Azul Reativo 19 utilizado nos testes fotocatalíticos.



Figura 8: Fotoreator utilizado para realização do experimento de fotocatalise em UV.

de 120 min. Entretanto, em tempos pré-determinados, a irradiação era desligada para o recolhimento da amostra para análise. Os parâmetros avaliados foram: a) redução de cor, por espectroscopia de absorção no UV-Vis da solução (onde foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo UV-1650 PC) e b) análise do carbono orgânico total (TOC) determinada pela quantidade de carbono contido na solução (onde foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo TOC-5000 A).

3 *Resultados e discussão*

3.1 Nanotubos e Nanofitas de titanato

Nesta Seção apresentamos uma discussão dos resultados obtidos para os nanotubos e as nanofitas de titanato sintetizados e tratados termicamente conforme descrição do Capítulo anterior.

3.1.1 Estrutura, composição e morfologia

Na Figura 9 (a)-(b) mostramos as imagens de MET das amostras Na-NTTi e Na-NRTi como preparadas, respectivamente. Ambas amostras foram preparadas via tratamento hidrotérmico de TiO_2 (anatásio) em ambiente fortemente alcalino devido à presença de NaOH. Na Figura 9 (a) observamos que a amostra Na-NTTi tem uma morfologia tubular com característica de multiparede, diâmetro médio externo de 9 nm e interno de cerca de 5 nm, com comprimento de algumas dezenas de nanômetros. O Na-NTTi possui aberturas em suas extremidades (encarte da Figura 9 (a)) com uma distribuição uniforme de diâmetro. Na Figura 9 (b) nós podemos observar que a amostra Na-NRTi possui uma morfologia que se assemelha a forma de uma fita densa. A amostra Na-NRTi é caracterizada por fitas longas e multiparede com uma largura média de aproximadamente 100 nm (com larguras variando entre 20 e 200 nm) e comprimento de cerca de alguns micrômetros.

Para entendimento do mecanismo de formação das nanofitas de titanato, nós mostramos na Figura 10 as imagens de MEV para as amostras (a) Na-NTTi, (b) Na-NxTi e (c) Na-NRTi. Podemos observar na Figura 10(a) a morfologia característica dos nanotubos de titanato, que consiste de um pacote enovelado de nanotubos com algumas pontas destes saindo do pacote. Na Figura 10(c) podemos observar em sua totalidade a presença única de nanofitas de titanato. Já na Figura 10(b) observamos a presença das duas morfologias (tubos e fitas), nanofitas em meio a aglomerados de nanotubos. A sequência mostrada na

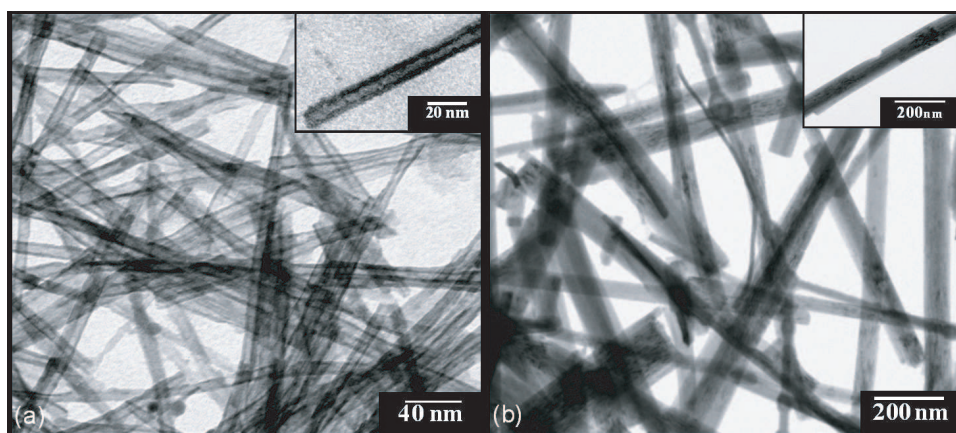


Figura 9: Imagens de MET das amostras de (a) nanotubos (Na-NTTi) e (b) nanofitas de titanato (Na-NRTi).

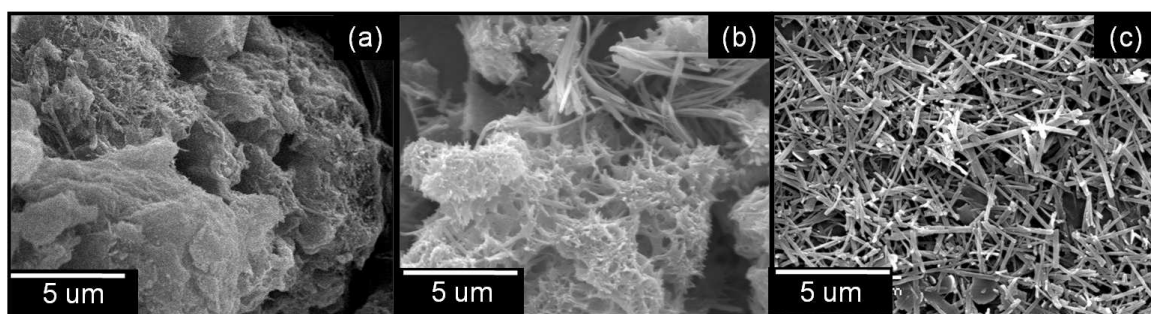


Figura 10: Imagens de MEV das amostras (a) Na-NTTi, (b) Na-N_xTi e (c) Na-NRTi.

Figura 10 evidencia a existência de um estágio intermediário de transformação de nanotubos em nanofitas. Assim, podemos sugerir, de acordo com as nossas observações, que o mecanismo de formação das nanofitas de titanato proposto por Gao e colaboradores é o mais apropriado para explicar esta formação.

Para efeito de comparação em relação aos aspectos morfológicos das nanoestruturas de titanato e as estruturas de titanato como sólido estendido (“bulk”) nós mostramos nas Figura 11 (a)-(b) as imagens de MEV das estruturas de trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e hexatitanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), respectivamente. Ambas amostras possuem a mesma morfologia e um tamanho médio de grão, estimado a partir das imagens, de cerca de 300 nm com uma alta dispersão no tamanho.

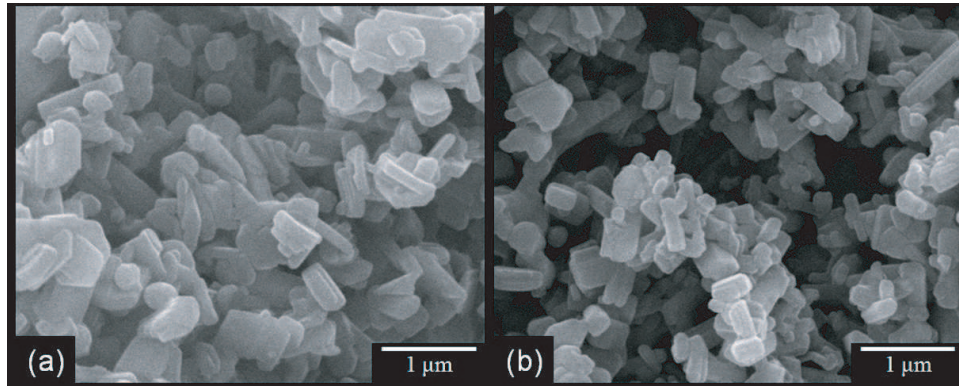
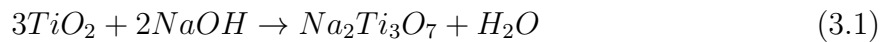


Figura 11: Imagens de MEV das amostras (a) trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e (b) hexatitanato “bulk” ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).

A composição química das amostras Na-NTTi e Na-NRTi foi investigada por EDS e ICP OES. A tabela 1 mostra a razão molar Na/Ti encontrada e as prováveis composições das amostras baseadas nestas análises. A razão Na/Ti encontrada por EDS está em boa concordância com a composição química $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ proposta por Ferreira e col.(23) Os resultados da análise química elementar obtidos por ICP OES, para as amostras Na-NTTi e Na-NRTi, indicam uma razão Na/Ti que é mais consistente com a composição química do trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) do que com a do hexatitanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) em concordância com as medidas de EDS. Contudo, com base na análise química, ainda não conseguimos sugerir que a estrutura cristalina das amostras Na-NTTi e Na-NRTi é similar à estrutura do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.(23, 40) Assim, acredita-se que a possível reação química realizada pelo tratamento hidrotérmico entre TiO_2 e NaOH é a mostrada na 3.1.(28)

Tabela 1: Razão molar média Na/Ti para as amostras Na-NTTi, Na-NRTi, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ determinada por EDS e ICP OES.

Amostras	Na/Ti (EDS)	Na/Ti (ICP OES)	Fase predominante
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	0.552	-	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	0.335	-	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
Na-NTTi	0.530	0.441	$\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$
Na-NRTi	0.532	0.513	$\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$



Os dados da razão Na/Ti, para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, não foram obtidos para ICP OES devido a não solubilização dos mesmos em HCl e da impossibilidade de se utilizar outros ácidos para a solubilização devido às restrições do equipamento.

Na Figura 12, mostramos os difratogramas de raios-X (DRX) das nanoestruturas (Na-NTTi e Na-NRTi) e das amostras “bulk” ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). O DRX do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (difratograma (c)) nos mostra um padrão de difração característico de uma estrutura monoclinica (marcado com x) e o do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (difratograma (d)) de uma estrutura monoclinica de base-centrada (marcado com o). (30, 57, 58) No difratograma do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (difratograma (c)) foi observado a presença de pequenas quantidades relacionadas ao $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (produzido pela decomposição térmica do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

O DRX da amostra Na-NTTi (difratograma (a)) é similar ao observado por Chen e colaboradores (18), com algumas discrepâncias, sugerindo uma estrutura lamelar cristalina próxima a do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e, como já sugerimos com as medidas de ICP OES e EDS, com uma composição igual a $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ (ou seja estrutura similar a do trititanato protonado). (18, 23) A estrutura tipo “rocambole” dos nanotubos de titanato não permite uma exata correlação da simetria dos nanotubos com a fase do trititanato protonado “bulk”. Como não existe simetria ao longo da direção radial, o conceito de estrutura cristalina só se aplica ao longo da direção do eixo dos nanotubos. Entretanto, os planos difratados e identificados na Figura 12 estão melhor associados com o que se poderia esperar para a fase trititanato (marcada com x).

O DRX do Na-NRTi (difratograma (b)) mostra que alguns (poucos) picos de difração concordam bem com o padrão DRX do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (difratograma (c)). As diferenças observadas entre as intensidades relativas dos difratogramas de raios-X das amostras Na-NRTi e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ podem ser relacionados com efeitos de textura e (ou) efeitos induzidos pelo tamanho reduzido em algumas direções. A morfologia das amostras Na-NTTi e do Na-NRTi (diâmetro e espessura nanométrica, respectivamente) pode levar a não observação ou ao alargamento de alguns de picos de difração, com a perda da ordem a longa distância.

Em uma técnica de longa distância, como é a DRX, os efeitos de textura devem ser mais pronunciados no Na-NRTi enquanto que os efeitos induzidos pelo tamanho nanométrico se intensificam na amostra Na-NTTi. Com a redução do tamanho, os picos de DRX sofrem um alargamento e somente os mais intensos da estrutura “bulk” serão claramente observados e identificados nas nanoestruturas (Na-NTTi e Na-NRTi). Além disso, alguns picos que representam a distância interparedes da estrutura (próximos à 10°) podem ser deslocados para menores valores de 2θ , indicando um aumento nesta distância devido às distorções causadas nas nanoestruturas pelo encurvamento das paredes (Na-NTTi) e/ou pelo rebalanceamento iônico direcionado pela perda de planos atômicos.

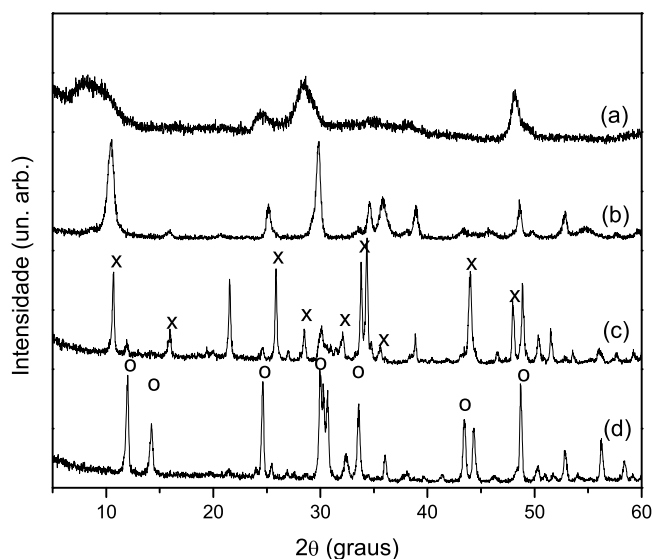


Figura 12: Difrátogramas de raios-X das amostras (a) Na-NTTi, (b) Na-NRTi, (c) trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e (d) hexatitanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).

3.1.2 Propriedades vibracionais

Na Figura 13 mostramos os espectros FTIR para as nanoestruturas (Na-NTTi e Na-NRTi) e as estruturas “bulk” ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$). O espectro de FTIR do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (espectro (c)) e do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (espectro (d)) são diferentes um do outro e estão em boa concordância com relatos anteriores.(59–61) O espectro FTIR do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ mostra oito bandas bem definidas e dois ombros (408 e 445 cm^{-1}) que podem ser identificados (em ordem crescente de número de onda) como sendo os modos da rede e/ou ligações Na-Ti-O (abaixo de 300 cm^{-1}), e modos relacionados às vibrações do octaedro TiO_6 (entre 300 e 1000 cm^{-1}). O espectro FTIR do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mostra cinco bandas largas cuja assinatura é similar a da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. O maior número de bandas observadas no espectro do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ em relação ao do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ concorda bem com a previsão feita pela teoria de grupo na Introdução desta Tese. O espectro FTIR do Na-NTTi (espectro (a)) é caracterizado por três bandas largas localizadas em torno de 287 , 470 e 895 cm^{-1} e dois ombros em 340 e 520 cm^{-1} . O espectro do Na-NRTi (espectro (b)) mostra cinco bandas localizadas em torno de 297 , 338 , 465 , 673 e 905 cm^{-1} e dois ombros em 780 e 845 cm^{-1} . As bandas observadas para o Na-NTTi e para o Na-NRTi são muito próximas em energia às do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, exceto pela banda localizada em torno de 338 cm^{-1} (para o Na-NRTi). As diferenças nos espectros das nanoestruturas (Na-NTTi e Na-NRTi) e o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ podem

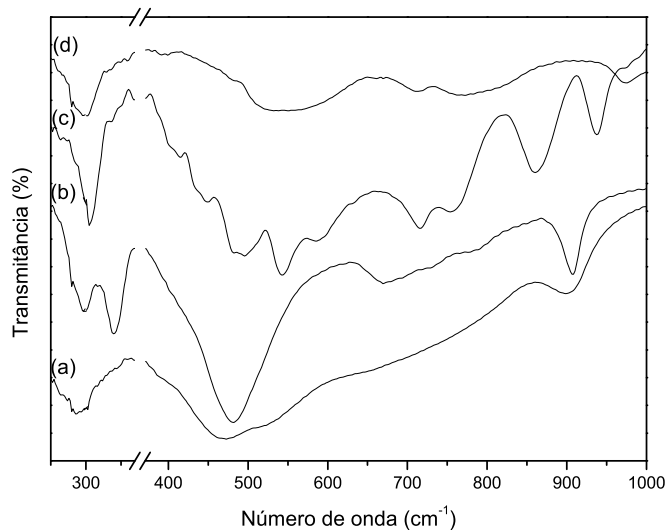


Figura 13: Espectros FTIR das amostras de (a) nanotubos de titanato (Na-NTTi), (b) nanofitas de titanato (Na-NRTi), (c) trititanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e (d) hexatitanato ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).

ser atribuídas ao efeito do tamanho nanométrico, à curvatura (Na-NTTi), à distorções lamelares na direção [010] e à tensão localizada na superfície das estruturas nanométricas que possivelmente provocam indefinições e deslocamentos na frequência das vibrações. Os dados de FTIR do Na-NTTi e Na-NRTi são próximos em densidade de energia ao do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, mas as nanoestruturas não podem ser apontadas como tendo estrutura similar a do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ “bulk” com base nos espectros de FTIR, como proposto anteriormente para o Na-NTTi.(17, 21, 34)

Na Figura 14 mostramos os espectros Raman para as quatro amostras estudadas neste Trabalho. O espectro Raman para as amostras nanoestruturadas possui uma intensidade muito mais baixa do que para as amostras “bulk”. Os espectros Raman do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (espectro (c)) e do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (espectro (d)) são similares aos relatados na literatura.(26, 32, 62, 63) O número de modos relativos observados para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ estão em boa concordância com o previsto pela teoria de grupo, mas era esperado que o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ tivesse um número menor de bandas que o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Nós observamos que ambos Na-NTTi e Na-NRTi têm espectros Raman diferentes com relação ao número de bandas e larguras de linha, mas com respeito à localização da densidade de fônons possuem uma excelente similaridade entre si. As diferenças podem ser entendidas através das seguintes afirmações: (i) As bandas são largas e isto pode ser entendido como

um efeito induzido pelo tamanho nanométrico através da quebra da regra de seleção da conservação do momento do fônon ($q \approx 0$), que permite que fônons que não estejam no centro da zona de Brillouin possam contribuir para o espectro Raman. (ii) Efeitos de curvatura das paredes e desordem podem contribuir também para tal alargamento das bandas.

Baseado na espectroscopia Raman e nas afirmações acima, nós podemos estabelecer que a estrutura do Na-NTTi e do Na-NRTi são similares, diferindo apenas pela definição de suas bandas. O espectro Raman do Na-NTTi exhibe “frequências vibracionais” em torno de 156 e 193 cm^{-1} que podem ser identificadas como modos vibracionais da rede e/ou modos da ligação Na-O-Ti. Bandas por volta de 276, 445, 656 e 781 cm^{-1} são identificadas como vibrações do octaédro TiO_6 , enquanto que a banda em torno de 905 cm^{-1} pode ser relacionada com as ligações terminais não compartilhadas Ti-O (estiramentos) do octaédro TiO_6 que são direcionadas para dentro do espaço interparedes (espaço interlamelar) ou para fora da estrutura do nanotubo (superfície). (24, 27, 37, 64–69)

No espectro Raman do Na-NRTi os picos são mais definidos do que no Na-NTTi por causa de seu tamanho maior e sua menor distorção das camadas (sem curvatura) mostrando assim um maior ordenamento atômico das camadas. Diferentemente do Na-NTTi, o espectro Raman do Na-NRTi apresenta uma quantidade maior de picos que podem ser relacionados com o maior grau de cristalinidade da amostra. Os modos vibracionais do Na-NRTi podem ser identificados, por região de frequência, de maneira similar ao que foi proposto para o Na-NTTi. O modo Raman em torno de 905 cm^{-1} que é observado no espectro do Na-NTTi é atribuído ao estiramento da ligação terminal Ti-O também é observado no Na-NRTi em torno de 920 cm^{-1} . A intensidade relativa desse modo para o Na-NRTi e o Na-NTTi é maior do que para o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ o que é consistente com a morfologia das amostras. Amostras com baixa dimensionalidade tendem a ter uma maior razão superfície/volume do que de seus respectivos “bulks”. (27, 64, 68) Além disso, esta banda é mais pronunciada no Na-NTTi do que no Na-NRTi indicando que existem mais ligações terminais no nanotubo, novamente evidenciando uma maior razão superfície/volume com a diminuição do tamanho da partícula.

Nós não podemos, através da espectroscopia Raman, determinar com boa precisão a estrutura cristalina do Na-NTTi e do Na-NRTi de acordo com os fatos já citados na Introdução, por isso nós não identificamos as bandas vibracionais das nanoestruturas com relação as suas representações irreduzíveis. Relacionamos as bandas simplesmente através dos grupos de ligações existentes de forma variada nas nanoestruturas. Com

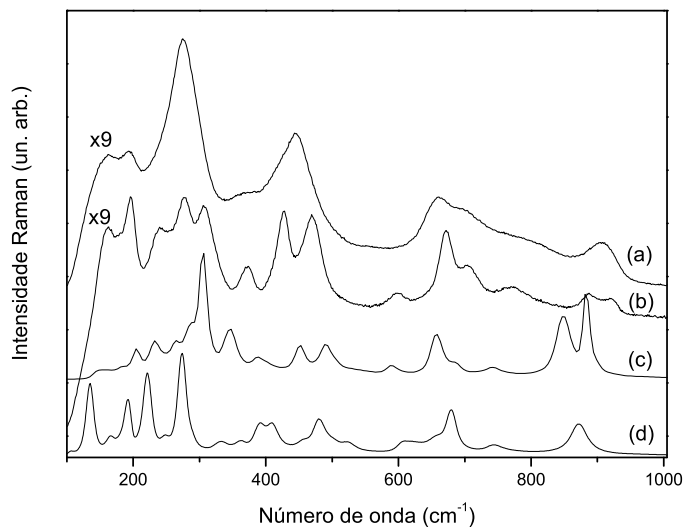


Figura 14: Espectro Raman à temperatura ambiente dos (a) nanotubos de titanato (Na-NTTi), (b) nanofitas de titanato (Na-NRTi), (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e (d) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

isso, através da espectroscopia vibracional à temperatura ambiente não foi possível identificar com precisão a fase cristalina das nanoestruturas. Entretanto, na próxima seção estudamos as características das amostras (Na-NTTi e Na-NRTi) através de suas decomposições térmicas observando a sua evolução estrutural frente a variação de temperatura por várias técnicas, em especial a espectroscopia Raman *in situ*. Assim, podemos obter mais elementos que apontem com maior precisão as estruturas cristalinas do Na-NTTi e do Na-NRTi.

3.1.3 Estudo do tratamento térmico das Nanofitas de Titanato

Na Figura 15, mostramos os espectros Raman obtidos *in situ* para o Na-NRTi com a temperatura variando de 25 °C até 550 °C. Mudanças são observadas no espectro Raman quando a temperatura de tratamento se aproxima de 200 °C. Duas bandas bem resolvidas (175 e 200 cm^{-1}) tornam-se largas colapsando para uma banda assimétrica. Este resultado está em boa concordância com as medidas de TGA (Figura 16), onde podemos observar uma perda significativa de massa entre a temperatura ambiente e 200 °C, que aponta para a saída de água estrutural e eliminação de algumas substâncias remascentes em pequenas quantidades nas nanofitas.(23) Com o aumento da temperatura, podemos notar mudanças graduais nos modos Raman com o alargamento dos picos. Entretanto, próximo a 300 °C observamos que a saída de água induziu uma desordem estrutural no sistema. Isto pode ser associado a um conjunto de mudança de fase gradual a altas temperaturas. Fica claro que o aquecimento até 550 °C introduziu mudanças significativas na estrutura da amostra. Nós mostramos no topo da Figura 15 o espectro Raman do Na-NRTi a temperatura ambiente, após o resfriamento da amostra pós tratamento térmico (RT*). Observamos que a estrutura da amostra foi modificada de forma definitiva, pois os picos marcados com setas no espectro do Na-NRTi (como preparado) à temperatura ambiente (RT) estão ausentes na amostra tratada termicamente. Estas mudanças serão caracterizadas com maior precisão quando da obtenção das medidas do espectro Raman *ex situ* do Na-NRTi tratado a altas temperaturas, como discutiremos adiante.

Na Figura 17, mostramos o espectro Raman *ex situ* para as amostras de Na-NRTi tratadas entre 100 °C e 1000 °C. Podemos observar que as mudanças nas bandas Raman para as amostras tratadas termicamente na região próxima à temperatura de 200 °C podem ser relacionadas a perda de água estrutural. Esta perda de água provavelmente gera mudanças na estrutura. Próximo a 800 °C nós podemos notar diferenças marcantes no espectro Raman (indicadas por setas para cima), indicando uma transformação parcial de fase para o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ “bulk”. Na mesma temperatura é difícil observar e diferenciar o surgimento de bandas relacionadas ao $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ “bulk” por causa da superposição existente entre bandas do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e do $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. As características espectrais da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ganham intensidade nas proximidades da temperatura de 1000 °C indicando que Na-NRTi foi totalmente convertido para as fases de sólido estendido (“bulk”). Isto é confirmado pelo desaparecimento do pico próximo de 920 cm^{-1} (veja seta para baixo) que é a assinatura espectral da morfologia das nanoestruturas.

Para dar suporte adicional a estas conclusões investigamos a característica da decom-

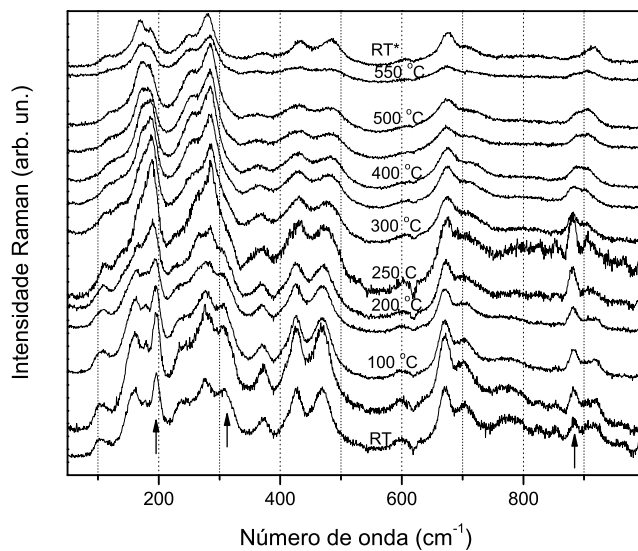


Figura 15: Espectro Raman *in situ* das nanofitas de titanato (Na-NRTi) tratadas até a temperatura de 550 °C.

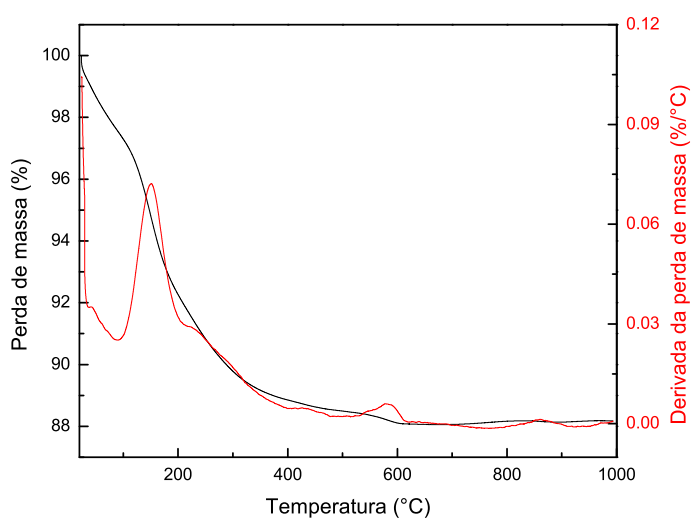


Figura 16: TGA das nanofitas de titanato (Na-NRTi).

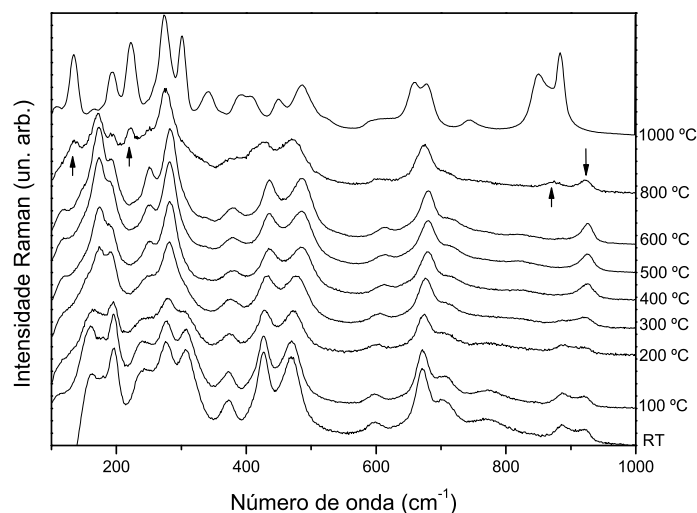


Figura 17: Espectro Raman *ex situ* das nanofitas de titanato (Na-NRTi).

posição térmica do Na-NRTi usando DRX. No DRX mostrado na Figura 18 podemos observar que a perda de água da estrutura do Na-NRTi ocorre em torno da temperatura de 200 °C. A perda de água entre 200 e 300 °C causou um deslocamento do pico próximo a 10° para valores maiores de 2θ , indicando uma contração da distância interparedes da estrutura. Para amostras tratadas à temperatura de 300 °C (seta para cima) nós podemos observar o aparecimento do pico próximo a 12° que é típico da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ e uma forte diminuição da intensidade relativa do pico por volta de 10° que é típico da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Este desaparecimento do pico próximo de 10° pode nos indicar que o Na-NRTi, que possui estrutura proposta como $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, quando tratado termicamente nas proximidades das temperaturas de 200 °C e 300 °C propicia a saída de água contida em algumas nanofitas e inicia uma transformação gradual da estrutura dessas nanofitas para o $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ “bulk”, prevalecendo de forma dominante a intensidade relativa do DRX nesta região de tratamento térmico devido à maior ordem de longo alcance.

Próximo a 800 °C uma mudança expressiva no DRX é observada em concordância com as medidas de espectroscopia Raman. As mudanças observadas levam a uma tendência de obtenção através do tratamento térmico de uma mistura representada pelas fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ “bulk”. Esta afirmação é baseada no aparecimento dos picos de difração próximos a 10° e 26° (marcados com x), que são típicos da fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, também como o aparecimento dos três picos (marcados com o) próximos a 12°, 25° e 31°, que são típicos da estrutura $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Na temperatura próxima a 1000 °C os pi-

cos tornam-se bem definidos e nós claramente identificamos a mistura de fases $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (marcado com x) e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (marcado com o). Isto pode ser um indicativo da conversão gradual de uma parte das nanopartículas de Na-NRTi após o processo de desidratação para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a partir de 300 °C e a conversão do restante das nanopartículas de Na-NRTi para a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a partir de 600°C, como discutido por Morgado e colaboradores (40) para o Na-NTTi.

Como a decomposição térmica dos nanotubos leva a resultados similares, nós podemos confirmar que os nanotubos e as nanofitas de titanato têm estruturas lamelares e composições similares à temperatura ambiente.(23, 30, 57, 58, 60, 70, 71) Papp e colaboradores (59) realizaram um estudo da evolução térmica do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ “bulk”, onde observaram uma dimerização parcial da estrutura de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, tal como observamos para o Na-NRTi. Isto pode nos evidenciar que a estrutura lamelar do Na-NRTi é similar a do $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ “bulk”.

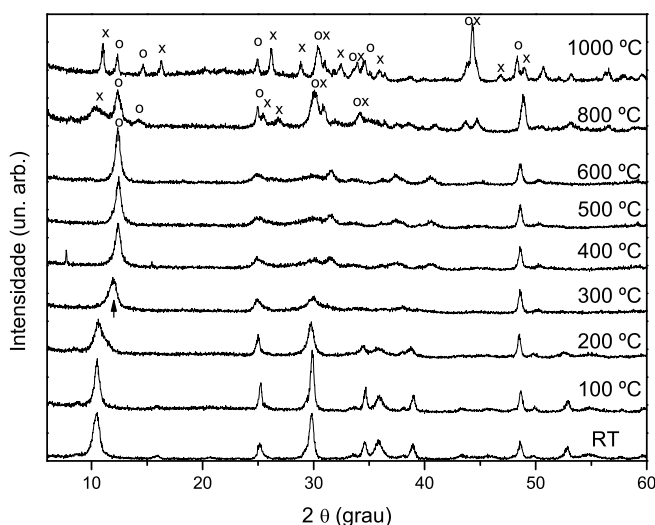


Figura 18: DRX *ex situ* das nanofitas de titanato (Na-NRTi). A fase $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ está marcada com x e a fase $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ está marcada com o.

Na Figura 19, nós mostramos o espectro FTIR *ex situ* do Na-NRTi termicamente tratado entre 100 e 1000 °C. Da temperatura ambiente até 800 °C, o espectro FTIR não exhibe mudanças significativas (setas para cima) que possam ser observadas. Na temperatura próxima a 1000 °C, nós podemos verificar (setas para baixo) a mudança de fase que é resultado da mistura de fases ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) imposta pelo tratamento térmico da amostra Na-NRTi.

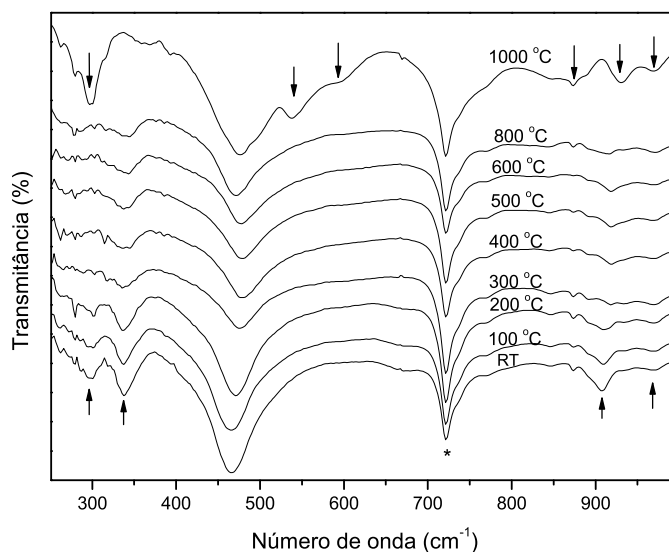


Figura 19: Espectros FTIR *ex situ* das nanofitas de titanato (Na-NRTi). * representa a banda do Nujol.

Na Figura 20 mostramos as imagens de MEV das amostras de Na-NRTi (a) a temperatura ambiente e tratadas a temperatura de (b) 800 °C e (c) 1000 °C. Nós podemos claramente observar que o tratamento térmico a altas temperaturas (1000 °C) induz mudanças morfológicas indicadas pela formação grandes bastões (sólidos estendidos “bulk”).

A partir das medidas realizadas, podemos sugerir que espectroscopia Raman é capaz de monitorar as mudanças estruturais e morfológicas de forma bastante clara, rápida e sensível. Assim, podemos utilizar a espectroscopia Raman para investigar e identificar com um pouco mais de clareza a morfologia e a estrutura cristalina das nanoestruturas de titanato de sódio.

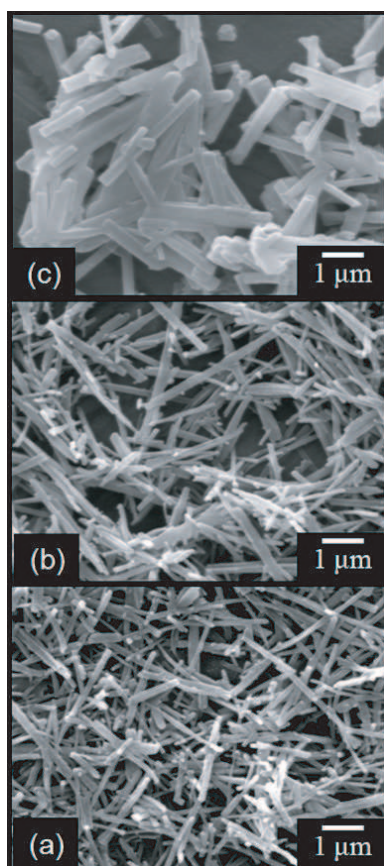


Figura 20: Imagens de MEV para as nanofitas de titanato (Na-NRTi) (a) à temperatura ambiente e tratadas à temperatura de (b) 800 °C e (c) 1000 °C.

3.2 Nanotubos de Titanato de Sódio trocados com Ce^{4+}

3.2.1 Estrutura, composição e morfologia

Na Figura 21, mostramos o espectro de FTIR do Na-NTTi (espectro inferior) e do Ce-NTTi (espectro superior). O espectro FTIR do Na-NTTi e do Ce-NTTi são similares sugerindo que a estrutura dos nanotubos não foi afetada de forma significativa pela reação de troca iônica com Ce^{4+} , ou seja, as paredes dos nanotubos que são compostas primariamente por octaédros de Ti-O não são deformadas ou degradadas durante a reação. Entretanto, o pico localizado por volta de 890 cm^{-1} (espectro inferior) foi bastante afetado pela reação com Ce^{4+} (espectro superior), ou seja, foi observado um decréscimo na energia vibracional do octaédro TiO_6 resultando em um “amolecimento” (“softening”) das vibrações internas do mesmo. As mudanças nos modos de estiramento para as ligações terminais Ti-O (890 cm^{-1}) pode ser entendida em termos da interação do íon Ce^{4+} com essas ligações terminais. A grande largura das bandas no espectro de FTIR dificulta uma

análise detalhada das mudanças na estrutura dos nanotubos devido a reação de troca iônica pela simples observação destas bandas, mas uma melhor investigação dos modos de vibração pode ser feita através da obtenção dos espectros Raman da amostra onde temos uma melhor definição de bandas. (17, 21, 34) No encarte da Figura 21, mostramos a região de alta energia no espectro de FTIR do Na-NTTi e do Ce-NTTi. Podemos identificar as vibrações relacionadas às moléculas de água adsorvidas e presentes na região interparedes nas amostras (por volta de 1640 e 3400 cm^{-1}).

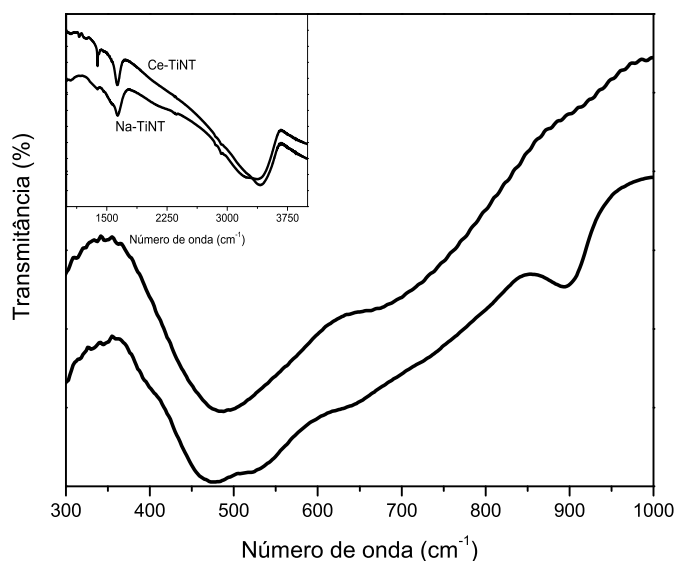


Figura 21: Espectros de FTIR das amostras Na-NTTi (espectro inferior) e Ce-NTTi (espectro superior). O encarte mostra a região espectral de alta energia.

A intercalação do NH_4^+ nos nanotubos de titanato seria possível em princípio, porém nas nossas condições experimentais de pH altamente básico da amostra, a intercalação do íon NH_4^{4+} não seria viável, além de que nós não observamos esta intercalação no espectro FTIR do Ce-NTTi. Para esclarecer esta dúvida sobre o íon intercalado, nós realizamos uma reação de troca iônica entre o Na^+ e o NH_4^+ . Nesta reação utilizamos 100 mL de solução de cloreto de amônio com concentração de $0,05\text{ mol/L}$ sob as mesmas condições experimentais descritas para a reação de troca iônica com o Ce^{4+} , onde obtivemos a amostra de nanotubos de titanato trocada ionicamente com NH_4^+ (a partir deste ponto NH_4 -NTTi). Após todo o processo experimental para a obtenção da amostra trocada ionicamente, nós realizamos uma medida de espectroscopia de FTIR da mesma. A Figura 22 mostra uma comparação entre os espectros FTIR do Ce-NTTi, NH_4 -NTTi e do $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ usado como precursor. A análise dos espectros na Figura 22 indica que

o NH_4^+ está intercalado na estrutura dos nanotubos de titanato, pois sua assinatura no espectro FTIR é a banda intensa em torno de 1400 cm^{-1} e o ombro em 1450 cm^{-1} . Ambas bandas atribuídas ao íon NH_4^+ não foram observadas no espectro FTIR da amostra Ce-NTTi.

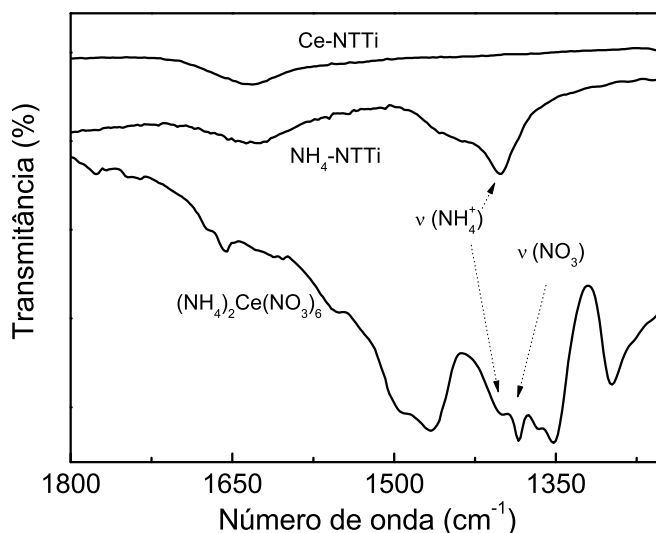


Figura 22: Espectros de FTIR das amostras Ce-NTTi (espectro superior), NH_4 -NTTi (espectro central) e $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (espectro inferior).

O espectro Raman para o Na-NTTi (espectro inferior) e Ce-NTTi (espectro superior) são mostrados na Figura 23. Existem algumas diferenças entre os espectros das amostras antes e depois da troca iônica. O espectro Raman do Na-NTTi exibe modos vibracionais por volta de 160 e 196 cm^{-1} que podem ser identificados como modos de vibração da rede, bandas por volta de 280 , 450 , 660 e 695 cm^{-1} que são identificadas como modos de vibração do octaédro TiO_6 e uma banda por volta de 900 cm^{-1} relacionada com as ligações terminais não compartilhadas, como já mencionamos anteriormente. Nós observamos que o Na-NTTi e o Ce-NTTi têm as mesmas características vibracionais no espectro Raman para as energias intermediárias (modos vibracionais do octaédro TiO_6), indicando que a possível intercalação do íon Ce^{4+} não afeta os modos vibracionais intermediários de forma significativa. O modo em 900 cm^{-1} foi deslocado após a reação de troca com íon Ce^{4+} . Isto pode ser um efeito gerado pela interação do íon Ce^{4+} com os átomos terminais (oxigênio) da parede dos nanotubos, podendo esse ser um indício de intercalação. Os modos por volta de 160 e 195 cm^{-1} foram deslocados também na direção de uma menor energia após a realização da reação de troca iônica, corroborando com a tese da troca dos

íons Na^+ por Ce^{4+} nos nanotubos de titanato. Estes resultados podem ser entendidos considerando que o íon Ce^{4+} possui uma maior massa que o íon Na^+ , resultando assim em uma diminuição (“amolecimento”) das “frequências de vibração” destes modos. Não foi possível observar modos vibracionais relacionados com outras fases cristalinas que possam ter sido formadas após a reação de troca iônica.

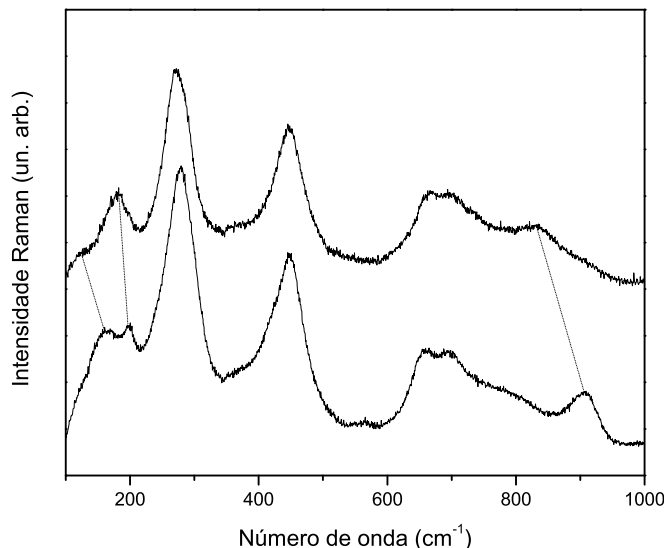


Figura 23: Espectro Raman das amostras Na-NTTi (espectro inferior) e Ce-NTTi (espectro superior). As linhas tracejadas na diagonal vertical representam o deslocamento dos modos vibracionais.

Na Figura 24, nós mostramos o difratograma de raios-X (DRX) das amostras Na-NTTi (difratograma inferior) e Ce-NTTi (difratograma superior). O perfil de difração da amostra Ce-NTTi reproduz bem o da Na-NTTi salvo algumas discrepâncias. Variações na intensidade relativa de picos de difração diferentes para o Na-NTTi e o Ce-NTTi são observados e podem ser relacionadas à intercalação do íon Ce^{4+} no lugar do Na^+ . O pico de difração próximo a 10° do Ce-NTTi está um pouco deslocado para menores valores de 2θ em relação ao mesmo pico no DRX do Na-NTTi. Este resultado indica um aumento na distância interlamelar que deve estar sendo causado pela troca do íon de menor raio iônico (Na^+ , por volta de $1,020 \text{ \AA}$) por um de maior raio (Ce^{4+} , por volta de $1,034 \text{ \AA}$) na região interparedes do nanotubo. O pico é alargado e assimétrico sugerindo que o ambiente químico entre as camadas é desordenado. Estes resultados nos permitem concluir que o nanotubo de titanato trocado ionicamente com Ce^{4+} possui a mesma morfologia e estrutura do seu precursor.

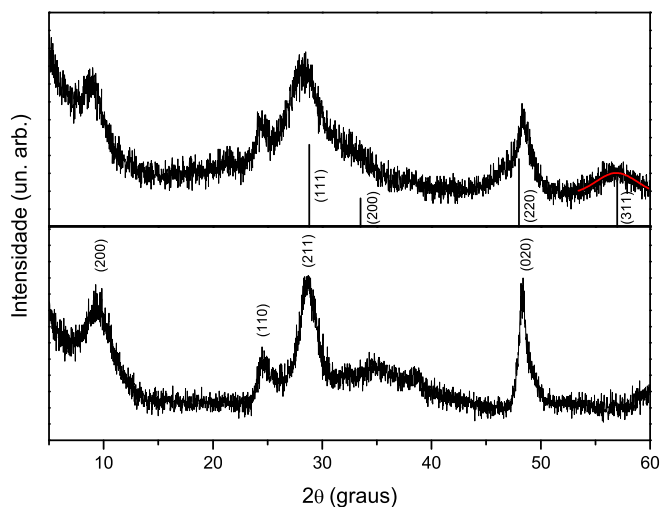


Figura 24: Difratoograma de raios-X das amostras Na-NTTi (difratograma inferior) e Ce-NTTi (difratograma superior). O padrão JCPDS para o CeO_2 é mostrado também como linhas verticais abaixo do DRX do Ce-NTTi.

O pico de difração largo por volta de 58° não pode ser atribuído ao nanotubo de titanato. Este pico é identificado como sendo o plano cristalino (311) do óxido de cério (CeO_2). Além disso, ombros são observados por volta de 33° e 48° , que são atribuídos como os planos (200) e (220) do CeO_2 sugerindo a presença da fase nanocristalina de CeO_2 na amostra Ce-NTTi. A posição angular 2θ e a intensidade relativa dos picos de difração do CeO_2 “bulk” são indicadas por linhas verticais na Figura 24 (JCPDS 78-0694). O tamanho médio dos cristalitos de CeO_2 pode ser estimado através DRX usando-se a equação de Scherrer.(50) Devido a interferência dos picos de difração do nanotubo de titanato, nós utilizamos somente o pico de difração do plano (311) do CeO_2 para estimar o tamanho das nanopartículas usando o DRX. O tamanho médio calculado das nanopartículas de CeO_2 foi estimado como sendo por volta de 4 nm. Os modos do CeO_2 não foram observados nos espectros FTIR e Raman (Figuras 21 e 23), pois as “frequências vibracionais” do mesmo coincidem com às bandas relacionadas às vibrações do octaédro TiO_6 .(24) Além disso, a ausência da assinatura vibracional do CeO_2 está relacionada com a baixa intensidade dos sinais FTIR e Raman das nanopartículas de CeO_2 em comparação com os dos nanotubos de titanato. Isto pode estar relacionado com o fato de que as nanopartículas de CeO_2 presentes na amostra serem muito pequenas, levando assim a um sinal vibracional pouco intenso, pois a quantidade de centro absorvedores e espalhadores é muito maior para os nanotubos de titanato (predominância de fase e morfologia).(24) Porém, para confirmar a

presença, o tamanho e a morfologia das nanopartículas de CeO_2 realizamos experimentos de microscopia eletrônica de transmissão das amostras.

A composição química das amostras Na-NTTi e Ce-NTTi foram investigadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). O espectro de EDS das amostras foram obtidos e os resultados são mostrados na Figura 25. No caso da amostra Ce-NTTi, nós observamos a presença dos picos relacionados com o cério e não observamos a presença do pico relacionado com sódio. Com isso, podemos concluir que a reação de troca iônica (Ce^{4+} substituindo Na^+) foi bastante eficiente. Entretanto, a razão Ce/Ti na amostra Ce-NTTi não é tão menor, o quanto esperaríamos devido ao menor número de Ce^{4+} que se necessita para substituir os Na^+ , que a razão Na/Ti na amostra Na-NTTi. Este resultado pode ser entendido através da contribuição feita ao sinal EDS do cério contido nas nanopartículas de CeO_2 que estão agregadas aos nanotubos de titanato.

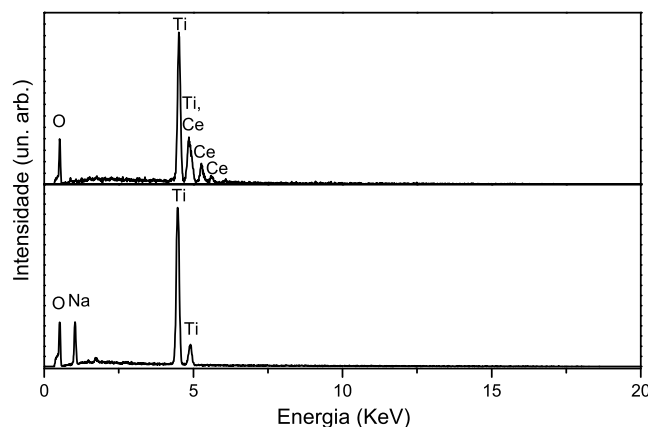


Figura 25: Espectro de EDS das amostras Na-NTTi (espectro inferior) e Ce-NTTi (espectro superior). Os picos relacionados ao sódio e o cério estão identificados no espectro.

Nas Figuras 26(a) e (b), nós mostramos as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras Na-NTTi e Ce-NTTi, respectivamente. Os nanotubos de titanato possuem sua morfologia tubular formado por multi-camadas com diâmetro médio externo (interno) de 10 nm (5 nm) e um comprimento de várias dezenas de nm. Da amostra Ce-NTTi, nós podemos observar que, após a reação de troca iônica, os nanotubos de titanato preservam sua morfologia tubular e diâmetros médios. Entretanto, o Ce-NTTi é decorado com nanopartículas cristalinas, como mostrado na Figura 26(c).

Pela análise das imagens de MET o tamanho médio dos nanocristais fica em torno de 3,9 nm (ver histograma no encarte da Figura 26(b)), que concorda muito bem com o tamanho estimado por DRX. Nós usamos aproximadamente 50 partículas para construir o histograma mostrado no encarte da Figura 26(b). Podemos afirmar que o processo de troca iônica do Na^+ por Ce^{4+} não afeta a morfologia do nanotubo, mas gera o crescimento de nanopartículas nas paredes externas dos nanotubos.

Na Figura 27, nós mostramos a imagem em alta resolução de um nanotubo de titanato decorado com nanopartículas de CeO_2 . No encarte da Figura 27 mostramos o padrão da transformada de Fourier da imagem em alta resolução. A distância interplanar atômica é estimada como sendo 0,31 a 0,32 nm para os nanocristais, que está de acordo com a distância interplanar dos planos (111) do CeO_2 . A pequena diferença entre as distâncias pode ser causada por diferentes concentrações de vacâncias nos nanocristais. (19, 72) Assim, as nanopartículas são confirmadas como sendo CeO_2 através do DRX e da imagem de alta resolução mostrada na Figura 27, formando assim um novo sistema híbrido.

A formação das nanopartículas de CeO_2 na superfície do nanotubo pode ser explicada através da precipitação dos íons Ce^{4+} (veja Figura 28). A precipitação acontece devido a presença de íons OH^- adsorvidos nas paredes externas dos nanotubos levando ao pH altamente alcalino do mesmo. Isto acontece devido ao fato de que as lavagens realizadas não foram suficientes para remover todos os íons OH^- adsorvidos na superfície, uma vez que as lavagens foram realizadas com água deionizada gerando um pH do sobrenadante com valores entre 11 e 12.

Na Figura 29 podemos observar um esquema que representa o esboço da disposição dos íons e das nanopartículas de CeO_2 antes e após a troca iônica realizada nos nanotubos de titanato. Podemos observar a troca do Na^+ pelo Ce^{4+} na região interlamelar do nanotubo e a formação das nanopartículas de CeO_2 nas paredes externas do nanotubo por precipitação.

3.2.2 Propriedades óticas

Na Figura 30 mostramos o espectro de absorção no UV-Vis por refletância difusa para as amostras Na-NTTi (espectro à esquerda) e Ce-NTTi (espectro à direita). Nós podemos observar que o Na-NTTi tem uma forte banda de absorção na região do ultra-violeta (abaixo de 350 nm) que limita seu uso como catalisador heterogêneo operando com excitação na região do visível. A energia de “band gap” do Na-NTTi foi calculada a partir do espectro de absorção no UV-Vis e utilizando a metodologia padrão de Kubela-Munk, onde obtivemos um valor de aproximadamente 3,45 eV, concordando com resultados obtidos na literatura.(25)

A intercalação do íon Ce^{4+} no lugar do Na^+ na estrutura dos nanotubos de titanato deslocou o limiar da banda de absorção para 450 nm, assim sendo possível a utilização destes nanotubos de titanato, trocados ionicamente com Ce^{4+} , como fotocatalisador operando com excitação na região violeta-azul do espectro visível. Este deslocamento para menor energia do limiar da banda de absorção pode ser entendido como sendo devido aos efeitos da intercalação do Ce^{4+} na estrutura dos nanotubos e/ou da presença das nanopartículas de CeO_2 decorando os nanotubos, fazendo com que exista uma mudança na energia de “band gap” dos nanotubos de titanato e/ou uma adição da banda de absorção das nanopartículas de CeO_2 à banda dos nanotubos de titanato.

O deslocamento do limiar da banda de absorção dos nanotubos de titanato em direção da região visível, também já foi observado para a intercalação com outros metais como Co, Fe, Bi, Cd e Ni.(25, 46, 51, 56, 73) Estimamos através do espectro de absorção no UV-Vis a energia de “band gap” para as amostras de nanotubos Ce-NTTi. O valor estimado foi de aproximadamente 2,70 eV. Diante deste resultado, ficamos mais propensos a acreditar que o deslocamento observado no limiar da banda de absorção para o Ce-NTTi tem uma contribuição principal da intercalação do íon Ce^{4+} , pois nanopartículas de CeO_2 com tamanho próximo das nanopartículas encontradas decorando os nanotubos possuem uma energia de “band gap” por volta de 3,44 eV.(55) O Ce-NTTi possui uma energia de “band gap” bem abaixo da energia de nanopartículas de CeO_2 . A exata contribuição da intercalação do Ce^{4+} na redução da energia de “band gap” dos nanotubos de titanato tem que ser objeto de estudos mais aprofundados posteriormente. Entretanto, diante do discutido na Introdução é possível que a presença de Ce^{4+} na estrutura dos nanotubos de titanato (semicondutores) resulta no aparecimento de níveis eletrônicos de defeitos, ocasionando assim o aparecimento de níveis de energia dentro da banda proibida do semicondutor. Com a redução da energia de “band gap” dos nanotubos de titanato na

direção do visível, podemos avaliar o desempenho fotocatalítico deste novo sistema híbrido (Ce-NTTi) com relação a uma fonte de excitação atuando na região do visível.

3.2.3 Propriedades fotocatalíticas

Para avaliar a performance fotocatalítica do Ce-NTTi, realizamos experimentos de fotocatalise heterogênea usando uma solução do corante têxtil azul reativo 19 como espécie química a ser oxidada em um fotoreator sob irradiação solar simulada através de uma lâmpada. Este corante é amplamente utilizado na indústria têxtil para tingir fibras de algodão. Posteriormente a etapa de exposição a luz visível fizemos medidas de absorção no UV-Vis e avaliamos o carbono orgânico total (TOC), para analisar o nível de degradação do corante.

Na Figura 31 temos o espectro de absorção no UV-Vis do corante após a fotodegradação utilizando o Ce-NTTi como fotocatalisador. Podemos observar uma forte redução na intensidade de absorção do corante com relação ao tempo de exposição utilizando luz visível. Tais espectros evidenciam uma perda significativa de cor. Além da redução de cor, observamos também um decréscimo do TOC.

Os resultados da redução de cor e TOC em função do tempo de exposição, são mostrados na Figura 32. Podemos observar uma redução de cerca de 70 por cento do TOC e de 65 por cento da cor ao longo dos 120 min de exposição. Sob as mesmas condições experimentais os nanotubos de titanato de sódio (Na-NTTi) não apresentaram atividade fotocatalítica quando excitados através de luz com perfil similar à radiação solar. Quando comparado com o Na-NTTi nas mesmas condições, o Ce-NTTi exibiu uma forte atividade fotocatalítica para a degradação do corante azul reativo 19 sob irradiação com luz visível solar simulada (através de uma lâmpada). A atividade fotocatalítica do Ce-NTTi também foi testada sob irradiação solar natural e os resultados mostraram uma redução de cor por volta de 30 por cento em 50 minutos de exposição à luz solar natural.

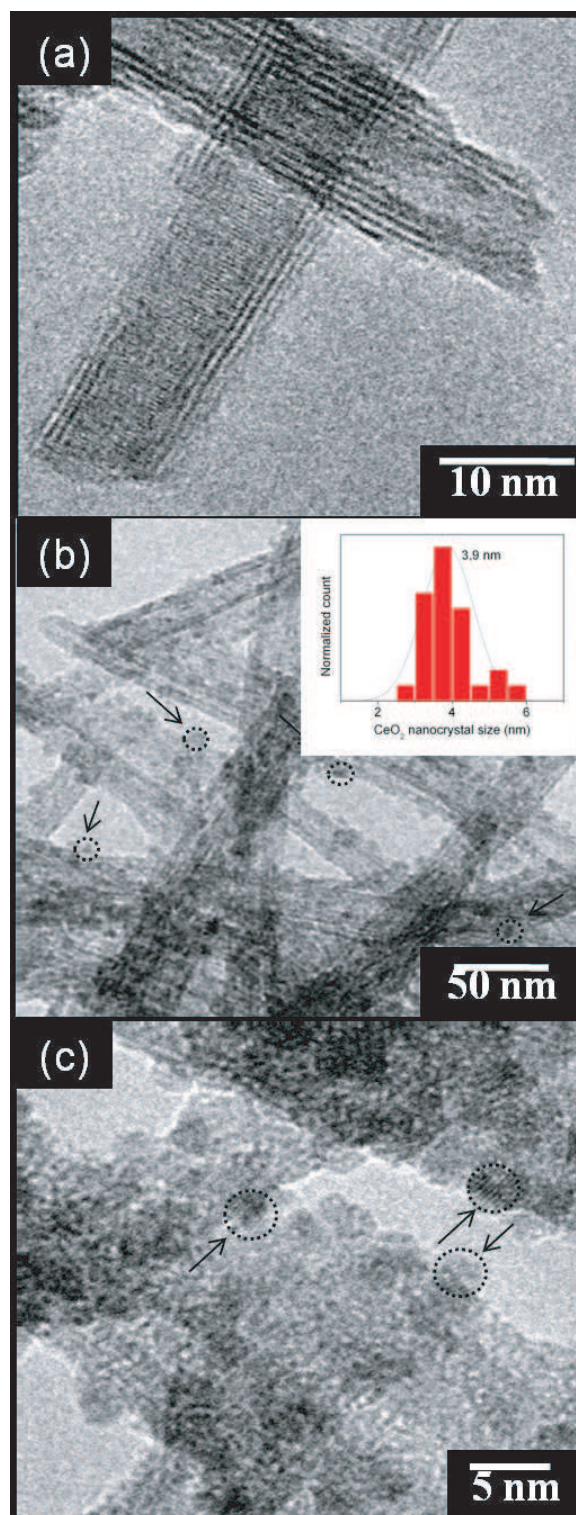


Figura 26: Imagens de MET das amostras (a) Na-NTTi e (b) Ce-NTTi e (c) MET de alta resolução do Ce-NTTi. A distribuição normal de tamanho do nanocristal é mostrada dentro de (b). Em (c) mostramos áreas selecionadas que ilustram a difração de elétrons, caracterizando que as nanopartículas são cristalinas.

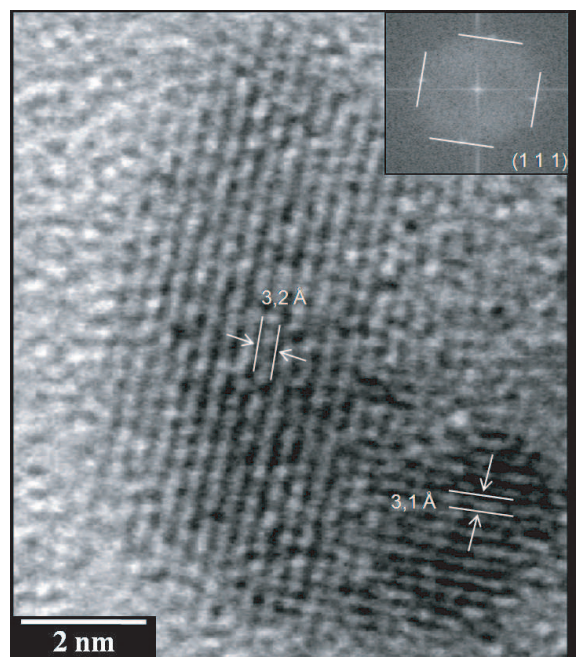


Figura 27: Imagem de MET em alta resolução de duas nanopartículas de CeO_2 selecionadas que estão ancoradas na superfície do nanotubo com suas respectivas distâncias interplanares. No encarte temos a transformada de Fourier da imagem das nanopartículas.

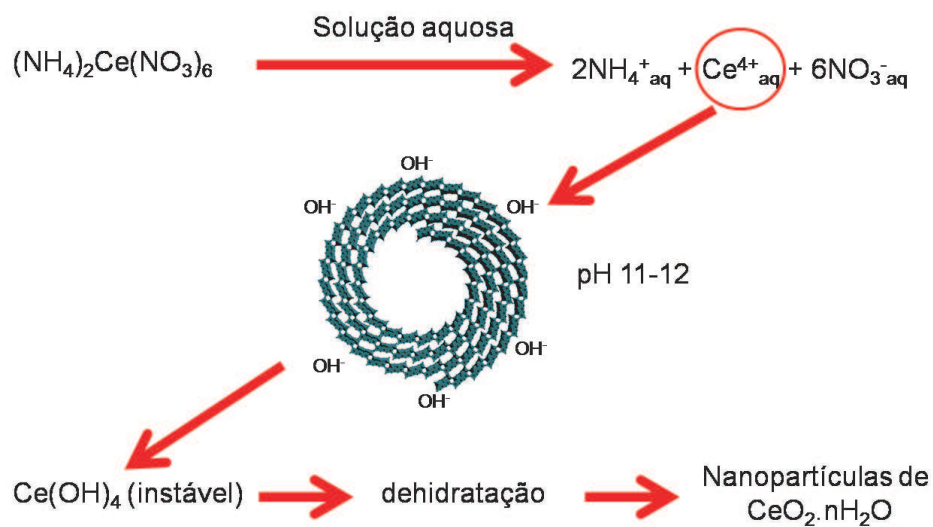


Figura 28: Esquema demonstrativo da precipitação dos íons Ce^{4+} e formação do CeO_2 ocorrida na troca iônica nos nanotubos de titanato.

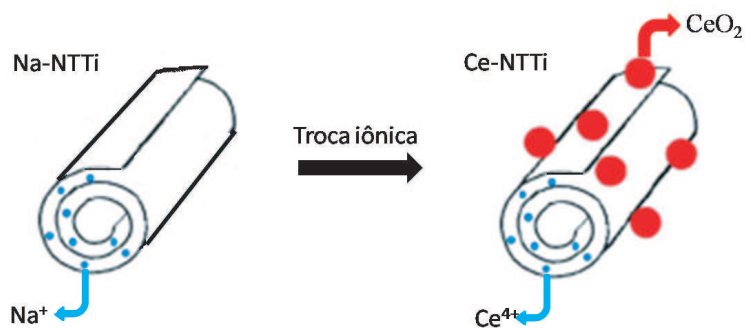


Figura 29: Esquema demonstrativo da troca iônica nos nanotubos de titanato.

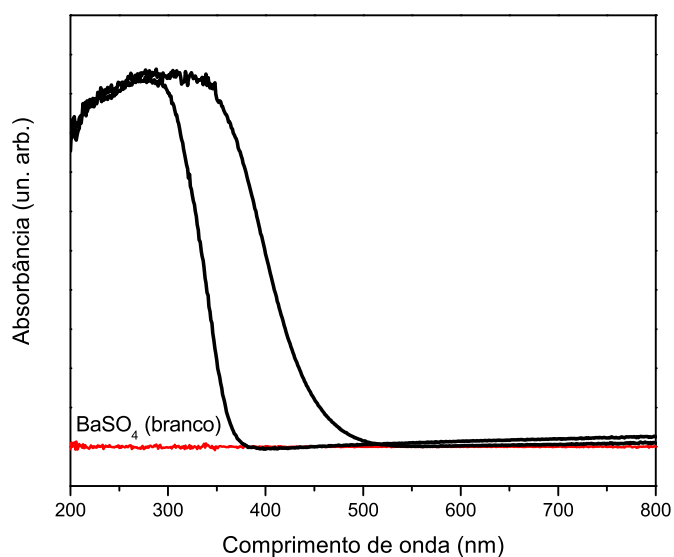


Figura 30: Espectro de absorção UV-Vis por refletância difusa das amostras Na-NTTi (espectro à esquerda), Ce-NTTi (espectro à direita) e BaSO₄ (espectro inferior, utilizado com referência).

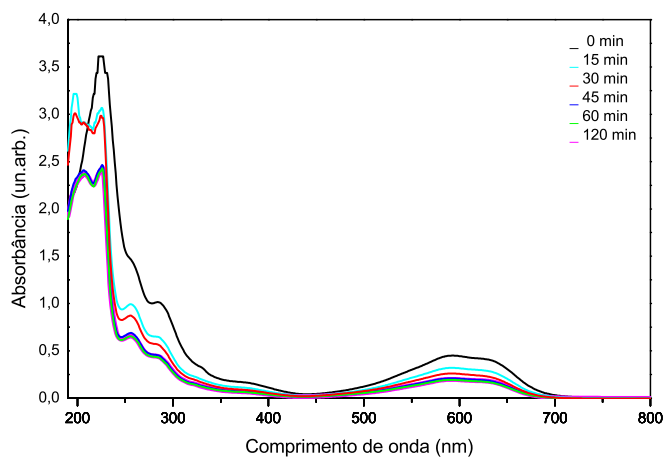


Figura 31: Espectro de absorção no UV-Vis do corante têxtil azul reativo 19 após degradação com luz solar simulada utilizando o Ce-NTTi como agente fotocatalisador.

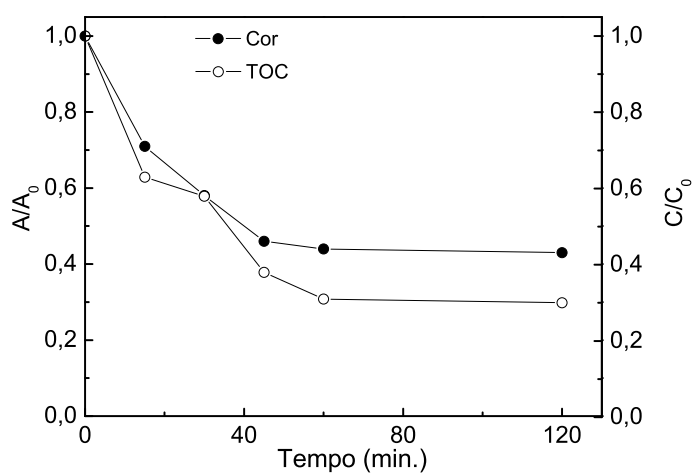


Figura 32: Valores da absorbância relativa (círculos sólidos) e carbono orgânico total - TOC (círculos abertos) medidos em função do tempo de exposição do corante azul reativo 19 aos CeNTTis quando excitados com uma lâmpada que simula o espectro de luz solar.

4 Conclusões

As propriedades estruturais, morfológicas e vibracionais das nanoestruturas de titanato de sódio (nanotubos e nanofitas) em função da temperatura foram investigadas. Os espectros vibracionais do Na-NTTi e do Na-NRTi exibem claras e distintas assinaturas, sugerindo que a morfologia e o tamanho destas nanoestruturas desempenham um papel fundamental na observação dos modos vibracionais. Mostramos que é possível utilizar a espectroscopia Raman e FTIR para identificar a morfologia das nanoestruturas de titanatos. Além disso, o Na-NTTi e Na-NRTiOx têm estruturas cristalinas lamelares similares ao trititanato de sódio, podendo as suas composições serem escritas como: $(Na_{2-x}H_xTi_3O_7 \cdot nH_2O)$. As análises das imagens de MEV das amostras (Na-NTTi, Na-NxTi e Na-NRTi) nos influenciam a pensar que o mecanismo de formação das nanofitas é composto por um amadurecimento de Ostwald e/ou ligação orientada dos nanotubos de titanato formados pela reação hidrotérmica do anatásio com solução aquosa de NaOH em função da temperatura e do tempo de tratamento.

Estudamos a decomposição térmica das nanofitas de titanato obtidas via método hidrotérmico para um melhor entendimento da evolução da estrutura cristalina das amostras. O tratamento térmico do Na-NRTi leva a várias modificações na estrutura e morfologia do mesmo. Modificações estas que estão descritas a seguir: Em torno de 200 °C, a água interlamelar é liberada e a distância entre as paredes diminui. Em torno de 300 °C, com a perda de água estrutural, a amostra começa uma transformação de fase gradual para o $Na_2Ti_6O_{13}$ “bulk” conforme observação da evolução dos espectros Raman e DRX, por consequência do aumento nesta temperatura da desordem estrutural de algumas nanofitas. Grande parte das nanofitas permanecem inalteradas até atingirem temperaturas superiores a 600 °C, onde ocorre uma transformação direta levando as nanofitas de titanato (Na-NRTi) para a fase $Na_2Ti_3O_7$ “bulk”. Com o aumento da temperatura as mudanças estruturais tornam-se evidentes e em torno de 800 °C a presença de uma mistura de fases $Na_2Ti_3O_7$ e $Na_2Ti_6O_{13}$ “bulk” é observada. Por outro lado, as mudanças estruturais ocorridas com o aumento de temperatura também envolvem uma

mudança morfológica, levando à formação de grandes bastões (“bulk”). Ambas mudanças estruturais e morfológicas foram claramente capturadas no espectro Raman favorecendo o uso desta técnica para o monitoramento da evolução térmica das propriedades das nanofitas de titanato. Este trabalho contribuiu para o aprimoramento do entendimento das propriedades das nanoestruturas através do acesso à evolução térmica das mesmas, e estabelece que os nanotubos e as nanofitas de titanato (como preparados) têm estruturas similares entre si, com a formação de lamelas em boa concordância com a estrutura da fase trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).

Com relação a síntese e caracterização do Ce-NTTi, podemos concluir que as reações de troca iônica realizadas com os nanotubos de titanato de sódio levaram à intercalação de íons Ce^{4+} no lugar dos íons Na^+ na estrutura dos nanotubos e a formação de nanocristais de CeO_2 decorando a superfície externa dos nanotubos. Os resultados mostraram que as reações de troca iônica não comprometeram a estrutura e morfologia dos nanotubos de titanato, mas introduziram relevantes mudanças nas suas propriedades óticas e eletrônicas. O efeito conjunto dos nanotubos de titanato trocados ionicamente e dos nanocristais de CeO_2 levam a um sistema híbrido cujo limiar da banda de absorção é deslocado na direção da região do visível em relação ao nanotubo de titanato precursor. Acredita-se que o deslocamento para menor energia observado para o Ce-NTTi (cerca de 0,75 eV) tem como contribuição principal a intercalação do íon Ce^{4+} , mas o mecanismo responsável por esse deslocamento necessita de um estudo mais detalhado visando separar a contribuição da intercalação do Ce^{4+} da presença das nanopartículas de CeO_2 decorando as paredes dos nanotubos.

As propriedades fotocatalíticas do Ce-NTTi foram investigadas através da fotodegradação do corante têxtil azul reativo 19 em luz visível simulada. Os resultados nos mostraram uma redução de cerca de 70 por cento do carbono orgânico total e de 65 por cento da cor do corante em 120 min. A redução da cor foi obtida também usando-se o Ce-NTTi sob condições de irradiação solar natural. Portanto, o novo sistema híbrido obtido (Ce-NTTi) neste trabalho abre oportunidades para o uso desta nanoestrutura como fotocatalisador para excitações na região do visível.

Apêndice

Artigos Científicos

- *Structural and vibrational properties of CeO₂ nanocrystals* I. O. Mazali, B. C. Viana, O. L. Alves, A. G. Souza Filho and J. Mendes Filho. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 68, No. 4, 622-627, (2007).
- *Structural, Morphological and Vibrational Properties of Titanate Nanotubes and Nanoribbons* B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho and O. L. Alves. Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 20, No. 1, 167-175, (2009).
- *Decorating titanate nanotubes with CeO₂ nanoparticles*, B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho, C. M. Rodrigues, S. G. Moraes, J. Mendes Filho and O. L. Alves. The Journal of Physical Chemistry C, a ser publicado. DOI: 10.1021/jp9068043.

Apresentações em Congressões

- *Estudo de nanocristais de CeO₂ crescidos dentro do vidro poroso Vycor*, B. C. Viana, I. O. Mazali, O. L. Alves, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho. Encontro de físicos do Norte Nordeste, 2006.
- *Raman scattering studies of CeO₂ nanocrystals dispersed into porous Vycor glass*, B. C. Viana, I. O. Mazali, O. L. Alves, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho. V encontro da SBPMat, Brazilian MRS meeting, 2006.
- *Phonon confinement in Raman spectra of the TiO₂ and CeO₂ nanocrystals*, B. C. Viana, A. G. Souza Filho, I. O. Mazali, J. Mendes Filho, O. L. Alves. Workshop on Optics Applied to Quantum Information and Nanotechnology, 2007.

- *Propriedades estruturais, morfológicas e vibracionais dos nanotubos e nanofitas de titanato* B. C. Viana, A. G. Souza Filho, J. Mendes filho, O. P. Ferreira, O. L. Alves. XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008.
- *Propriedades vibracionais do picrato de pilocarpina por espectroscopias FT-Raman e FT-IR* J. H. da Silva, P. T. C. Freire, J. A. Lima Junior, M. C. F. Oliveira, B. C. Viana, F. M. Pontes, A. M. R. Teixeira, R. R. F. Bento. XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2008.
- *Characterization of titanate nanotubes decorated with CeO₂ nanoparticles* B. C. Viana, A. G. Souza Filho, J. Mendes filho, O. P. Ferreira, C. M. Rodrigues, O. L. Alves. XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009.
- *Spectroscopic characterization (FTIR, EDX and XRD) of a theropods dinosaur from Ipubi Formation of Araripe Basin* J. H. da Silva, A. A. F. Saraiva, N. A. M. Andrade, F. E. Sousa Filho, B. C. Viana, P. T. C. Freire. XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009.
- *Ce ion-exchanged titanate nanotubes decorated with ceria nanoparticles*, B. C. Viana, O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho, C. M. Rodrigues, S. G. Moraes, J. Mendes Filho and O. L. Alves. 11th International Conference on Advanced Materials, 2009.

Referências

- 1 AJAYAN, P. M. Nanotubes from carbon. *Chemical Reviews*, v. 99, p. 1787–1799, 1999.
- 2 REMSKAR, M. Inorganic nanotubes. *Advanced Materials*, v. 16, n. 17, p. 1497–1504, 2004.
- 3 TENNE, R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, v. 1, n. 2, p. 103–111, 2006.
- 4 CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, 2007.
- 5 THOMPSON, T. L.; YATES, J. T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes. *Chemical Reviews*, v. 106, n. 10, p. 4428–4453, 2006.
- 6 FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.
- 7 FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. *TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications*. 5a. ed. USA: BKC, 1999.
- 8 DAGAN, G.; TOMKIEWICZ, M. TiO₂ aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 49, p. 12651–12655, 1993.
- 9 BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. Elongated titanate nanostructures and their applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n. 8, p. 977–997, 2009.
- 10 IDAKIEV, V. et al. Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A-General*, v. 281, n. 1-2, p. 149–155, 2005.
- 11 LI, J. R.; TANG, Z. L.; ZHANG, Z. T. H-titanate nanotube: a novel lithium intercalation host with large capacity and high rate capability. *Electrochemistry Communications*, v. 7, n. 1, p. 62–67, 2005.
- 12 ANPO, M.; WADA, T.; KUBOKAWA, Y. Photochemistry in adsorbed layer. Effects of surface pretreatments upon photolysis of adsorbed 2-pentanone. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 48, p. 2663–3666, 1975.
- 13 REDDY, B. M.; KHAN, A. Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ mixed oxides: Influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 9, n. 3, p. 155–171, 2005.

- 14 GAO, T. et al. Topological properties of titanates nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 25, p. 9272–9277, Jun 2008.
- 15 KASUGA, T. et al. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials*, v. 11, n. 15, p. 1307, 1999.
- 16 YAO, B. D. et al. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 2, p. 281–283, 2003.
- 17 WANG, Y. Q. et al. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 365, n. 5–6, p. 427–431, 2002.
- 18 CHEN, Q. et al. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 58, p. 587–593, 2002.
- 19 ZHANG, S. et al. Formation mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 91, n. 25, 2003.
- 20 ZHANG, S.; CHEN, Q.; PENG, L. M. Structure and formation of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes in an alkali environment. *Physical Review B*, v. 71, n. 1, 2005.
- 21 SUN, X. M.; LI, Y. D. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry-A European Journal*, v. 9, n. 10, p. 2229–2238, 2003.
- 22 WU, D. et al. Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 2, p. 547–553, 2006.
- 23 FERREIRA, O. P. et al. Unveiling the structure and composition of titanium oxide nanotubes through ion exchange chemical reactions and thermal decomposition processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 2, p. 393–402, 2006.
- 24 VIANA, B. C. et al. Structural, morphological and vibrational properties of titanate nanotubes and nanoribbons. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, p. 167–175, 2009.
- 25 MORGADO, E. et al. Characterization and thermal stability of cobalt-modified 1-d nanostructured trititanates. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, n. 1, p. 172–181, 2009.
- 26 HUANG, J. et al. High-temperature formation of titanate nanotubes and the transformation mechanism of nanotubes into nanowires. *Crystal Growth and Design*, v. 9, n. 8, p. 3632–3637, 2009.
- 27 MA, R. Z. et al. Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 13, p. 6210–6214, 2005.
- 28 FERREIRA, O. P. Tese (Doutorado) — Unicamp, 2006.
- 29 LEE, C. K. et al. Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 3, p. 756–760, 2007.

- 30 RAMIREZ-SALGADO, J.; DJURADO, E.; FABRY, P. Synthesis of sodium titanate composites by sol-gel method for use in gas potentiometric sensors. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 8, p. 2477–2483, 2004.
- 31 SAUVET, A.-L. et al. Synthesis and characterization of sodium titanates $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 4508–4515, 2004.
- 32 BAMBERGER, C. E.; BEGUN, G. M. Sodium titanates - stoichiometry and Raman-spectra. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 70, n. 3, p. 48, 1987.
- 33 LINSEBLIGER, A. L.; LU, G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces - principles, mechanisms and their photocatalytic activity. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 735–758, 1995.
- 34 BAVYKIN, D. V. et al. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 22, p. 3370–3377, 2004.
- 35 YUAN, Z. Y.; SU, B. L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 241, n. 1–3, p. 173–183, 2004.
- 36 WEI, M. D. et al. Synthesis of one-dimensional sodium titanate nanostructures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 7, n. 3, p. 1065–1068, 2007.
- 37 MENZEL, R. et al. Impact of hydrothermal processing conditions on high aspect ratio titanate nanostructures. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 25, p. 6059–6068, 2006.
- 38 CAO, J. et al. Effect of sheet distance on the optical properties of vanadate nanotubes. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 4, p. 731–736, 2004.
- 39 HORVATH, E. et al. Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 4, p. 927–931, 2007.
- 40 MORGADO, E. et al. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences*, v. 8, n. 8, p. 888–900, 2006.
- 41 SUMMERS, J. C.; AUSEN, S. A. Interaction of cerium oxide with noble-metals. *Journal of Catalysis*, v. 58, n. 1, p. 131–143, 1979.
- 42 TROVARELLI, A. Catalytic properties of ceria and CeO_2 -containing materials. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, v. 38, n. 4, p. 439–520, 1996.
- 43 KIM, G. Ceria-promoted 3-way catalysts for auto exhaust emission control. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 21, n. 2, p. 267–274, 1982.
- 44 BHATTACHARYYA, A. A. et al. Catalytic sox abatement - The role of magnesium aluminate spinel in the removal of SO_x from fluid catalytic cracking (fcc) flue-gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 27, n. 8, p. 1356–1360, 1988.

- 45 CORMA, A. et al. Hierarchically mesostructured doped CeO_2 with potential for solar-cell use. *Nature Materials*, v. 3, n. 6, p. 394–397, 2004.
- 46 MASUI, T. et al. Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles coated with turbostratic boron nitride. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 3, p. 622–627, 2003.
- 47 MAZALI, I. O. et al. Size-controllable synthesis of nanosized- TiO_2 anatase using porous vycor glass as template. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 8, n. 1, p. 141–148, 2006.
- 48 REDDY, B. M. et al. Structural characterization of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ mixed oxide catalysts by XRD, Raman spectroscopy, HRTEM, and other techniques. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 5, p. 1781–1787, 2005.
- 49 DUTTA, P. et al. Concentration of Ce^{3+} and oxygen vacancies in cerium oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 21, p. 5144–5146, 2006.
- 50 MAZALI, I. O. et al. Structural and vibrational properties of CeO_2 nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, n. 4, p. 622–627, 2007.
- 51 DING, X. et al. Preparation and characterization of Fe-incorporated titanate nanotubes. *Nanotechnology*, v. 17, n. 21, p. 5423–5427, 2006.
- 52 YAMASHITA, H. et al. Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 6, p. 451–452, 1999.
- 53 XU, X. G. et al. Electronic, optical, and magnetic properties of Fe-intercalated $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes: First-principles calculations and experiments. *Physical Review B*, v. 73, n. 16, p. 165403, 2006.
- 54 GENG, J. Q. et al. Carbon-modified TiO_2 nanotubes with enhanced photocatalytic activity synthesized by a facile wet chemistry method. *Scripta Materialia*, v. 59, n. 3, p. 352–355, 2008.
- 55 PHOKA, S. et al. Synthesis, structural and optical properties of CeO_2 nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (pvp) solution route. *Materials Chemistry and Physics*, v. 115, n. 1, p. 423–428, 2009.
- 56 TSUNEKAWA, S.; FUKUDA, T.; KASUYA, A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 3, p. 1318–1321, 2000.
- 57 ANDERSSON, S.; WADSLEY, A. D. Crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *Acta Crystallographica*, v. 14, n. 12, p. 1245, 1961.
- 58 ANDERSSON, S.; WADSLEY, A. D. Structures of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and alkali metal titanates. *Acta Crystallographica*, v. 15, n. 3, p. 194, 1962.
- 59 PAPP, S. et al. The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexa-titanates and their protonated forms. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, n. 5, p. 1614–1619, 2005.

- 60 BOBROVA A.M.;ZHIGUN, I. M. A. Infrared absorption spectra of various titanium compounds. *Journal of applied spectroscopy*, v. 8, n. 1, 1968.
- 61 PENG, G. W.; LIU, H. S. FT-IR and XRD characterization of phase-transformation of heat-treated synthetic natisite ($\text{Na}_2\text{TiOSiO}_4$) powder. *Materials Chemistry and Physics*, v. 42, n. 4, p. 264–275, 1995.
- 62 SU, Y.; BALMER, M. L.; BUNKER, B. C. Raman spectroscopic studies of silicotitanates. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 34, p. 8160–8169, 2000.
- 63 KOLEN'KO, Y. V. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 9, p. 4030–4038, 2006.
- 64 MENG, X. D. et al. Preparation and characterization of sodium titanate nanowires from brookite nanocrystallites. *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 14-15, p. 2163–2170, 2004.
- 65 LIU, X. Y.; COVILLE, N. J. A raman study of titanate nanotubes. *South African Journal of Chemistry*, v. 58, p. 110–115, 2005.
- 66 BAVYKIN, D. V. et al. Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 5, p. 1124, 2006.
- 67 QAMAR, M. et al. The effect of synthesis conditions on the formation of titanate nanotubes. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 49, n. 4, p. 1493–1496, 2006.
- 68 ZARATE, R. A. et al. Chemical composition and phase identification of sodium titanate nanostructures grown from titania by hydrothermal processing. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, n. 4, p. 628–637, 2007.
- 69 MORGADO, E. et al. Effects of thermal treatment of nanostructured trititanates on their crystallographic and textural properties. *Materials Research Bulletin*, v. 42, n. 9, p. 1748–1760, 2007.
- 70 YU, H. G. et al. Effects of hydrothermal post-treatment on microstructures and morphology of titanate nanoribbons. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, n. 2, p. 349–354, 2006.
- 71 SUN, X. M.; CHEN, X.; LI, Y. D. Large-scale synthesis of sodium and potassium titanate nanobelts. *Inorganic Chemistry*, v. 41, n. 20, p. 4996–4998, 2002.
- 72 ZHANG, F. et al. Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 1, p. 127–129, 2002.
- 73 HO, C. M. et al. Morphology-controllable synthesis of mesoporous CeO_2 nano- and microstructures. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 17, p. 4514–4522, 2005.

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](#)