

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE CIÊNCIAS - CAMPUS BAURU  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS  
MATERIAIS.**

**David Santos Souza Padovini**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  $ZrO_2$   
POR ROTA HIDROTÉRMICA**

**Bauru**

**2013**

**DAVID SANTOS SOUZA PADOVINI**

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $ZrO_2$ POR ROTA HIDROTÉRMICA**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador : Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes.

Bauru

2013

Padovini, David Santos Souza.  
Síntese e Caracterização de Nanopartículas de  $ZrO_2$  por  
Rota Hidrotérmica/ David Santos Souza Padovini, 2013.

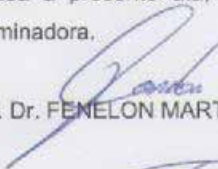
Orientador: Felon Martinho Lima Pontes.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências , Bauru, 2013.

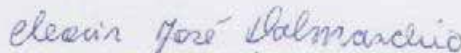
1. Síntese de nanoestruturas. 2. Dióxido de  
Zircônio. 3. Hidrotérmico. Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE DAVID SANTOS SOUZA PADOVINI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 25 dias do mês de outubro do ano de 2013, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MANOEL LIMA DE MENEZES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CLEOCIR JOSÉ DALMASCHIO do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de DAVID SANTOS SOUZA PADOVINI, intitulado "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZrO<sub>2</sub> POR ROTA HIDROTÉRMICA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES

  
Prof. Dr. MANOEL LIMA DE MENEZES

  
Prof. Dr. CLEOCIR JOSÉ DALMASCHIO

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS, o grande autor da vida.

A minha querida esposa Bruna di Richelly Souza Padovini, pela paciência, amor, carinho e dedicação durante a realização desse trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes, pelo apoio e orientação durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo da Silva do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) que possibilitou a realização das caracterizações estruturais e microestruturais.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, do Departamento de Física Unesp-Bauru pela disponibilidade na realização das medidas de Espectroscopia na região do Infravermelho.

Ao laboratório Multiusuário DRX do programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Aos técnicos do Laboratório de Físico-Química na UNESP de Araraquara que possibilitaram as análises de BET.

Ao Departamento de Química da UNESP-BAURU, pela formação, apoio e incentivo.

Padovini, D.S.S. Síntese e caracterização de nanopartículas de  $ZrO_2$  por rota hidrotérmica. 2013. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais)-Unesp, Faculdade de Ciências, Bauru.2013.

## RESUMO

Com o crescimento das aplicações dos nanomateriais, as metodologias de síntese têm se tornado importante para pesquisadores e investidores nesse ramo da ciência. A proposta de síntese rápida, com pouco gasto de energia e com reagentes de fácil acesso é o fator principal para pesquisas com nanopartículas. Neste trabalho, foram sintetizadas nanoestruturas de  $ZrO_2$  utilizando como precursor o butóxido de zircônio pela rota hidrotérmica. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, FT-Raman, FT-IR, BET, MEV, MET e TG. Os resultados das caracterizações mostraram que a rota de síntese utilizada foi eficiente na produção de nanoestruturas cristalinas de  $ZrO_2$  com morfologias diferentes de acordo com a alteração do pH. As amostras apresentaram grande área superficial, conseqüentemente, houve a formação de partículas muito pequenas, na ordem de 2 nm. A análise de FT-IR e TG mostraram que há uma pequena quantidade de material residual na superfície do material após o tratamento térmico, demonstrando que a técnica hidrotermal mostrou-se eficiente tanto na cristalização e crescimento do  $ZrO_2$  com na eliminação do material orgânico proveniente da síntese. Os estudos de adsorção bem como os espectros de FT-IR mostraram que a rodamina B adsorve quimicamente sobre a superfície da zircônia através do grupo carbonila e do nitrogênio carregado positivamente.

**Palavras-chave:** Dióxido de Zircônio, síntese hidrotérmica, nanopartícula.

## ABSTRACT

With the growth of the applications of nanomaterials, synthesis methodologies have become important for researchers and investors in the science field. The proposed rapid synthesis, with little expenditure of energy and reagents easy access is the main factor for research on nanoparticles. In this study, we synthesized nanostructures using  $ZrO_2$  as the precursor zirconium butoxide by hydrothermal route. The materials were characterized by XRD, FT-Raman, FTIR, BET, SEM, TEM and TG. The results of the characterizations showed that the synthesis route used was efficient in the production of crystalline  $ZrO_2$  nanostructures with different morphologies according to the pH change. Samples showed large surface area, therefore, there was the formation of very small particles, on the order of 2nm. Analysis of the FT-IR and TG showed that there is a small amount of residual material on the surface of the material after heat treatment, showing that the hydrothermal technique was effective in both the crystallization and growth of  $ZrO_2$  with the elimination of organic material from the synthesis. Adsorption studies as well as FT-IR spectra of rhodamine B showed that chemically adsorbed on the surface of the zirconia by the carbonyl group and the positively charged nitrogen.

**Key words:** Zirconium Dioxide, hydrothermal synthesis, nanoparticle.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Número de trabalhos publicados em nanociência em percentual da produção científica em nanociência em relação ao total de publicações indexadas na base scopus:1996-2006.....	16
Figura 2- Produção científica em nanociência: países líderes 1996- 2006.....	17
Figura 3- Organização periódica de uma célula unitária.....	21
Figura 4- Representação esquemática do contorno de grão de nanoestruturas.....	22
Figura 5- Organização de planos cristalográficos de nanopartículas de $ZrO_2$ .....	23
Figura 6- Representação das formas polimórficas do $ZrO_2$ : (a) Cúbica; (b)Tetragonal; (c) Monoclínica.....	24
Figura 7- Reator hidrotermal comercial.....	27
Figura 8- Estrutura molecular do butóxido de zircônio.....	28
Figura 9- Estrutura molecular da rodamina B.....	30
Figura 10- Esquemática do processo de síntese do $ZrO_2$ .....	33
Figura 11- Fluxograma da rota de síntese sem alteração do pH.....	35
Figura 12- Fluxograma da rota de síntese com alteração do pH.....	35
Figura 13- Aparelhagem do processo hidrotermal.....	36
Figura 14- Fluxograma da metodologia utilizada para estudo de adsorção.....	37
Figura 15- Difractogramas das amostras sintetizadas com variação de temperatura de 100°C, 150°C e 200°C.....	43
Figura 16- Difractogramas das amostras sintetizadas a 200°C e com variação de pH: 5-6, pH:1 e pH:10.....	44
Figura 17- Espectro FT-Raman das amostras sintetizadas na temperatura de 100°C, 150°C e 200°C.....	47
Figura 18- Espectro FT-Raman das amostras sintetizadas a 200°C e com variação de pH: 5-6, pH:1 e pH:10.....	48
Figura 19- Micrografia com aumento de 5.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR1 obtida na temperatura de 100°C e pH: 5-6.....	50
Figura 20- Micrografia com aumento de 50.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR1 obtida na temperatura de 100°C e pH: 5-6.....	51
Figura 21- Micrografia com aumento de 10.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR2 obtida na temperatura de 150°C e pH: 5-6.....	51
Figura 22- Micrografia com aumento de 200.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR2 obtida na temperatura de 150°C e pH: 5-6.....	52
Figura 23- Micrografia com aumento de 16.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR3 obtida na temperatura de 200°C e pH: 5-6.....	52
Figura 24- Esquemática cíclica da organização do aglomerados de partículas.....	53
Figura 25- Micrografia com aumento de 8.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR3 obtida na temperatura de 200°C e pH: 1.....	54
Figura 26- Micrografia com aumento de 350.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR4 obtida na temperatura de 200°C e pH: 1.....	55

Figura 27- Micrografia com aumento de 30.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR5 obtida na temperatura de 200°C e pH: 10.....	55
Figura 28- Imagem das nanopartículas da amostra HTZR1 obtida na temperatura de 100°C e pH: 5-6.....	57
Figura 29- Imagem com aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR1 obtida na temperatura de 100°C e pH: 5-6.....	57
Figura 30- Imagem das nanopartículas da amostra HTZR2 obtida na temperatura de 150°C e pH: 5-6.....	58
Figura 31- Imagem com aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR2 obtida na temperatura de 150°C e pH: 5-6.....	58
Figura 32 - Imagem das nanopartículas da amostra HTZR3 obtida na temperatura de 200°C e pH: 5-6.....	59
Figura 33- Imagem com aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR3 obtida na temperatura de 200°C e pH: 5-6.....	59
Figura 34- Imagem das nanopartículas da amostra HTZR4 obtida na temperatura de 200°C e pH: 1.....	61
Figura 35- Imagem com aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR4 obtida na temperatura de 200°C e pH: 1.....	61
Figura 36- Imagem das nanopartículas da amostra HTZR5 obtida na temperatura de 200°C e pH: 10.....	62
Figura 37- Imagem com aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR5 obtida na temperatura de 200°C e pH: 1.....	63
Figura 38- Histogramas dos tamanhos das nanopartículas das amostras HTZR1: 100°C; HTZR2: 150°C e HTZR3: 200°C.....	63
Figura 39- Histogramas dos tamanhos das nanopartículas das amostras HTZR3: pH:5-6; HTZR4: pH:1 e HTZR5: pH:10.....	64
Figura 40- Espectro na região do infravermelho das amostras HTZR1:100°C; HTZR2: 150°C e HTZR3: 200°C.....	65
Figura 41- Espectro na região do infravermelho das amostras HTZR3: pH:5-6; HTZR4: pH:1 e HTZR5: pH:10.....	65
Figura 42- Termogravimetria das amostras HTZR1; HTZR2 e HTZR3: 200°C (a) 100°C; (b) 150°C; (c) 200°C.....	67
Figura 43- Termogravimetria das amostras HTZR3; HTZR4 e HTZR5: (a) pH: 5-6, (b) pH: 1, (c) pH: 10.....	67
Figura 44- TG/DTA da cristalização da amostra HTZR1: 100°C.....	68
Figura 45- Espectro UV-VIS após 72 horas de adsorção com intervalos de leitura de 24 horas.....	70
Figura 46- Amostra HTZR3 antes e após a adsorção .....	71
Figura 47- Isoterma de adsorção da amostra HTZR3 (T:200°C e pH: pH: 5-6.....	72
Figura 48- Isoterma de adsorção da amostra HTZR2 (T:150°C e pH: pH: 5-6.....	72
Figura 49- Isoterma de adsorção da amostra HTZR1 (T:100°C e pH: pH: 5-6.....	73
Figura 50- Espectro na região do infravermelho da rodamina B antes e após a adsorção.....	74

Figura 51- Esquematização da possível interação da rodamina B com superfície do  $ZrO_2$ ..... 75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados para síntese do $ZrO_2$ .....	34
Tabela 2- Parâmetros das amostras obtida pela rota híbrida OPM/Hidrotermal....	36
Tabela 3- Diâmetro médio das partículas calculado pela equação de Sherrer.....	45
Tabela 4- Parâmetro de rede das amostras sintetizadas calculado pelo programa Rede 93.....	46
Tabela 5- Frequências das bandas Raman do $ZrO_2$ .....	47
Tabela 6- Valores da área superficial e do diâmetro médio das partículas calculadas a partir da equação que utilizou dados da área superficial.....	48
Tabela 7- Valores da área superficial e a massa rodamina B adsorvida.....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OPM Método do peróxido oxidante

FT-IR Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

RhB Rodamina B

FWHM Largura meia altura

DRX Difração de raios X

MEV Microscopia eletrônica de varredura

MET Microscopia eletrônica de transmissão

TG Termogravimetria

BET Isotermas de adsorção modelada por Brunauer, Emmett, Teller

FT-Raman Espectroscopia Raman com transformada de Fourier

pH Potencial hidrogeniônico

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1- Materiais nanoestruturados.....	20
1.2- Dióxido de zircônio.....	24
1.3- Síntese Hidrotérmica.....	26
1.4- Butóxido de Zircônio.....	28
1.5- Corante Rodamina B.....	29
2- Objetivos.....	32
3- Parte experimental.....	33
3.1- Síntese de $ZrO_2$ .....	33
3.1.1- Síntese peróxido oxidante com variação de temperatura.....	34
3.1.2- Síntese peróxido oxidante com variação de pH e temperatura fixa.....	35
3.1.3- Estudo de adsorção.....	37
3.2- Caracterização.....	38
3.2.1- Difratomia de Raios X (DRX).....	38
3.2.2- Espectroscopia Raman.....	39
3.2.3- Análise de BET.....	39
3.2.4- Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR).....	40
3.2.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/ FEG).....	41
3.2.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	41
3.2.7- Termogravimetria.....	42
3.2.8- Espectrofotometria na região do UV-vis.....	42
4- Resultados e discussão.....	43
4.1- Caracterização por difração de Raios X.....	43
4.2- Espectroscopia FT-Raman na forma de pó.....	46
4.3- Área superficial BET.....	48
4.4- Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.....	49
4.4.1- Evolução do crescimento cristalino nas temperaturas de 100°C; 150°C e 200°C.....	49
4.4.2- Influência do pH na síntese do $ZrO_2$ na temperatura de 200°C em pH:1 e pH:10.....	54
4.5- Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	56

4.5.1- MET: Evolução do crescimento cristalino nas temperaturas de 100°C; 150°C e 200°C.....	56
4.5.2- MET: Influência do pH: na síntese do ZrO <sub>2</sub> na temperatura de 200°C em pH:1 e pH:10.....	60
4.6- Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).....	64
4.7- Termogravimetria.....	66
4.8- Cristalização da amostra HTZR1 (T:100°C) usando TG/DTA.....	68
4.9- Aplicação do ZrO <sub>2</sub> como adsorvente de rodamina B em solução.....	69
5. Conclusões.....	76
6. Referências Bibliográficas.....	78

## INTRODUÇÃO

À medida que a população cresce, aumenta a necessidade da implantação de tecnologias que melhorem a qualidade de vida das pessoas, que viabilize o aumento da velocidade da informação, proporcione medidas sustentáveis para o uso dos recursos naturais e concomitante com isso, as tecnologias devem ter o foco na preservação do meio ambiente.

Nos últimos 10 anos a tecnologia avançou com a proposta da nanotecnologia, uma proposta de manipulação de materiais em escala atômica. O desenvolvimento nanotecnológico é propagandeado como o único caminho possível para diminuir a pobreza, acabar com a fome, melhorar a saúde, resolver a poluição ambiental, produzir energia abundante e barata, reduzir a demanda por matérias-primas, aumentar a reciclagem, reduzir o aquecimento global, etc<sup>12</sup>.

Prometem-se materiais extremamente resistentes e menos pesados que o aço, armas e aparelhos de vigilância de altíssima precisão, nanomáquinas que irão substituir a mão-de-obra convencional, reduzindo os custos de produção, tornando os bens de consumo mais baratos, mais resistentes e mais abundantes.

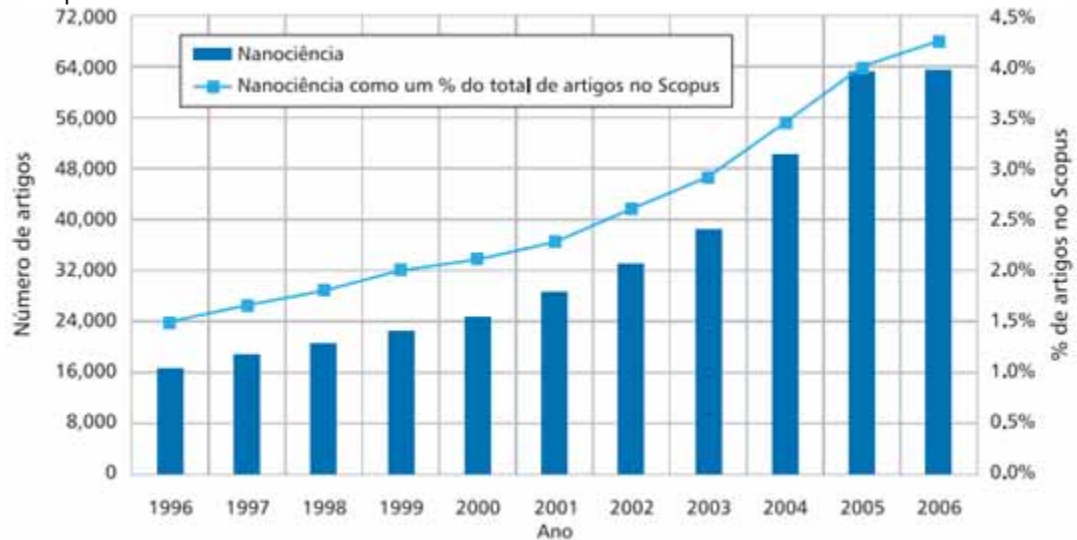
Os entusiastas dizem que a nanotecnologia é a coisa mais importante que aconteceu na Terra desde a Revolução Industrial<sup>12</sup>. Que, átomo a átomo, molécula a molécula, ela possibilitará refazer o mundo criado pelo ser humano, desencadeando uma onda de inovações em tudo.

Em 2007, em muitos países, especialmente os países do Hemisfério Norte, 1.300 empresas, de 76 setores, com investimentos de US\$ 14 bilhões, realizavam pesquisas nas áreas de eletrônica, engenharia, máquinas, vestuário, defesa, veículos, agricultura, alimentação, nutrição, medicina, odontologia, cosméticos, entre outros, utilizando a nanotecnologia como base para o desenvolvimento de seus produtos. Quando o Governo Federal lançou o primeiro edital na área da Nanociência e Nanotecnologia, em 2001, a nanotecnologia começou a tomar uma forma mais institucionalizada no Brasil. Em 1999, algumas empresas depositaram os primeiros pedidos de patentes de produtos nanotecnológicos no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI)<sup>12</sup>.

Com a alta dos investimentos financeiros na área de nanotecnologia, a produção científica tem apresentado uma série de aplicações e mecanismos de

síntese para obter os nanomateriais. A Figura 1 mostra o crescimento das publicações no período 1996- 2006.

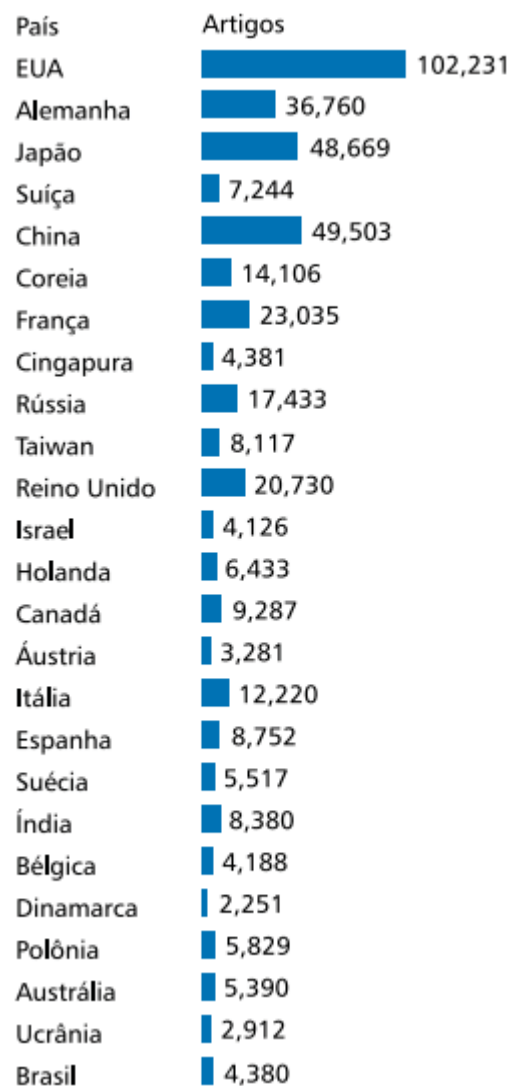
Figura 1 – Números de trabalhos publicados em nanociência e percentual da produção científica em nanociência em relação ao total de publicações indexadas na base scopus: 1996-2006.



Fonte: (Leal,2010)

Os EUA, China e Japão lideraram o ranking das produções científicas nesse mesmo período, como mostra a Figura 2 a seguir:

Figura 2 – Produção científica em nanociência: países líderes 1996-2006.



Fonte: (Leal,2010)

Da Figura 2 emerge um resultado surpreendente com relação ao número de trabalhos científicos publicados no período 1996-2006: A China tem uma forte posição no ranking, com 49.503 trabalhos. De fato, a China publica mais trabalhos científicos que o Japão e é o segundo colocado logo após os EUA, com 102.231 trabalhos. O Brasil está entre os líderes da produção científica mundial em nanociência, ocupando a 20ª posição em termos do número de trabalhos científicos, com 4.380 trabalhos publicados e indexados na referida base, no período 1996-2006<sup>21</sup>.

Dentre as variadas aplicações da nanotecnologia, existem vários estudos voltados às cerâmicas. As cerâmicas com tamanhos na escala nanométrica têm sido muito investigadas desde a década de 90. Passou a ser considerado material nanoestruturado qualquer material, com estrutura policristalina ou amorfa, que contenha partículas ou grãos de tamanho entre 1 e 100 nm. Isto resultou em novas áreas de pesquisas e de desenvolvimentos em materiais, uma vez que anteriormente estavam limitados a investigar estruturas cujas dimensões estavam na escala micrométrica<sup>11</sup>.

As investigações destes materiais têm mostrado grandes potencialidades na obtenção de novas e melhores propriedades estruturais e funcionais. Nas propriedades funcionais, os elevados valores da área superficial e a quantidade grande de defeitos nos materiais nanoestruturados resultam em propriedades catalíticas melhores. Enquanto nas propriedades estruturais o pequeno tamanho dos grãos e a alta densidade de contornos de grãos resultam em dureza alta e em superplasticidade em temperaturas altas<sup>11</sup>.

A zircônia ( $ZrO_2$ ), ou dióxido de zircônio, também é utilizada na fabricação de cerâmicas. Sensores de gás oxigênio dos automóveis feitos a partir da zircônia, medem quantidade de oxigênio que sai após a queima do combustível, assim ajustando a relação de ar/combustível dentro do motor. A zircônia também é adicionada em muitas cerâmicas eletrônicas e em materiais refratários. A forma cúbica dos monocristais de zircônia é adequada para a fabricação de jóias. Possivelmente, no ano de 2015 haverá carros movidos com células combustíveis à base de zircônia<sup>1</sup>.

Nanopartículas de  $ZrO_2$  podem ser obtidas pelo método de síntese hidrotermal. O método hidrotermal foi utilizado por Cuiyan Li *et al*<sup>8</sup>, para a síntese de nanoestruturas de  $ZrO_2$  com fase e morfologias controladas através das variáveis pH e temperatura. O método utilizado foi eficiente para produção de partículas com tamanho de até 8,5 nm e com a mistura de fase do  $ZrO_2$  monoclinico e tetragonal. Os autores concluíram que a cristalização do pó de  $ZrO_2$  está diretamente ligada a temperatura, resultando em material amorfo quando a síntese é realizada em temperaturas abaixo de 100°C. As proporções das fases variam de acordo com o pH. Em pH 1 há um favorecimento para formação de  $ZrO_2$  monoclinico. A estrutura

tetragonal pode ser obtida em maior quantidade, quando a temperatura do hidrotermal for mantida em torno de 180°C a 200°C.

O processo hidrotermal tem se mostrado muito eficiente na síntese de materiais nanoestruturados e por isso a repercussão de muitos trabalhos utilizando esse método. Esta técnica tem sido a mais popular, ganhando o interesse de cientistas e tecnólogos de diferentes disciplinas, particularmente nos últimos quinze anos<sup>6</sup>. A síntese acontece em temperaturas relativamente baixas, em poucas etapas de processamento e requer pouco tempo de tratamento, por isso é considerada uma metodologia de síntese *soft solution chemical processing*<sup>19</sup>.

A zircônia nanoparticulada apresenta características como elevada área superficial e alta resistência mecânica. Possui distribuição granulométrica bem uniforme. Pode ser aplicado em revestimentos protetores contra a corrosão ou desgaste, suporte de catalisador, refratários, cerâmica de alta temperatura, condutores de íons entre outras aplicações<sup>52</sup>.

A nanotecnologia está introduzindo no campo uma diversidade de agrotóxicos e de fertilizantes químicos potencialmente mais potentes e mais tóxicos dos que os usados atualmente, com isso grandes empresas de agroquímicos têm buscado formulações em nano-escala<sup>21</sup>.

A importância de obter nanopartículas bem definidas, por um processo de síntese rápido, com pouco gasto de energia e sem uso de reagentes tóxicos, foi a motivação para o desenvolvimento desse trabalho.

## 1.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Como parâmetro de definição, nanomateriais são aqueles que possuem ao menos uma dimensão de 1 a 100 nm. Os materiais nanoestruturados são materiais que apresentam tamanhos de grãos de duas a três ordens de magnitude menores que metais e cerâmicas convencionais, como aquelas aplicadas em vidro, louça e cimento. Todos os materiais nanoestruturados apresentam domínios atômicos (grãos, camadas ou fases) confinados no espaço<sup>34</sup>.

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias.

A primeira compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios e filmes finos. Nano fitas de dióxido de estanho, é exemplo deste tipo de nanoestrutura, que podem ser obtidos por várias técnicas, tais como deposição química ou física de vapor, condensação de gás inerte, precipitação de vapor, líquido supersaturado ou sólido<sup>50</sup>.

A segunda categoria compreende materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, "nanoclusters" de grafite recobertos com uma camada de partículas de cobalto. Pode-se obter este tipo de estrutura por técnicas como deposição química ou física de vapor e irradiação laser, sendo este último o procedimento mais largamente aplicado para modificar a composição e/ou a estrutura atômica da superfície de um sólido em escala nanométrica<sup>50</sup>.

A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros<sup>34</sup>. Algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos deste tipo de material<sup>50</sup>.

A síntese de partículas numa solução química ocorre por reações que resultam na formação de núcleos de partículas estáveis e subsequentemente ocorre o crescimento. A precipitação é um processo frequentemente usado para descrever esta série de eventos. Os reagentes são solubilizados, em solventes aquosos ou orgânicos, que podem ter uma ampla gama de constantes dielétricas. O fenômeno de precipitação de sólidos em solução tem sido bem estudado. Quando um material

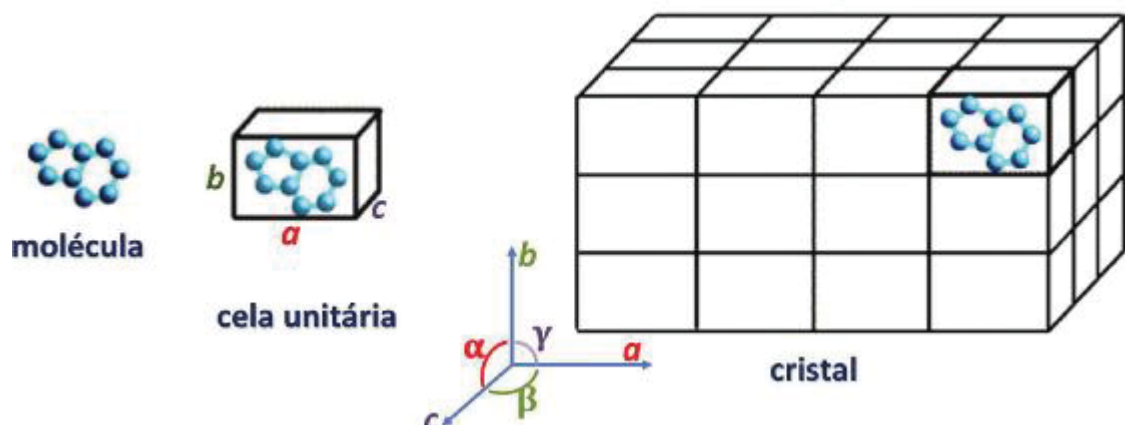
de componentes múltiplos é desejado, é necessário um controle das condições de co-precipitação, a fim de atingir a homogeneidade química do produto final, porque diferentes íons muitas vezes precipitam sob diferentes condições de pH e temperatura<sup>6</sup>. Após a adição de reagentes, tais como agentes redutores ou oxidantes no meio reacional, as reações químicas ocorrem e a solução se torna supersaturada. A supersaturação aciona o sistema de saída de um produto químico para longe a partir da configuração de energia livre mínima. Termodinamicamente o sistema de equilíbrio é restaurado por condensação de núcleos do produto da reação. Dois tipos de nucleação podem ocorrer. Nucleação homogênea é a que não envolve quaisquer espécies secundárias. Nucleação heterogênea, permite a formação dos núcleos com espécies secundárias<sup>6</sup>.

Após o processo de precipitação e nucleação, inicia-se o crescimento cristalino do material e assim ocorre o desenvolvimento das partículas.

A cristalização ocorre quando íons se ligam formando as células unitárias que representam a unidade fundamental do cristal. Os conjuntos de células unitárias que apresentam estruturas organizadas periodicamente e a longo alcance caracterizam um composto cristalino<sup>35</sup>.

A Figura 3 abaixo demonstra a organização periódica de uma célula unitária.

Figura 3 – Organização periódica de uma célula unitária<sup>48</sup>.

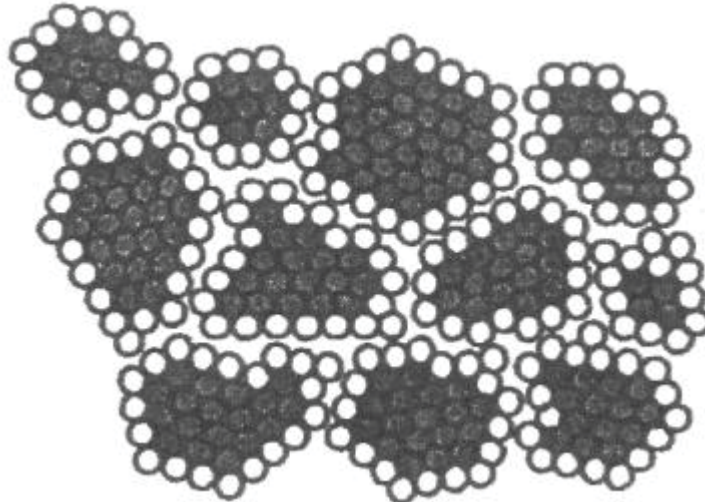


Fonte: (ZHANG,2009)

Os materiais nanoestruturados apresentam tamanhos de grãos reduzidos, possuem uma grande fração de seus átomos localizados nos contornos de grão (ou na superfície das partículas), enquanto que nos materiais convencionais, a grande maioria dos átomos estaria localizada dentro dos grãos<sup>34</sup>. Para que essa proporção

seja expressiva, as partículas precisam estar no tamanho de até 10 nm. A Figura abaixo ilustra a representação esquemática de um contorno de grão.

Figura 4: Representação esquemática do contorno de grão de nanoestruturas<sup>34</sup>



Fonte: (Santos,2008)

Os contornos de grão dividem o material em regiões. Cada região possui a mesma estrutura cristalina, mas a orientação cristalográfica é diferente.

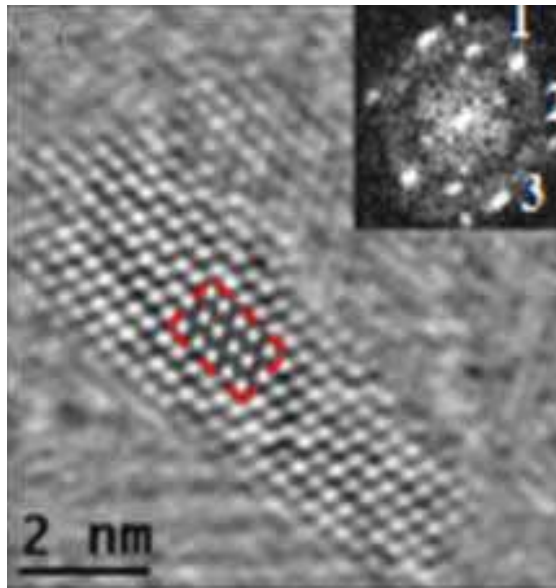
As superfícies externas do material representam interfaces nas quais o cristal termina abruptamente. Cada átomo da superfície livre deixa de ter o número de coordenação característico da sua estrutura e as ligações atômicas estão rompidas. Além disso, a superfície externa pode ser bastante rugosa, conter pequenos entalhes e ser muito mais reativa quimicamente que o interior do cristal.

Em materiais nanoestruturados, a razão entre o número de átomos ou íons na superfície e aqueles presentes no interior é elevada. Como resultado, esses materiais possuem grande área superficial por unidade de área<sup>1</sup>.

As partículas ou agregados de partículas desses materiais influenciam no tamanho do grão, características que são observadas por diferentes técnicas de imagem tais como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão tem a capacidade de visualizar com riqueza de detalhes a morfologia de nanoestruturas bem como o tamanho das partículas formadas. É possível visualizar os planos cristalográficos de uma nanopartícula como mostra a Figura 5.

Figura 5: Organização de planos cristalográficos de nanopartículas de  $ZrO_2$



Fonte: (Arantes,2010)

Os materiais nanoestruturados têm uma grande capacidade de aplicação, como componentes eletrônicos, indústria automobilística, indústria aeronáutica, sensores, cerâmicas resistentes, catalisadores e até algumas aplicações no setor de agronegócios.

Como a aeronáutica é um campo que utiliza o estado da arte da tecnologia mais do que qualquer outro, as nanotecnologias podem ser encontradas em dois setores principais deste campo, a eletrônica e a tecnologia da informação. Para o A380, o maior avião do mundo, dois tipos de materiais diferentes foram utilizados com o intuito de proporcionar resistência contra a corrosão e à fadiga. O primeiro foi o PRFC (plástico reforçado com fibras de carbono), um material compósito, o outro foi uma fibra de vidro reforçada de metal laminado. Como resultado da utilização destes materiais, o A380 é muito mais leve do que outros aviões e satisfaz as normas de segurança mais rigorosas<sup>29</sup>.

Nos carros as nanoestruturas têm impressionado com as inovações. Além de vários componentes eletrônicos e sensores, existem nanopartículas hidrofóbicas aplicadas no para-brisa como uma proposta de kit de segurança e a aplicação em conversores catalíticos para diodos eletroluminescentes<sup>29</sup>.

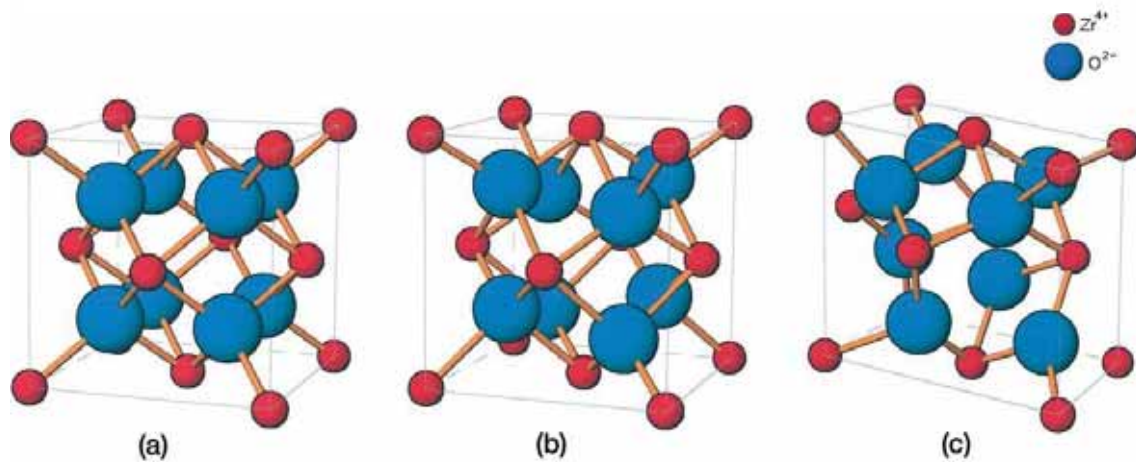
Nanopartículas de  $ZrO_2$  têm sido utilizadas na área da saúde, no combate a lesões cutâneas provocada pela diabetes. Com intuito de aumentar o fluxo

sanguíneo cutâneo, pesquisadores estão desenvolvendo um tecido impregnado com nanopartículas de dióxido de zircônio (isolante térmico) e de prata (agente antimicrobiano) que ao passar pela emissão de raios infravermelhos, aumentaria a temperatura da epiderme possibilitando uma melhor circulação do sangue pela pele do paciente, evitando a necrose dos tecidos que pode culminar na amputação de um membro<sup>53</sup>.

## 1.2 DIÓXIDO DE ZIRCÔNIO

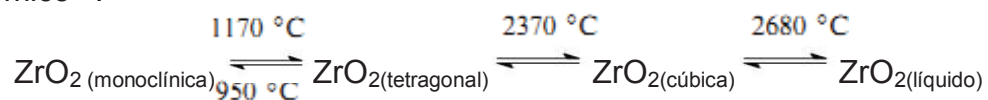
O Dióxido de Zircônio ( $ZrO_2$ ), também conhecido como zircônia apresenta as formas polimórficas cúbica, tetragonal e monoclinica conforme está ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Representação das formas polimórficas do  $ZrO_2$  : (a) cúbica; (b) tetragonal; (c) monoclinica<sup>14</sup>.



Fonte: (Hannink,2000)

A Zircônia não dopada apresenta as seguintes transições de fase durante o ciclo térmico<sup>41</sup>:



As potenciais aplicações comerciais (normalmente em temperatura ambiente) de polímeros de  $ZrO_2$  a altas temperaturas (tetragonal e cúbica), estão relacionadas com a transformação martensítica de tetragonal para monoclinica. Mecanismo esse

que está diretamente ligado com a transformação de endurecimento e a estabilização da fase tetragonal metaestável em temperaturas mais baixas<sup>41</sup>.

A transformação martensítica é acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5 %, o que é suficiente para exceder o limite elástico mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica e esta expansão de volume somente pode ser acomodado pela formação de trincas, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura. Porém, com a adição de alguns óxidos (MgO, CaO, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e terras raras), as fases cúbica e tetragonal podem ser parcialmente ou totalmente estabilizadas, possibilitando a obtenção de propriedades mecânicas necessárias para sua utilização. A transformação ocorre por processo sem difusão, não é termicamente ativada, ocorre em temperatura gradativa<sup>27</sup>.

A transformação é termodinamicamente reversível a T= 1174 °C, a mudança de posição atômica é feita bruscamente, possuindo uma curva de histerese térmica entre ciclos de resfriamento e aquecimento<sup>27</sup>.

O óxido de zircônio nas suas distintas fases possui a capacidade de apresentar elevada área superficial, dependo do método de síntese. Jimmy C. Yu *et al*<sup>18</sup> obtiveram, por rota sintética, nanopartículas de soluções sólidas cério-zircônio, com uma área de superfície elevada, através de ultra-sons de alta intensidade de irradiação térmica, sem pós-tratamento. Observaram a formação de aglomerações de nanopartículas monodispersa e com aumento da fração de Zr na estrutura, as partículas diminuíram de tamanho apresentando área de até 190 m<sup>2</sup>/g.

As partículas de ZrO<sub>2</sub> estão recebendo muita atenção devido às excelentes propriedades ópticas, elétricas e atividades catalíticas, portanto são amplamente utilizadas para várias aplicações práticas, tais como célula combustível, catálise, revestimentos ópticos e biocerâmica. Uma vez que as propriedades em tais aplicações dependem da cristalinidade, tamanho e forma das partículas, o controle de partículas do óxido de zircônio em escala nanométrica é de extrema importância para suas aplicações<sup>40</sup>.

No trabalho realizado por Uchiyama<sup>40</sup>, partículas de ZrO<sub>2</sub> foram obtidas a partir dos precursores isopropóxido de zircônio, água e acetilacetona via tratamento solvotérmico a 150°C. Foram obtidas esferas de tamanhos de 20 a 100 nm com sistema cristalino tetragonal e baixa cristalinidade no sistema cúbico. Foi relatado que o aumento das frações de acetilacetona/H<sub>2</sub>O proporcionou a diminuição do

tamanho das partículas para 5 nm e a sua morfologia esférica foi mantida bem como a sua estrutura cristalina.

Agregado de partículas esféricas de  $ZrO_2$  podem apresentar alta porosidade devido à sua configuração e tamanho. Esses fatores proporcionam elevada área superficial, o que contribuiu para um estudo de adsorção de moléculas orgânicas ao longo da superfície do  $ZrO_2$ .

No trabalho proposto por Su *et al.*<sup>89</sup> demonstraram que nanopartículas de  $ZrO_2$  amorfo, obtidas pelo método hidrotérmico e com área superficial de  $327 \text{ m}^2/\text{g}$ , têm a capacidade de adsorver íons fosfatos dissolvidos em água, o que faz do  $ZrO_2$  uma opção atraente para ser usado como adsorvente em sistemas de tratamento de água, pois não apresenta toxicidade, tem boa resistência aos agentes oxidantes (ácidos/bases), alta estabilidade térmica e baixa solubilidade em água.

### 1.3 SÍNTESE HIDROTÉRMICA

Para obter materiais cristalinos, pesquisadores têm aprimorado técnicas que permitem controlar a cristalinidade com baixo custo, mínimo gasto de energia e que não utilizem solventes tóxicos ou reagentes químicos que gerem resíduos.

A síntese hidrotérmica tem sido muito utilizada como uma proposta soft solution chemical processing, usando água como solvente e possibilitando um trabalho com temperaturas mais baixas, o método hidrotermal se mostra muito versátil como rota de síntese.

O método hidrotermal se baseia nas reações simples ou heterogêneas, na presença de solventes aquosos sob alta pressão e condições de aquecimento que permitem a dissolução e recristalização dos materiais que são relativamente insolúveis em condições normais<sup>5</sup>.

O crescimento de cristais e a transformação de materiais em condições hidrotermais requer um vaso capaz de conter solvente corrosivo a altas temperaturas e pressões. As condições hidrotermais exigem instalações que devem funcionar confiavelmente em condições extremas de temperatura e pressão. O aparato para tecnologia hidrotermal é popularmente conhecido como autoclave. Uma autoclave hidrotermal ideal deve ter as seguintes características:

Ser inerte a ácidos, bases e agentes oxidantes, fácil de montar e desmontar, comprimento suficiente para se obter uma configuração desejada no gradiente de temperatura, ser à prova de vazamentos, ser robusto o suficiente para suportara alta pressão e experimentos com altas temperaturas e de longa duração<sup>5</sup>.

A Figura 7 representa um reator hidrotermal que pode ser encontrado comercialmente.

Figura 7 – Reator hidrotermal comercial.



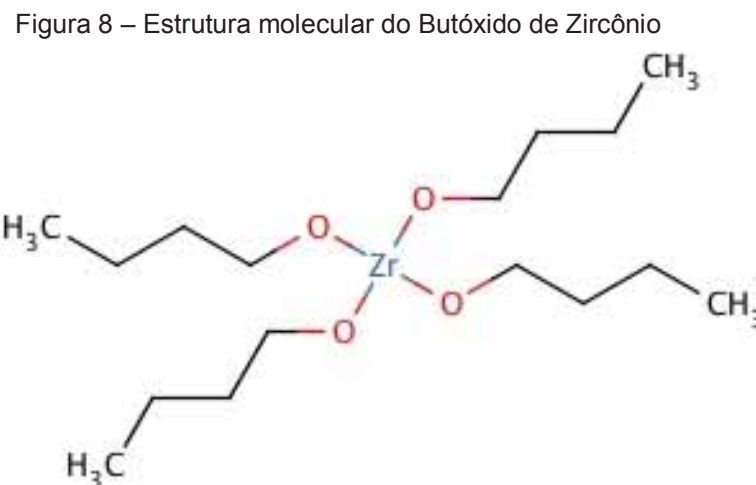
Fonte: (Byrappa,2001)

Estudos da síntese hidrotérmica de diferentes tamanhos de partículas de  $ZrO_2$  estabilizado com Ítrio foram realizados por Hiromichi Hayashi *et al*<sup>16</sup>. Os autores obtiveram partículas de  $ZrO_2$  dopado com Ítrio na variação de tamanho de 4-6 nm. Concluíram que o efeito de temperatura e pH interfere diretamente no tamanho da partícula, bem como na sua área superficial.

Com intuito de se obter uma cristalização rápida, utilizando apenas água com solvente e de baixo custo, neste trabalho foi proposta a síntese hidrotérmica utilizando o butóxido de zircônio como precursor.

#### 1.4 BUTÓXIDO DE ZIRCÔNIO

No presente trabalho foram obtidas estruturas de  $ZrO_2$  usando o precursor butóxido de zircônio.  $Zr(OC_4H_9)_4$ . O precursor, um alcóxido metálico formado por uma cadeia orgânica onde o oxigênio negativamente carregado está ligado covalentemente ao íon  $Zr^{4+}$ , como está ilustrado na Figura 8:

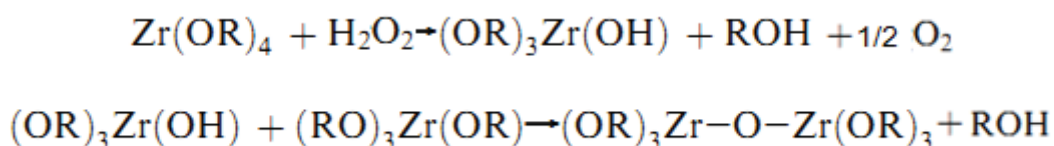


Fonte: (Hanzl,2009)

Este alcóxido é muito reativo devido à presença dos grupos  $(OC_4H_9)_4$  de elevada eletronegatividade e que estabilizam o metal em seu maior estado de oxidação, tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico<sup>15</sup>.

Para metais coordenados saturados e na ausência de catalisador tanto a hidrólise quanto a condensação ocorrem pelo mecanismo de substituição nucleofílica ( $S_N$ ), envolvendo a adição nucleofílica ( $N_A$ ), seguida pela transferência de próton da molécula atacante para um alcóxido ou ligante hidroxila, sem o estado de transição, e a remoção das espécies protonadas como álcool ou como água<sup>15</sup>.

A hidrólise ocorre na presença de peróxido de hidrogênio onde há formação de um complexo de peróxido de zircônio, seguido da condensação destas estruturas e resulta na policondensação, onde os complexos se unem para formara ligação Zr-O-Zr com a eliminação de água ou álcool como mostra equação química abaixo<sup>45</sup>.



### 1.5 CORANTE RODAMINA B

A utilização de corantes é milenar, desde os primórdios das civilizações. Eram predominantemente de origem natural, provenientes de vegetais, moluscos e minerais. Pela sua própria natureza, são facilmente detectados a olho nu, sendo visíveis em concentrações muito baixas. Podendo, portanto, em quantidades mínimas, causar drásticas mudanças de coloração nas águas.

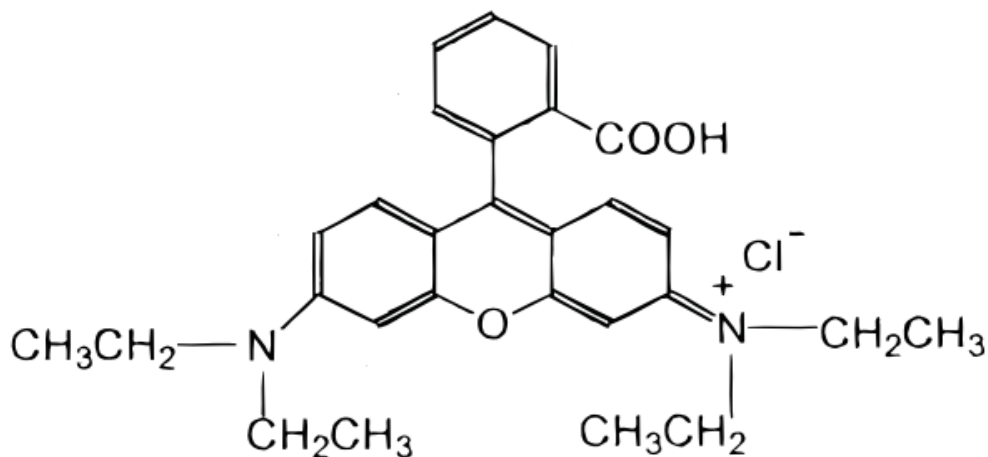
Com a extensiva utilização de corantes reativos pelas indústrias têxteis, ocorre contaminação de grande número de efluentes durante os processos de tingimento por uma série de contaminantes - incluindo ácidos ou compostos alcalinos, sólidos solúveis e compostos tóxicos - apresentando-se fortemente coloridos. A remoção desses corantes é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria atualmente, já que estes impedem a passagem da radiação solar afetando os seres vivos que habitam ecossistemas aquáticos<sup>49</sup>.

Rodamina B, também chamada Rosa Rodamina B é usada em biologia como um corante fluorescente em coloração citológica, também é muito utilizada na manufatura de cartuchos para impressoras a jato de tinta e na indústria têxtil<sup>19</sup>.

É um produto orgânico, ocorrendo na forma de cristais esverdeados ou pó vermelho-violeta. Muito solúvel em água com cor vermelho-azulada. Em soluções diluídas é fortemente fluorescente; muito solúvel em álcool etílico, parcialmente solúvel em ácido clorídrico e hidróxido de sódio<sup>51</sup>.

Sua estrutura é composta por dois anéis aromáticos, um grupo sal de amônio e as funções orgânicas amina, alceno, éter e ácido carboxílico<sup>19</sup>. A Figura 9 mostra a estrutura da molécula de rodamina B.

Figura 9 – Estrutura molecular da Rodamina B



Fonte: (Kataoka,2011)

É prejudicial se ingerido por seres humanos e animais, podendo causar irritação na pele, olhos e trato respiratório. A carcinogenicidade, neurotoxicidade e toxicidade crônica para os seres humanos e os animais têm sido experimentalmente comprovadas<sup>51</sup>.

As técnicas mais estudadas para retirar a rodamina B dos efluentes industriais, são a fotocatalise e a técnica de adsorção. Na fotocatalise é utilizado um semicondutor que tem a capacidade de fotodegradar a molécula de rodamina B utilizando apenas a luz solar, no entanto, a fotodegradação exige um estudo qualitativo das espécies químicas formadas durante esse processo, pois não é viável a formação de moléculas mais tóxicas que a própria rodamina B.

A técnica de adsorção não envolve a formação de outras espécies químicas durante o processo, porque ocorre uma apenas interação química entre o adsorvente e a molécula do corante. Esse processo a concentração da rodamina varia com o tempo para uma certa massa de adsorvente, esse estudo é conhecido como isotermas de adsorção.

Devido à toxicidade que essa molécula pode apresentar é de extrema importância à realização de metodologias para retirada desse composto do sistema de captação de esgoto e dos resíduos gerados pela indústria.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

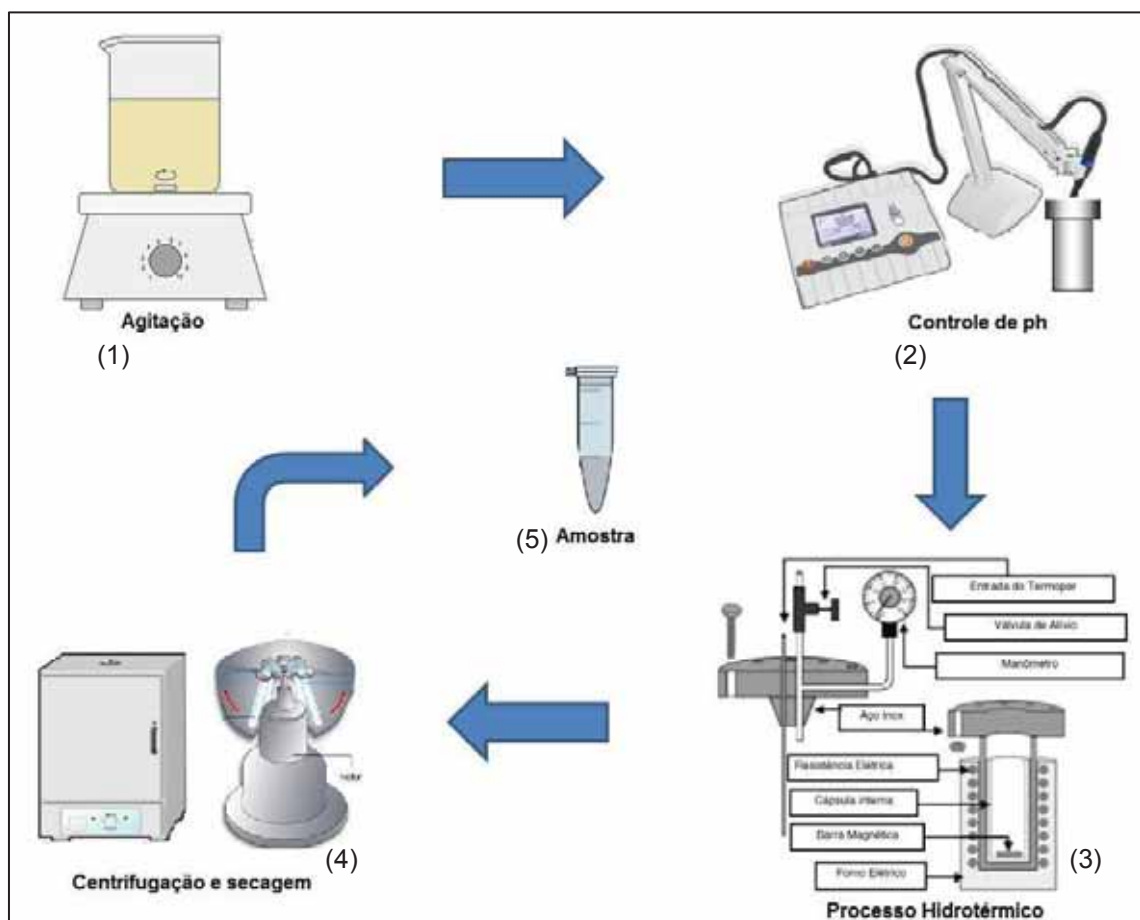
- i) Estudar a formação de nanopartículas de  $ZrO_2$  usando o método hidrotérmico.
- ii) Avaliar o crescimento das nanopartículas do  $ZrO_2$  em diferentes valores de pH.
- iii) Avaliar a possível aplicação do  $ZrO_2$  como adsorvente de rodamina B em solução.

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 SÍNTESE DO $ZrO_2$

As amostras de  $ZrO_2$  foram sintetizadas pelo método hidrotermal, a esquematização do processo de síntese está representado na Figura 10 abaixo:

Figura 10 – Esquematização do processo de síntese do  $ZrO_2$ .



Fonte: Autoria própria

Para síntese de  $ZrO_2$  foram utilizados os reagentes listados na Tabela 1:

Tabela 1 – Regentes utilizados para a síntese do  $ZrO_2$ .

Reagente	Fórmula Química	Empresa fornecedora	Concentração
butóxido de Zircônio	$Zr[(OCH_2)_3CH_3]_4$	Aldrich	80%
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2$	Synth	29%
Ácido Nítrico	$HNO_3$	MERCK	66%
Hidróxido de Amônio	$NH_4OH$	Synth	28-30%

A síntese pelo método peróxido oxidante foi submetida a dois tipos de rotas diferentes. No primeiro processo ocorreu a variação de temperatura durante o tratamento hidrotérmico e no segundo processo fixou-se a temperatura e variou-se o pH do meio.

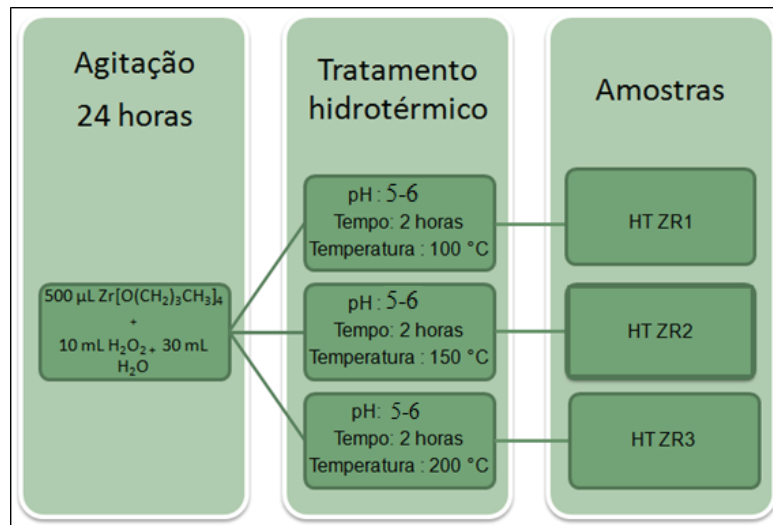
### 3.1.1 Síntese peróxido oxidante com variação de temperatura.

O processo ocorreu em duas etapas:

Etapa1 – Adicionou-se 500  $\mu$ L de butóxido de zircônio a 30 mL de água destilada e 10 mL de  $H_2O_2$ . Manteve-se sob agitação magnética por 24 horas.

Etapa 2 – Aferiu-se o pH da solução resultante e, em seguida, foi realizado o tratamento hidrotérmico por 2 horas em temperaturas diferentes como mostrado no fluxograma a seguir.

Figura 11 – Fluxograma da rota de síntese sem alteração do pH.

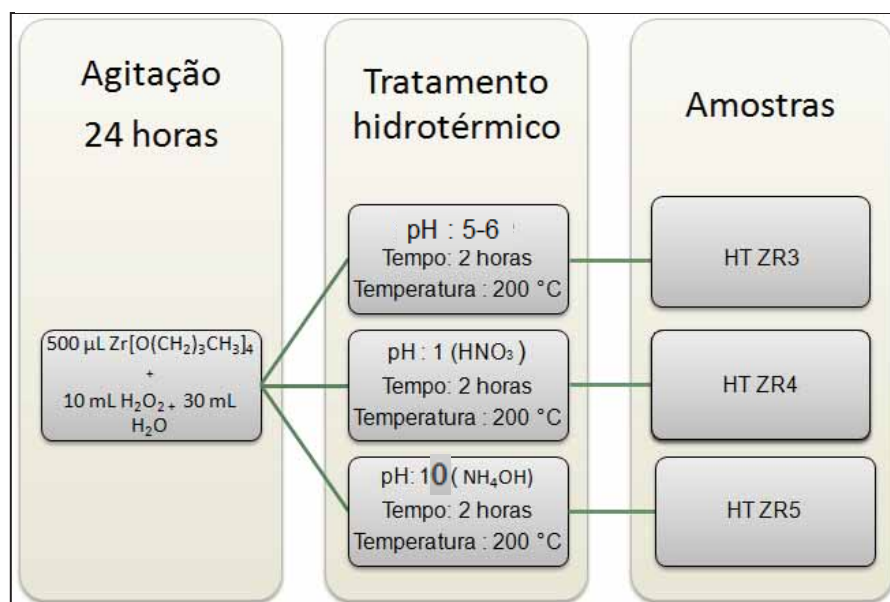


Fonte: Autoria própria

### 3.1.2 Síntese peróxido oxidante com variação de pH e temperatura fixa.

Neste processo foi escolhida a temperatura de síntese de 200°C, aplicando-se a mesma metodologia para o processo hidrotérmico e fazendo o ajuste de pH com  $NH_4OH$  e  $HNO_3$ , como mostra o fluxograma a seguir:

Figura 12 - Fluxograma da rota de síntese com alteração do pH.



Fonte: Autoria própria

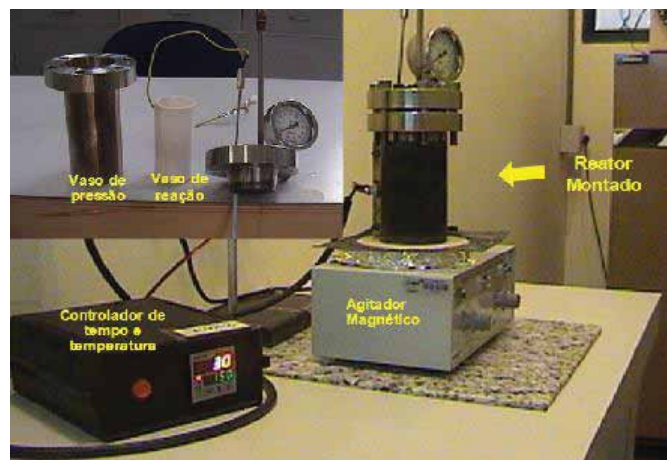
Para os estudos de caso deste trabalho, a rota híbrida OPM/Hidrotermal foi analisada com 5 amostras variando a temperatura e pH. Todos os parâmetros estabelecidos estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros das amostras obtidas pela rota híbrida OPM/Hidrotermal.

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Tempo</b>	<b>Temperatura</b>
HT ZR1	Síntese	2 horas	100°C
HT ZR2	Síntese	2 horas	150°C
HT ZR3	Síntese	2 horas	200°C
HT ZR4	pH = 1 (HNO <sub>3</sub> )	2 horas	200°C
HT ZR5	pH = 10 (NH <sub>4</sub> OH)	2 horas	200°C

Síntese hidrotérmica foi realizada no reator mostrado na Figura 13:

Figura 13 – Aparelhagem do processo hidrotermal



Fonte: (Kataoka,2011)

O ajuste do pH foi realizado com HNO<sub>3</sub> concentrado e NH<sub>4</sub>OH concentrado. Após a agitação o volume da solução resultante foi completado com água destilada até 90 mL, que é o volume necessário para carregar o reator, o que corresponde a 80% do seu volume, nestas condições é garantido o equilíbrio entre o vapor e o líquido durante o tratamento.

Após o tratamento as amostras foram lavadas três vezes com água destilada. Este procedimento tem como objetivo eliminar os subprodutos da reação e

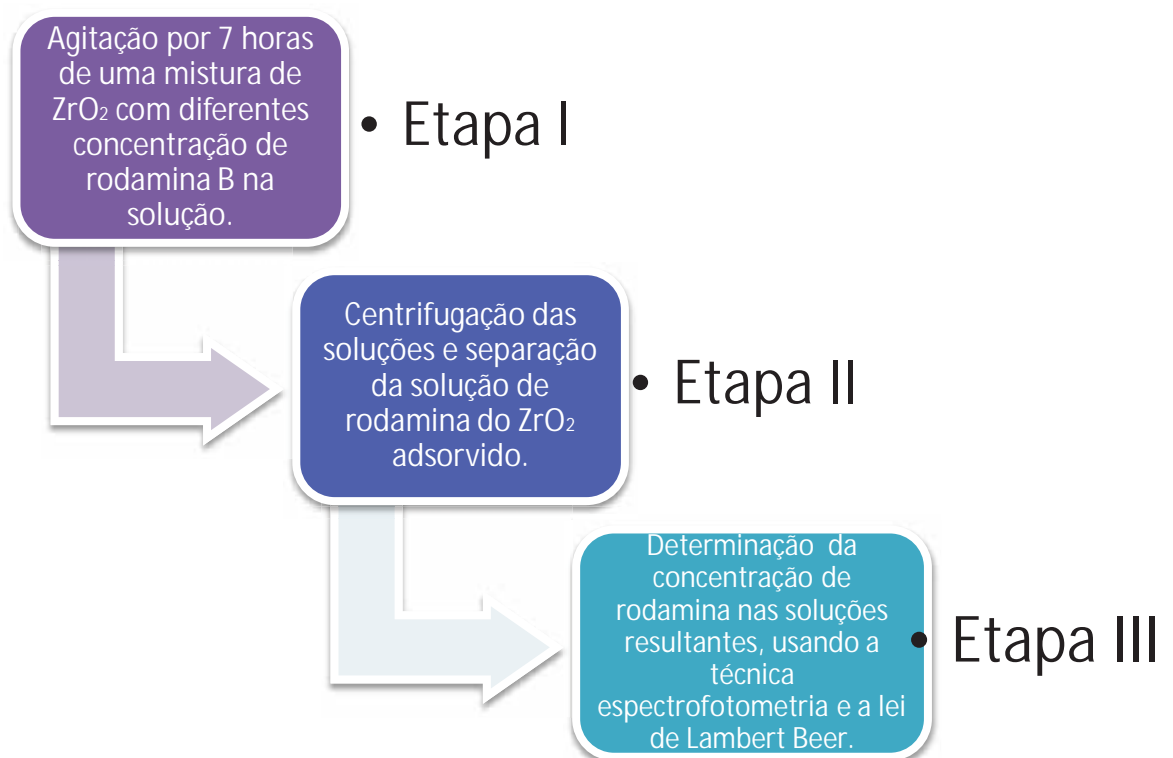
aumentar a precipitação do óxido. As amostras foram centrifugadas para a separação do material e em seguida foram secadas na estufa à 80 °C por 4 horas.

### 3.1.3 Estudo de adsorção.

Para o estudo de adsorção, foi realizado sete pesagens de aproximadamente 5 mg de cada amostra sintetizada, em seguida essa massa de amostra de  $ZrO_2$  foi transferida para 7 soluções de rodamina B de diferentes concentrações, previamente analisadas por análise espectrofotometria. As soluções permaneceram sob agitação magnética durante 7 horas, em seguida foi retirado uma alíquota de 3 mL para centrifugação e foi medido a concentração da solução resultante pela técnica de espectrofotometria.

O fluxograma abaixo representa a esquematização do estudo de adsorção.

Figura 14- Fluxograma da metodologia utilizada para o estudo de adsorção.



Fonte: Autoria própria

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Essa técnica foi utilizada para analisar a estrutura cristalina dos materiais obtidos.

Quando um feixe de Raios X de comprimento de onda, na mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre este material, os raios são espalhados em todas as direções. Grande parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos. No entanto, os Raios X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente em vez de serem anulados. Esse fenômeno recebe o nome de difração<sup>7</sup>.

As condições necessárias para ocorrer a difração de Raio X são:

- (1) O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação.
- (2) Os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular<sup>38</sup>.

Os Raios X são difratados satisfazendo a Lei de Bragg:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Onde o ângulo  $\theta$  corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe,  $\lambda$  é comprimento de onda dos raios X e  $d_{hkl}$  é a distância interplanar entre os planos que provocam o reforço construtivo do feixe.

Para realizar o estudo da fase cristalina bem como a composição do óxido sintetizado, foi empregado a técnica de difração de Raio X.

No presente trabalho foi utilizada a equação de Scherrer para calcular o tamanho do cristalito.

$$D = 2R = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta \sqrt{B^2 - B_R^2}}$$

$\lambda$  = comprimento de onda da fonte do raios X

$\theta$  = Ângulo de difração

B = Largura à meia altura do pico de difração;

$B_R$  = Largura à meia altura do pico de difração de um cristal de referência.

Para obtenção dos difratogramas foi utilizado o difratômetro modelo PC-Max2500 da marca Rigaku, operado nas condições 40 kV 15mA. As medidas utilizaram radiação de Cu  $\kappa\alpha$  ( $\lambda = 1,5403\text{Å}$ ) com taxa de varredura  $0,02^\circ/\text{min}$ . no intervalo ( $2\theta$ ) de  $15^\circ$  a  $75^\circ$ . As análises foram realizadas no laboratório de multi-usuários na Unesp-Bauru.

### 3.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com uma fonte laser potente de radiação monocromática no visível ou no infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação é espalhado em todos os ângulos e causa excitação com subsequente emissão de um fóton<sup>38</sup>.

O espalhamento ocorre quando há uma polarizabilidade dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação em uma molécula seguida de reemissão da radiação, quando o átomo retorna ao seu estado fundamental.

Essa técnica foi utilizada para verificar a fase cristalina que foi formada no processo de síntese e confirmar os dados obtidos no DRX.

Para as medidas foi utilizado o equipamento FT-Raman Bruker-RFS 100 com laser de Nd: YAG e linha de 1064 nm e fonte de excitação de 55 mW. As análises foram realizadas no laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos.

### 3.2.3 Análise de BET

A técnica foi aplicada para conhecer a área superficial das amostras sintetizadas expressa em  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Quando o N<sub>2</sub> entra em contato com um sólido finamente dividido, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento na massa do sólido. Esse fenômeno é a adsorção<sup>25</sup>.

Através da técnica de BET é possível determinar o diâmetro médio das partículas, usando a seguinte equação:

$$D_{(nm)} = \frac{6000}{\rho A_s}$$

Onde: D<sub>(nm)</sub> é o diâmetro médio das partículas medido em nanômetros:

ρ é a densidade da fase (5,68 g.cm<sup>-3</sup> para ZrO<sub>2</sub> tetragonal)

A<sub>s</sub> é a área superficial específica do material obtida por BET:

As medidas foram realizadas em um equipamento ASAP 2010 Micrometrics. As análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia de Policristais Unesp-Araraquara.

### 3.2.4 Espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho consiste na análise da radiação absorvida ou transmitida quando uma amostra é irradiada por um feixe de radiação eletromagnética com comprimento de onda na região do infravermelho<sup>19</sup>.

A radiação no infravermelho em frequência menor que aproximadamente 100 cm<sup>-1</sup> converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 a 100 cm<sup>-1</sup> converte-se, quando absorvida, em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas as bandas de vibração que foram realizadas neste trabalho, particularmente as que ocorrem entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup><sup>36</sup>.

No presente trabalho essa técnica teve como propósito avaliar as espécies químicas presente na superfície do material em comparativo com as rotas de síntese. O equipamento utilizado para as medidas é da marca Bruker, modelo Vertex 70. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Óptica Unesp-Bauru.

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural onde há um bombardeamento de um fino feixe de elétrons que interage com a amostra gerando uma serie de sinais. No MEV os sinais mais relevantes são aqueles dos elétrons secundários e dos elétrons retro espalhados.

Estes sinais são utilizados para caracterizar a estrutura da amostra. A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada nesse trabalho para verificar as morfologias das amostras. As microscopias foram feitas em um equipamento ZEISS modelo supra 35. As análises foram realizadas no laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos.

### 3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons em direção a uma amostra ultrafina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. A interação dos elétrons transmitidos através da amostra forma uma imagem que é ampliada e focada em um dispositivo de imagem, como uma tela fluorescente em uma camada de filme fotográfico, ou detectada por um sensor como uma câmera CCD<sup>47</sup>.

Esta técnica foi utilizada no referido trabalho com o intuito de verificar a formação de nanopartículas nas amostras sintetizadas.

As análises de microscopia foram feitas no equipamento FEI TECNAI G2 F20-200kV. As análises foram realizadas no laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC na Universidade Federal de São Carlos.

### 3.2.7 Termogravimetria (TG)

Esta técnica se baseia no funcionamento das termobalanças, que são instrumentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada.

As curvas de variação de massa (em geral perda, e, mais raramente, ganho de massa) em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos intermediários e sobre a composição do resíduo<sup>30</sup>.

Neste trabalho a análise termogravimétrica foi utilizada para verificar quantitativamente, o residual de matéria orgânica na superfície do material.

As curvas TG foram obtidas utilizando-se o equipamento TGA/DSC 1 Star<sup>e</sup> System, da METTLER TOLEDO. Os termopares para a amostra e referência são de Pt / Pt-Rh 13% (m/m) com sensibilidade da balança 0,1 mg e exatidão de aproximadamente 1%. O sistema foi calibrado, de acordo com as especificações fornecidas pelo fabricante. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito Unesp-Araraquara.

### 3.2.8 Espectrofotometria na região do UV-Vis

Essa técnica se baseia na absorção de luz da amostra analisada. O processo de absorção se inicia quando a luz passa através da amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente  $I_0$  e a radiação transmitida  $I$ . A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como absorbância. A transmitância é definida como:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

e a absorbância relaciona-se com a transmitância da seguinte forma:

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T$$

Uma expressão mais conveniente para a intensidade da luz, neste caso, é obtida através da lei de Lambert-Beer, que diz que a fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma. Ou seja, estabelece que absorbância é diretamente

proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e à absorvidade ( $\epsilon$ )<sup>54</sup>:

$$A = \epsilon cb = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Os espectro do UV-vis foram o obtidos pelo equipamento Quimis modelo Q798 com fotodetector tipo fotodiodo de silício. As análises foram feitas no laboratório de análise instrumental do departamento de química Unesp-Bauru.

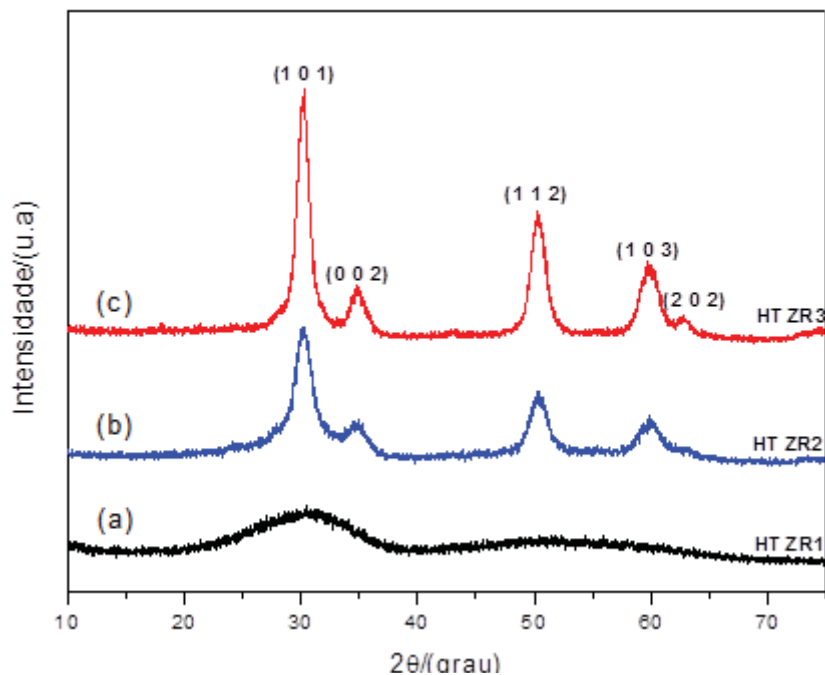
#### 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1 Caracterização por difração de Raios X.

Os resultados apresentados nesta sessão referem-se às caracterizações estruturais dos materiais sintetizados, com objetivo de verificar a cristalização do material e quais as fases cristalinas presentes nas amostras.

O difratograma da Figura 15, apresenta a evolução da fase cristalina do  $ZrO_2$  em função da temperatura.

Figura 15- Difratograma das amostras sintetizadas com variação de temperatura: (A)100°C; (B)150°C E (C)200°C.



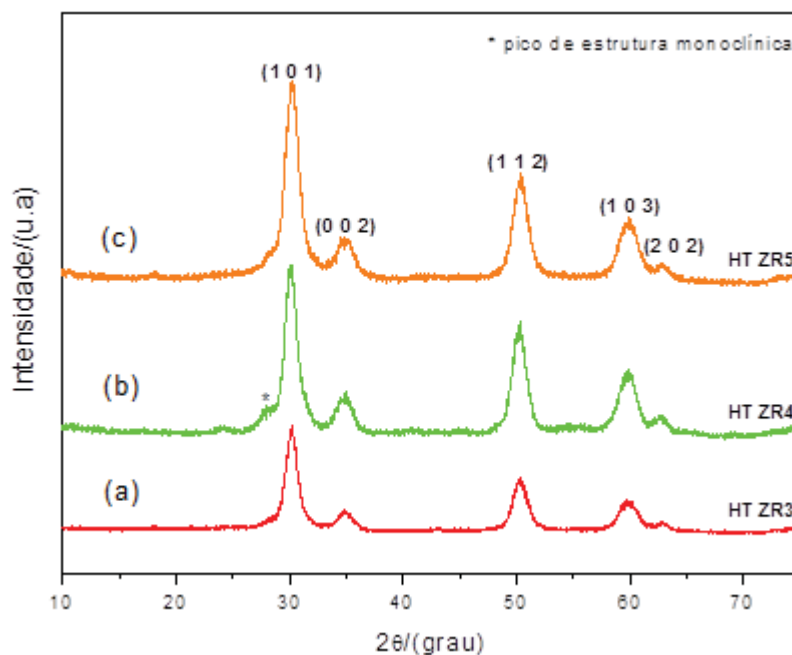
Fonte: Aatoria própria

Analisando o padrão da difração de Raios-x, foi possível observar a evolução de um material amorfo para um material cristalino em função da temperatura. Na temperatura de 100°C, o difratograma apresenta um padrão característico de uma estrutura amorfa, a estrutura não apresenta um ordenamento periódico a longa distância pela análise de DRX. Nas temperaturas de 150°C e 200°C há indícios da fase cristalina com ordenamento periódico a longa distância, e também a curta distância.

Nessas condições o  $ZrO_2$  cristalizou em fase majoritária tetragonal. A literatura relata que a fase cristalina da zircônia é influenciada pela temperatura de cristalização<sup>43</sup>. No trabalho proposto por YAN et al.<sup>43</sup>, à temperatura de 150°C, os picos de difração da fase tetragonal são claramente reforçados e partículas do cristal começam a crescer, temperaturas inferiores a esta, podem gerar partículas muito pequenas e não cristalinas, identificadas pela técnica de DRX como fase amorfa.

A Figura 16 apresenta o difratograma do segundo processo de síntese, onde ocorreu a variação do pH (a) pH:5-6;(b) pH:1; (c) pH:10 à temperatura de 200°C por 2 horas. Nesse processo foi possível observar que não houve alteração da fase para amostras HTZR3 e HTZR5, mesmo em meios reacionais diferentes.

Figura 16- Difratograma das amostras sintetizadas a 200°C e com variação de pH: (a) pH:5-6; (b) pH:1; (c) pH:10.



Fonte: Autoria própria

Pelos padrões dos difratogramas apresentados, pode-se concluir que em pH: 1 a amostra HTZR4 sofreu um rearranjo na formação da estrutura cristalina e ocorreu uma mistura de  $ZrO_2$  monoclinico com tetragonal, pois houve o aparecimento de dois picos que indicam os planos (011) e (-111) de uma fase monoclinica conforme a ficha JCPDF<sup>46</sup>.

Os difratogramas apresentados na Figura 15 e 16 demonstraram que as condições de síntese foram eficientes na formação do  $ZrO_2$  cristalino e que a temperatura de 200°C é eficaz na formação de uma fase tetragonal.

Pelos dados da difração de Raios X foi possível realizar o cálculo do tamanho do cristalito pela equação de Scherrer para as amostras que apresentaram fase cristalina tetragonal e morfologia de partículas esféricas. Os dados estão representados na Tabela 3:

Tabela 3 – Diâmetro médio das partículas calculado pela equação de Scherrer.

Amostra	$2\theta$ ( Graus)	hkl	D (nm)
HT ZR 1	-----	----	-----
HT ZR 2	30,22	101	4,6 nm
HT ZR3	30,22	101	5,0 nm
HT ZR4	30,22	101	8,0 nm
HT ZR5	30,22	101	6,0 nm

Observa-se que pelos cálculos a partículas mantiveram um tamanho médio uniforme e que houve um crescimento da partícula conforme o aumento de temperatura.

Os parâmetros de rede foram calculados pelo programa rede 93, de acordo com os difratogramas apresentados nas Figuras 15 e 16. Os valores estão expressos na Tabela 4 bem como os valores teóricos. Foi possível analisar que os parâmetros de rede das amostras sintetizadas estão de acordo com os valores teóricos.

Tabela 4 – Parâmetro de rede das amostras sintetizadas e calculado pelo programa Rede 93.

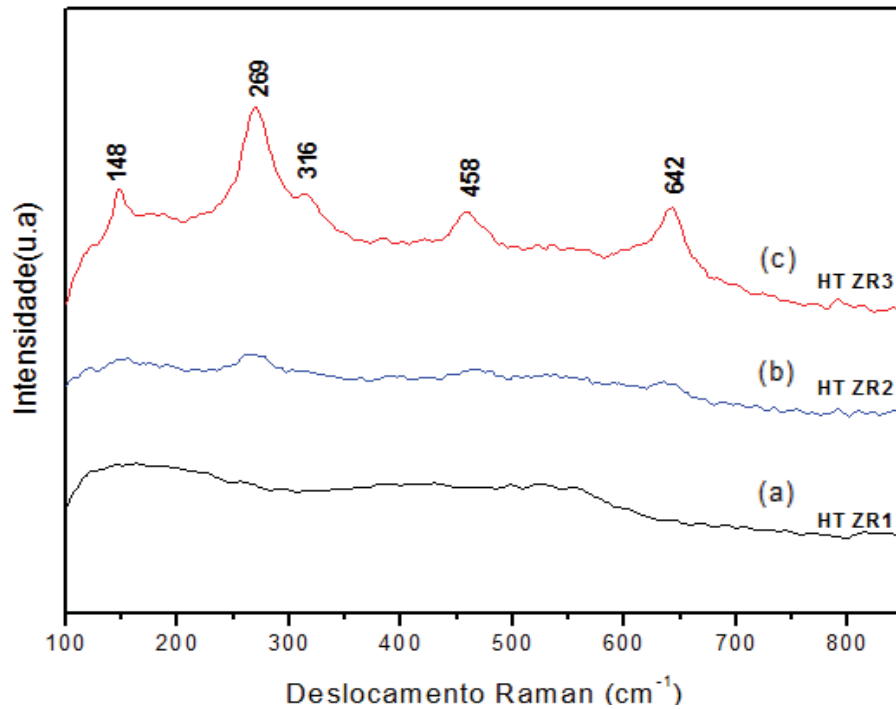
Parâmetros de rede	Unidade: Å	
Amostra	a = b	c
<b>Valor teórico do ZrO<sub>2</sub> tetragonal</b>	<b>3,59</b>	<b>5,18</b>
HT ZR 1	3,62	5,11
HT ZR 2	3,62	5,11
HT ZR3	3,62	5,11
HT ZR4	3,62	5,11
HT ZR5	3,62	5,11

#### 4.2 Espectroscopia FT-Raman na forma de pó.

A espectroscopia FT- Raman é uma técnica mais sensível que a difração de Raios X (DRX), pois tem a capacidade de uma verificação local da estrutura cristalina e foi utilizada para contribuir com os resultados da difração de Raios X (DRX), bem como verificar a presença de fases secundárias nas amostras sintetizadas.

As Figuras 17 e 18 apresentam os espectros FT- Raman das amostras sintetizadas de acordo com a temperatura de síntese e a variação de pH.

Figura 17- Espectro FT-Raman das amostras sintetizadas nas temperaturas: (A)100°C, (B)150°C, (C) 200°C.



Analisando as frequências das bandas Raman da Figura 17 é possível verificar a formação da fase tetragonal da amostra HTZR3, quando comparadas com as frequências da Tabela 5.

Tabela 5 – Frequências das banda Raman do ZrO<sub>2</sub>.

<b>Tetragonal</b>	<b>Monoclínica</b>
148 cm <sup>-1</sup>	180 cm <sup>-1</sup>
290 cm <sup>-1</sup>	188 cm <sup>-1</sup>
311 cm <sup>-1</sup>	331 cm <sup>-1</sup>
454 cm <sup>-1</sup>	380 cm <sup>-1</sup>
647 cm <sup>-1</sup>	476 cm <sup>-1</sup>

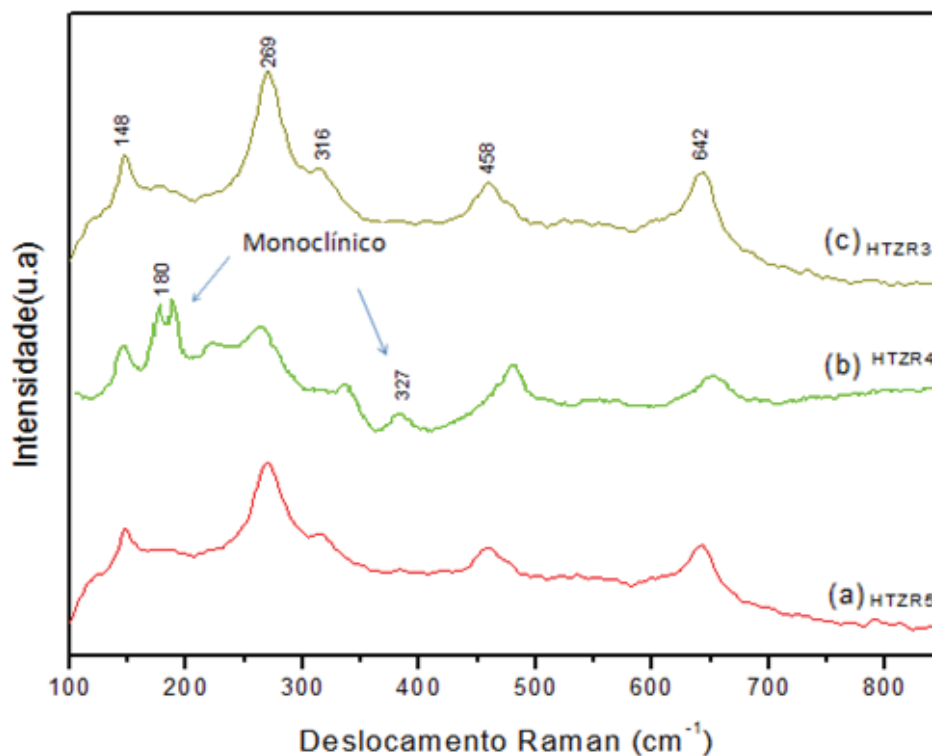
A amostra HTZR2 apresentou um pico com menos intensidade em relação à amostra HTZR3, mas na mesma frequência da fase tetragonal, o que também indica o desenvolvimento cristalino do ZrO<sub>2</sub>. Na amostra HTZR1 não foi possível observar os picos característicos da fase, pois a temperatura de 100°C não foi suficiente para

a cristalização, o que corrobora com os dados apresentados pela análise de difração de Raio X (DRX).

Na Figura 18 a amostra HTZR5 também apresentou as freqüências da banda Raman para a fase tetragonal mesmo com a variação de pH e não houve o aparecimento de fase secundária sob essas condições de síntese.

A amostra HTZR4 também apresentou picos característicos da fase tetragonal, mas houve a formação de fase monoclinica pela mudança de pH.

Figura 18- Espectro FT-Raman das amostras sintetizadas à 200°C e com variação de pH: (A)pH:5-6; (B)pH:1 e (C)pH:10.



Fonte: Autoria própria

### 4.3 Área Superficial BET

A área da superfície específica foi determinada usando o método de caracterização BET. Essa técnica permite obter a área superficial, o volume e o tamanho médio do diâmetro da partícula. Esse último é um dos parâmetros fundamentais para os estudos de adsorção. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores da área superficial e do diâmetro médio das partículas calculadas a partir da equação que utilizou dados da área superficial.

<b>Amostra</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro médio da partícula (nm)</b>
HTZR1	511,63	2,06
HTZR2	244,30	4,33
HTZR3	184,20	5,73
HTZR4	123,28	8,56
HTZR5	185,15	5,70

Foi possível observar que houve coerência nas áreas superficiais de acordo com o método de síntese, pois as amostras apresentaram a mesma morfologia.

O diâmetro foi estimado com os valores das áreas superficiais, usando-se a equação de BET. Foi possível observar que os resultados indicados na Tabela 5 estão em concordância com os resultados obtidos pela equação de Scherrer apresentados na Tabela 3. A amostra HTZR1 apresentou a maior área superficial e diâmetro médio de 2 nm.

Comparando-se as amostras que sofreram alteração no pH, HTZR3 (pH:5-6), HTZR4 (pH:1) e HTZR5 (pH:10) é possível verificar que o tamanho da partícula é inversamente proporcional à sua área superficial e conforme o aumento da temperatura a área superficial diminuiu. Na temperatura de 200°C as amostras apresentaram a mesma área superficial, com ressalva para a amostra HTZR4 que apresentou uma área um pouco menor em relação as demais.

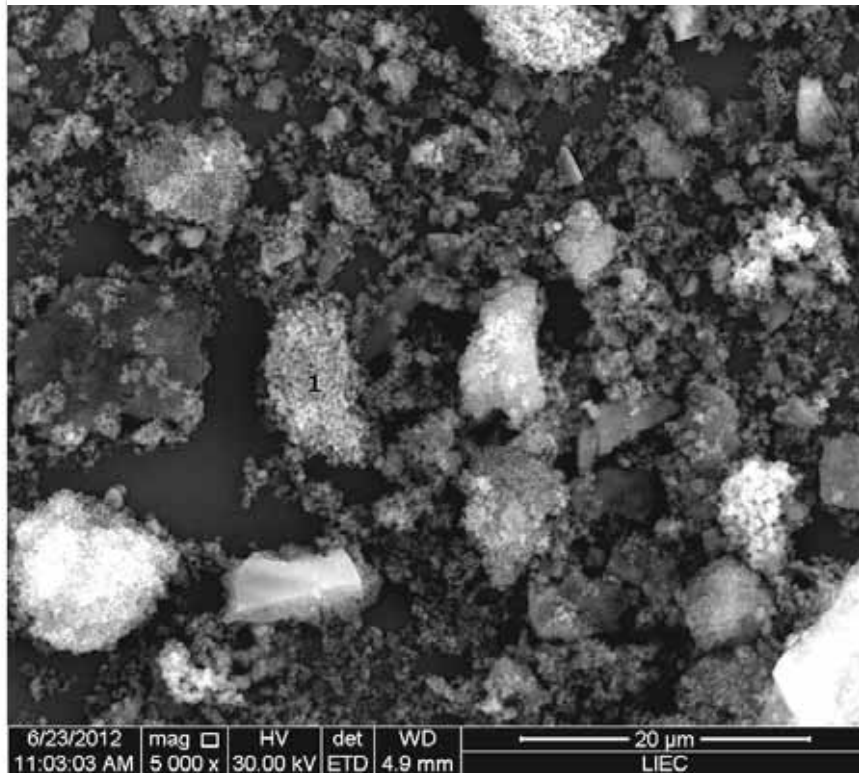
#### 4.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os resultados a seguir se referem às caracterizações micro-estruturais dos materiais sintetizados.

##### 4.4.1 Evolução do crescimento cristalino nas temperaturas de 100°C, 150°C e 200°C.

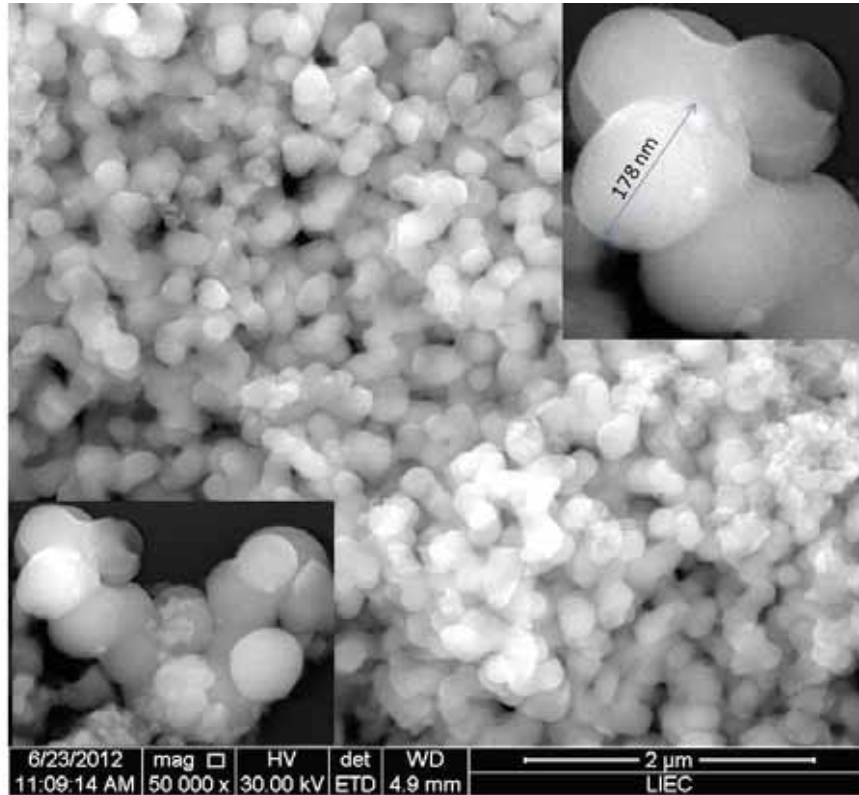
Com a Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível verificar a formação do aglomerado de partículas, como mostram as figuras a seguir:

Figura 19- Micrografia com aumento de 5000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR1 obtida na temperatura de 100°C e pH:5-6



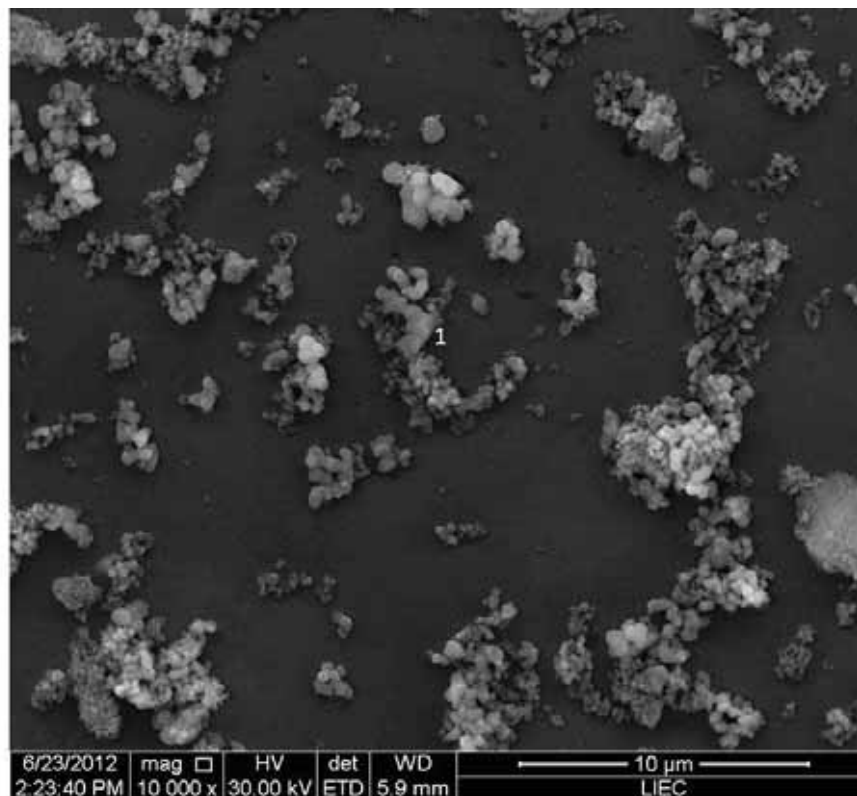
Fonte: Autoria própria

Figura 20- Micrografia com aumento de 50.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR1 obtida na temperatura de 100°C e pH:5-6



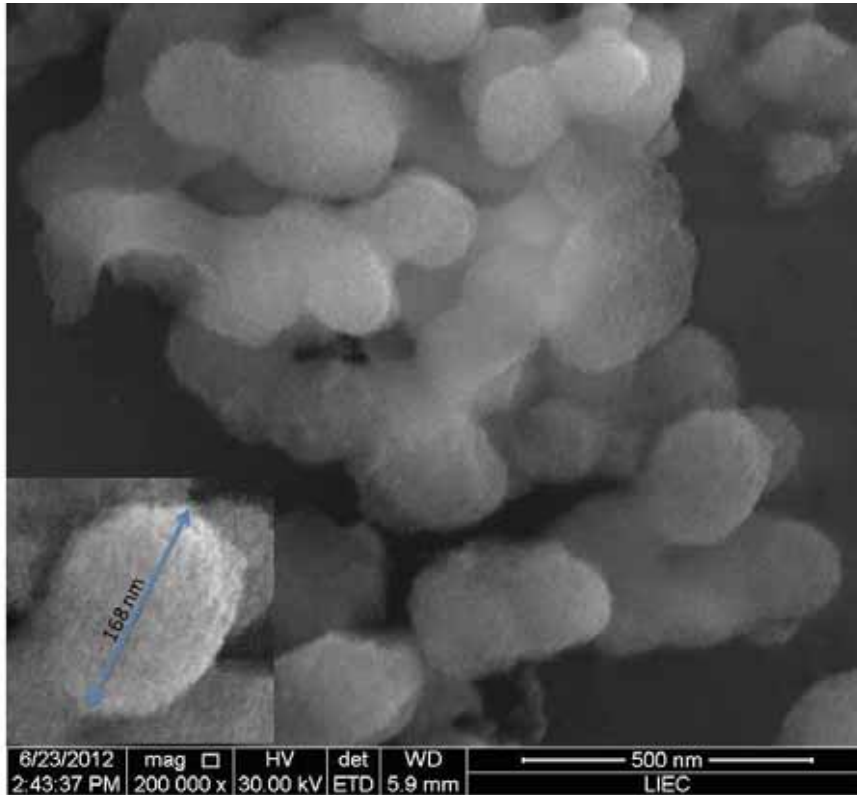
Fonte: Autoria própria

Figura 21- Micrografia com aumento de 10.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR2 obtida na temperatura de 150°C e pH 5-6.



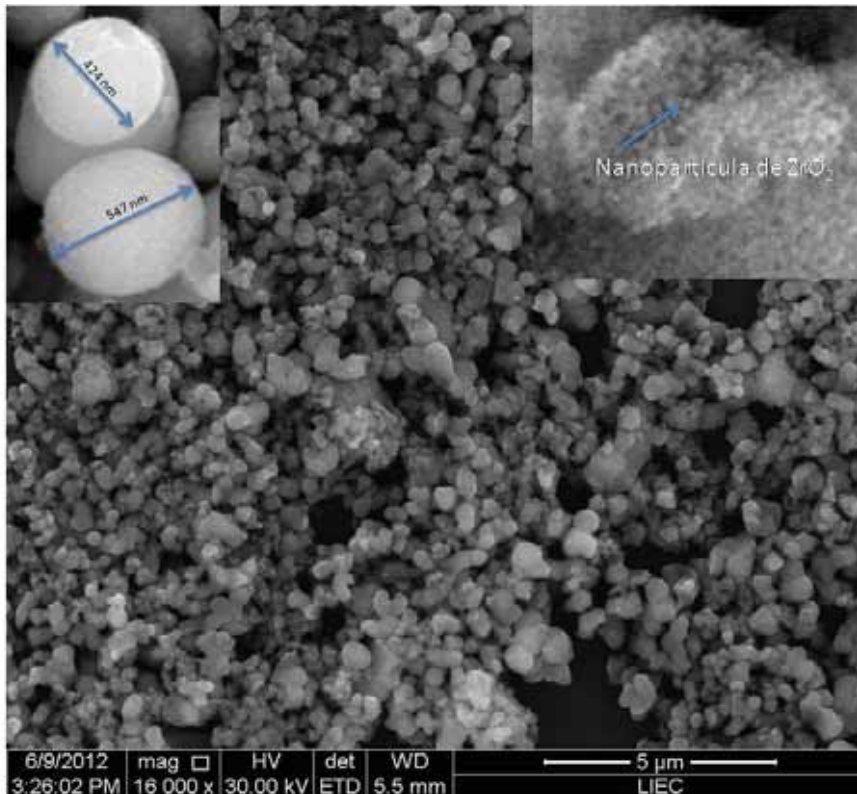
Fonte: Autoria própria

Figura 22- Micrografia com aumento de 200.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR2 obtida na temperatura de 150°C e pH:5-6.



Fonte: Autoria própria

Figura 23- Micrografia com aumento de 16.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR3 obtida na temperatura de 200°C e pH:5-6.



Fonte: Autoria própria

Foi possível observar a partir das micrografias que durante o processo de cristalização houve a formação de um aglomerado de partículas com forma esférica e observou-se a formação de uma estrutura perceptivelmente porosa no material.

A micrografia da Figura 19 mostra que parte do material não cristalizou, mas ainda houve a formação do aglomerado esférico de nanopartículas, ou seja, o  $ZrO_2$  está se cristalizando gradativamente, esse resultado está de acordo com a representação da estrutura amorfa demonstrada pelo difratograma de DRX.

O aumento da temperatura proporcionou a evolução do crescimento cristalino. Comparando a amostra HTZR3, Figura 23, com as demais micrografias é possível analisar que os tamanhos dos aglomerados aumentaram na temperatura de  $200^\circ C$  e houve a cristalização do material amorfo que aparece na Figura 18.

O detalhe da Figura 23 mostra que o  $ZrO_2$  se organizou a fim formar uma estrutura menos densa, conseqüentemente foi possível visualizar as nanopartículas de  $ZrO_2$  de uma forma mais definida.

Comparando as micrografias é possível observar que a recristalização do material proporcionou o rearranjo das partículas conforme a esquematização da Figura 24.

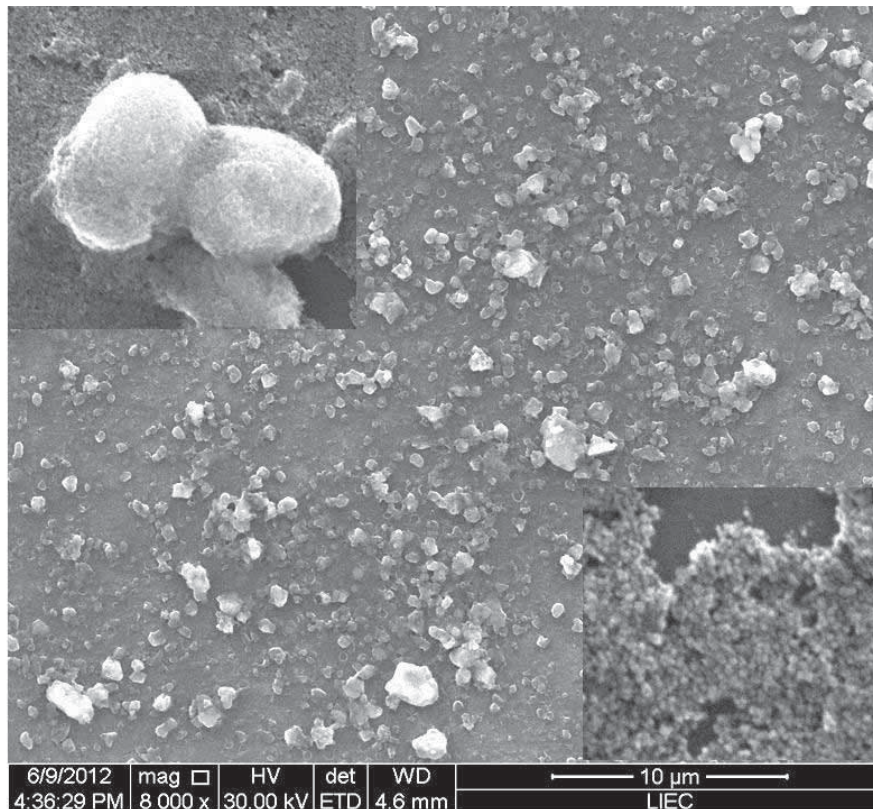


Fonte: Autoria própria

#### 4.4.2 Influência do pH na síntese do ZrO<sub>2</sub> à temperatura de 200°C em pH: 1 e pH: 10.

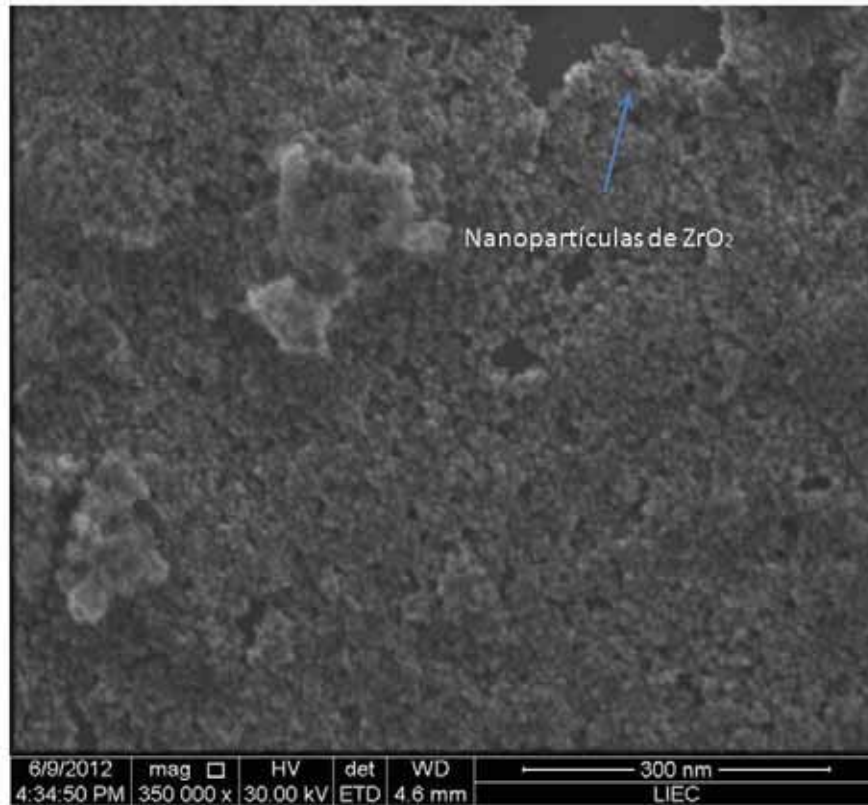
As Figuras a seguir mostram a influência de espécies ácidas e básicas na morfologia do material.

Figura 25- Micrografia com aumento de 8.000x do aglomerado de partículas da amostra HTZR4 obtida na temperatura de 200°C e pH:1.



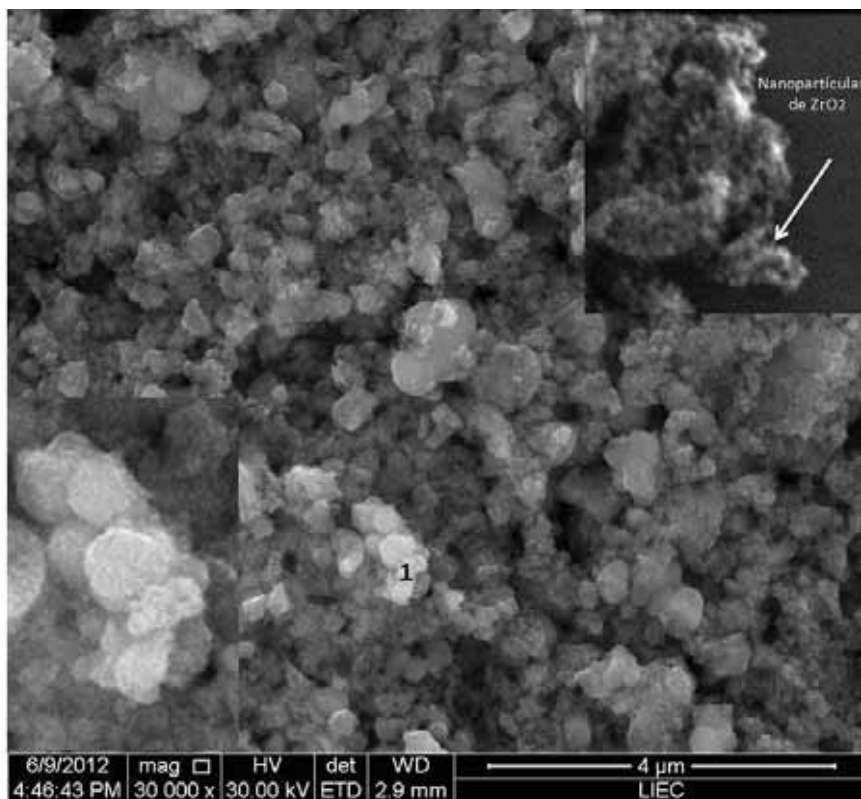
Fonte: Aatoria própria

Figura 26- Micrografia com aumento de 350.000x das partículas da amostra HTZR4 obtida na temperatura de 200°C e pH:1.



Fonte: Autoria própria

Figura 27- Micrografia com aumento de 30.000X do aglomerado de partículas da amostra HTZR5 obtida na temperatura de 200°C e pH:10.



Fonte: Autoria própria

A Figura 25 representa a amostra tratada com  $\text{HNO}_3$  concentrado durante o processo de síntese. A imagem mostra que as partículas ficaram dispersas e depositaram no substrato formando uma película de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$ . No entanto é possível observar alguns aglomerados de forma esférica que permaneceram intactos.

A amostra HTZR5 (pH:10), Figura 27, passou pela alteração do pH com hidróxido de amônio concentrado e manteve a mesma morfologia que amostra HTZR3 (pH:5-6). O aumento de magnificação nos mostrou a uniformidade dos aglomerados esféricos bem como foi possível visualizar as nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$ .

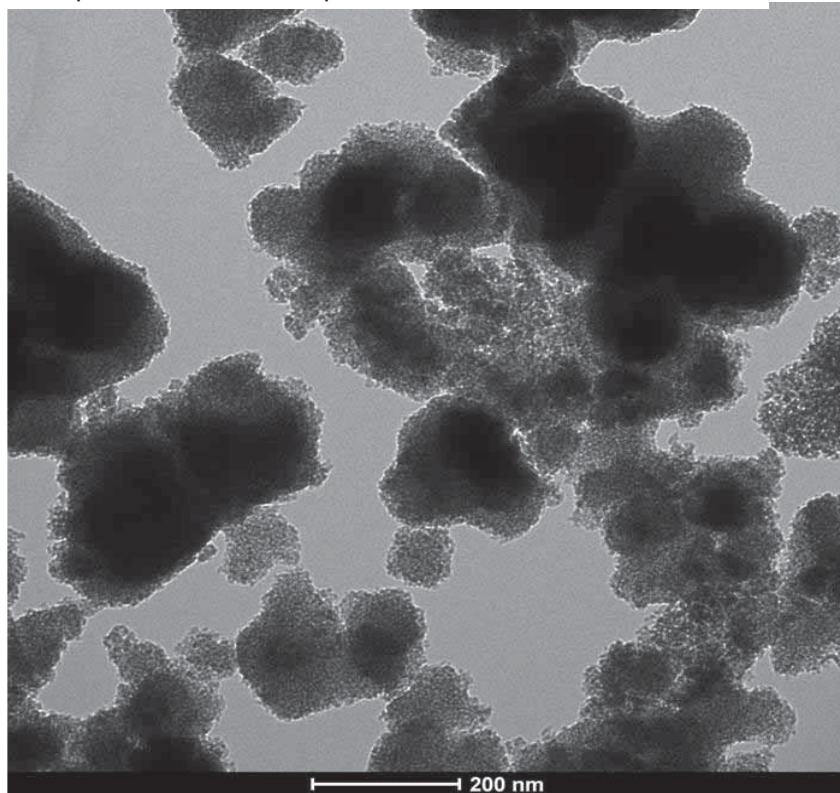
Como as nanopartículas se encontram na ordem de 2 a 9 nm, a técnica de microscopia eletrônica de varredura, não permite fazer um estudo mais detalhado das morfologias das amostras sintetizadas, para isso foi utilizado a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e esses resultados serão mostrados a seguir.

#### 4.5 Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

##### 4.5.1 MET: Evolução do crescimento cristalino nas temperaturas de 100°C, 150°C e 200°C.

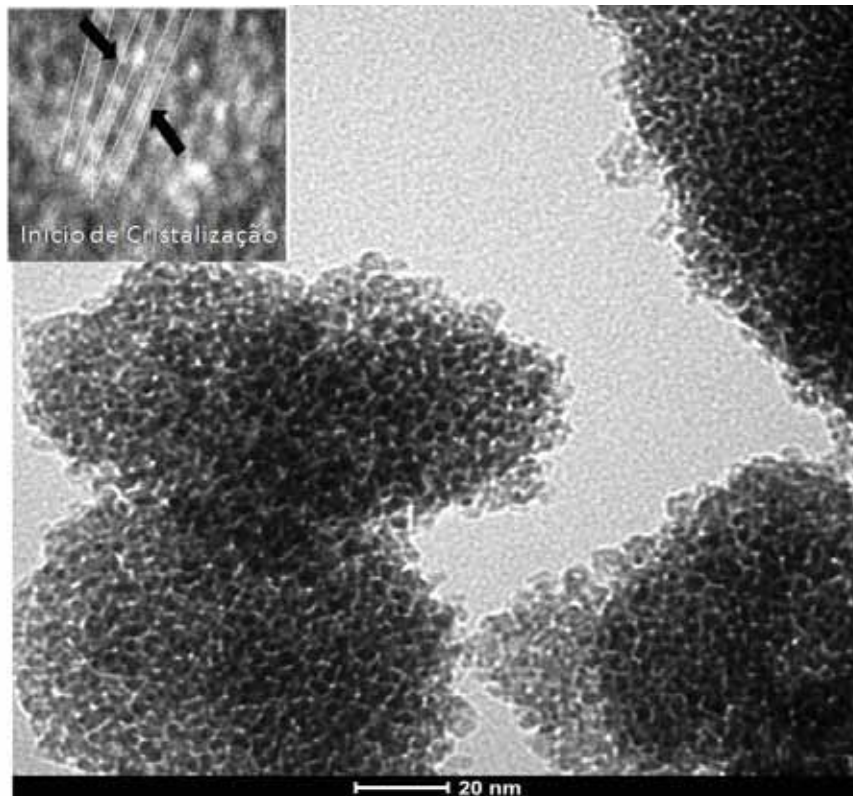
As micrografias apresentadas nas Figuras 28 a 33 demonstram a morfologia das amostras sintetizadas pela rota híbrida OPM/Hidrotermal, com a variação de temperatura de 100°C, 150°C e 200°C.

Figura 28- Imagem das nanopartículas da amostra HTZR1 obtida na temperatura de 100°C e pH:5-6.



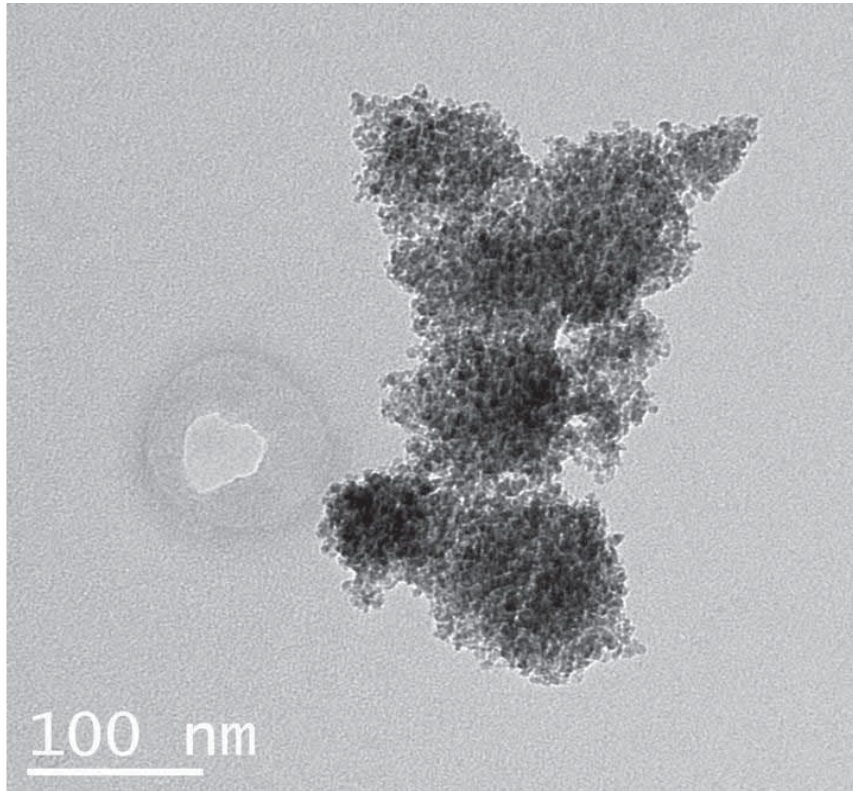
Fonte: Autoria própria

Figura 29- Imagem com aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR1 obtida na temperatura de 100°C e pH:5-6.



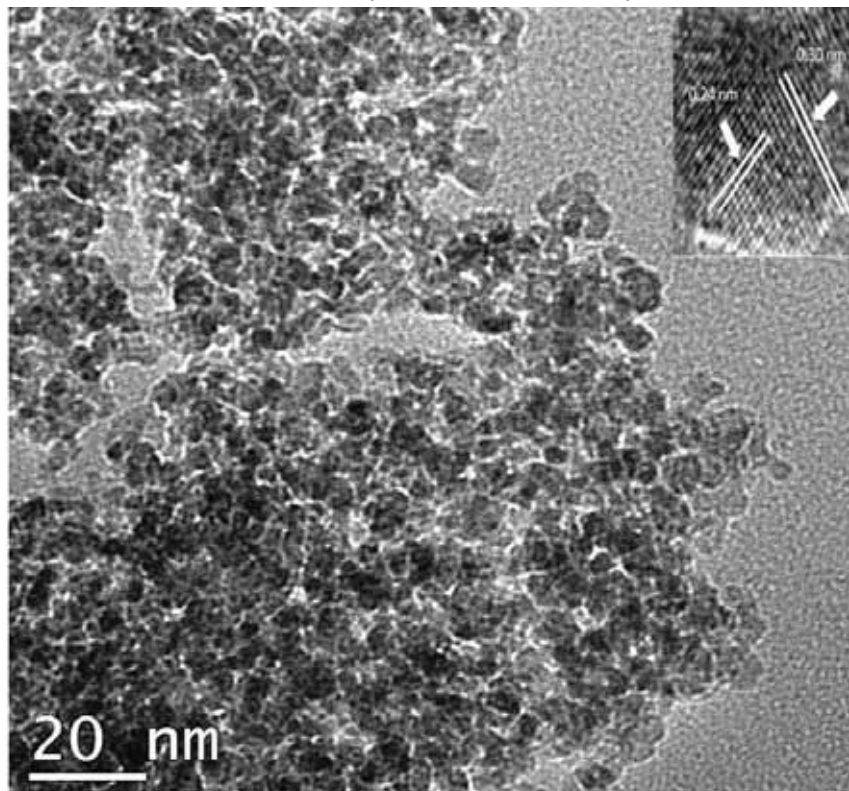
Fonte: Autoria própria

Figura 30- Imagem das nanopartículas da amostra HTZR2 obtida na temperatura de 150°C e pH:5-6.



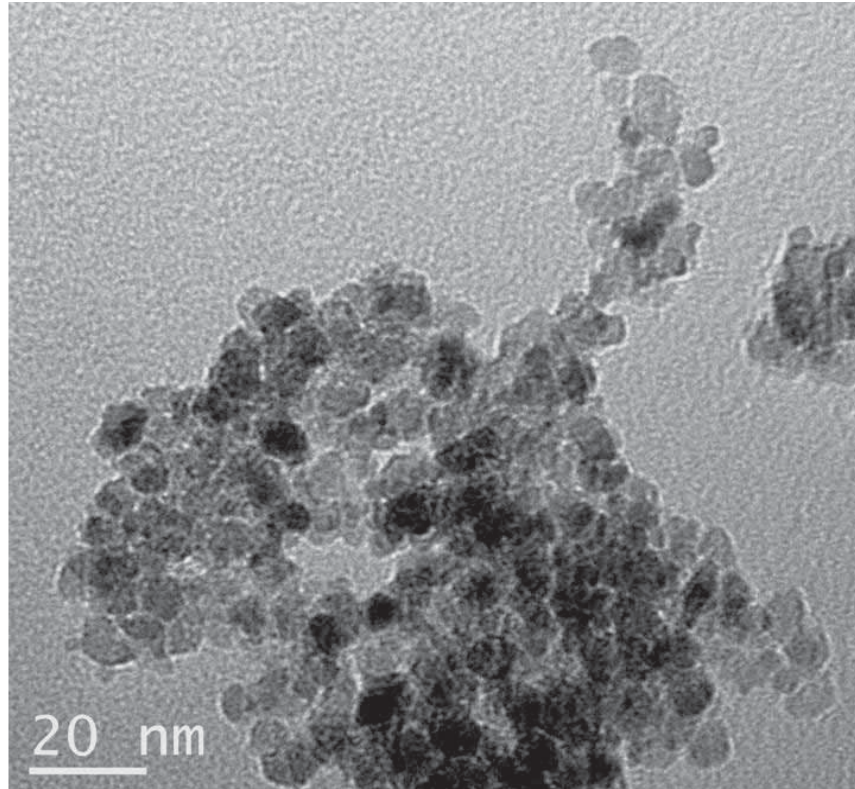
Fonte: Autoria própria

Figura 31- Imagem aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR2 obtida na temperatura de 150°C e pH: 5-6.



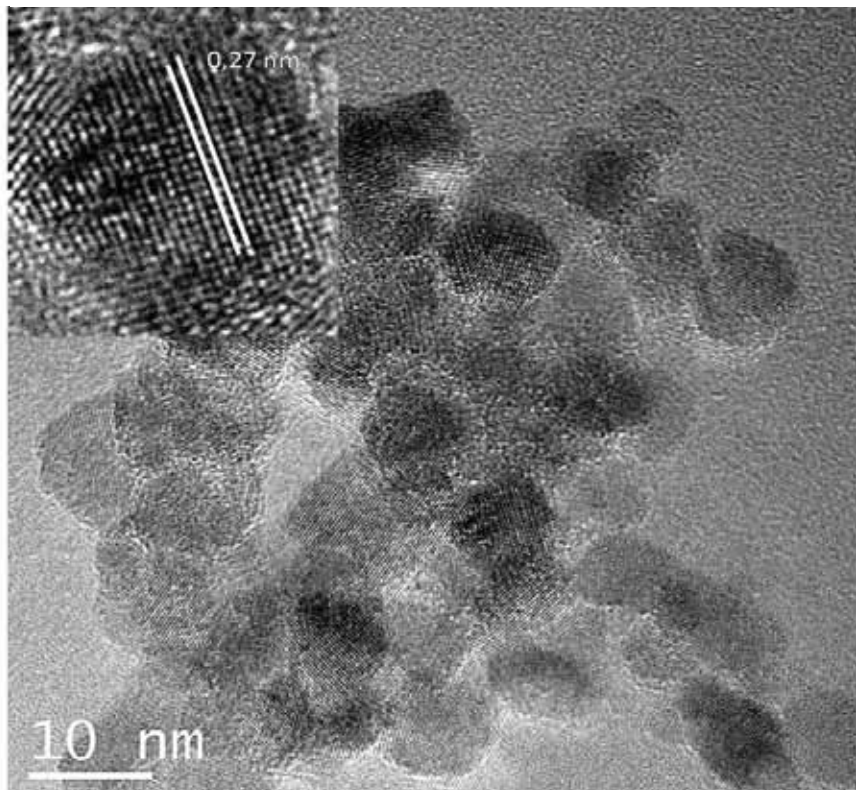
Fonte: Autoria própria

Figura 32- Imagem das nanopartículas da amostra HTZR3 obtida na temperatura de 200°C e pH: 5-6.



Fonte: Autoria própria

Figura 33- Imagem aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR3 obtida na temperatura de 200°C e pH: 5-6.



Fonte: Autoria própria

As micrografias revelaram uma uniformidade em relação a sua morfologia, foi possível observar a formação de nanopartículas esféricas em todas as amostras, bem como a confirmação de um crescimento cristalino com a variação de temperatura. Os tamanhos das partículas variaram em torno de 2 á 9 nm e esse valores estão de acordo com os dados obtidos pela equação Scherrer e de BET.

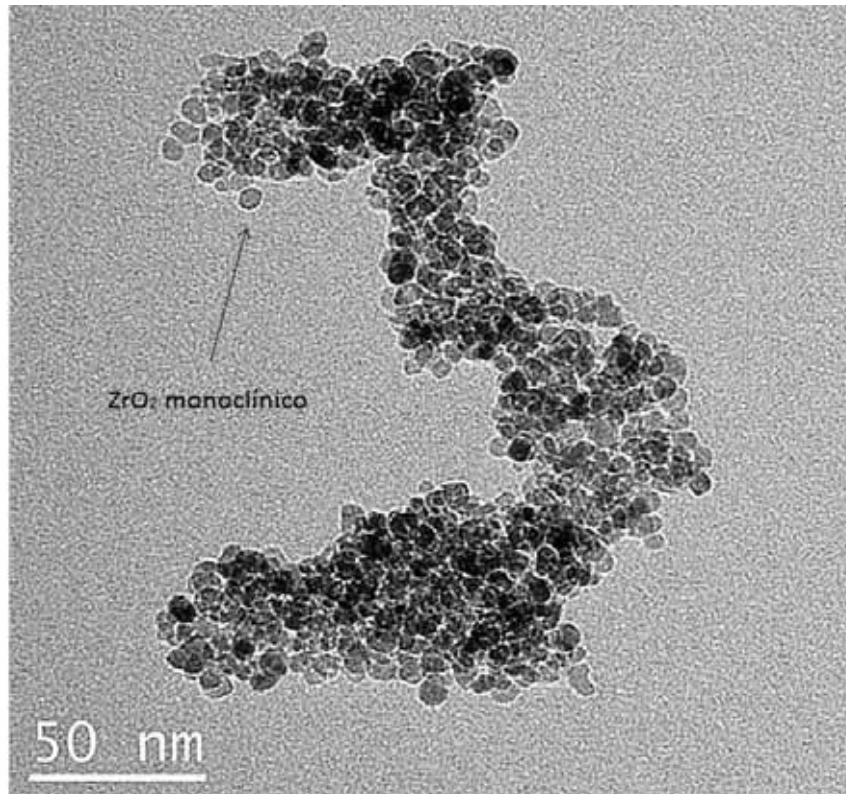
A Figura 29 ilustra a morfologia da amostra HTZR1 ( $T = 100^{\circ}\text{C}$ ) a qual apresentou partículas com diâmetro aproximadamente de 2 nm. Este dado está de acordo com o caracterizado por BET. O aumento de magnificação permite avaliar que não houve uma organização cristalina, mas um início de formação de planos. Essas características indicam um material amorfo. Essas análises corroboram com os resultados obtidos pelo DRX. Os resultados mostraram que a temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  não foi suficiente para promover a cristalização total. Nishizawa et al.<sup>28</sup> relatou em seu trabalho que  $\text{ZrO}_2$  amorfo transforma-se na forma cristalina a  $130^{\circ}\text{C}$ , quando submetido a um tratamento hidrotérmico.

A amostra HTZR2 ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ), Figuras 30 e 31, apresentou partículas na ordem de 4 nm, como também pelas análises de BET. Na aproximação da imagem, foi possível verificar a distância entre os planos de 0,24 nm, que se refere o plano (110) e a distância 0,30nm, que se refere ao plano (101), ambos atribuídos à fase tetragonal.

Obedecendo a mesma morfologia, a amostra HTZR3, Figuras 31 e 32, também apresentou os planos cristalográficos da fase tetragonal. O plano (110) está representado na distância interplanar de 0,27nm. O tamanho médio das partículas foi de 6 nm, um valor muito aproximado com o valor da técnica de DRX.

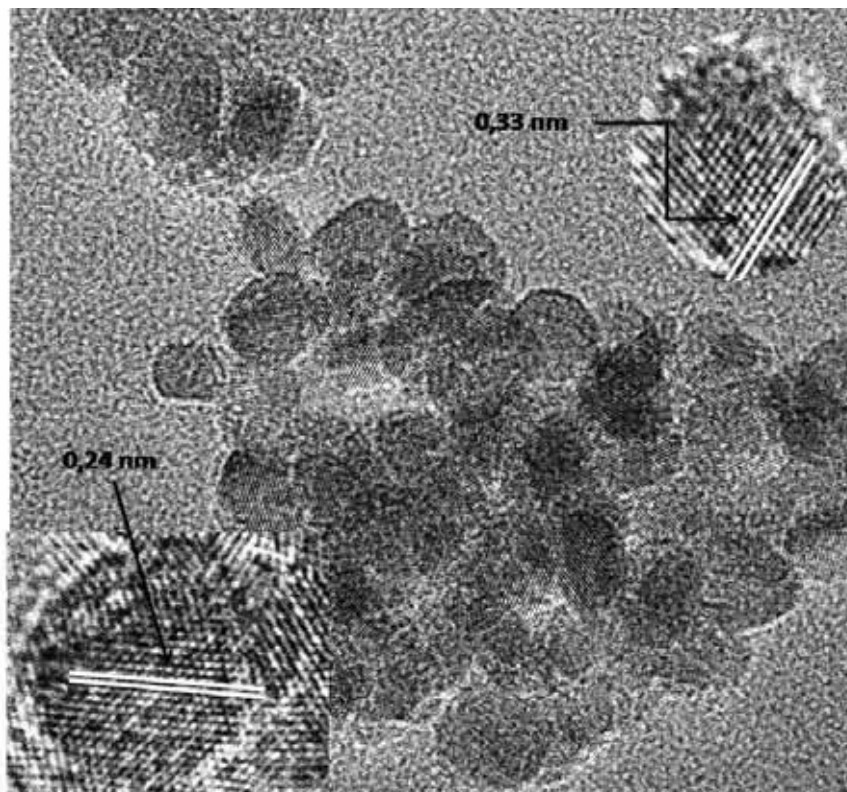
4.5.2 MET: Influência do pH na síntese do  $\text{ZrO}_2$  na temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$  em pH: 1 e pH:10.

Figura 34- Imagem das nanopartículas da amostra HTZR4 obtida na temperatura de 200°C e pH:1.



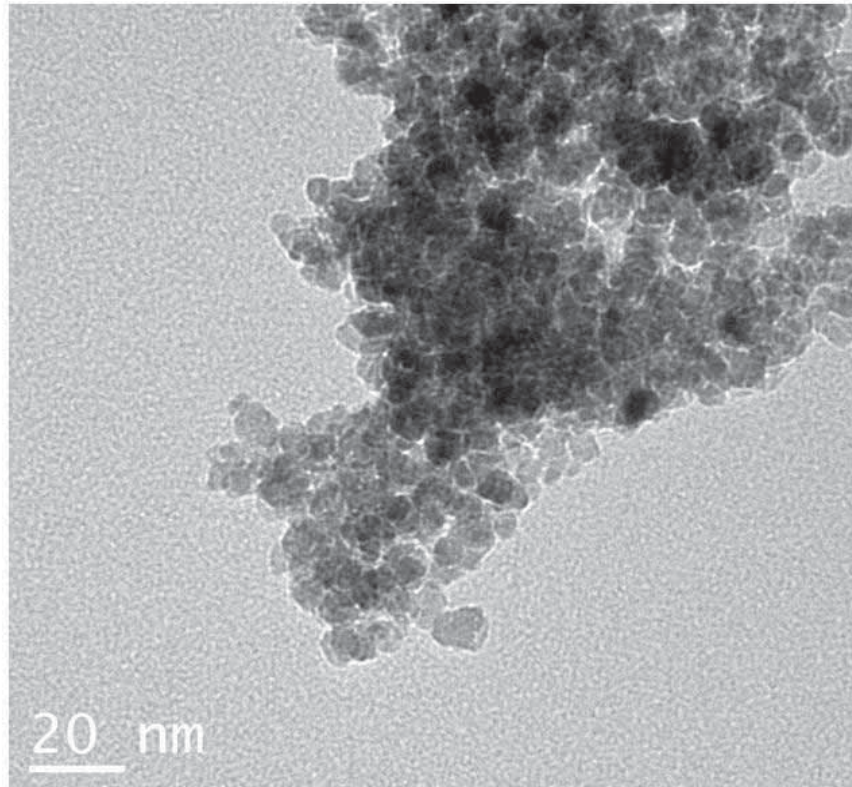
Fonte: Autoria própria

Figura 35- Imagem com aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR4 obtida na temperatura de 200°C e pH:1.



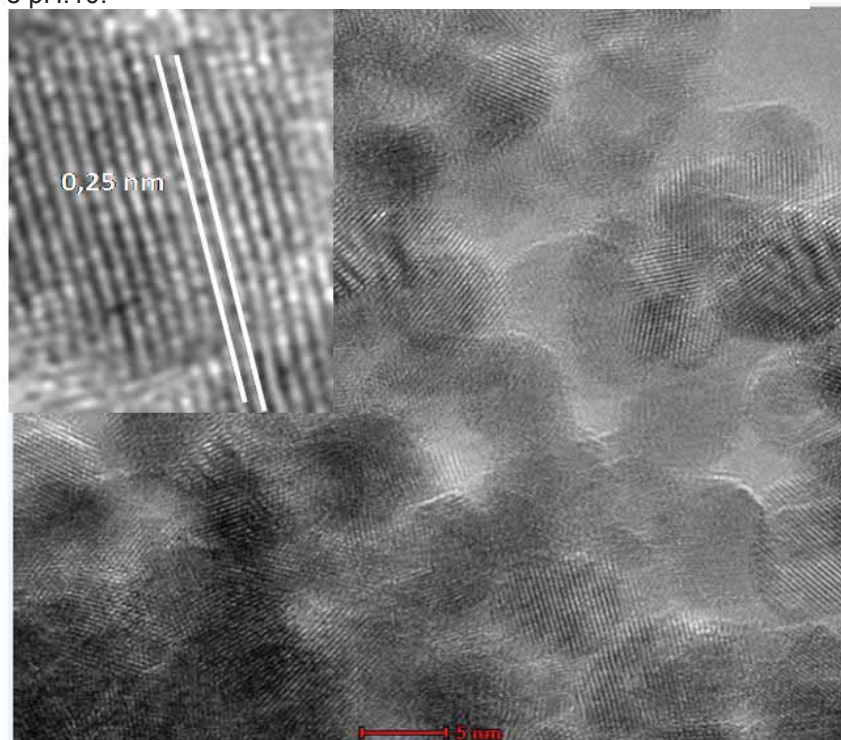
Fonte: Autoria própria

Figura 36- Imagem panorâmica das nanopartículas da amostra HTZR5 obtida na temperatura de 200°C e pH:10.



Fonte: Autoria própria

Figura 37- Imagem com aumento de magnificação das nanopartículas da amostra HTZR5 obtida na temperatura de 200°C e pH:10.



Fonte: Autoria própria

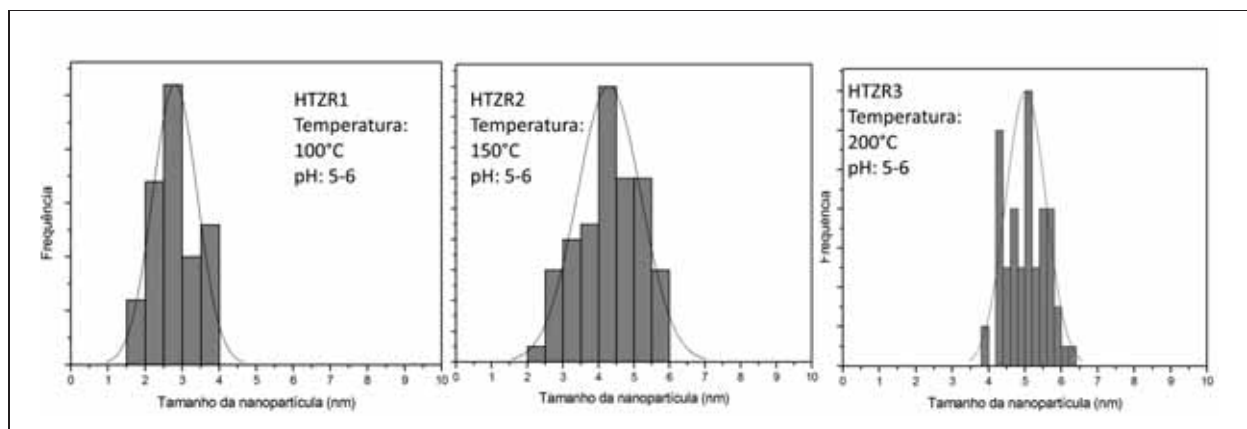
As micrografias das amostras HTZR4 e HTZR5, Figuras 34 e 36, respectivamente, mostraram que com a variação do pH ocorreu uma mistura de fase. A amostra HTZR4 além de apresentar partículas esféricas da estrutura tetragonal, também apresentou partículas alongadas típicas da fase de  $ZrO_2$  monoclinico, como foi possível identificar na aproximação da imagem, Figura 34. Este resultado é consistente quando comparado com o trabalho proposto por Denkewicz et al<sup>10</sup>, isto é,  $ZrO_2$  monoclinico é formado principalmente em soluções ácidas de sais de zircônio e o  $ZrO_2$  tetragonal é formado principalmente em condições neutras e alcalinas<sup>37</sup>.

Na Figura 37 foi possível observar os planos atribuídos à fase tetragonal na amostra HTZR5 (sintetizada em pH = 10), os planos (110) são dimensionado pela distância de 0,25nm. A amostra HTZR4, Figura 35, apresentou os planos (011) dimensionado pela distância de 0,33 nm, o que corresponde à fase monoclinica e apresentou a distância entre os planos de 0,25 nm, o que corresponde a fase tetragonal.

Os resultados mostraram que a temperatura de 200°C no hidrotérmal, foi suficiente para formar nanopartículas com morfologia esférica, com tamanho da ordem de 5 nm e formando a estrutura tetragonal como fase mais estável. A mudança da rota de síntese para um pH ácido, proporcionou a aparecimento de uma estrutura monoclinica e o pH 10 favoreceu a formação da estrutura tetragonal.

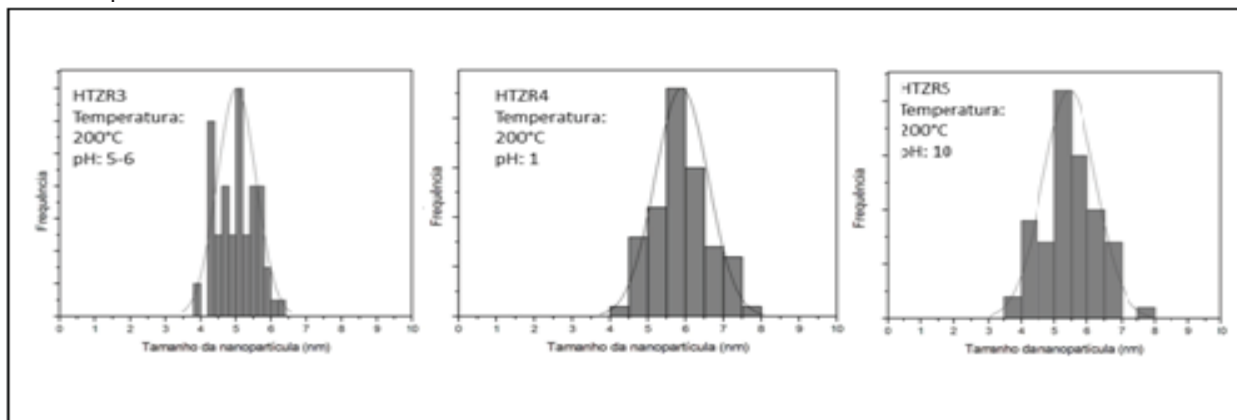
Os tamanhos das partículas foram contados usando o programa Image J e a partir desses dados foram montados os histogramas como mostra a Figura 38 e 39.

Figura 38: Histogramas dos tamanhos das nanopartículas das amostras: HTZR1: 100°C; HTZR2: 150°C E HTZR3: 200°C.



Fonte: Autoria própria

Figura 39- Histogramas dos tamanhos das nanopartículas das amostras: HTZR3: pH:5-6; HTZR4: pH:1 e HTZR5: pH:10.



Fonte: Autoria própria

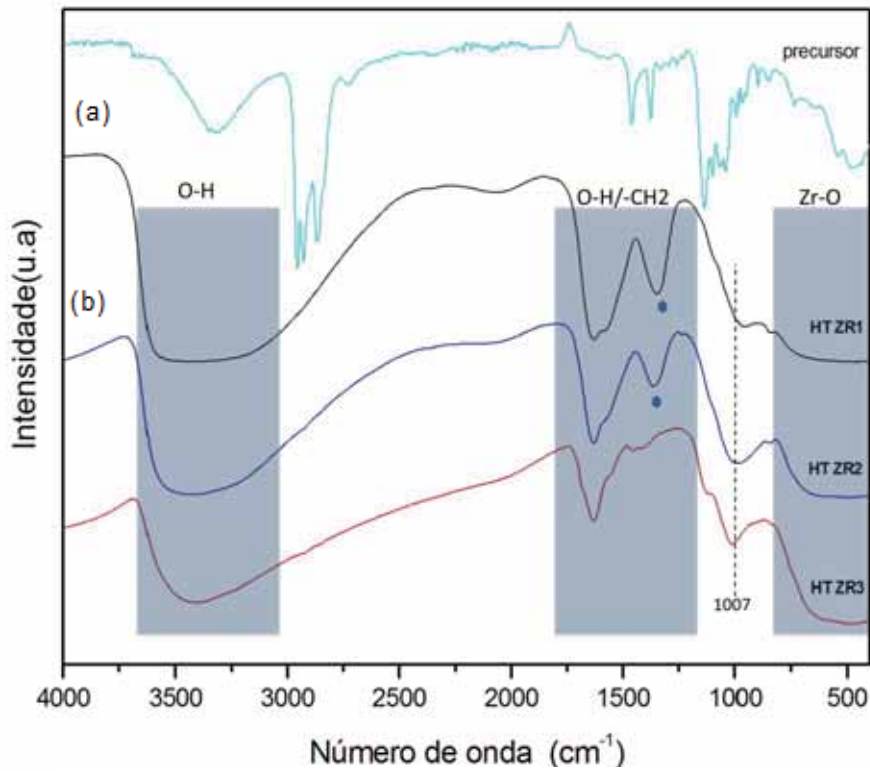
Os histogramas da Figura 39 mostraram o tamanho da partícula aumentou com a evolução da temperatura e mudança o pH ácido favoreceu o aparecimento de partículas maiores, como foi mostrado pelo MET.

#### 4.6 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

As características ópticas das amostras estão representadas nos espectros de FT-IR nas Figuras 40 e 41, com intuito de identificar os grupos químicos presentes na superfície do material, proveniente dos precursores da reação. O estiramento das bandas permite avaliar a eficiência do método hidrotérmico proposto nesse trabalho e também a influencia na utilização de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  para o controle de pH. Foi realizada a varredura dos espectros de  $400\text{ cm}^{-1}$  até  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

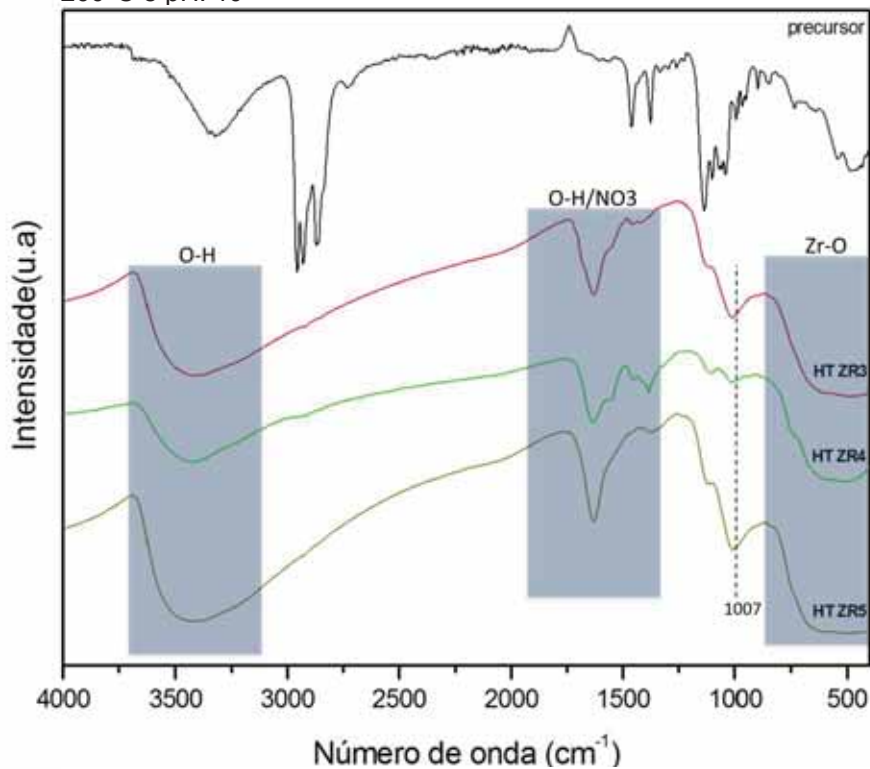
As Figuras 40 e 41 representam, respectivamente, as rotas de síntese sem a variação do pH e com a variação do pH. A região entre  $800$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  representa a banda do Zr-O, confirmando a presença da estrutura cristalina de  $\text{ZrO}_2$  e o intervalo da região entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  é proveniente da banda de O-H que também pode ser confirmada entre a região entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 40- Espectro na região do infravermelho das amostras HTZR1, HTZR2 e HTZR3.(a)100°C; (b) 150°C; (c) 200°C.



Fonte: Autoria própria

Figura 41- Espectro na região do infravermelho das amostras HTZR3, HTZR4 e HTZR5. (a)200°C e pH: 5-6; (b) 200°C e pH: 1; (c) 200°C e pH: 10



Fonte: Autoria própria

Na Figura 40 foi possível observar a banda  $-\text{CH}_2$  nas amostras HTZR1 e HTZR2, isso se deve a temperatura do hidrotérmal durante a síntese. Foi possível concluir que abaixo até  $150^\circ\text{C}$  o hidrotérmal não consegue eliminar esse grupos da superfície do  $\text{ZrO}_2$ .

Foi possível observar que na amostra HTZR1, o material orgânico é adsorvido na superfície criando um impedimento estérico ao crescimento. Com o aumento da temperatura a fração de orgânico diminui e a partícula pode crescer e a energia da temperatura elevada favorece o crescimento.

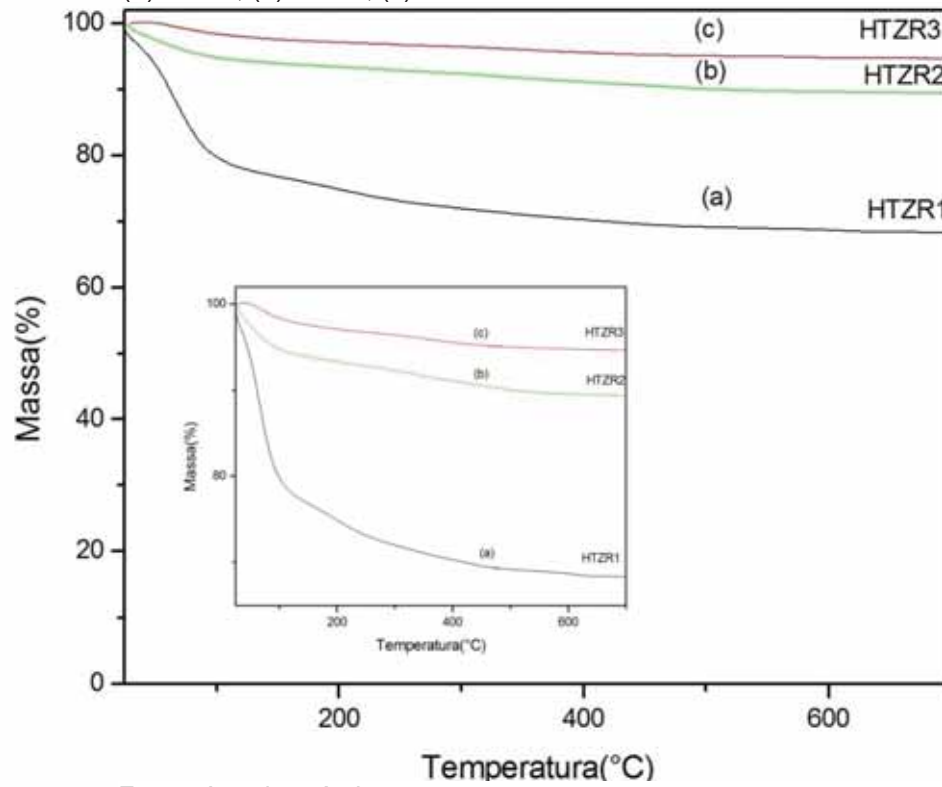
Na Figura 41 houve o aparecimento do pico na região  $1384\text{ cm}^{-1}$  essa banda é característico do grupo  $\text{NO}_3^-$ , pois neste caso a síntese teve como reagente o  $\text{HNO}_3$ . Também é possível observar em todos os casos a presença do pico  $1007\text{ cm}^{-1}$  que está relacionado à banda do C-H.

A espectroscopia na região do infravermelho mostrou que a técnica hidrotérmal tem a capacidade de eliminar muitos grupos orgânicos durante a síntese.

#### 4.7 Termogravimetria (TG)

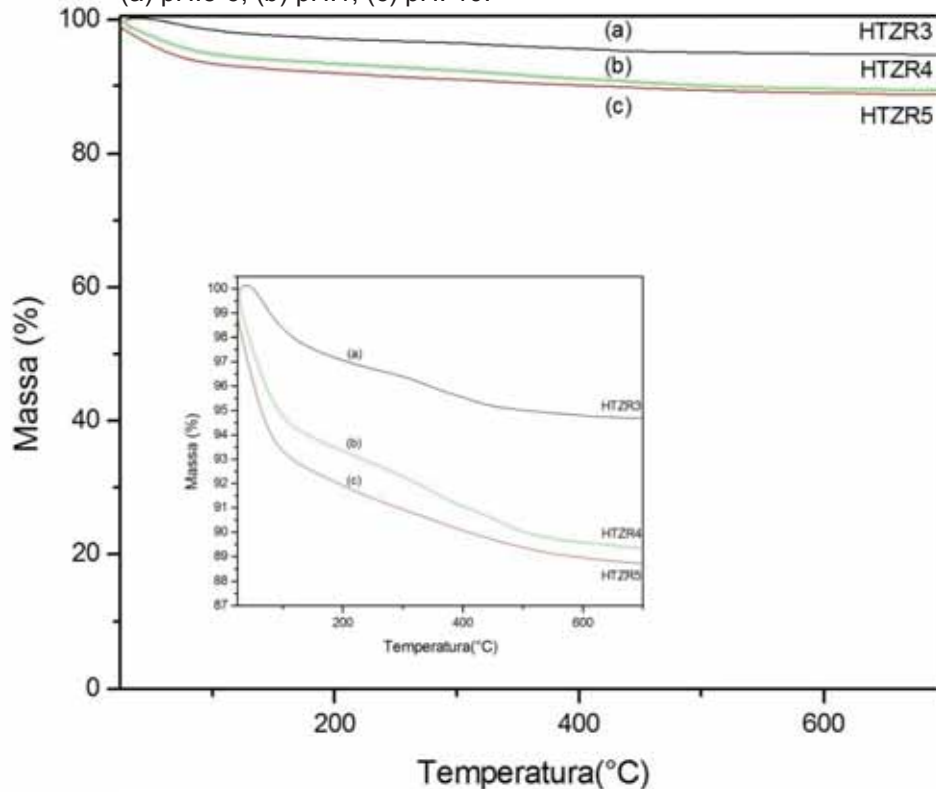
A técnica de termogravimetria demonstrou a perda de massa de cada amostra sintetizada pelo método hidrotérmico, como ilustram as Figuras 42 e 43.

Figura 42- Termogravimetria das amostras HTZR1, HTZR2 e HTZR3. (a) 100°C; (b) 150°C; (c) 200°C.



Fonte: Autoria própria

Figura 43- Termogravimetria das amostras HTZR3, HTZR4, HTZR5. (a) pH:5-6; (b) pH:1; (c) pH: 10.



Fonte: Autoria própria

A Figura 42 apresenta uma perda de massa acentuada da amostra HTZR1 e uma perda de massa de aproximadamente 8% na amostra HTZR2 e uma perda de massa menor que 5% na amostra HTZR3.

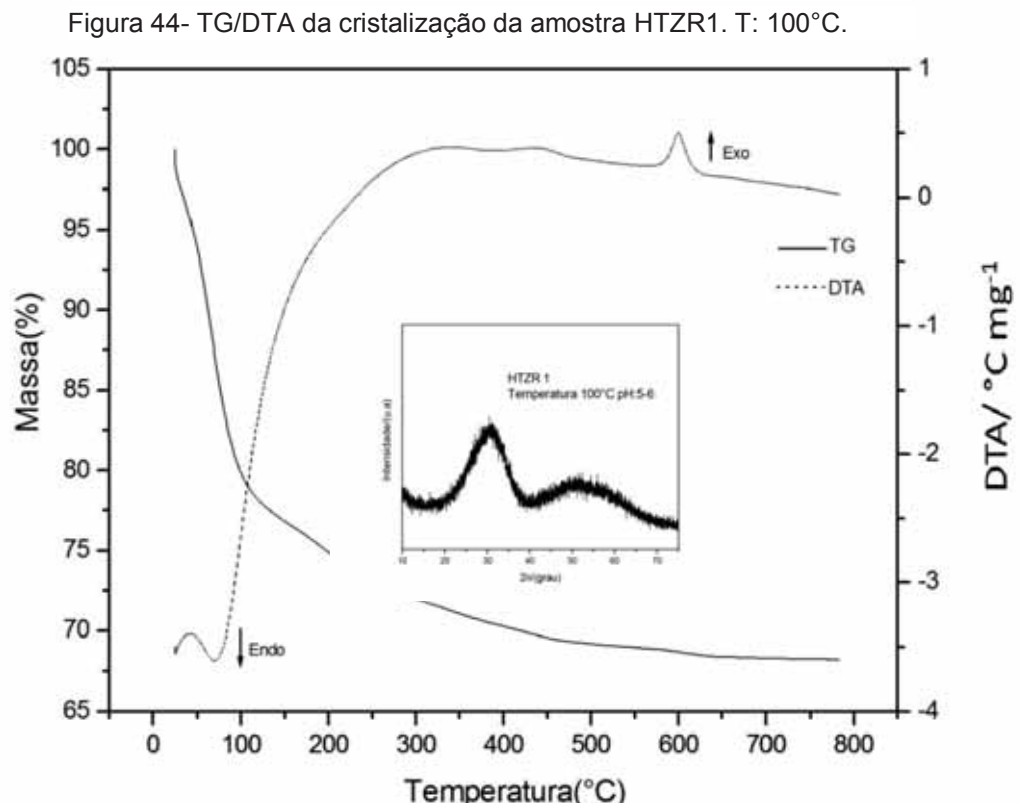
A perda de massa de aproximadamente 30% na amostra HTZR1 se deve à quantidade de orgânico presente no produto final, a temperatura de 100°C não é suficiente para eliminar essa matéria orgânica proveniente dos precursores da reação. Esse fato está de acordo com dados mostrados anteriormente.

Na Figura 43 observou-se que as amostras HTZR4 e HTZR5, que tiveram a variação do pH, apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 11%. Esse dado está de acordo com o FT-IR, pois houve a confirmação dos grupos funcionais usados na síntese para alteração do pH.

A técnica de termogravimetria mostrou que a rota de síntese na temperatura de 200°C sem alteração do pH apresentou a menor quantidade de material orgânico na superfície do  $ZrO_2$  após o tratamento térmico.

#### 4.8 Cristalização da amostra HTZR1 (T:100°C) usando o TG/DTA.

A Figura 44 abaixo demonstra a cristalização da amostra HTZR1 após o tratamento térmico.



A amostra HTZR1 apresentou uma cristalização em 600°C, como apresentado com o pico exotérmico do DTA.

É possível observar que a cristalização do  $ZrO_2$  pelo método hidrotérmico é mais vantajoso, dado que o evento ocorre em temperaturas menores do que um tratamento térmico convencional, o que desprende grande gasto de energia.

O pico endotérmico do DTA indica a energia utilizada para eliminação de moléculas de água na amostra. O pico exotérmico representa a energia dissipada pela cristalização do  $ZrO_2$  amorfo.

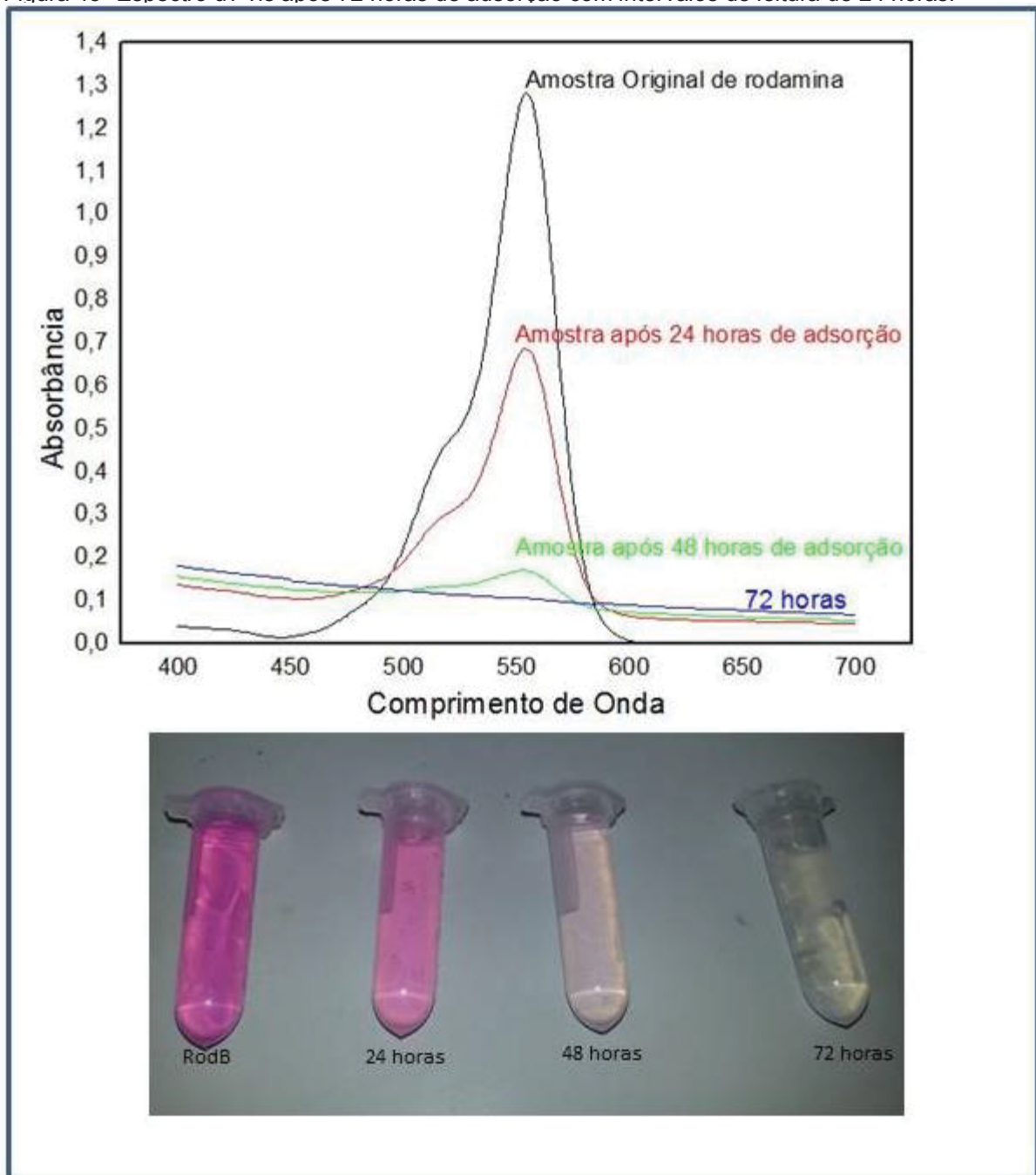
#### 4.9 Aplicação do $ZrO_2$ como adsorvente de rodamina B em solução

Os ensaios de adsorção foram realizados pelo estudo das isotermas de adsorção. A adsorção pode ser física, onde ocorre uma interação de van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. A adsorção também pode ser química, ou também chamada de quimissorção, as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato<sup>3</sup>.

As amostras sintetizadas apresentaram elevada área superficial como foi mostrado anteriormente. Para o teste de adsorção, foi preparado uma solução de 20 ppm de rodamina B e adicionado a ela, 20 mg da amostra HTZR3. A mistura permaneceu sob agitação magnética durante 72 horas. Alíquotas dessa solução foram analisadas em intervalos de 24 horas por um espectrofotômetro uv-vis.

Os espectros de varredura mostraram que a concentração de rodamina na solução foi diminuindo em função do tempo, até a eliminação total do corante na solução, como mostra a Figura 45 a seguir.

Figura 45- Espectro uv-vis após 72 horas de adsorção com intervalos de leitura de 24 horas.



Fonte: Autoria própria

Após a adsorção de 72 horas, a solução foi centrifugada e o pó de  $ZrO_2$  com a rodamina adsorvida foi secado na estufa a  $80^\circ C$  por 24 horas.

Após a secagem foi possível observar a presença da cor característica da rodamina no pó obtido, como mostra a Figura 46.

Figura 46- Amostra HTZR3 antes e após a adsorção.



Fonte: Autoria própria

A metodologia utilizada demonstrou que é possível analisar, por diferença de concentração, a massa de rodamina B que fica adsorvida sobre a superfície do  $ZrO_2$  em função da variação de concentração do corante em solução.

Os resultados de adsorção estão apresentados nas isotermas de adsorção das Figuras a seguir.

Figura 47 – Isoterma de adsorção da amostra HTZR3 (T:200°C e pH: 5-6).

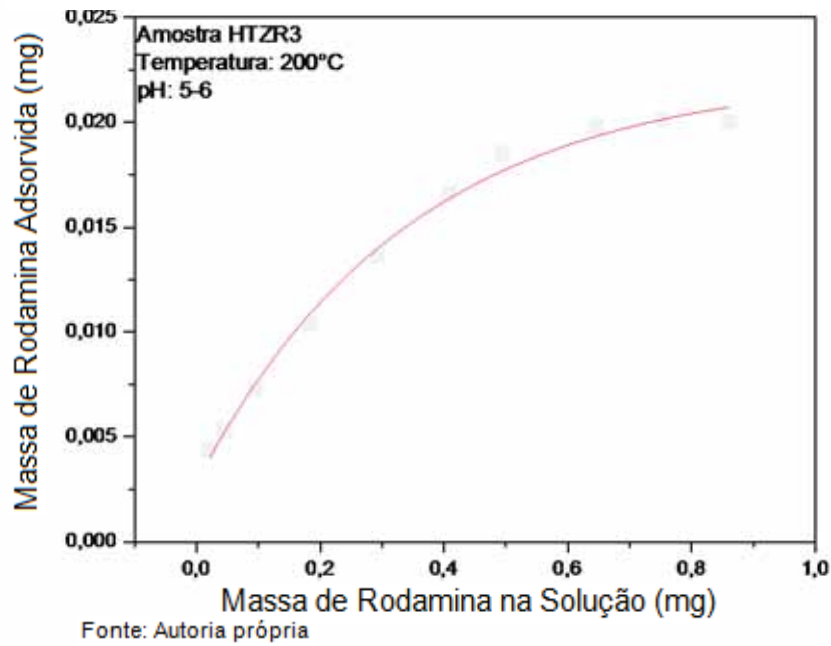


Figura 48 – Isoterma de adsorção da amostra HTZR2 (T:150°C e pH: 5-6).

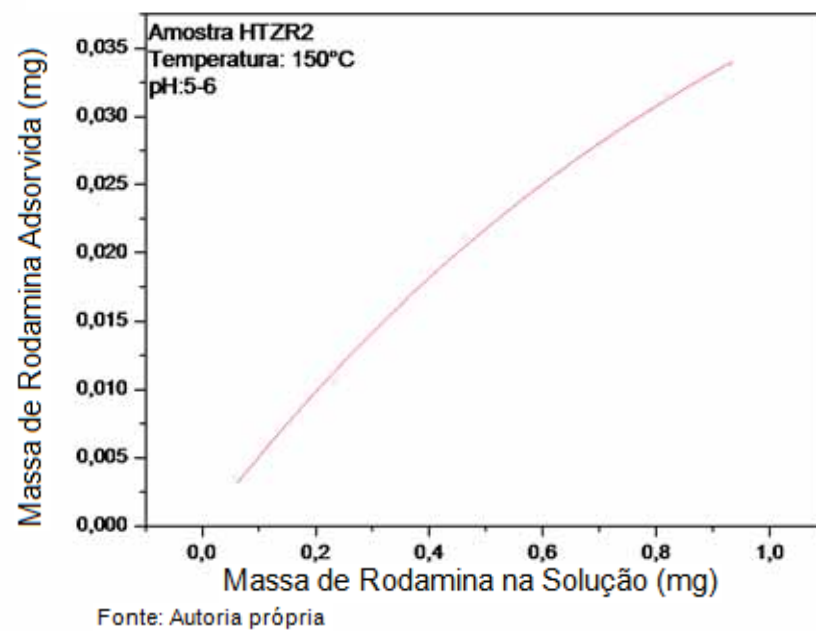
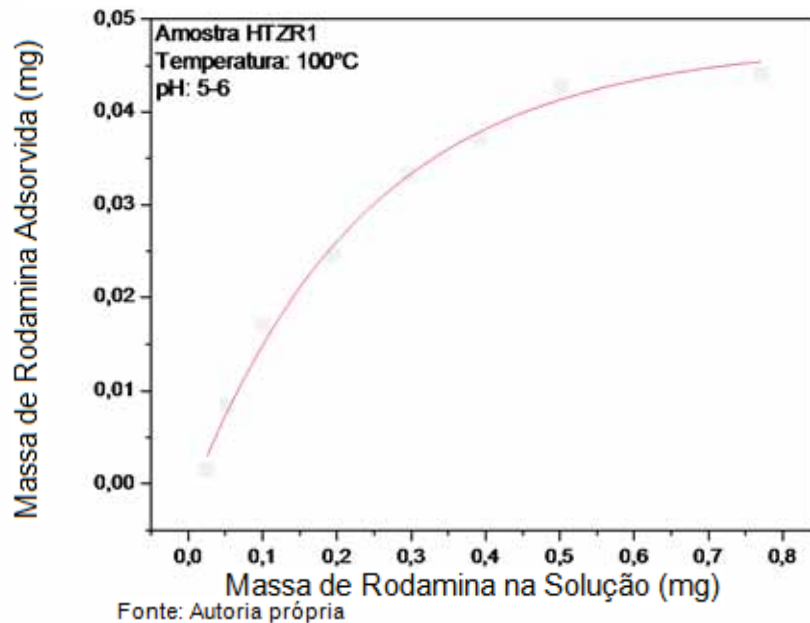


Figura 49 – Isoterma de adsorção da amostra HTZR1 (T:100°C e pH: 5-6).



Os resultados obtidos apresentaram um limite de adsorção para todas as amostras sintetizadas, ou seja, a superfície do  $ZrO_2$  é saturada e a adsorção para de ocorrer, conseqüentemente as isotermas demonstram um caso típico de adsorção química.

Foi observado que a saturação ocorreu de forma diferente para cada amostra analisada. A saturação da amostra HTZR1 (T: 100°C e pH:5-6) apresentou um massa maior de rodamina adsorvida, praticamente o dobro em relação a amostra HTZR3 (T:200°C e pH:5-6). Esses resultados podem estar diretamente relacionados à área superficial de cada amostra, o que demonstra que adsorção não ocorre pelo fato do material ser ou não cristalino.

A Tabela 7 apresenta a quantidade máxima de rodamina adsorvida em 7 horas, bem como a área superficial de cada amostra analisada.

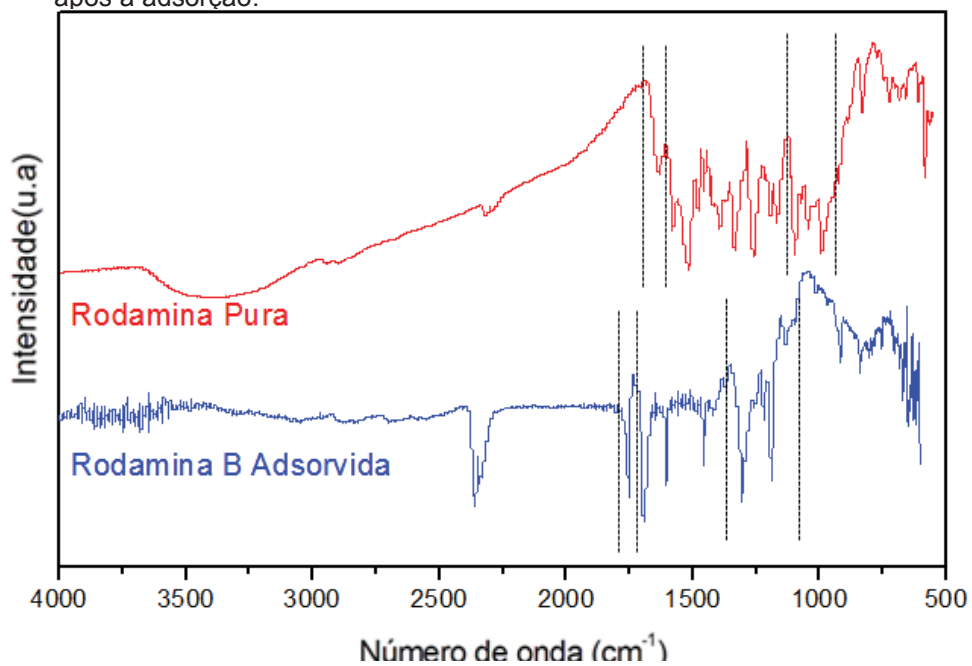
Tabela 7 – Valores da área superficial e a massa de rodamina adsorvida.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Massa de Rodamina Adsorvida na Saturação (mg).
HTZR1	511,63	0,044
HTZR2	244,30	0,034
HTZR3	184,20	0,020

Os dados mostraram que a quantidade máxima adsorvida é proporcional a área superficial.

Para verificar como a rodamina está sendo adsorvida sobre a superfície do ZrO<sub>2</sub>, foi realizado uma análise de espectroscopia na região do infravermelho da rodamina antes da adsorção e após a adsorção, como ilustra a figura a seguir.

Figura 50- Espectro na região do infravermelho da rodamina B antes e após a adsorção.

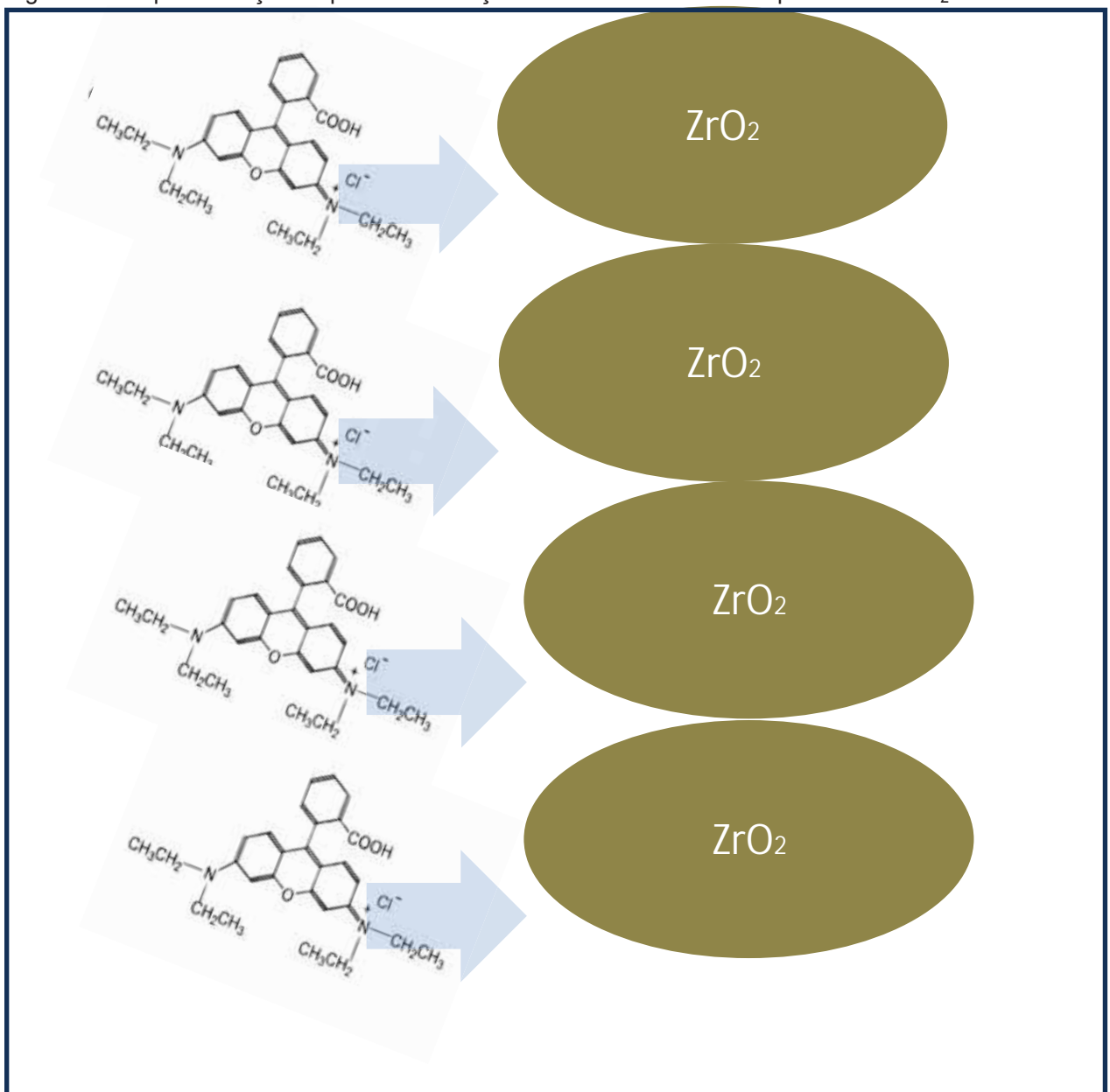


Fonte: Autoria própria

Comparando os espectros é possível observar que houve um deslocamento das bandas, principalmente no intervalo de 1000 a 1336 que corresponde ao estiramento C-N de aromáticos e o intervalo 1700 a 1750 que corresponde estiramento C=O de ácido carboxílico.

Baseado nos deslocamento das bandas nas regiões citadas, a Figura 51 mostra uma proposta da região da molécula de rodamina B que possivelmente interage com a superfície de  $ZrO_2$ .

Figura 51- Esquematização da possível interação da rodamina B com a superfície do  $ZrO_2$ .



Fonte: Autoria própria

## 5 - CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos neste trabalho concluímos que a rota hidrotérmica utilizada, bem como, os parâmetros de síntese escolhidos, foram eficiente na produção de dióxido de zircônio cristalino.

Foram obtidas nanoestruturas com fase cristalina tetragonal e monoclínica com morfologia de partículas esféricas para estrutura tetragonal e partículas achatadas para estruturas monoclínicas. Em pH ácido houve uma mistura de fase, com aparecimento de estruturas tetragonal e monoclínica.

Dados do DRX e BET revelaram que as partículas variaram entre 2-7 nm, como também pode ser visto na microscopia eletrônica de transmissão, bem como, foi possível acompanhar o crescimento das partículas pelo método de síntese proposto.

Dados de BET revelaram que todas as amostras apresentaram elevada área superficial, principalmente a amostra HTZR1, com uma área de 511,23 m<sup>2</sup>/g. Essa área é proporcional ao tamanho das partículas.

Foram observados pelos dados de espectroscopia na região do infravermelho que as amostras HTZR1 e HTZR2 apresentaram os mesmos grupos ligados na superfície do ZrO<sub>2</sub>. A amostra HTZR4 apresentou o grupo químico referente a síntese. No entanto, o tratamento hidrotérmico eliminou grande parte das moléculas orgânicas quando comparadas com o precursor.

Os dados do TG revelaram que houve uma pequena perda de massa para as amostras tratadas nas temperaturas de 150°C e 200°C, o que indica que existe pouco resíduo do meio reacional na superfície do material.

Os dados do TG/DTA da amostra HTZR1 (100°C) revelaram que o ZrO<sub>2</sub> amorfo cristaliza na temperatura de 600°C, desprendendo gasto de energia maior que o método hidrotérmico, onde a cristalização ocorreu a 150°C.

Com os dados apresentados pelas isotermas de adsorção e pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho, foi possível observar que houve uma adsorção química da rodamina B com a superfície do  $ZrO_2$ .

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASKELAND, D.R; **Ciência e Engenharia dos Materiais**. ed: Cengage, São Paulo, 2008.
- [2] ARANTES, T.M; Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process. **J Nanopart Res** vol:12, p: 3105–3110, 2010.
- [3] ATKINS, P.W; **Físico-Química**. 6<sup>a</sup> ed, ed: LTC, vol:3, Rio de Janeiro, 1999.
- [4] BURDA, C; Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**. vol:105, p:1025-1102,2004.
- [5] BYRAPPA, K; Hadbook of hydrothermal technology. **Noyes Publications**, New York, 2001.
- [6] CARL, C; Nanostructured Materials Processing, Properties and Potential Applications. **University Raleigh**, North Carolina State, 2002.
- [7] CALLISTER, W. D; **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. 7<sup>a</sup> ed. Ed: LTC, Rio de Janeiro, 2008.
- [8] CUIYAN, L; Effect of reaction temperature on crystallization of nanocrystalline zirconia synthesized by microwave-hydrothermal process. **Journal of Alloys and Compounds**, vol: 56, p:23-27, 2013.
- [9] CHEN, I.W; Sintering Dense Nanocrystalline Ceramic With-out Final Stage Grain Growth. **Nature** 404, p:168-171, 2000.
- [10] DENKEWICZ, R.P; Hydrothermal Crystallization Kinetcs of m-ZrO<sub>2</sub> and t- ZrO<sub>2</sub>. **J. Mater. Res**. Vol:5, p:2698-2705, 1990.
- [11] FONSECA, S.T; Processamento e Caracterização de Pós e de Cerâmicas de Alumina Totalmente e Parcialmente Nanoestruturadas. **Dissertação (mestrado em Engenharia)**, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos,2008.
- [12] GUAZZELLI, M; **Nanotecnologia – A manipulação do invisível**. Centro Ecológico, 2009.
- [13] GUTIERREZ, R.M.V; **Complexo Eletrônico Displays e Nanotecnologia**. BNDES Setorial, n. 23, p. 27-84, Rio de Janeiro, 2006.

[14] HANNINK, R. H. J; Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** Vol: 83, p: 461-487, 2000.

[15] HANZL, E, R; Novas Rotas de Síntese de Óxidos Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Universidade de São Paulo- USP. São Paulo, 2009.

[16] HIROMICHI, H; Hydrothermal synthesis of yttria stabilized ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and supercritical water using a flow reaction system. **Journal of Solid State Chemistry**. Vol:182, p:2985-2990, 2009.

[17] INGEL, R.P; Lattice Parameters and Density for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Stabilized ZrO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**. Vol: 69, p:325-332, 1986.

[18] JIMMY C. Direct sonochemical preparation of high-surface-area nanoporous ceria and ceria–zirconia solid solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**. Vol: 260, p: 240-243, 2003.

[19] KATAOKA, F. P. Estudo da Eficiência Fotocatalítica em Função da Morfologia de Nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> Sintetizadas pelo Método Hidrotérmico. **Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)**. Universidade Estadual Paulista- Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2011.

[20] LAZARO, S; Energia de Superfície para Nanosuperfícies de TiO<sub>2</sub> na Direção (001). **Quim. Nova**, nº5, Vol. 35, p:920-923, 2012.

[21] LEAL, M.L.C. M; **Revista Panorama da nanotecnologia**. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI). Brasília, 2010.

[22] MACA, K; Sintering of Bulk Zirconia Nanoceramics. **Reviews on Advanced Materials Science**. Vol: 5, p: 183-186, 2003.

[23] MAZEHERI, M; Two-step Sintering of Nanocrystalline 8 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> Synthesized Nitrate Process. **Ceramics International**. Vol: 35, p:13-20, 2009.

[24] MAZEHERI, M; Two-step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth. **Journal of American Ceramic Society**. Vol: 91, p: 56-63, 2008.

[25] MENDONÇA, V. Nanocristais de TiO<sub>2</sub>: Relação entre Parâmetros Morfológicos, Estruturais e Fotocatálise. **Dissertação (Mestrado em Química)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP, 2010.

[26] MIZUTANI, Y. From Rare Earth Doped Zirconia to 1 kw Solid Oxide Fuel Cell System. **Journal of Alloys and Compounds**. p:408-412, 2006.

[27] MORAES, M. Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias. **Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais)**. Instituto Militar de Engenharia. Rio Janeiro, 2004.

[28] NISHIZAWA, H; Crystallization and Transformation of Zircônia Under Hydrothermal Conditions. **J. Am. Ceram. Soc.**Vol: 65, p: 343-346, 1982.

[29] NOUAILHAT, A; **An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**. Ed. Lavoisier, London, 2006.

[30] PERPÉTUO, G; **Estudo Termoanalítico e Caracterização no Estado Sólido de Alguns Anti-Histamínicos**.Dissertação (Mestrado Ciências dos Materiais). Universidade Estadual Paulista- Julio de Mesquita Filho. Bauru, 2011.

[31] RAJEEV J; Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management** Vol: 85, p: 956 – 964, 2007.

[32] REDDY, B.M; Modified Zirconia Solid Acid Catalysts for Organic Synthesis and Transformations. **J. Mol. Catal. A: Chem.** Vol:225, p:71-78, 2005.

[33] SANTOS, H. Estudo de Orientações Cristalográficas de Aços ao Silício Utilizando Técnicas de Difração de Raio X, Difração de Elétrons e Método Etch Pit. **Dissertação (Mestrado em Ciências)**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1999.

[34] SANTOS, V. Relação entre os Parâmetros Processuais e o Controle de Tipo e Tamanho de Fase da Obtenção de Partículas Nanoestruturadas de ZrO<sub>2</sub> por Sol-Gel. **Tese (Doutorado em Engenharia)**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2008.

[35] SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª ed.São Paulo: Pearson, 2008.

[36] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5ª ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.

[37] SINGHAL, S.C; Recent Progress in Zirconia-Based Cells for Power Generation. **In Science and Technology of Zirconia**. Vol:5, p: 631-651, 1993.

[38] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R; **Fundamentos de Química Analítica**. Pioneira São Paulo. 2006.

[39] Su, Y. Strong Adsorption of Phosphate by Amorphous Zirconium Oxide Nanoparticles, **Water Research**, 2013.

[40] UCHIYAMA, H; Solvothermal Synthesis of Size-Controlled ZrO<sub>2</sub> Microspheres Via Hydrolysis of Alkoxides Modified with Acetylacetone. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. Vol: 403, p:121-128, 2012.

[41] XUE, J .J; Martensitic Transformation in Zirconia Containing Ceramics and its Applications. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. Vol:9, p: 313-318, 2005.

[42] YAN, L; Green Hydrothermal Synthesis and Characterization of CdO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Materials Letters** Vol: 64, p:1779-1781, 2010.

[43] YAN, Z.F; Phase transformation of Nanosized Zirconia. **Chinese Journal Of Structural Chemistry**.Vol.25, 2006.

[44] YOSHIMURA, M. Hydrothermal Synthesis of Crystallized Nano-Particles of Rare Earth-Doped Zirconia and Hafnia. **Materials Chemistry and Physics**. Vol:61, p:1-8, 1999.

[45] ZHANG, C; Tunable Luminescence in Monodisperse Zirconia Spheres. **American Chemical Society**. Vol:25 p: 7078-7083, 2009.

[46] Ficha Cristalográfica JCPDF do ZrO<sub>2</sub>.

[47] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Microscópio\\_eletrônico\\_de\\_transmissão](http://pt.wikipedia.org/wiki/Microscópio_eletrônico_de_transmissão). Acesso em 24/05/13

[48] <http://qnint.s bq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=68> acesso 05/05/13.

[49] <http://www.rc.unesp.br/biosferas/0020.php> acesso 09/10/13

[50] <http://nanopetifr.dominiotemporario.com/publicacoes/nanomateriais.pdf> acesso 21/06/13

[51] FISPQ/VETEC – Rodamina B

[52] <http://www.nanum.com.br> acesso 30/11/2013

[53] <http://www.sbpcnet.org.br> acesso 30/11/2013

[54] [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0721252\\_10\\_cap\\_03.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0721252_10_cap_03.pdf)