

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Produção de precursores para a preparação do NiTiO_3 : Síntese e
caracterização utilizando as técnicas integradas TG, DSC, FTIR,
ICP-OES, CHN e DRX**

EMANUEL JOSÉ BASSANI MURI

VITÓRIA 2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Produção de precursores para a preparação do NiTiO₃: Síntese e
caracterização utilizando as técnicas integradas TG, DSC, FTIR,
ICP-OES, CHN e DRX**

Emanuel José Bassani Muri

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração Síntese e Caracterização de Materiais. Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Machado

VITÓRIA 2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

M977p Muri, Emanuel José Bassani, 1968-
Produção de precursores para a preparação do NiTiO_3 :
síntese e caracterização utilizando as técnicas integradas TG,
DSC, FTIR, ICP-OES, CHN e DRX / Emanuel José Bassani Muri.
– 2013.

104 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Machado.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Níquel. 2. Titanato. 3. Hidrólise. I. Machado, Luiz Carlos. II.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. III. Título.

CDU: 54

DEDICATÓRIA

A Deus por permitir esta conquista, aos meus pais, Sebastião e Maria (em memória) pelos ensinamentos, exemplos de coragem, perseverança e dedicação, em especial a Lucimar minha maravilhosa esposa, parceira, amiga, incentivadora e grande responsável pelo êxito alcançado neste trabalho , aos meus maravilhosos filhos Lucas e Pedro que tiveram muita paciência nos momentos de minha ausência e a meus irmãos Antônio e Laura por estarem presentes, mesmo quando ausentes.

**Produção de precursores para a preparação do NiTiO₃:
Síntese e caracterização utilizando as técnicas integradas
TG, DSC, FTIR, ICP-OES, CHN e DRX**

Emanuel José Bassani Muri

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em 22 de Fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Luiz Carlos Machado
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Eloi da Silva Alves Filho
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTOS

A Deus que permitiu o êxito nesta conquista.

A minha maravilhosa esposa Lucimar que sempre esteve presente me apoiando em todas etapas desta conquista e me servindo de inspiração para vencer as dificuldades.

Aos meus queridos filhos Lucas e Pedro que tiveram presentes me apoiando e tendo paciência pela minha ausência.

Aos amigos, que não mediram esforços para que eu obtivesse êxito neste trabalho, Guto, Rodrigo, Paulinho, Maduro, Matiello, Thalles, Thieres, Dirce, Leonnam e Ian. Pois estiveram presentes em todos os momentos, sempre me ajudaram e realmente se mostraram verdadeiros amigos, em todas as etapas inclusive nos incontáveis cafezinhos.

Ao amigo Claudio Lemos e sua esposa Elaine que não hesitaram em ajudar nos momentos que precisei.

Ao Prof. Luiz Carlos Machado que fez o papel de verdadeiro mestre, sabendo ensinar e me guiar na direção correta, para que eu obtivesse êxito não somente neste trabalho, mas em todos os demais que virão.

Ao Prof. Jivaldo e a Prof^a. Lucildes que me receberam como um amigo e me colocaram a disposição todo o seu conhecimento, o que tornou o meu caminhar mais tranquilo.

Ao Prof. Hermi que com sua maneira alegre, bem humorada e profissional de ver o dia a dia da ciência me serviu de inspiração para vencer as dificuldades.

Ao Prof. Armando Biondo que nunca hesitou em me ajudar, e sempre disponível para ajudar no que fosse preciso.

Ao Prof. Carlos Augusto e Prof. Marcus Tadeu por disponibilizar o laboratório e pelas boas discussões sobre os Difrátogramas de Raios X e materiais.

A Paulinho, Rodrigão, Rodrigo Matiello, Ian, Rafael, Vinícius Celante, Daniel, Prof. Jair e Gustavo pelas análises de DRX, IV, TG, ICP e CHN.

A amiga Dirce Loureiro da PPGQUI, pelos vários incentivos e incontáveis ajudas.

Aos colegas Leonnam, Pedro e Ian pelo companheirismo no laboratório.

Ao colega Ian pelas incontáveis análises de TG, DTG, DSC e DTA e a paciência.

Ao amigo Kingston pela inestimável ajuda nas análises de TG e DSC.

Aos Professores da banca por aceitarem fazer parte deste momento tão importante na minha vida e pela disponibilidade.

Ao amigo Rodrigão que me ajudou em todas as etapas do meu trabalho e não mediu esforços para que este trabalho pudesse ser concretizado.

Ao Labpetro e ao LATIG por me permitirem realizar as análises necessárias para a conclusão deste trabalho.

Aos meus Professores da Pós-Graduação.

A CAPES, ao Departamento de Química, ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo e ao Governo Federal, pois sem o auxílio não teria possibilidade de realizar esta pesquisa.

**Livros não mudam o mundo,
quem muda o mundo são as pessoas.
Os livros só mudam as pessoas.**

Mario Quintana

RESUMO

A proposta deste trabalho foi estudar e caracterizar os produtos gerados na reação entre o acetato de níquel hidratado ($\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) com o isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) em meio reacional contendo o tetrahidrofurano (THF) combinado com o desidratante trietilortoformiato de etila (TOFE). A mistura de reação foi deixada sob agitação constante em diferentes tempos reacionais (0,5; 1,0; 2,0; 24; 48 e 72 h). Os sólidos obtidos foram isolados por decantação do sobrenadante, e em seguida foram lavados com hexano e secos sob pressão reduzida gerando, respectivamente, os compostos A, B, C, D, E e F. Esses compostos foram decompostos termicamente e os produtos gerados foram caracterizados visando encontrar a melhor rota de síntese do titanato de níquel (NiTiO_3), tendo-se em conta a relação da hidrólise do $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ em função do tempo reacional. Os compostos A, B, C, D, E e F e seus derivados após o tratamento térmico foram caracterizados por técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar de Ni, Ti e CHN, difratometria de raios X pelo método do pó (DRX), análise térmica (TG / DTG / DSC) e ensaio de *Headspace*. Os resultados destes ensaios de caracterização dos compostos A, B, C, D, E e F permitem observar que bandas de absorção do grupo Ti-O-C na região do infravermelho aparecem apenas nos compostos obtidos com tempo reacional menor que 2 horas devido este tempo ser inferior ao necessário para a ocorrência total da hidrólise do alcóxido $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. O resultado do ensaio de *Headspace* mostrou que no aquecimento do composto B, a 100 °C, ocorre a geração de voláteis formados por uma fração de etanol e isopropanol. Os ensaios TG/DTG (em atmosfera dinâmica de ar sintético e N_2) dos compostos evidenciam que a primeira perda de massa ocorre abaixo de 100 °C permitindo concluir que a reação de hidrólise ainda não havia se completado, devido à liberação destes subprodutos gerados após o aquecimento. Segundo os resultados de DRX, os compostos produzidos abaixo de 2 h, após tratados termicamente, geram como produto o NiTiO_3 , uma pequena fração de TiO_2 na fase rutilo e NiO. Para os demais compostos, a fase NiO desaparece. Desta forma, os resultados evidenciam a formação do NiTiO_3 em todos os tempos reacionais, indicando que o objetivo deste trabalho foi atingido. Entretanto, observa-se a necessidade de um maior refinamento do método, uma vez que o NiTiO_3 não foi obtido em fase única.

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate and characterize the products generated in the reaction between nickel acetate hydrate ($\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) with titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) in the reaction medium containing tetrahydrofuran (THF) combined with the dehydrating triethylorthoformate acetate (TOFE). The reaction mixture was left under constant stirring at different reaction times (0.5, 1.0, 2.0, 24, 48 and 72 h). The obtained solids were isolated by decanting the supernatant, and then washed with hexane and dried under reduced pressure generating respectively, compounds A, B, C, D, E and F. These compounds were thermally decomposed and generated products were characterized in order to find the best route to synthesis of nickel titanate (NiTiO_3), taking into account the ratio of the hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ as a function of reaction time. Compounds A, B, C, D, E and F and their derivatives after heat treatment were characterized by absorption spectroscopy in the infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), elemental analysis of Ni, Ti and CHN, diffractometry X ray powder method (XRD), thermal analysis (TG / DTG / DSC) and Headspace testing. The results of the characterization tests of the compounds A, B, C, D, E and F which allow to observe absorption bands of the Ti-OC group in the infrared region appear only in the compounds obtained from reaction time less than 2 hours because this time is less than that required for the total occurrence of the hydrolysis of the alkoxide $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. The test result of Headspace demonstrated that the heating of compound B at 100°C , the generation of volatiles is formed by a fraction of ethanol and isopropanol. Assays TG / DTG (in a dynamic atmosphere of synthetic air and N_2) of the compounds show that the first mass loss occurs below 100°C was concluded that the hydrolysis reaction was not yet complete due to the release of by products generated after heating. According to XRD results, the compounds produced below 2 h after heat-treated product to generate the NiTiO_3 , a small fraction of TiO_2 in rutile phase and NiO. For other compounds, the NiO phase disappears. Thus, the results suggest the formation of NiTiO_3 in all reaction times, indicating that the objective was achieved. However, there is a need for further refinement of the method has not been obtained because the NiTiO_3 single stage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 a) Célula unitária de uma estrutura Perovskita e b) Perovskita visualizada a partir dos octaedros BO_6	22
Figura 2.2. Fluxograma das técnicas de obtenção de materiais cerâmicos	24
Figura 2.3. Fluxograma para diferentes rotas de sol-gel.....	25
Figura 2.4. Fluxograma típico de um processo sol-gel para a preparação de óxidos metálicos	28
Figura 2.5. Modos de coordenação a) monodentado, b) bidentado em ponte e c) quelante	29
Figura 2.6. Formação do xerogel.....	32
Figura 3.1. Sistema de síntese sob atmosfera inerte e pressão reduzida	39
Figura 3.2. Foto do Sistema de destilação para o THF e Hexano.....	40
Figura 3.3. Foto do sistema de destilação do ligante sob atmosfera inerte e pressão reduzida.....	40
Figura 3.4. Foto do sistema de filtração à pressão reduzida.....	41
Figura 3.5. Fluxograma da rota de síntese dos precursores.....	42
Figura 3.6. Fluxograma do tratamento térmico dos precursores A,B,C,D,E e F	43
Figura 3.7. Foto do gel formado na reação.....	44
Figura 3.8. Foto do analisador de CHNS	45
Figura 3.9. Foto das termobalanças a) TA instruments b) Shimadzu	46
Figura 3.10. Foto do Espectrofotômetro de infravermelho.....	46
Figura 3.11. Foto do difratômetro de raios X.....	47

Figura 3.12. Foto do Espectrofotômetro de emissão óptica.....	48
Figura 3.13. Foto do Cromatógrafo à gás acoplado à um espectrofotômetro de massas com um acessório HeadSpace.....	49
Figura 4.1. Curva DSC do Ni(Ac) ₂ ·4H ₂ O, precursor B e o Ti(OiPr) ₄ sob atmosfera dinâmica N ₂ com vazão 50mL·min ⁻¹ e taxa de aquecimento 10°C·min ⁻¹ até 550°C e	54
Figura 4.2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos reagentes Ni(Ac) ₂ ·4H ₂ O, Ti(OiPr) ₄ e do gel B produzido na reação.....	54
Figura 4.3. Comparação dos espectro de absorção na região do infravermelho dos compostos A e B.....	56
Figura 4.4. Comparação dos espectro de absorção na região do infravermelho dos compostos C, D, E e F.....	56
Figura 4.5. Resultado da análise cromatográfica e espectrométrica de massas dos voláteis (ensaio Headspace) gerados pelo aquecimento do composto C	58
Figura 4.6. Curva TG/DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de N ₂ vazão (50mL·min ⁻¹) e taxa de aquecimento 10°C·min ⁻¹ até 700°C.....	61
Figura 4.7. Comparação entre os espectros de IV do precursor B e dos intermediários da TG obtidos sob atmosfera de N ₂ a 220, 360, 430, 600 e 700°C.....	64
Figura 4.8. Comparação entre os difratogramas de raios X dos intermediários do composto B obtidos na TG(fluxo N ₂) em 220, 360, 430, 600 e 700°C.....	64
Figura 4.9. Curva TG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de Argônio, vazão 50mL·min ⁻¹ e taxa de aquecimento 10°C·min ⁻¹ até 700°C.....	65

Figura 4.10. Curva DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de Argônio, vazão $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 700°C	66
Figura 4.11. Curva DSC dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de Argônio, vazão $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 700°C	68
Figura 4.12. Curva TG/DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de ar sintético vazão $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 600°C	69
Figura 34. Difrátogramas de raios X dos resíduos da TG sob atmosfera dinâmica de N_2 , com vazão $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (700°C) dos compostos A, B, C, D, E e F.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Cargas parciais positivas de alguns elementos nos principais alcóxidos	30
Tabela 2.2 Tempo de gelificação do silício em diferentes alcóxidos.....	31
Tabela 3.1 Reagentes e materiais utilizados na destilação do ligante $Ti(OiPr)_4$	35
Tabela 3.2 Reagentes e materiais utilizados no tratamento de purificação do THF e Hexano.....	36
Tabela 3.3 Reagentes e materiais utilizados na síntese do precursor cerâmico.....	37
Tabela 3.4 Materiais utilizados na produção de óxidos.....	38
Tabela 3.1.1 Massas dos reagentes adicionados e dos compostos produzidos na síntese.....	43
Tabela 4.2.1 Atribuições das frequências dos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos A, B, C, D, E e F recém preparados	64
Tabela 4.3.1 Resultado de análise elementar Compostos A, B, C, D, E e F.....	59
Tabela 4.4.1 Dados resumidos do % de perda de massa para a TG/DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera	62
Tabela 4.8.1 Dados resumidos do % de perda de massa para a TG/DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera de ar sintético.....	78

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NiAc₂.4H₂O- Acetato de Níquel tetrahidratado

NiAc₂.nH₂O- Acetato de Níquel hidratado

NiAc₂- Acetato de níquel anidro

CHN- Análise Elementar Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

DTA- Análise térmica diferencial

DSC- Calorimetria exploratória diferencial

C- Carbono

DRX- Difractograma de raios x

ICP-OES Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

H- Hidrogênio

IV- Infravermelho

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

Ti(OiPr)₄ – Isopropóxido de Titânio

N- Nitrogênio

M- metal

°C – Graus Celsius

m·s⁻¹ – metros por segundo

Å – Ângstron

RMN – Ressonância Nuclear Magnética

TG- Termogravimetria

DTG- Termogravimetria derivada

THF – Tetrahidrofurano

TOFE – Trietilortoformiato de etila

Sumário

CAPÍTULO 1:	18
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	18
1 . 1 INTRODUÇÃO.	19
1.2 OBJETIVOS.	20
1.2.1 OBJETIVO GERAL	20
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
CAPÍTULO 2:	21
CONSIDERAÇÕES GERAIS	21
2.1 AS FORMAS ILMENITA E PEROVSKITA.....	22
2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE	24
2.2.1 TÉCNICAS DE SOL-GEL.....	26
2.2.2-HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO DE ALCÓXIDOS METÁLICOS.....	29
2.2.3-REMOÇÃO DO SOLVENTE E SECAGEM.....	32
CAPÍTULO 3:	34
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS PARA A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO.....	35
3.1.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	35
3.1.2 MÉTODOS PARA A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO	38
3.1.2.1 PURIFICAÇÃO DO SOLVENTE E MANIPULAÇÃO DA AMOSTRA	38
3.1.2.2 <i>Purificação do isopropóxido de titânio (IV)</i>	40
3.1.2.3 <i>Purificação do acetato de níquel tetrahidratado</i>	41
3.1.2.4 <i>Síntese do Precursor Cerâmico</i>	41
3.1.2.5 <i>Análise Elementar Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e nitrogênio (CHN)</i>	44
3.1.2.6 <i>Termogravimetria (TG)</i>	45
3.1.2.7 <i>Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR)</i>	46
3.1.2.8 <i>Difratogramas de Raios X (DRX)</i>	47
3.1.2.9 <i>Análise elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)</i>	47
3.1.2.10 <i>Ensaio de HeadSpace</i>	48
CAPÍTULO 4:	52
RESULTADOS	52
4.1 ESTUDO TERMOANALÍTICO POR DSC DOS REAGENTES E DO PRODUTO DE SÍNTESE	53
4.2 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS PRODUTOS A, B, C, D, E E F (TEMPO REACIONAL DE 0,5; 1,0; 2,0; 24; 48 E 72 H)	55
4.3 CARACTERIZAÇÕES ELEMENTARES DOS PRECURSORES CERÂMICOS	59
4.4 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DOS COMPOSTOS A, B, C, D, E E F EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO	60

4.5 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS INTERMEDIÁRIOS DA TG PARA OS COMPOSTOS A, B, C, D, E E F.	63
4.6 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DOS COMPOSTOS A, B, C, D, E E F EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO	65
4.7 CURVAS DE DSC DOS COMPOSTOS A, B, C, D, E E F	66
4.8 ESTUDO TERMOGRAVIMÉTRICO DOS COMPOSTOS A, B, C, D, E E F EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO	68
4.9 ESTUDO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PRODUTOS DA TG DOS COMPOSTOS A, B, C, D, E E F.	71
CAPÍTULO 5:	73
CONCLUSÃO.....	73
5. CONCLUSÃO.....	74
5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES	75
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
ANEXOS	81
ANEXO A.....	81
<i>Espectros de absorção na região do infravermelho dos resíduos da TG em fluxo de N₂ em diferentes temperaturas.....</i>	<i>81</i>
ANEXO B.....	85
<i>Comparação dos Difratogramas de raios X dos resíduos da TG em fluxo de N₂ à 700°C com as respectivas fichas catalográficas</i>	<i>85</i>
ANEXO C.....	92
<i>Difratogramas de raios X dos intermediários dos compostos B e F, intermediários das TGs em fluxo de N₂, amostra inicial na temperatura ambiente, 220°C, 360°C, 430°C, 600°C e 700°C.....</i>	<i>92</i>
ANEXO D.....	97
<i>Curva TG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de N₂ vazão 50 mL·min⁻¹ e taxa de aquecimento 10 °C·min⁻¹ até 700 °C.....</i>	<i>97</i>
ANEXO E	100
<i>Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos A, B, C, D, E e F.</i>	<i>100</i>



CAPÍTULO 1:

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS



1.1 INTRODUÇÃO.

Uma das perspectivas peculiares ao avanço do desenvolvimento humano se relaciona ao desencadear de eventos simultâneos, tais como a necessidade de produzir novos materiais e o desenvolvimento tecnológico. No decorrer da história da civilização humana, o homem tem buscado desenvolver novas tecnologias como agentes fundamentais do processo de inovação em diversas áreas básicas, tais como saúde, segurança pública, geração de energia, produção de alimentos entre outros. As atuais necessidades e desenvolvimento tecnológico tem levado o homem a buscar novas técnicas para a produção de materiais avançados. Esta crescente necessidade de novos materiais funcionais em diversas áreas do conhecimento tem estimulado pesquisadores de todo o mundo para estudar metodologias que resultam na produção de materiais com propriedades especificamente otimizadas, tornando-os atraentes tanto no ponto de vista científico como o tecnológico [1]. Dentre as várias substâncias estudadas, os titanatos metálicos com fórmula geral $MTiO_3$, possuindo estruturas de perovskita do tipo ilmenita, têm sido estudados extensivamente como materiais inorgânicos funcionais [2] e são considerados como materiais especiais, por causa de suas excelentes características dielétricas, ferroelétricas, piroelétricas, piezoelétricas, fotorestritiva, magnetorestritiva e eletro-ótica entre outras [3,4]. O titanato de níquel ($NiTiO_3$) que é um membro desta família, possui uma ampla gama de propriedades acima mencionadas que são aplicáveis para as indústrias, tais como semicondutores, eletrodos de células de combustível, catalisadores para oxidação de hidrocarbonetos, sensores de gás [4]. Devido sua coloração amarela e estabilidade é utilizado também como pigmento. Dentre os titanatos de ocorrência natural, temos o $FeTiO_3$ (ilmenita) e o $CaTiO_3$ (perovskita), porém a ocorrência natural de $NiTiO_3$ não é relatada na literatura, o que reforça a necessidade do estudo de rotas de síntese para a sua produção. São encontrados na literatura vários estudos de diferentes rotas químicas para síntese do $NiTiO_3$ com estrutura de perovskita do tipo ilmenita que inclui os métodos do processo sol-gel [5], co-precipitação [6], Pechini modificado [7], gel do ácido esteárico [8], precursor polimérico [9], entre outros. O presente trabalho busca investigar reações com diferentes tempos reacionais entre o acetato de níquel tetra hidratado ($Ni(Ac)_2 \cdot 4H_2O$) e o isopropóxido de titânio ($Ti(OiPr)_4$) em meio reacional de THF e TOFE, utilizando técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IV),

difratometria de raios X (DRX), análise elementar Ni, Ti, CHN, análise térmica (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial, (DSC) com o intuito de procurar compreender melhor as etapas das reações. Nos tópicos que se seguem, será feita uma breve discussão sobre as teorias envolvidas nesta reação que permitirão elucidar a proposta a que se refere este trabalho.

1.2 OBJETIVOS.

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar e caracterizar os produtos gerados na reação entre o acetato de Níquel hidratado ($\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) com o isopropóxido de Titânio ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) em meio reacional contendo o tetrahidrofurano (THF) combinado com o desidratante trietilortoformiato de etila (TOFE). Caracterizar os produtos da decomposição térmica destes compostos, com visando encontrar a melhor rota de síntese do titanato de níquel (NiTiO_3). Estudar a relação da hidrólise do $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ com o tempo reacional.

1.2.2 Objetivos Específicos

Purificar os solventes – Aplicação de técnicas de purificação,

Purificar o ligante – Aplicação de técnicas de destilação do alcóxido de Titânio (IV) ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$),

Purificar o acetato de níquel tetrahidratado ($\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)- recristalização do sal.

Realizar a reação de desidratação do acetato de níquel tetrahidratado ($\text{NiAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) com o trietilortoformiato de etila (TOFE) – empregando as técnicas de linha de pressão reduzida e chlenk,

Realizar a reação entre o acetato de níquel parcialmente hidratado e o isopropóxido de titânio – Técnicas de linha de pressão reduzida e chlenk.

Caracterizar os reagentes e os produtos das reações utilizando técnicas espectroscópicas (FTIR), Análise Elementares (ICP), (DRX) e TG/DTG/DSC .

Realizar tratamento térmico dos produtos da reação, e caracterizar os produtos obtidos após o tratamento térmico.



CAPÍTULO 2:

CONSIDERAÇÕES GERAIS



2.1 As formas Ilmenita e Perovskita

A estrutura dos óxidos duplos com fórmula ABO_3 , cujos raios dos íons A e B são semelhantes, é conhecida na literatura como Ilmenita. Entretanto, quando o raio do íon B for muito menor do que o raio do íon A, e o raio do íon A for relativamente próximo ao raio do íon O^{2-} , a estrutura Perovskita é adotada [10,11].

A fórmula estrutural da perovskita está relacionada a elementos B que possuem tendência a estados de oxidação altos, como exemplo o Ti^{4+} no mineral $(CaTiO_3)$ Perovskita, de onde decorre o seu nome [10,11].

A estrutura perovskita ideal possui simetria cúbica com estequiometria ABO_3 ; onde os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos de O são ânions não metálicos. O átomo A pode apresentar estados de oxidação 1+, 2+ e 3+, e o átomo B 3+, 4+ e 5+. A energia eletrostática (Madelung) é a responsável pela estabilidade das estruturas do tipo perovskitas ABO_3 que é atingida quando os cátions ocupam posições do octaedro unidas pelos vértices [10,12].

Podemos visualizar a estrutura cristalina com o cátion A ou com o cátion B na origem da célula unitária. No primeiro caso, o íon metálico menor (B) localiza-se dentro de um octaedro formado pelos íons não metálicos (O), estando este octaedro circunscrito no cubo formado pelos íons metálicos maiores (A). Logo, os átomos componentes dos vértices do octaedro estão contidos nos centros das faces do cubo, como mostrado na Figura 2.1 [10-12].

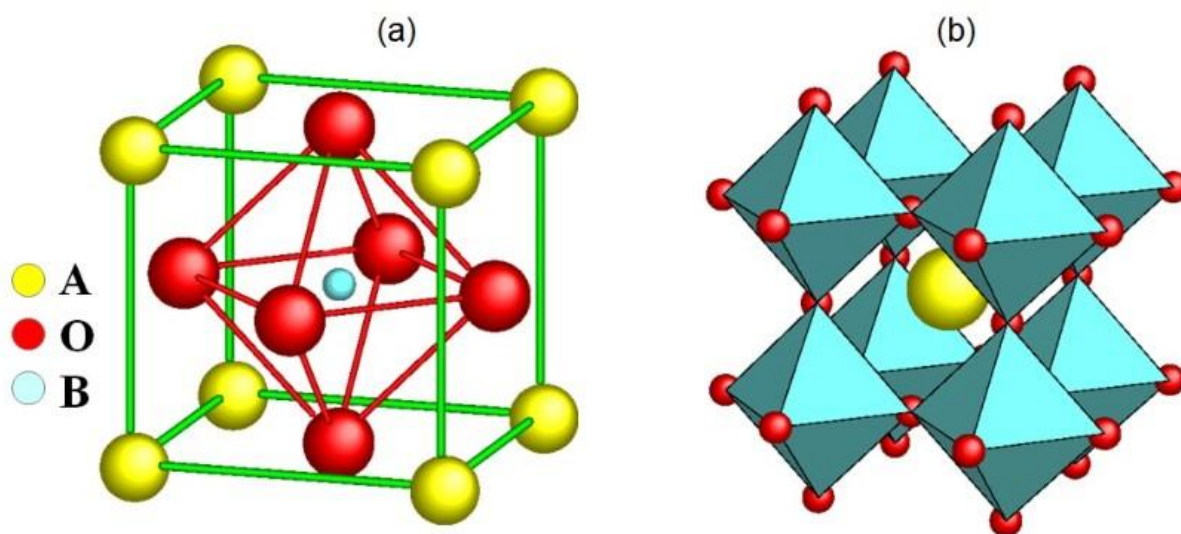


Figura 2.1 a) Célula unitária de uma estrutura Perovskita e b) Perovskita visualizada a partir dos octaedros BO_6 [10,11,12]

Assim, o primeiro pré-requisito para uma estrutura ABO_3 estável é a existência de blocos estruturais estáveis em sítios octaedrais. Isto implica dizer que o cátion B deve ter uma pré-disposição ao arranjo octaédrico. Como o cátion A deve ocupar os interstícios criados pelos octaedros, o segundo pré-requisito é que este tenha o tamanho adequado. Quando o cátion **A** for muito maior em comparação ao **B**, o comprimento de ligação B-O não pode ser otimizado gerando arranjos concorrentes ou, até mesmo, “destruindo” a estrutura. O primeiro pré-requisito para ter uma estrutura tipo perovskita é a existência de um arranjo BO_6 estável e como segundo pré-requisito é que o cátion A tenha um tamanho adequado a ocupar o interstício gerado pelos octaedros [10-12].

Uma grande variedade de cátions A pode ser substituída na estrutura. Com a finalidade de estimar os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que formam a estrutura perovskita, Goldschmidt definiu o fator de tolerância como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_O)}{(R_B + R_O)}$$

onde R_A , R_B , R_O são os raios iônicos dos respectivos átomos. Devido a sua geometria a estrutura cúbica ideal tem $t = 1$. Assim o fator de tolerância mede o quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal [10-12]. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0,95 < t < 1,0$ são consideradas cúbicas. Enquanto aquelas que apresentam um baixo valor de tolerância são levemente distorcidas, mas não são ferroelétricas, e as que exibem $t > 1$ tendem a ser ferroelétricas [10].

O valor de t , à pressão e temperaturas ambientes podem ser calculados a partir da soma dos raios iônicos empíricos. Porém, os comprimentos de ligação de equilíbrio A-O e B-O tem compressibilidade e expansão térmica diferentes. Desta forma, $t(T,P)=1$ só pode ocorrer para uma dada temperatura e pressão [10,11]. No caso $t < 1$ a ligação B-O fica sob compressão e a ligação A-O sob tensão. Para aliviar esta tensão da estrutura os octaedros devem sofrer uma rotação abaixando a simetria da cela unitária de cúbica para romboédrica ou ortorrômbica, por exemplo

[10,11]. Por outro lado se $t > 1$ coloca-se a ligação B-O sob tensão e a ligação A-O sob compressão e mais uma vez a estrutura deve abaixar sua simetria para aliviar a tensão. Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, as maiorias das perovskitas ABO_3 apresentam distorções com perda de simetria para baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atômicos. Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância para ferroeletricidade, já que justamente estas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que irão proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade [10].

2.2 Métodos de síntese

Na literatura encontramos diferentes métodos de síntese para o $NiTiO_3$ que utilizam tanto reações no estado sólido como por via úmida [4-9]. O método tradicional da síntese de materiais cerâmicos por via da reação no estado sólido é denominado mistura de óxidos. Entretanto, podem surgir problemas inerentes ao método, como exemplo as altas temperaturas de reação, os produtos apresentam-se com grande distribuição no tamanho de partículas e com múltiplas fases [8]. Outros métodos físicos são relatados na literatura como potenciais metodologias para a preparação de materiais cerâmicos. Técnicas como *sputtering*, MOCVD, pirólise [13,14], decomposição termoquímica de precursores metal-orgânico em reatores de chama [15,16], entre outras.

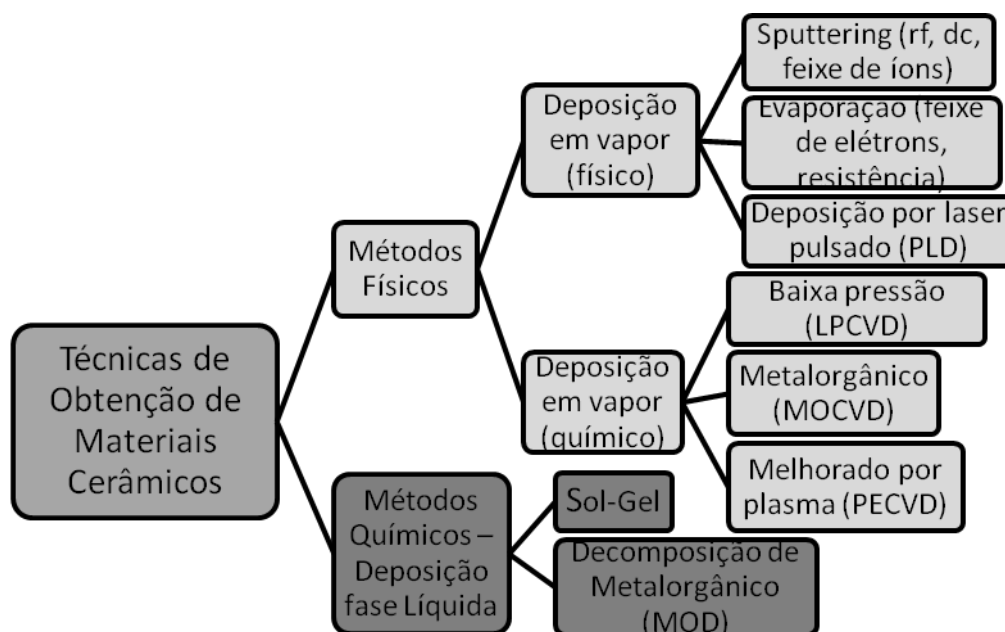


Figura 2.2 fluxograma das técnicas de obtenção de materiais cerâmicos

Entretanto, dependem de temperaturas elevadas para sua execução, necessitando ainda de equipamentos específicos e de alto custo. O processamento químico por sua vez tem atraído a atenção de pesquisadores por permitirem um maior controle da temperatura de processamento e conseqüente controle no tamanho de partículas e porosidade, além de utilizarem equipamentos de menor custo comparados aos métodos físicos. Para as reações por via úmida se destacam o método sol-gel [4,5], o de Pechini [7,9]. A Figura 2.3 mostra esquematicamente as variações mais usadas do processo sol-gel segundo Kakihana [17,18].

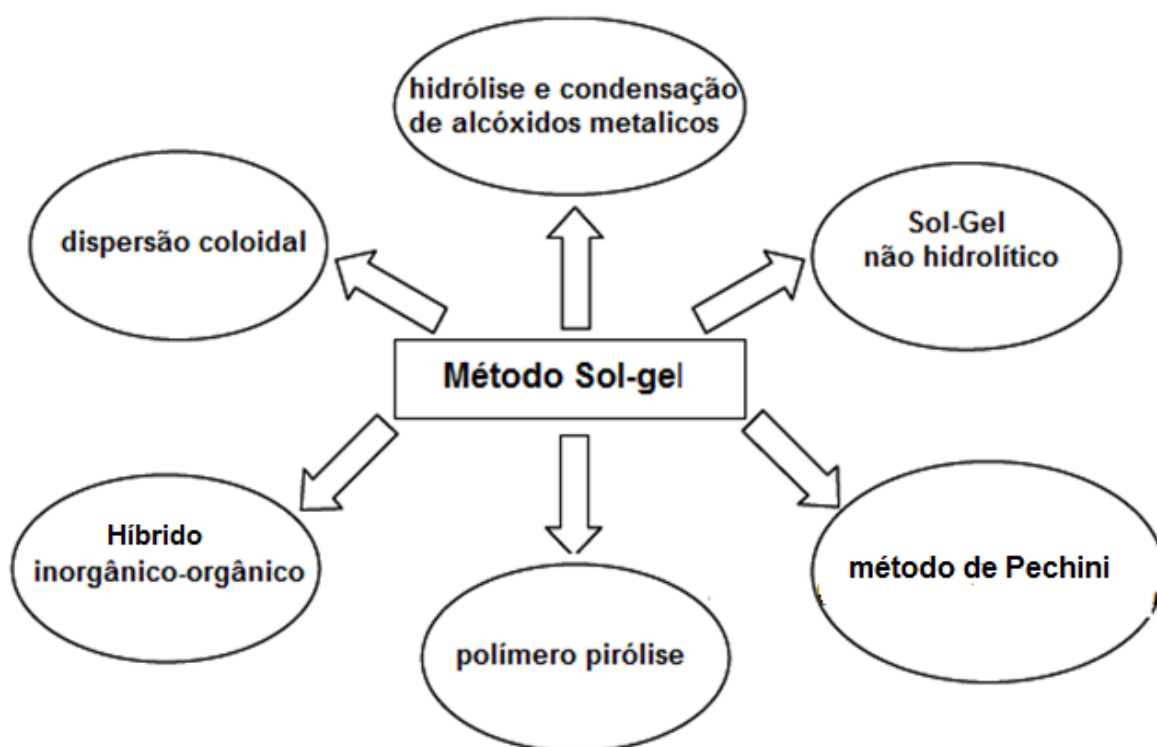
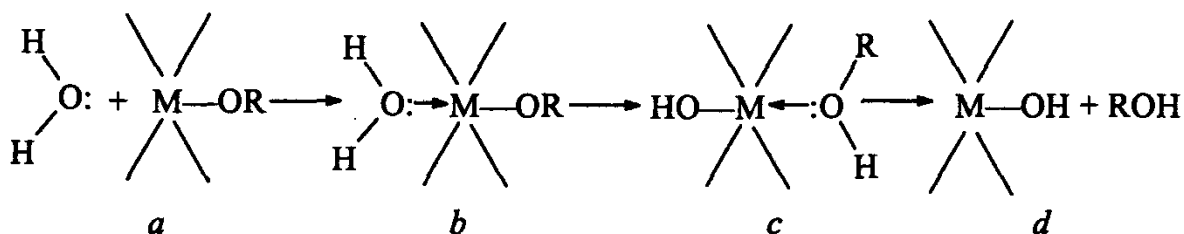


Figura 2.3 Diferentes rotas do método Sol-Gel [18]

Desta forma a técnica sol-gel oferece importantes vantagens sobre outras técnicas, uma vez que se trata de uma rota de síntese simples, de baixo custo e menor temperatura de cristalização [4], se comparada aos métodos físicos citados anteriormente. Frente ao exposto o método sol-gel será o foco deste trabalho.

2.2.1 Técnicas de Sol-Gel

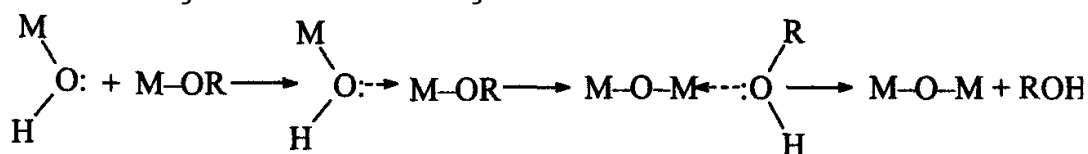
Este processo é normalmente usado para preparar óxidos de metais a partir da hidrólise de precursores metálicos, sendo mais comuns os alcóxidos em uma solução alcoólica, resultando no hidróxido correspondente e no ROH respectivo.



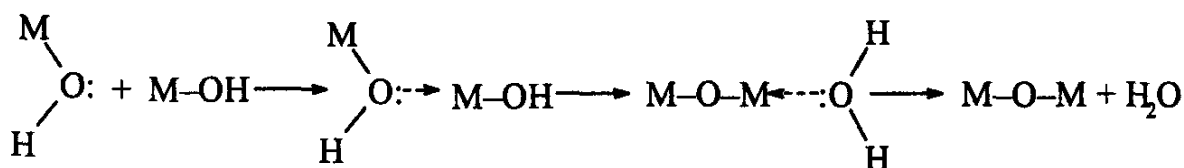
Inicialmente ocorre o ataque nucleofílico da molécula de água ao íon metálico carregado positivamente **a**, que leva a um intermediário **b**, o próton da molécula de água ataca a carga negativa do oxigênio do grupo OR formando o intermediário **c**, seguido pela eliminação da molécula de álcool e formação do composto **d** [19].

Imediatamente após os grupos hidróxido serem introduzidos na esfera de coordenação do metal, a condensação pode ocorrer através de uma das formas seguintes:

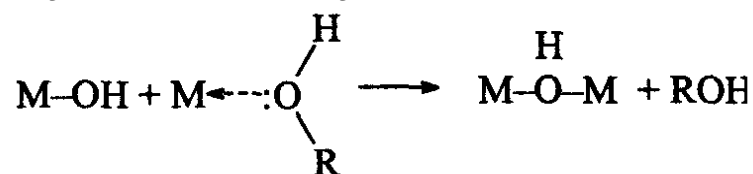
- oxolação com eliminação de álcool

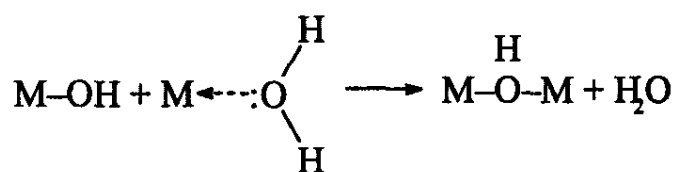


Oxolação com eliminação de água

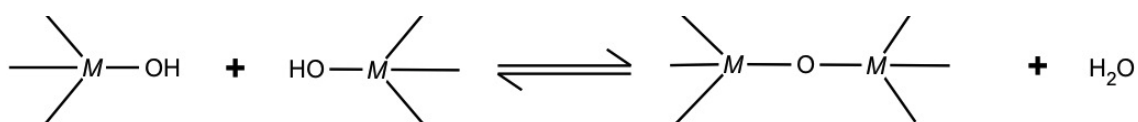


Olação com eliminação do solvente (álcool ou água)





A condensação via olação envolve a reação de hidróxido ou aquo íons $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a labilidade da ligação M-OH₂ determina a cinética de olação, que geralmente é bastante lenta ($K < 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [20]. É importante que a água não esteja fortemente coordenada ao metal, para que a reação ocorra com maior facilidade, assim sendo, quanto menor for a carga e maior o tamanho do íon metálico maior a taxa de olação [21]. Desta forma, em um mesmo precursor metálico, para haver uma “preferência” pela condensação via oxolação com eliminação de álcool, é necessário que a ligação M-OR seja mais fraca do que a ligação M-OH e M-OH₂. A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo freqüentemente, a reação oxo-hidróxido íons $[\text{MO}_x(\text{OH})_{n-x}]^{(n+x-z)}$. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente ($K > 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). No caso onde a esfera de coordenação do metal está completamente saturada pode ocorrer a substituição nucleofílica que compreende, numa primeira etapa, a adição com formação de pontes OH instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída H₂O [19]. A Condensação leva à formação de uma rede de hidróxido metálico. Quando todas as espécies de hidróxido estão ligadas em uma estrutura de rede, a gelificação é alcançada quando um gel denso e poroso é obtido.



O gel é um polímero de um esqueleto de três dimensões com poros interconectados Figura 2.4 [22]. Com a remoção dos solventes e uma secagem adequada do gel é obtido um pó ultrafino do hidróxido metálico. O tratamento térmico deste hidróxido leva a um pó ultrafino correspondente ao óxido metálico. A

Figura 2.4 representa um fluxograma típico do processo sol-gel de óxidos de metais [16].

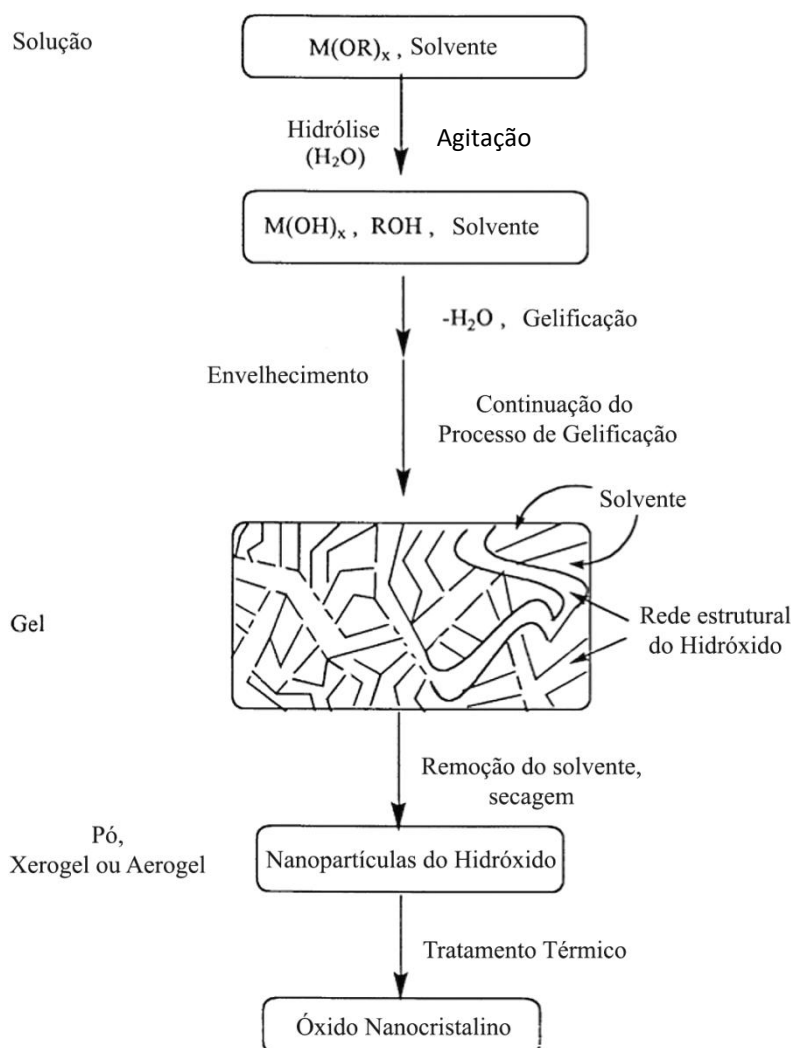
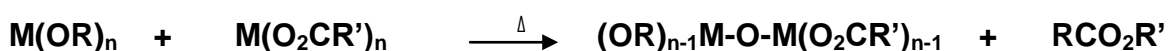
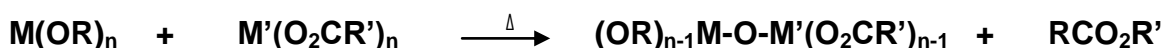


Figura 2. 4 Fluxograma típico de um processo sol-gel para a preparação de pós de óxidos metálicos [22]

Reações de condensação não hidrolítica podem ocorrer entre espécies com ligantes diferentes, tais como alcóxidos e carboxilatos (acetatos), permitindo a formação da rede M-O-M [21] conforme equação abaixo.



Além dos diferentes ligantes podem ser feitas reações com metais diferentes:



Gerando precursores que após tratamento térmico podem formar óxidos bimetálicos. Os carboxilatos são geralmente insolúveis em solventes orgânicos devido a tendência destes ligantes para atuar com três modos de coordenação a um átomo de metal conforme Figura 2.5 [23-25]

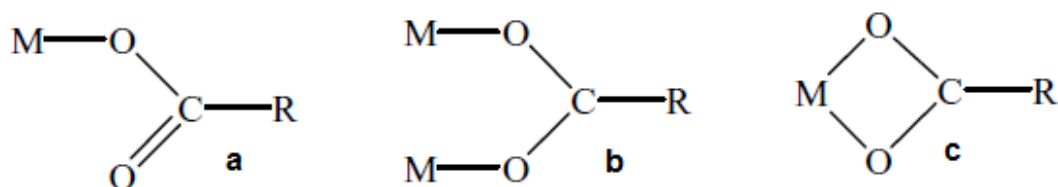


Figura 2.5 Modos de coordenação a) monodentado, b) bidentado em ponte e c) bidentado quelante

A Hidrólise e a secagem são dois passos fundamentais na determinação das propriedades do produto final no processamento sol-gel.

2.2.2-Hidrólise e Condensação de Alcóxidos Metálicos

Quando no processo sol-gel diferentes precursores metálicos são combinados e a hidrólise é cuidadosamente controlada, a etapa de condensação leva à formação de uma rede mista metal-oxigênio-metal. Este material normalmente não é cristalino e, sob tratamento térmico, dá origem a um óxido. A etapa de hidrólise é a mais complexa, e depende de fatores como:

- i) Tipo de metal e suas propriedades (eletronegatividade, carga e número de coordenação);
- ii) pH do meio de hidrólise;
- iii) Natureza do ligante;
- iv) Temperatura de hidrólise e
- v) Razão água/metal [26].

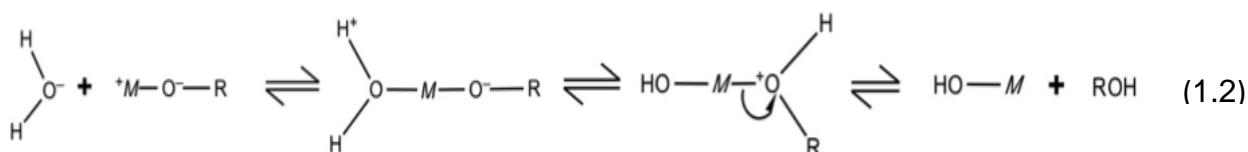
No caso do processo sol-gel, os precursores utilizados na grande maioria das vezes são alcóxidos metálicos. Tais alcóxidos são sujeitos a um ataque nucleofílico pela água devido a presença dos grupos -OR, eletronegativos. A velocidade de hidrólise deve ser controlada pela quantidade de água adicionada e/ou pela ação de um catalisador. É necessário, ainda, que o produto derivado da hidrólise tenha um

ponto de ebulição relativamente baixo, para que possa ser removido do gel por meio de aquecimento moderado. Outra condição: os alcóxidos devem ser solúveis em um álcool com o mesmo número de átomos de carbono dos ligantes alcóxidos, ou em um solvente compatível.

Hidrólise de alcóxidos metálicos $[M(OR)_z]$ envolve reações nucleofílicas com água, como ilustra a equação da reação 1.1:



O mecanismo dessa reação compreende a adição de uma carga parcial negativa do grupo $HO^{\delta-}$ até o centro metálico com carga parcial positiva $M^{\delta+}$. A tabela 2.1 apresenta cargas parciais positivas de alguns elementos tetravalentes. O próton positivamente carregado, equação de reação 1.2, é então transferido para um grupo alcoxi seguido pela remoção de ROH:



A condensação ocorre quando o hidróxido das moléculas se liga em conjunto, liberando moléculas de água e uma rede de gel do hidróxido é obtido como mostra a reação 1.3.

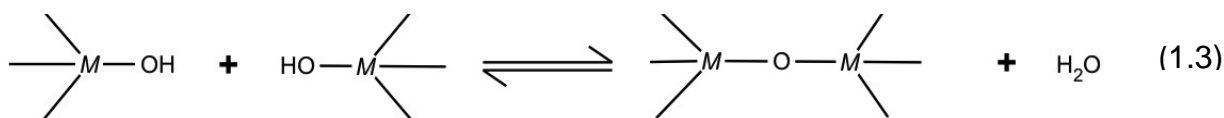


Tabela 2.1 Cargas parciais positivas de alguns elementos nos principais alcóxidos [27]

Radical	Ti ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Ce ⁴⁺	VO ³⁺	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	W ⁶⁺	Si ⁴⁺
Etóxido	+0,63	+0,65		+0,46	+0,53	+0,49	+0,43	+0,32
i-propóxido	+0,60	+0,64	+0,75					+0,32

A taxa de hidrólise e condensação são parâmetros importantes que afetam as propriedades do produto final. Hidrólise mais lenta e controlada normalmente leva a

tamanhos de partículas menores com propriedades únicas. Taxas de hidrólise e condensação dependerão dos seguintes fatores:

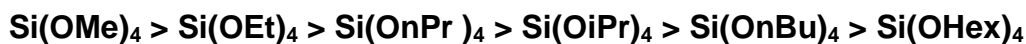
- **A eletronegatividade do átomo metálico e sua capacidade de aumentar o seu número de coordenação:** este fator é suportado pelo mecanismo mostrado (equações de reações 1.2 e 1.3). A taxa de hidrólise do etóxido de titânio $Ti(OEt)_4$, por exemplo, é cerca de cinco vezes maior em magnitude que a do etóxido de Silício $Si(OEt)_4$. Por consequência, os tempos de gelificação de alcóxidos de silício são muito mais longos (na ordem de dias) do que as de alcóxidos de titânio (alguns segundos ou minutos) [28].
- **Impedimento estérico dos grupos alcóxi:** a sensibilidade de alcóxidos metálicos para hidrólise diminui com o aumento do tamanho OR do grupo. Grupos OR menores levam a maior reatividade do alcóxido correspondente com a água e, em alguns casos resultam em precipitação descontrolada do hidróxido. A Tabela 2.2 mostra o tempo de gelificação de diferentes alcóxidos de silício.
- **Estrutura molecular dos alcóxidos metálicos:** quanto maior o número de ligantes coordenados ao redor do centro metálico no alcóxido, mais lenta é a hidrólise. Por conseguinte, alcóxidos, que tendem a formar oligômeros geralmente apresentam taxas mais lentas de hidrólise, e, portanto, são mais fáceis de controlar e manipular. O n-butóxido (O-But) apesar de ser utilizado na obtenção de óxidos como o TiO_2 e o Al_2O_3 , é normalmente substituído pelo isopropóxido que é preferido como precursor de óxidos pois compreende o equilíbrio entre o efeito estérico e a oligomerização [29].

Tabela 2.2 Tempo de gelificação de silício em diferentes alcóxidos [16]

Alcóxidos	Tempo de Gelificação (h)
$Si(OMe)_4$	44
$Si(OEt)_4$	242
$Si(OBut)_4$	550

A maioria dos alcóxidos metálicos é altamente reativa em água, e exige um tratamento cuidadoso em atmosfera seca a fim de evitar uma rápida hidrólise e

precipitação descontrolada. Ramificação e aumento do comprimento da cadeia reduz a taxa de hidrólise [19].



Para alcóxidos que têm baixas taxas de hidrólise, o ácido ou a base podem ser usados como catalisadores para aperfeiçoar o processo. Ácidos protonam os alcóxidos parcialmente negativo, criando um melhor grupo para a saída e eliminando a necessidade de transferência de próton no estado de transição. As bases vem proporcionar melhores nucleófilos (OH^-) para a hidrólise. Por outro lado, a desprotonação de grupos de hidróxido metálicos aumenta as suas taxas de condensação [19].

2.2.3-Remoção do Solvente e Secagem

Na estágio de secagem é importante levar em conta que em sua constituição o gel possui uma fase líquida contendo o solvente, reagente em excesso e produtos da reação, podendo ser feita a remoção desta fase sob pressão reduzida à temperatura ambiente. Quando a secagem é feita por evaporação em condições normais, a rede de gel encolhe como resultado da pressão capilar, e o hidróxido como produto obtido é referido como xerogel [21]. Conforme pode ser visto na Figura 2.6:

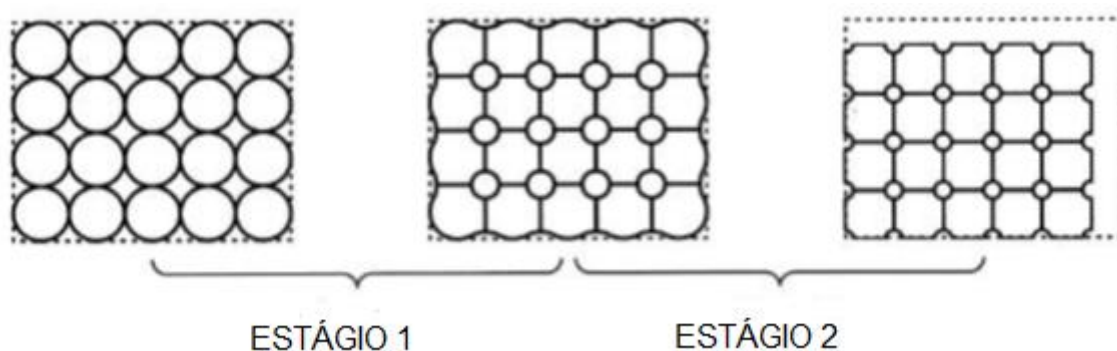


Figura 2.6 Formação do xerogel [13]

Entretanto, se uma secagem supercrítica é aplicada através de um reator de alta pressão, uma autoclave, a uma temperatura superior à temperatura crítica dos solventes, menor encolhimento da rede do gel irá ocorrer, isto porque não há

nenhuma pressão capilar e nenhuma interface líquido-vapor, para melhor proteger a estrutura porosa. O produto hidróxido obtido é referido como um aerogel. Pós de aerogel geralmente apresentam maiores porosidade e áreas de superfície do que os seus análogos pós de xerogel. O tratamento em aerogel tem sido muito útil na produção de pós altamente dividida de óxidos metálicos diferentes [28].

Alguns estudos têm mostrado que o processamento sol-gel pode ser usado para preparar os pós a partir de precursores organometálicos diferentes dos alcóxidos [26] e/ ou de uma combinação de ambos.

Processos sol-gel têm vantagens sobre outras técnicas para sintetizar nano pós de cerâmica de óxidos metálicos. Estas incluem a produção de pó ultrafino poroso. No decorrer deste trabalho, serão feitas modificações no método sol-gel para permitir a preparação de uma rota de síntese singular. Dentre as modificações citadas vale a pena ressaltar a substituição da adição de água pela adição do carboxilato parcialmente hidratado, o uso de um meio reacional onde o acetato de níquel hidratado apresenta baixa solubilidade e por final a utilização do desidratante trietilortoformiato, de maneira a diminuir o número de mol de água presente no meio reacional.



CAPÍTULO 3:

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



3.1 MATERIAIS E MÉTODOS PARA A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

3.1.1 Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes necessários para a destilação e purificação do ligante, o isopropóxido de titânio (IV), pode ser observado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes e materiais utilizados na destilação do ligante, $Ti(OPr)_4$

Reagentes e materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Agitador magnético com aquecimento	Fisatom	Agitar o ligante e aquecer o banho
Balão de fundo redondo de 50 mL com junta esmerilhada 24/40	Pirex	Acondicionar o Ligante
Barra magnética	Biosystems	Realizar a agitação no balão
Bomba de vácuo	Labovac P 12 D	Garantir pressão reduzida
Gás argônio 5.0	White Martins	Gerar uma atmosfera inerte
Graxa para auto-vácuo	Hillman- HILL 1046	Evitar vazamento da pressão
Isopropóxido de Titânio	Fluka	Ligante
Linha de pressão reduzida	Feito por vidreiro	Controlar a pressão reduzida e faz o fluxo de argônio
Mangueiras de silicone	E.S. Flex	Conectar as vidrarias e a linha de pressão reduzida
Óleo mineral	Vetec	Realizar o banho térmico
Pérolas de vidro	Feito por vidreiro	Evitar o super-aquecimento
Redutor 24/40 para 14/22	Feito por vidreiro	Adaptar o balão com micro-destilador
Schlenk	Feito por vidreiro	Receber o ligante destilado
Seringas de 10 mL e 20 mL	BD Yale	Transferir o ligante
Sistema de micro-destilação	Feito por vidreiro	Realizar a destilação
Termômetro (-10 a 310) °C	Incoterm	Controlar a temperatura

Na realização do tratamento da purificação dos solventes; tetrahidrofurano (THF) e hexano; utilizou-se alguns materiais e reagentes, como descritos na Tabela 3.2 e na Figura 3.2

Tabela 3.2 Reagentes e materiais utilizados no tratamento da purificação do THF e Hexano

Reagentes e materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Ácido sulfúrico	Merck	Oxidar as impurezas
Agitador magnético com aquecimento	Nova Ética	Agitar os solventes durante o tratamento
Balança analítica	Quimis Q-ISA 210	Medir a massa
Balão de fundo redondo de 1000 mL com junta esmerilhada 24/40	Pirex	Condicionar o solvente em tratamento
Balão de fundo redondo de 250 mL com junta esmerilhada 24/40 e saída lateral	Pirex	Guardar o solvente purificado
Barra magnética	Biosystems	Realizar a agitação no balão
Bicarbonato de sódio	Merck	Neutralizar a fase orgânica
Espátulas	Metalic	Manusear os reagentes
Gás argônio 5.0	White Martins	Gerar uma atmosfera inerte
Hexano	Sigma-Aldrich	Solvente
Linha de destilação por refluxo	Feito por vidroiro	Realizar a destilação sob atmosfera de argônio
Mangueiras de silicone	E.S. Flex	Conectar as vidrarias e a linha de refluxo
Pérolas de vidro	Feito por vidroiro	Evitar o super-aquecimento dos solventes em tratamento
Sistema de destilação	Pirex	Realizar a destilação do solvente em tratamento
Sódio Metálico	Riedel-de Haën	Secante retirar H ₂ O residual
Sulfato de cálcio	Sigma-Aldrich	Secante
Termômetro (-10 a 210) °C	Incoterm	Controlar a temperatura
THF	Sigma-Aldrich	Solvente

Para a realização da síntese do precursor cerâmico, Tabela 3.3, foram utilizados alguns reagentes e instrumentos que auxiliaram na produção deste material.

Tabela 3.3 Reagentes e materiais utilizados na síntese do precursor cerâmico a base de titânio

Reagentes e materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Ni(Ac) ₂ ·4H ₂ O	Vetec	Reagente principal
Agitador magnético com aquecimento	Nova Ética	Agitar os solventes durante o tratamento
Balança analítica	Quimis Q-ISA 210	Medir a massa
Balão de fundo redondo de 250 mL com junta esmerilhada 24/40 e saída lateral	Pirex	Guardar o solvente purificado
Barra magnética	Labovac P 12 D	Realizar a agitação no balão
Bomba de vácuo	Metalic	Garantir pressão reduzida
Espátula	White Martins	Manusear o reagente
Gás argônio 5.0	Hillman HILL 1046	Gerar uma atmosfera inerte
Graxa para auto-vácuo	Sigma-Aldrich	Evitar vazamento da pressão
Hexano	Fluka	Solvente de lavagem
Isopropóxido de Titânio (IV)	Feito por vidroiro	Ligante
Linha de pressão reduzida	E.S. Flex	Realizar a síntese
Mangueiras de silicone	ArcelorMittal	Conectar as vidrarias
Nitrogênio líquido	Feito por vidroiro	Condensar solventes e voláteis
schlenk	BD Yale	Realizar a reação
Seringas de 10 mL e 20 mL	Sigma-Aldrich	Transferir ligante e solventes
THF	Sigma-Aldrich	Solvente
T.O.F.E.	Feito por vidroiro	Desidratante
Trap		Captar solventes e voláteis

Para a realização do tratamento térmico das amostras do precursor e respectiva obtenção de seus óxidos nas temperaturas (600, 700) °C, Tabela 3.4, utilizaram-se alguns instrumentos.

Tabela 3.4 Materiais utilizados na produção dos óxidos

Reagentes e materiais	Procedência	Utilização direta ou função
Balança analítica	Quimis Q-ISA210	Medir a massa
Navícula de alumina (Barquinho)	TechMat	Acondicionar o precursor para o tratamento térmico
Espátula	Metalic	Manusear o reagente
Forno tipo túnel	EDG 10P-S	Realizar tratamento térmico
Mangueiras de silicone	E.S. Flex	Conectar as vidrarias

Na caracterização do precursor cerâmico, foram utilizadas: análise elementar Ni, Ti com a espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP-OES, CHN, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, termogravimetria TG/DTG, calorimetria exploratória diferencial DSC, e difratometria de raios X pelo método do pó. Na caracterização dos produtos obtidos após tratamento térmico TG, foram utilizadas Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho e Difratometria de Raios X pelo método do pó.

3.1.2 Métodos para a Síntese e Caracterização

3.1.2.1 Purificação do Solvente e Manipulação da Amostra

Todas as operações foram realizadas sob atmosfera de argônio 5.0, no Laboratório de Produção de Novos Materiais – Química Inorgânica do Centro de Ciências Exatas do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo-UFES, utilizando um schlenk, Figuras 3.3, 3.4 e 3.7.

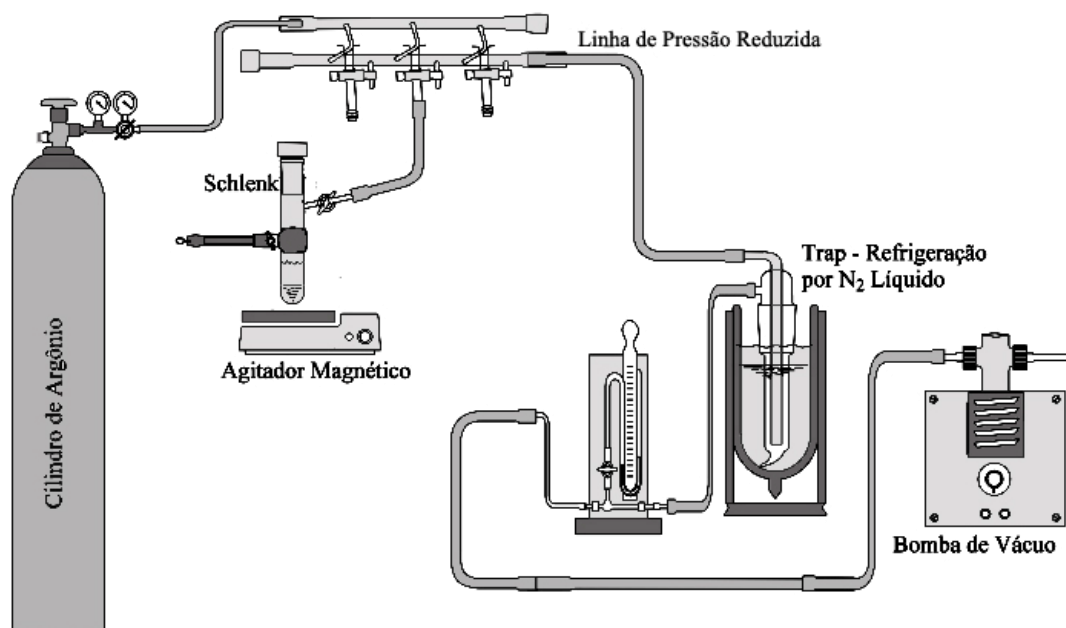


Figura 3.1 Sistema de síntese sob atmosfera inerte e pressão reduzida

O solvente hexano foi tratado inicialmente com uma solução de ácido sulfúrico concentrado (25 mL) sob constante agitação por várias horas. Após separação da fase ácida com o auxílio de um funil de separação, foi realizada neutralização do solvente com uma solução de NaHCO₃ (10 %) e posteriormente, para retirar o excesso de água, foi passado por uma coluna contendo CaSO₄ anidro, guardado com Na e purificado por um sistema de refluxo e destilação sob atmosfera de argônio 5.0.

O THF, foi tratado inicialmente com FeSO₄ para retirada de possíveis peróxidos, sob agitação constante por 48 horas. Após separação do sólido, para retirada do excesso de água foram acrescentadas pastilhas de KOH, guardado na presença de Na a baixa temperatura e por fim deixou-se em refluxo intenso sob atmosfera de argônio 5.0 com posterior destilação.



Figura 3.2 Foto do sistema de destilação para o THF e Hexano

3.1.2.2 Purificação do isopropóxido de titânio (IV)

O isopropóxido de titânio (IV) foi purificado através de uma micro destilação sob pressão reduzida e atmosfera de argônio 5.0 (120 °C / 0,1 mmHg), antes de seu uso, conforme a Figura 3.3.



Figura 3.3 Foto do Sistema de destilação do ligante sob atmosfera inerte e pressão reduzida

3.1.2.3 Purificação do acetato de níquel tetrahidratado

100 g do acetato de níquel tetrahidratado $[\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ foi pesado e purificado por recristalização, inicialmente foi dissolvido em um béquer com capacidade de 1 L, contendo 400 mL de água sob forte agitação e aquecimento constante, cuja temperatura foi mantida em 60 °C. Posteriormente, com a solução ainda quente foi vertida em um filtro de placa sinterizada (filtração média) à pressão reduzida, conforme Figura 3.4. Posteriormente foi colocado num béquer de 1 L para evaporação lenta da água, sob agitação constante em um agitador magnético com aquecimento e temperatura controlada de 60 °C durante 2 dias até a cristalização do $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Procurando mantê-lo parcialmente vedado a fim de se evitar a contaminação da solução.



Figura 3.4 Foto do sistema de filtração à pressão reduzida

3.1.2.4 Síntese do Precursor Cerâmico

A reação de obtenção do precursor cerâmico de Ni^{2+} e Ti^{4+} foi realizada inicialmente através da adição do $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ao THF na presença do desidratante TOFE sob agitação constante, objetivando a retirada de água do solvente e a retirada de uma pequena fração de moléculas de água do sal. Após esta etapa foi realizada a adição do isopropóxido de Ti^{4+} ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) no meio reacional. É

importante ressaltar que todo o processo foi realizado sob atmosfera inerte em frasco de schlenk a temperatura ambiente. Conforme Figura 3.5.

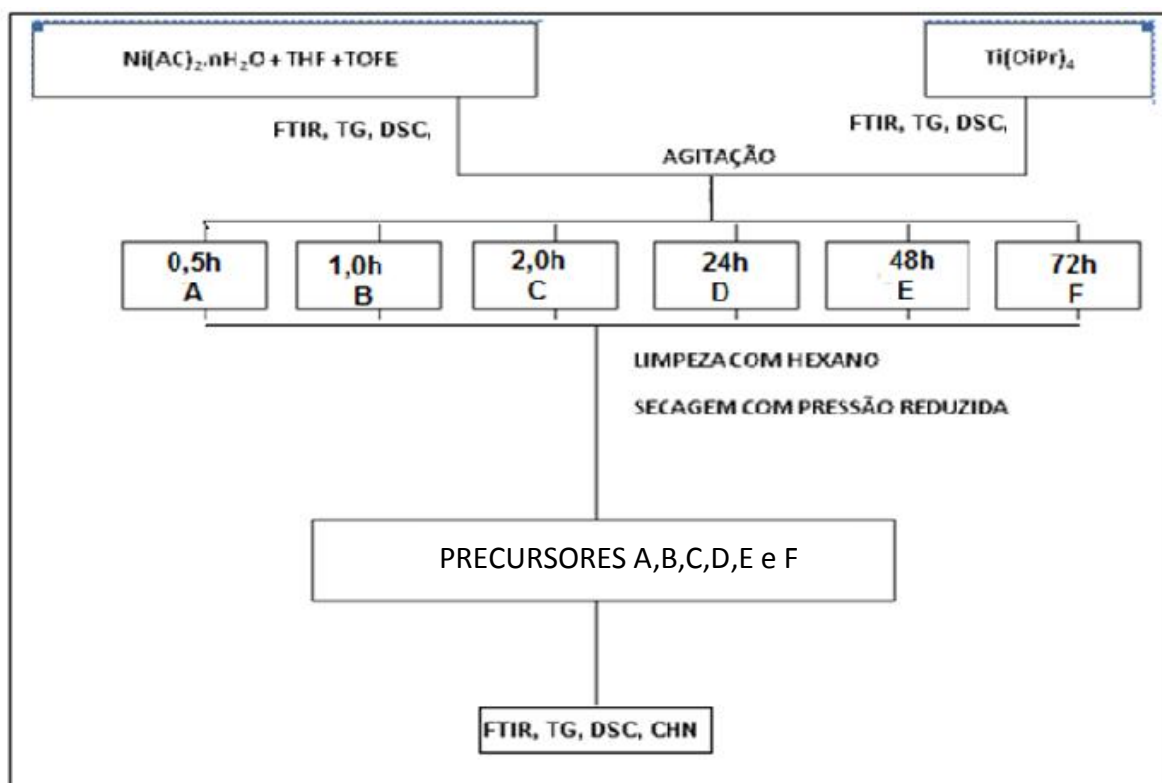


Figura 3.5 Fluxograma da Rota de síntese dos precursores

A relação molar do meio reacional utilizada foi 1 : 1 molar, referente para o acetato de Ni^{2+} tetrahidratado e isopropóxido de Ti^{4+} , respectivamente, em solvente THF contendo o desidratante trietilortoformiato de etila (TOFE), apesar de algumas literaturas sugerirem 1 : 0,71 [15]. Considerando o meio reacional e a fórmula molecular para o acetato de Ni^{2+} hidratado $[\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a relação molar total reacional alcançada foi de 1:1. Para a remoção de água do solvente e para a retirada de uma fração da água do $[\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ foi realizada a adição de TOFE, que produz álcool etílico e etilformiato (monoéster), conforme a equação da reação 2.1.



Ac = Acetato

M = Metal

R = C_2H_5

A formação de um gel do precursor cerâmico [19], conforme pode ser visto na Figura 3.7 ocorre com a adição de 3,6000 g do $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,01448 mol), sob atmosfera inerte em frasco de schlenk a temperatura ambiente em 50 mL de THF sob constante agitação e com a posterior adição de 2,1459 g (0,01448 mol) do desidratante TOFE, deixando reagir por 30 min e adicionando a seguir 4,2020 g (0,01480 mol) de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. Foram realizadas seis experimentos com tempos de reação diferentes (0,5; 1, 2, 24, 48 e 72 horas) que conduziram aos compostos A, B, C, D, E e F, respectivamente. Os dados resultantes das massas dos reagentes adicionados para a mistura de reação foram relacionados na Tabela 3.1.1

Tabela 3.1.1 Massas dos reagentes adicionados

Amostra	Massa (g) $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	Nº mol $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (10^{-2})	Massa (g) $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Nºmol $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10^{-2})	Massa (g) TOFE	Nºmol TOFE (10^{-2})	Massa total adic.(g)
A	2,1005	0,73904	1,8015	0,72440	1,0692	0,72146	4,9712
B	2,1005	0,73904	1,8000	0,72379	1,0692	0,72146	4,9697
C	4,2010	1,4780	3,6000	1,4476	2,1384	1,4429	9,9394
D	4,2010	1,4780	3,5836	1,4410	2,1384	1,4429	9,9230
E	4,2010	1,4780	3,6014	1,4481	2,1384	1,4429	9,9408
F	4,2010	1,4780	3,5783	1,4389	2,1384	1,4429	9,9177

Ao fim do tempo reacional, realizou-se uma secagem sob pressão reduzida e posterior lavagem para remoção dos subprodutos da reação, com porções de 20 mL de hexano e THF intercaladas, nos quais os compostos apresentam solubilidade desprezível. A secagem para a retirada do solvente de lavagem foi executada utilizando pressão reduzida. Todos os compostos produzidos foram caracterizados.

Após o término da produção dos precursores, os mesmos foram tratados termicamente à 200, 360, 430, 600 e 700 °C para produção do NiTiO_3 conforme a Figura 3.5

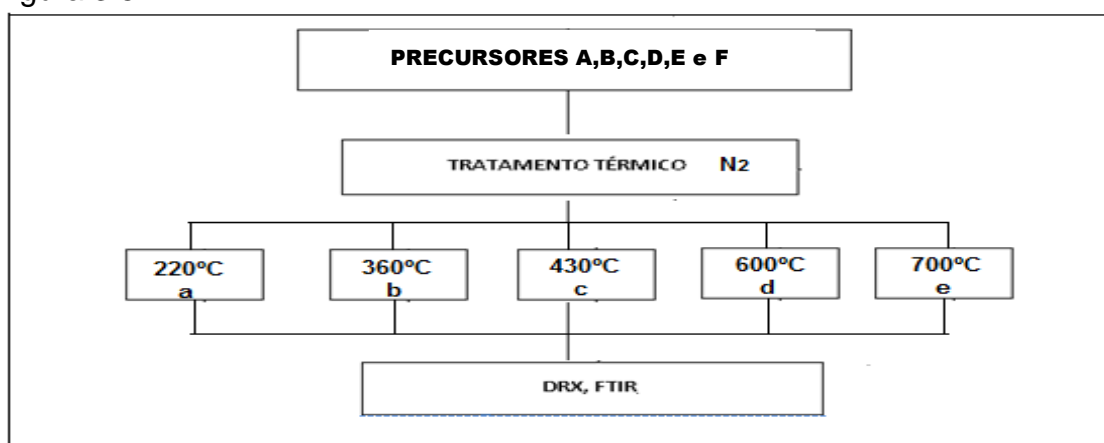


Figura 3.5 Fluxograma do tratamento térmico dos precursores A,B,C,D,E e F

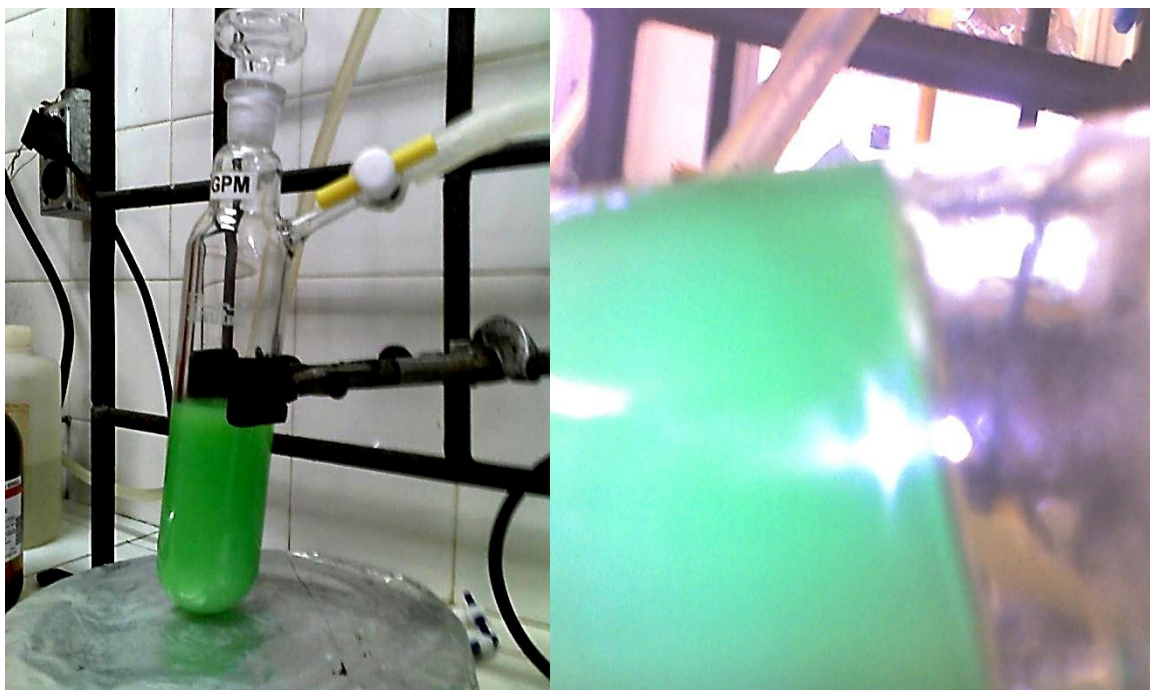


Figura 3.7 Foto do Gel formado na reação

Para a caracterização dos compostos foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP–OES para análise elementar Ni, Ti, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica TG / DTG / DSC, difratometria de raios X pelo método do pó, análise elementar quantitativa de C,H e N. Todos os compostos foram tratados termicamente utilizando a termobalança sob atmosfera dinâmica de N₂ e os respectivos produtos foram analisados utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difratometria de raios X pelo método do pó.

3.1.2.5 Análise Elementar Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Os teores da análise de C e H dos compostos formados na reação, foram determinados na Central Analítica do Instituto de Química da USP utilizando o instrumento analisador microanalítico modelo CHN 2400 da marca Perkin-Elmer.



Figura 3.8 Foto do Analisador de CHNS

3.1.2.6. Termogravimetria (TG)

As curvas TG/DTG/DTA foram obtidas em termobalanças marca TA Instruments, modelo SDT Q 600 e Shimadzu, modelo TGA-51 (Figura 3.9), com cadinho de alumina e platina respectivamente, sob atmosfera dinâmica de argônio, nitrogênio e ar sintético, com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com intervalo de operação correspondente de 25 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios foram realizadas no Laboratório de análise térmica do Labpetro-UFES e LATIG-USP.

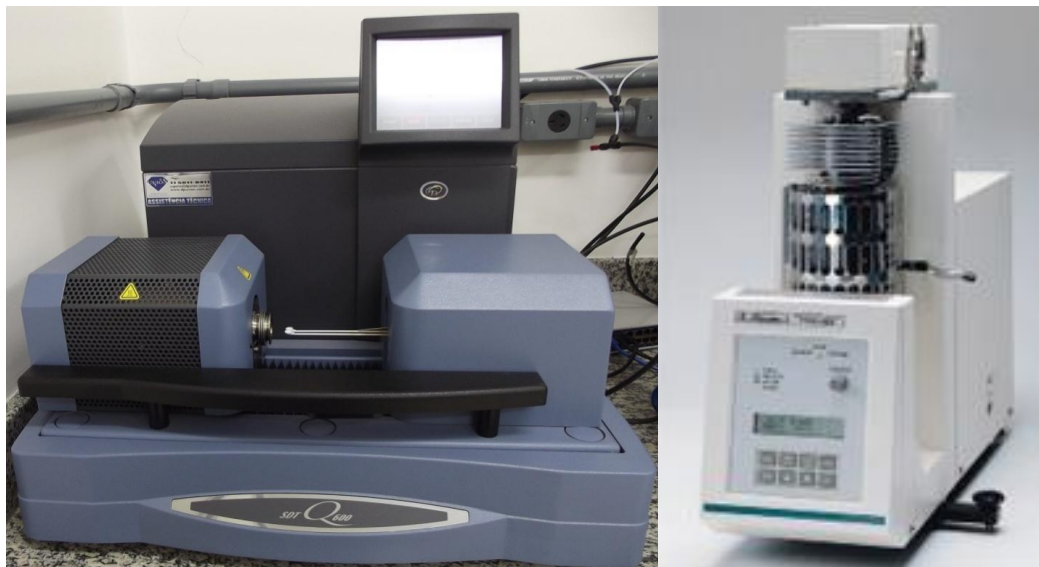


Figura 3.9 Foto das Termobalanças a)TA Instruments b) Shimadzu

3.1.2.7. Espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro FTIR ABB modelo FTLA2000 (Figura 3.10), e realizada varredura na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de $2,0\text{ cm}^{-1}$ e média de 10 varreduras, um ajuste de 60 % e com a linha de base corrigida. A técnica usada foi em pastilha de KBr as medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia do Labpetro-UFES.



Figura 3.10 Foto do Espectrofotômetro de infravermelho

3.1.2.8. Difratomogramas de Raios X (DRX)

Visando identificar os reagentes, o produto da reação (precursor cerâmico), bem como o produto gerado após tratamento térmico do precursor cerâmico na TG, foi utilizada a técnica de difração de raios X pelo método do pó. Os difratogramas de raios X foram registrados em um difratômetro modelo D8 discover da marca Bruker em uma configuração θ - 2θ , com goniômetro horizontal e com 1λ de círculo Euleriano, mostrado na Figura 3.11, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A ótica primária utilizada foi a do espelho de Goebel. A ótica secundária constou de um detector de área do tipo Vantec 500. Estas análises foram realizadas no Laboratório de raios X do Labpetro-UFES.



Figura 3.11 Foto do Difratorômetro de Raios X

3.1.2.9. Análise elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

Executou-se a análise elementar de Ni e Ti pela técnica da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), no aparelho modelo Optima 7000 DV da marca Perkin Elmer (figura 3.12) com sistema automático Dual View (axial/radial), equipado com sistema de grade Echelle e gerador de RF de estado sólido (40 MHz). As determinações foram realizadas no laboratório de espectrometria do Labpetro-UFES.



Figura 3.12 Foto do Espectrofotômetro de emissão óptica

3.1.2.10 Ensaio de HeadSpace

O ensaio de *headSpace* foi realizado na central analítica da USP no Cromatógrafo à gás acoplado ao espectrômetro de massas, modelo GCMS-QP5050A, marca Shimadzu; Acessório *HeadSpace*, modelo *headSpace sampler* HSS-4A.

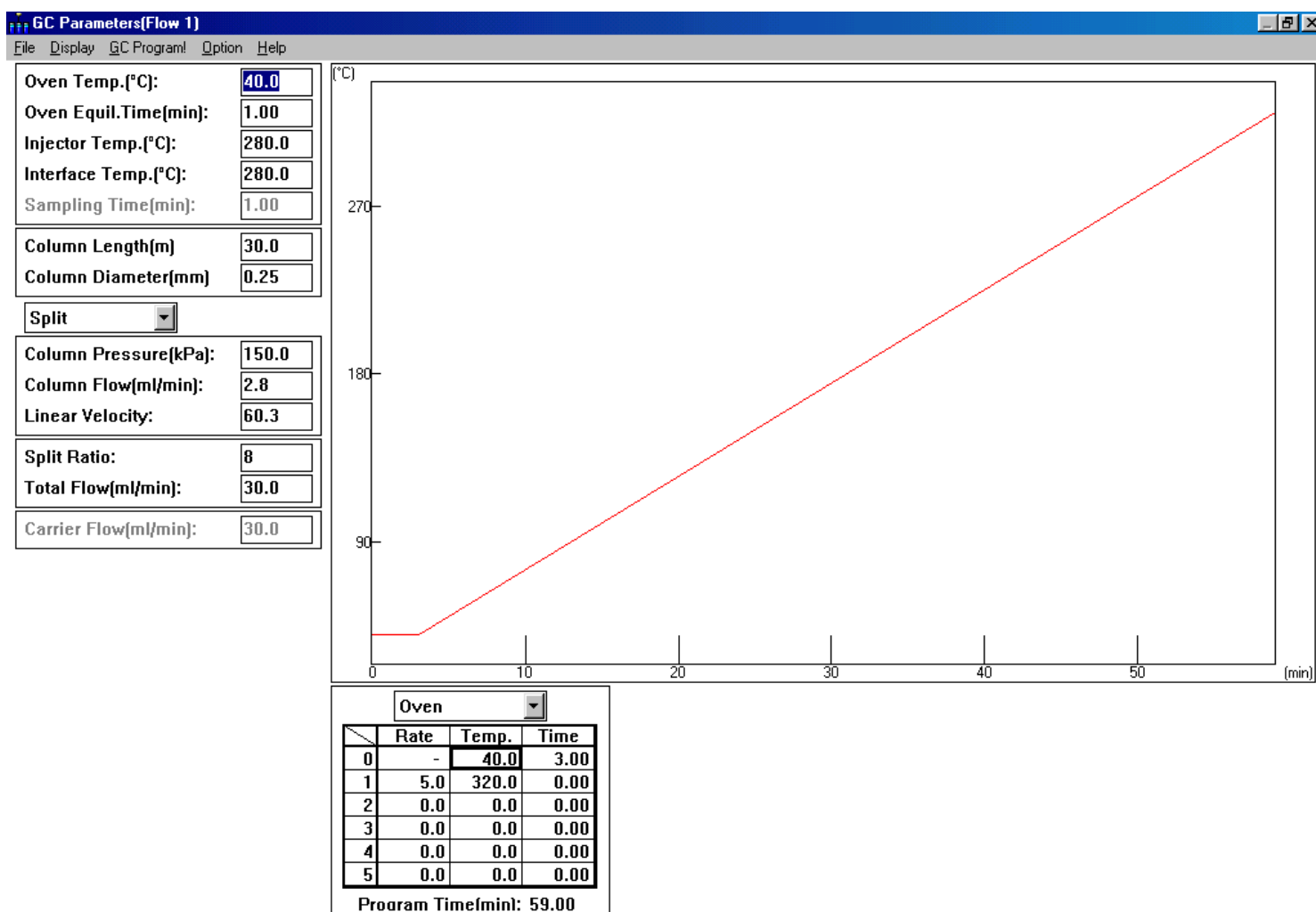
Esta técnica consiste na evaporação dos analitos de interesse. A amostra sólida é introduzida num frasco, que após lacrado é aquecido a uma dada temperatura para que os componentes voláteis possam difundir para a fase gasosa até alcançar equilíbrio. Os componentes volatizados presentes no *headSpace* são aspirados por meio de seringa especial e injetados no cromatógrafo para separação e posteriormente ao massa acoplado para identificação dos gases contidos na mistura.



Figura 3.13 Cromatógrafo à gás acoplado à um espectrômetro de massas com um acessório Headspace.

3.1.2.10.1 Condições Cromatográficas utilizadas

Coluna: BPX5 (non polar 5 % phenylpolysilphenylene):



3.1.2.10.2 Condições Ensaio HeadSpace

The screenshot displays the 'Method Development - EMBALG.MET' software interface. The main window is divided into several sections:

- Hardware Components:** HeadSpace Sampler, Gas Chromatograph, and Mass Spectrometer (Scan).
- Data Processing:** Qualitative Parameters, Quantitative Parameters, and Report Format.
- Analysis Parameter:** Sample Inlet Unit: GC, Acquisition Mode: Scan, Tuning Filename: 100210.TUN. An 'Analyze' button is present.

Overlaid on the right is the 'CLASS - 5000' interface, which includes the following options:

- Method Development (highlighted)
- Real Time Analysis
- Sample Schedule
- Post Run Analysis
- Tuning
- Utility
- Vacuum Control
- System Configuration

At the bottom, the 'Headspace Gas Sampler' dialog box shows the following settings:

Vial Temp.(°C)[AUX4]:	<input type="text" value="100"/>
Syringe Temp.(°C)[AUX5]:	<input type="text" value="100"/>
Heating Time(min):	<input type="text" value="30"/>
Analysis Period(min):	<input type="text" value="84"/> > 79(min)
Inj. Volume(ml):	<input type="text" value="0.8"/>

3.1.2.10.3 Condições Espectrométricas

The screenshot displays a software interface for method development, titled "Method Development - EMBALG.MET". The interface includes several panels and a central dialog box.

Method Development - EMBALG.MET

- File Setup Anal.Param! GC/MS Monitor! Help
- Headspace Sampler
- Gas Chromatograph
- Mass Spectrometer

CLASS - 5000

- Run Help
- Sample Schedule
- Post Run Analysis
- Vacuum Control
- System Configuration

MS Parameters - Scan

- Display MCI MS Program! Help
- Mass Range
 - Start M/Z: 31.00
 - End M/Z: 550.00
- Scan Interval(sec): 0.50
- Threshold: 2000
- Scan Speed(amu/sec): 1000
- Acquisition Time
 - Solvent Cut(min): 0.00
 - GC program time(min): 59.00
 - Start Time(min): 0.01
 - End Time(min): 59.00
- Realtime Monitor
 - Spectrum Display: Spectrum MC
- Detector Gain
 - Detector Volts(kV): 2.50
- Time Program
 - MS Program

Data Processing

- Qualitative Parameters
- Qualitative Parameters

Analysis Parameter

- Sample Inlet Unit: GC
- Acquisition Mode: Scan
- Tuning Filename: 10021



CAPÍTULO 4:

RESULTADOS



4.1 Estudo Termoanalítico por DSC dos reagentes e do produto de síntese

A Figura 4.1 mostra a comparação entre as curvas de DSC do $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, do $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ e do gel B produzido na reação, obtidos com cápsula aberta. A decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ está em concordância com a literatura [30, 31].

Os eventos observados não apresentam concordância entre as amostras no que se refere as temperaturas de pico e também nas variações de energia dos mesmos. A curva de DSC do gel B apresenta um pequeno evento endotérmico abaixo de 100 °C, relacionado com a perda de solventes e subprodutos da reação que possuem baixos pontos de ebulição, a curva de DSC não apresenta evento na temperatura de ~100 °C demonstrando que, com relação ao reagente $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a desidratação do acetato foi completada durante a reação com o alcóxido. São observados ainda dois eventos exotérmicos sobrepostos, difíceis de serem atribuídos e quantificados por estarem relacionados com várias possibilidades, tais como: hidrólise parcial do alcóxido, formação do oxoacetato, a decomposição térmica do acetato e o início do processo de condensação e formação da rede de óxidos Ti-O, Ni-O e Ti-O-Ni. Cabe destacar, que o segundo evento exotérmico ocorre em temperatura superior àquela em que ocorreu para o $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ permitindo concluir que houve a formação de espécie diferente dos reagentes de partida, fato reforçado na Figura 4.2, onde se compara os espectros de absorção na região do infravermelho dos reagentes $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ e do gel B usado no DSC (gel B formado com tempo reacional de 2 h). Nesta figura podem ser observadas as diferenças entre os espectros apresentados, que são caracterizadas pelas bandas de absorção do acetato de Ni^{2+} (1537 cm^{-1} e 1420 cm^{-1}), assim como as bandas de absorção do ligante $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (1163 cm^{-1} , 1130 cm^{-1}). As bandas de absorção presentes em 1537 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} , são atribuídas aos dois modos vibracionais de estiramento assimétrico do íon carboxilato (COO^-) [24], mostrando pequeno deslocamento em relação ao espectro do acetato de Ni^{2+} . No espectro do gel B, essas bandas são encontradas em 1556 cm^{-1} e 1423 cm^{-1} , respectivamente. Entretanto, as bandas que estão em 1163 cm^{-1} e 1130 cm^{-1} , são atribuídas aos modos vibracionais (Ti-O-C) [24, 25], apresentando um deslocamento desprezível.

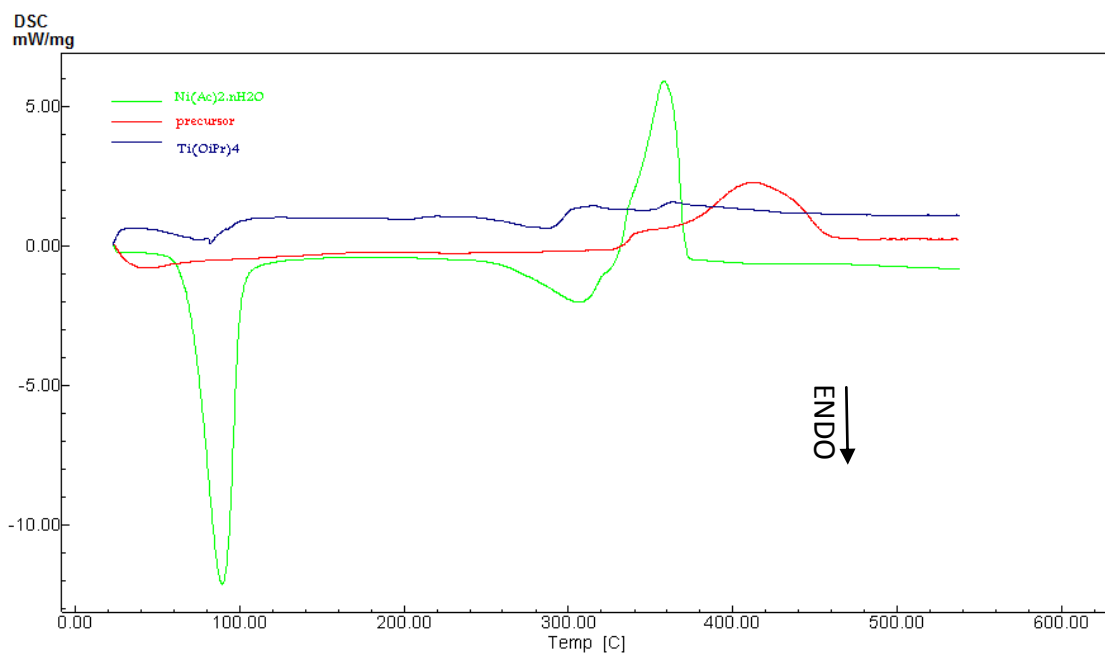


Figura 4.1 Curva de DSC do $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, precursor B recém preparado e do $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ sob atmosfera dinâmica de N_2 com vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $550 \text{ }^\circ\text{C}$

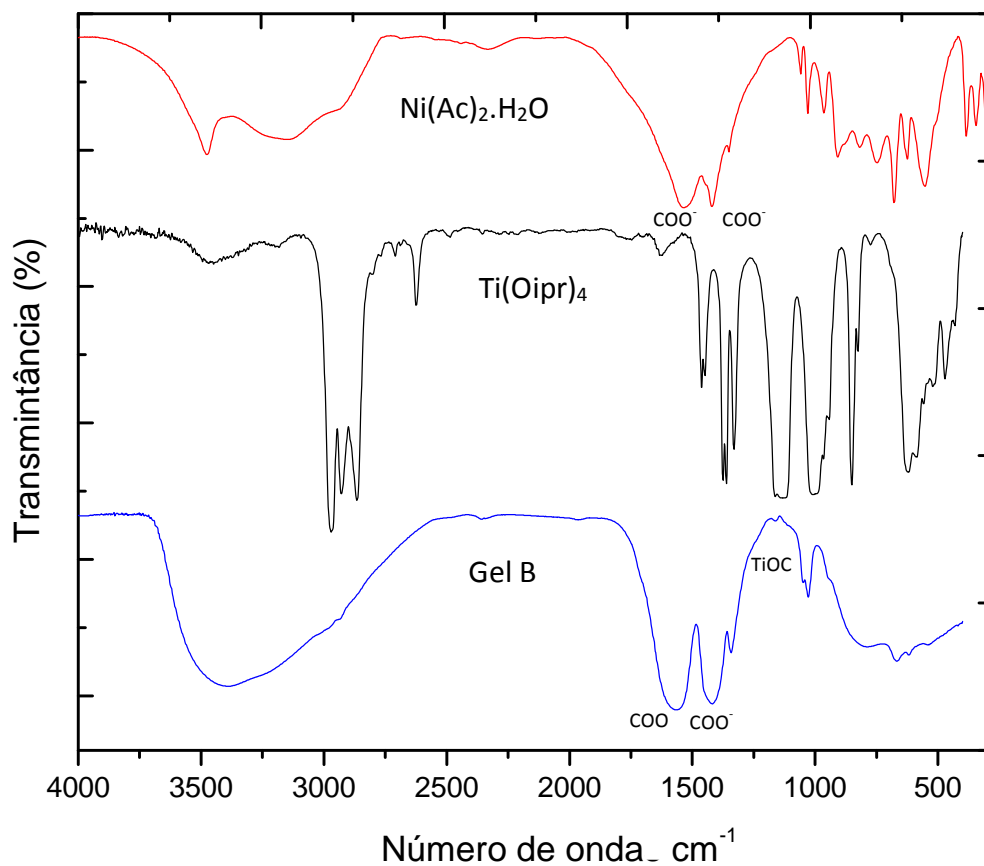


Figura 4.2 Espectro de absorção na região do infravermelho dos reagentes $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ e do precursor B recém preparado

4.2 Estudo Espectroscópico de Absorção na Região do Infravermelho dos Produtos A, B, C, D, E e F (tempo reacional de 0,5; 1,0; 2,0; 24; 48 e 72 h)

Conforme pode ser visto nas Figuras 4.3 e 4.4, a banda de absorção em 3419 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo OH^- [32], as bandas de absorção em 1557 e 1418 cm^{-1} pertencem respectivamente as vibrações assimétrica [$\nu_a(\text{COO}^-)$] e simétrica [$\nu_s(\text{COO}^-)$] do grupo acetato [33]. As vibrações do grupo metila aparecem em 1345 , 1049 e 1029 cm^{-1} [33]. A banda em 672 cm^{-1} corresponde a vibração de flexão do grupo acetato [$\delta(\text{OCO})$] e a banda em 621 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração [$\pi(\text{COO}^-)$] ou [$\pi(\text{CH})$] [33] ou ainda a vibração Ti-O [33]. As bandas 1160 e 1124 cm^{-1} correspondem ao estiramento Ti-O-C [24, 25 e 34]. De acordo com a literatura, a diferença de frequência entre as vibrações simétrica e assimétrica da ligação do grupo (COO^-), geralmente está relacionada com o tipo de coordenação do carboxilato [23-25]. Os cálculos para a separação de frequências entre [$\nu_a(\text{COO}^-)$] e [$\nu_s(\text{COO}^-)$], com $\Delta\nu$ entre 140 e 160 cm^{-1} [24] demonstrados na Tabela 4.2.1 para a maioria dos compostos obtidos, permitem supor, segundo a literatura, que o carboxilato se encontra coordenado na forma de ponte bidentada. Entretanto, não permitem diagnosticar se os dois oxigênios do grupo carboxilato quelam um único metal ou metais diferentes [35]. Para uma melhor análise dos dados, pode-se observar os espectros na região do infravermelho individuais para os compostos A, B, C, D, E e F no anexo E.

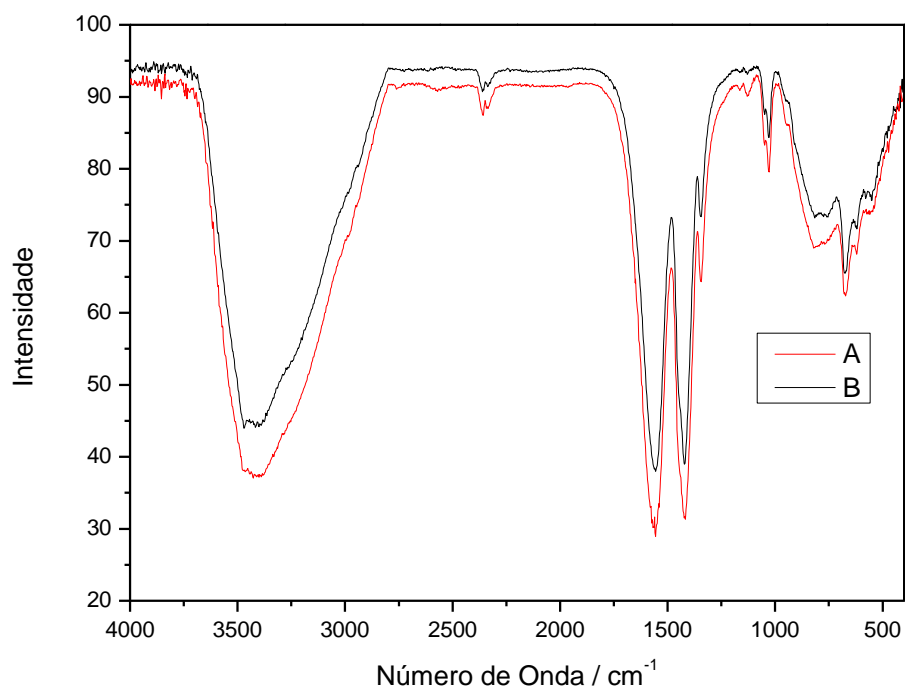


Figura 4.3 Comparação dos espectros de infravermelho do compostos A e B

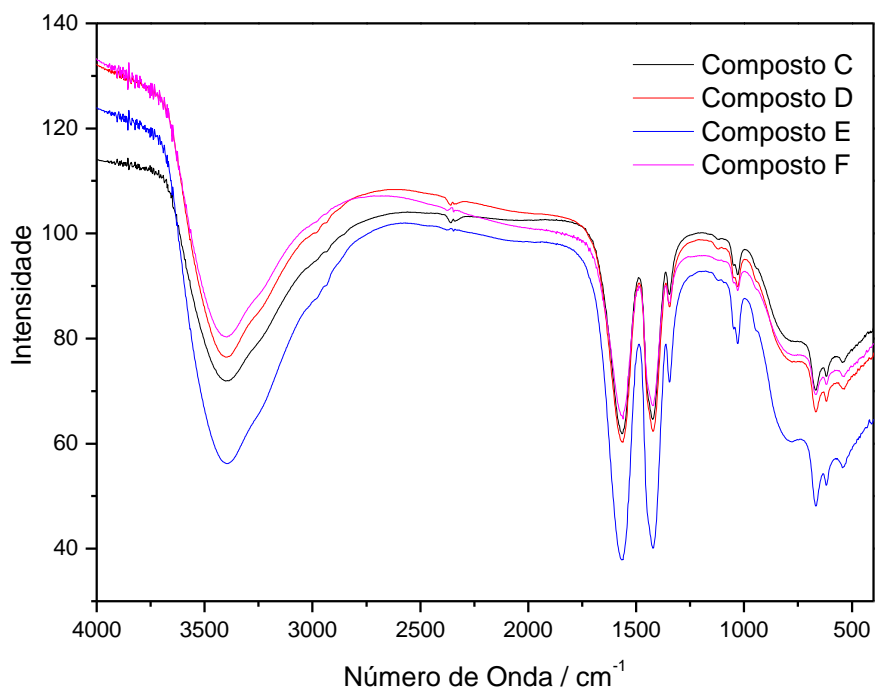


Figura 4.4 Comparação dos espectros de infravermelho do compostos C, D, E e F

Tabela 4.2.1 Atribuições das frequências dos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos A, B, C, D, E e F recém preparados (tempo reacional 0,5; 1,0; 2,0; 24; 48 e 72 horas respectivamente).

ATRIBUIÇÃO	0,5 h (Cm^{-1})	1,0 h (Cm^{-1})	2,0 h (Cm^{-1})	24 h (Cm^{-1})	48 h (Cm^{-1})	72 h (Cm^{-1})	Ni(Ac) ₂ .4H ₂ O (Cm^{-1})
ν OH	3418	3469	3403	3404	3400	3422	3475
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1557	1556	1565	1565	1567	1561	1531
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1418	1421	1423	1422	1422	1422	1421
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1345	1345	1346	1345	1345	1346	1352
Ti-O-C	1164	1164	--	--	--	--	--
	1129	1129	--	--	--	--	--
$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1049	1049	1049	1049	1049	1049	1059
$\nu(\text{C-C})$	947	951	941	941	943	945	964
$\delta(\text{COO}^-)$	672	675	668	667	667	669	679
$\pi(\text{COO}^-)$	621	619	619	619	619	619	625
Ni-O	544	545	543	542	542	550	553

Esta tabela evidencia de acordo com o número de onda das bandas de absorção observadas uma grande semelhança entre os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos produzidos. Entretanto, para os compostos obtidos com tempo reacional acima de 2 h não são detectadas as bandas de absorção relativas ao grupamento ligações Ti-O-C, o que pode estar relacionado com a saída de todos os grupos (OiPr), ou seja, o tempo para se completar a reação de hidrólise fica em torno de 2h. A presença do grupo OH se relaciona, possivelmente a: à formação do produto de hidrólise; a formação de uma fração de acetato básico e aos subprodutos formados na reação que ficaram retidos no gel. Uma indicação foi dada pela análise conjunta das curvas DSC da Figura 4.1 com o ensaio de *HeadSpace* da Figura 4.5. As curvas de DSC apresentam em todas as amostras um evento endotérmico numa faixa de temperatura abaixo de 100 °C,

relacionado com a saída de uma fração do solvente de lavagem que possui baixo ponto de ebulição. Também foi verificado, por meio de análise de cromatografia e espectrometria de massa (Ensaio Heaspace) que são gerados voláteis no aquecimento de um dos referidos compostos à 100 °C. Conforme observado na Figura 4.5, o resultado da análise demonstra a presença de etanol (7,03%) e isopropanol (12,51%), como subprodutos da reação de desidratação com o trietilortoformiato e da hidrólise do isopropóxido de titânio respectivamente. E os demais compostos presentes são provenientes do solvente utilizado para a limpeza do gel, que está associado com uma mistura de isômeros do hexano.

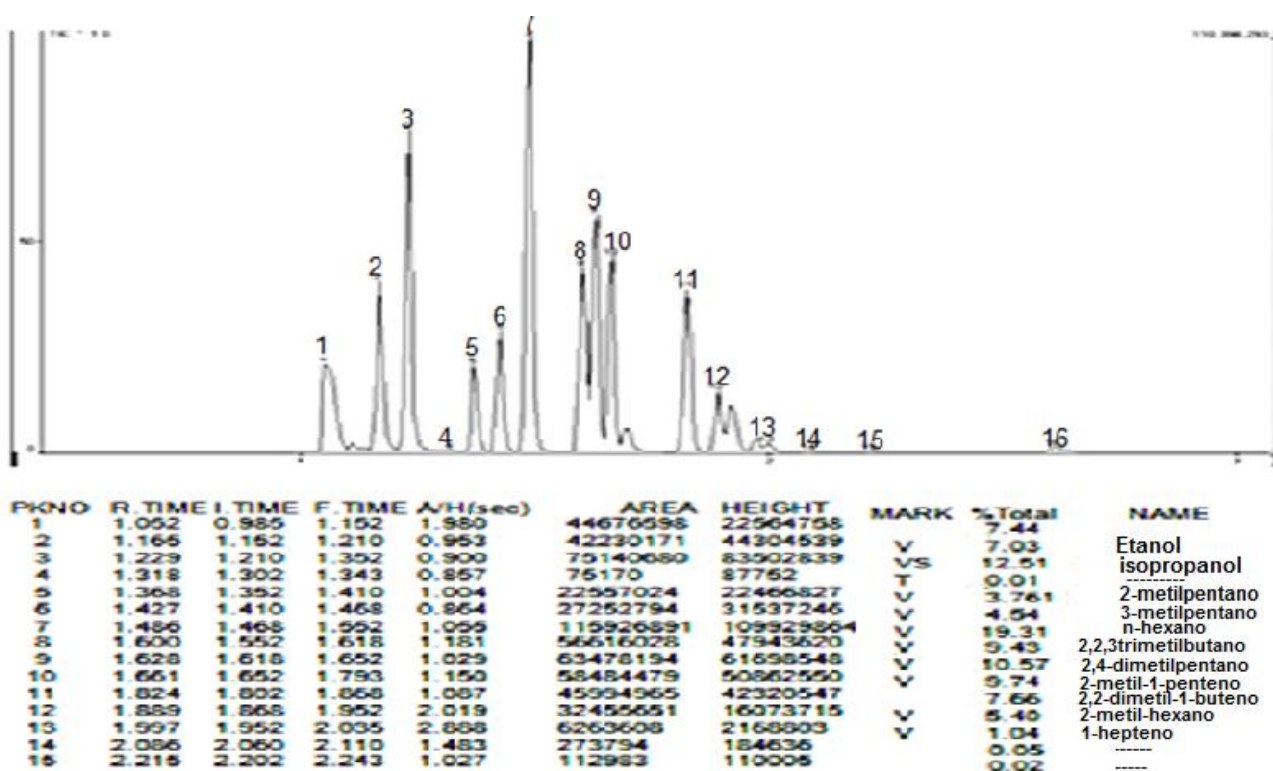


Figura 4.5 Resultado da análise de cromatografia e espectrometria de massa dos voláteis (Ensaio HeadSpace) gerados pelo aquecimento do composto C recém preparado à 100 °C

4.3 Caracterizações Elementares dos Precursores Cerâmicos

Isolou-se os compostos A, B, C, D, E e F sólidos com cor verde claro (Figura 3.7), obtidos após secagem a pressão reduzida do precursor cerâmico estável que contém os elementos metálicos Ni^{2+} e Ti^{4+} . Os resultados das análises elementares de Ni, Ti e C, H são apresentados na Tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1 Resultados da Análise Elementar dos compostos A, B, C, D, E e F

Amostra	%Ni	%Ti	%C	%H
A	16,05	11,53	13,55	3,85
B	17,38	14,00	13,90	3,60
C	16,68	13,73	12,53	4,03
D	15,79	14,47	13,29	3,93
E	16,16	13,83	13,46	4,01
F	16,13	13,64	12,34	4,14

A análise destes resultados (CHN, Ni e Ti) associada com à simulação das perdas de massa ocorridas após tratamento térmico nas curvas TG e seu respectivo DRX obtidos dos produtos da TG, não permitem propor uma fórmula estequiométrica para os compostos. Pois ao realizar a interpretação das curvas termogravimétricas a seguir, podem ser observadas perdas de massa ocorrendo a partir da temperatura ambiente, sem patamares intermediários, conduzindo a produtos que não ocorrem como uma fase única, conforme será mostrado pela difratometria de raios X, do item 4.5. Desta forma torna-se inviável o uso destes resultados para a proposição de fórmula molecular dos compostos e para a proposição de produtos intermediários a partir das perdas de massa.

4.4 Estudo Termogravimétrico dos Compostos A, B, C, D, E e F em Atmosfera de Nitrogênio

A comparação das curvas de TG / DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂ dos compostos A, B, C, D, E e F está apresentada nas Figuras 4.6. as curvas termogravimétricas separadas para todos os compostos, se encontram no anexo D. O resumo com as suas respectivas perdas de massa é apresentado na Tabela 4.4.1. A partir dos perfis das curvas DTG das amostras, pode-se separá-las em dois grupos distintos devido a semelhanças apresentadas. O primeiro grupo corresponde as amostras A e B que apresentam tempo reacional menor que 2,0 h e o segundo grupo, as amostras C, D, E e F que apresentam tempos reacionais de 2,0; 24; 48 e 72 h, respectivamente. Na comparação entre as curvas apresentadas na Figura 4.10 para o primeiro grupo podem ser identificadas, 5 etapas de decomposição térmica. A primeira perda de massa, bem como a segunda, por ocorrerem em temperaturas abaixo de 100 °C podem estar relacionadas à saída de moléculas de etanol, isopropanol, e solventes residuais da reação conforme visto no ensaio de *headSpace* Figura 4.5. Na Tabela na 4.4.1 estas perdas são somadas e consideradas como a primeira perda, totalizando assim 4 eventos. As demais perdas de massa estão relacionadas a vários tipos de eventos, tais como a decomposição térmica da matéria orgânica (do ânion isopropóxido e do ânion acetato) e a saída de moléculas de água e álcool formados na hidrólise e condensação. Para o segundo grupo, são identificadas 4 etapas de perda de massa durante a decomposição térmica. A primeira delas se assemelha ao primeiro grupo, por ocorrer abaixo de 100 °C, porém com temperatura de pico menor na DTG, não indicando etapas sobrepostas, também pode estar relacionada à saída das moléculas de etanol, isopropanol e solventes residuais da reação. As demais perdas de massa podem também ser relacionadas com vários tipos de eventos, assim como aconteceu com o primeiro grupo, entretanto, a decomposição térmica da matéria orgânica neste caso será atribuída somente ao ânion acetato. Como pode ser observado, os resultados da espectroscopia no infravermelho mostrados na Tabela 4.2.1 não apresentam bandas referentes a estiramentos relacionados ao isopropóxido. Outra atribuição estaria relacionada a saída das moléculas de água e álcool formados na condensação pois, para os compostos com tempo reacional acima de 2 h, a hidrólise já foi completada (Tabela 4.4.1). Da análise comparada da Tabela 4.4.1 com os espectros no IV dos intermediários gerados na TG, sob atmosfera de N₂, observam-

se que os eventos de perda de massa aparentemente seguem um padrão relacionado ao tempo reacional. Em outras palavras, nas amostras de tempo reacional acima de 2,0 h e no intervalo de temperatura referente a saída do acetato ($\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$), conforme os espectros no IV, obtêm-se os percentuais de perda de massa maiores. O que nos permite concluir que os compostos com tempos reacionais maiores que 2,0 h apresentam um aumento no percentual de compostos termicamente mais estáveis (Tabela 4.4.1). Outro fato que chama atenção é que em todas as amostras o último evento, em temperaturas acima da saída do acetato ($> 430\text{ }^{\circ}\text{C}$), apresentam valores semelhantes e pequenos. De acordo com os espectros no IV (Figura 4.7), pode-se atribuir que tal evento se relaciona a etapa de condensação com a posterior formação da rede de óxidos (Figura 4.8).

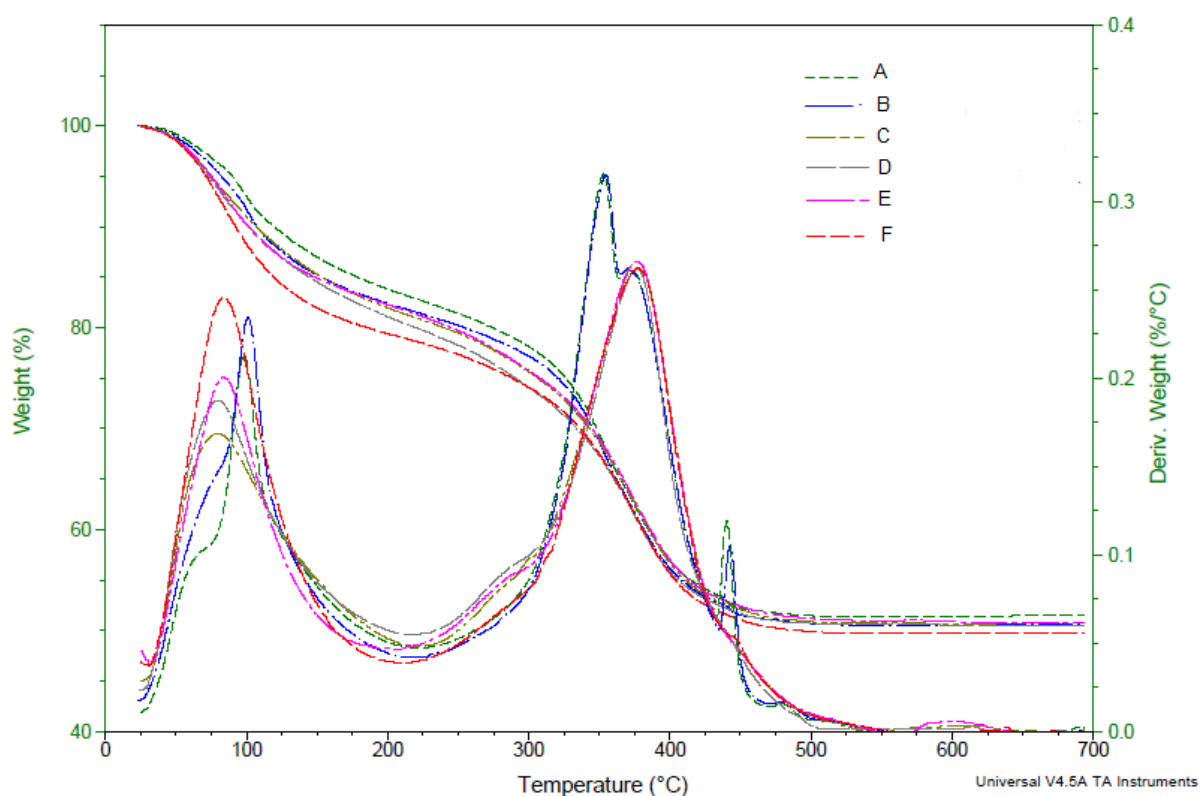


Figura 4.6 Curvas TG / DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de N_2 vazão $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 4.4.1 Dados resumidos do percentual de perda de massa para TG / DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera de N₂

Compostos	ΔT (°C)	Perda de Massa (%)	Perda Total (%)
A	25 – 222	17,21	48,18
	222,1 – 364	17,42	
	364,1 – 433	11,77	
	433,1 – 470	1,78	
B	25 – 220	18,44	48,89
	220,1 – 365	17,19	
	365,1 – 435	11,67	
	435,1 – 470	1,59	
C	25 – 221	19,09	49,27
	221,1 – 305,4	5,80	
	305,5 – 437	22,39	
	437,1 – 547	1,99	
D	25 – 218	19,89	49,32
	218,1 – 295	5,51	
	295,1 – 430	21,88	
	430,1 – 513	2,04	
E	25 – 209,1	18,14	49,04
	209,2 – 302,8	6,35	
	302,9 – 443,2	22,79	
	443,3 – 558	1,76	
F	25 – 211	21,40	50,35
	211,1 – 306	5,42	
	306,2 – 440	21,98	
	440,1 – 564	1,95	

4.5 Estudo Espectroscópico de Absorção na Região do Infravermelho dos intermediários da TG para os compostos A, B, C, D, E e F.

A Figura 4.7 apresenta a comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho do precursor B e dos seus produtos isolados nos tratamentos térmicos nas temperaturas de 220, 360, 430, 600 e 700 °C em atmosfera dinâmica de N₂. Os outros espectros referentes aos demais precursores serão apresentados no anexo A. No produto de decomposição térmica a partir de 360 °C a presença da banda de absorção referente ao estiramento OH pode nos fornecer uma indicação da formação de acetato básico. De acordo com a Figura 4.1, uma possibilidade de explicar o aparecimento da banda do OH seria aquela referente a presença de água no acetato de níquel hidratado. Entretanto, de acordo com a figura citada, estas moléculas são retiradas a temperaturas, abaixo de 220 °C. Para os precursores, o evento endotérmico que está relacionado com a saída de solventes e subprodutos reacionais (etanol e isopropanol) observado em todas as curvas de DSC e suas respectivas curvas de TG, ocorre numa temperatura abaixo de 100 °C. Assim, associando-se a permanência dos estiramentos OH em conjunto com os estiramentos simétrico e assimétrico referentes ao acetato, acima destas temperaturas de 100 e 220 °C nos resta atribuir tais presenças com a formação de acetato básico. Alguns picos característicos do acetato básico de Ni localizados em 1030, 935, 670, 625 e 520 cm⁻¹ [32, 41], encontram-se ligeiramente deslocados devido a presença do Ti⁴⁺ na amostra. A presença da banda de baixa intensidade em ~3400 cm⁻¹ do estiramento OH conjuntamente com o aparecimento da banda em 1624 cm⁻¹ nos intermediários **d**, **e** e **f** são creditados a uma possível absorção de água do ar pelas amostras. Os picos de absorção característicos do ânion acetato (COO⁻) são observados nos intermediários **a**, **b**, **c** e **d** mas, com o aumento da temperatura, há uma diminuição na intensidade destas bandas sendo que, no intermediário **d** a 430 °C, as absorbâncias devidas ao acetato básico desaparecem quase completamente. Contudo a intensidade de absorbâncias atribuídas às vibrações Ni-O, Ti-O e O-Ti-O [42] aumenta com o aumento da temperatura nos intermediários **e** e **f**, atingindo o seu máximo no espectro do produto final obtido a 700 °C, e confirmado pelos difratogramas de raios X da Figura 4.8. Assim, os intermediários obtidos em 220, 360 e 430 °C apresentam natureza claramente não cristalina sendo que somente a partir do intermediário obtido em 600 °C surgem as

reflexões referentes ao NiTiO_3 Romboédrico [36-40, 42] do TiO_2 e em alguns casos de NiO . Este fato está em concordância com a análise das curvas de DSC feitas posteriormente, que apresentam um evento exotérmico entre 600 e 650 °C, conforme a Figura 4.11, como nesta temperatura não é observado nenhuma perda de massa pela curva de TG, de acordo com a Figura 4.9, este evento pode ser atribuído a uma mudança de fase ou a estabilização do composto NiTiO_3 .

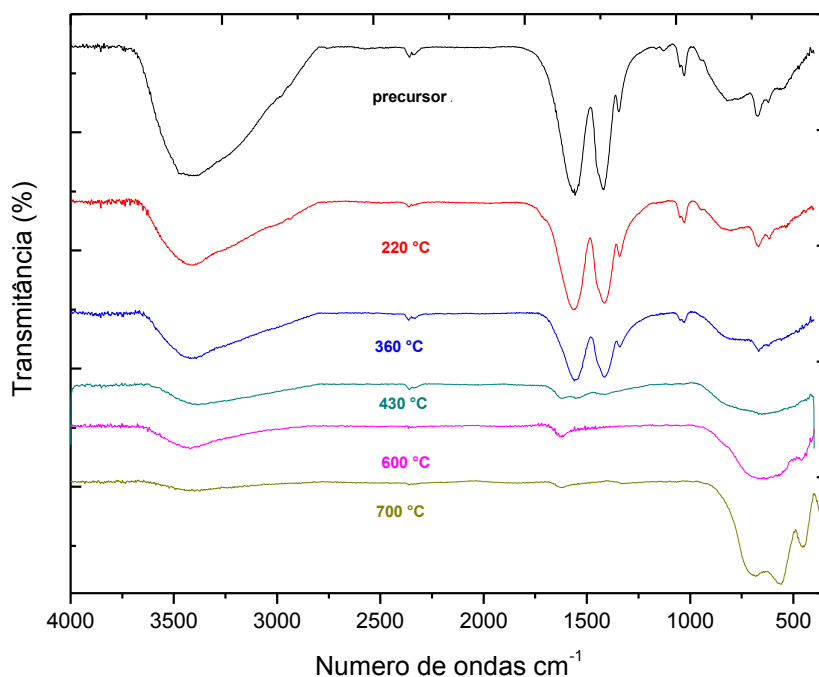


Figura 4.7 Comparação entre os espectros de IV do precursor B, e dos seus intermediários da TG sob atmosfera dinâmica de N_2 em 220, 360, 430, 600 e 700 °C. Os espectros dos demais compostos e seus respectivos intermediários são encontrados no anexo B

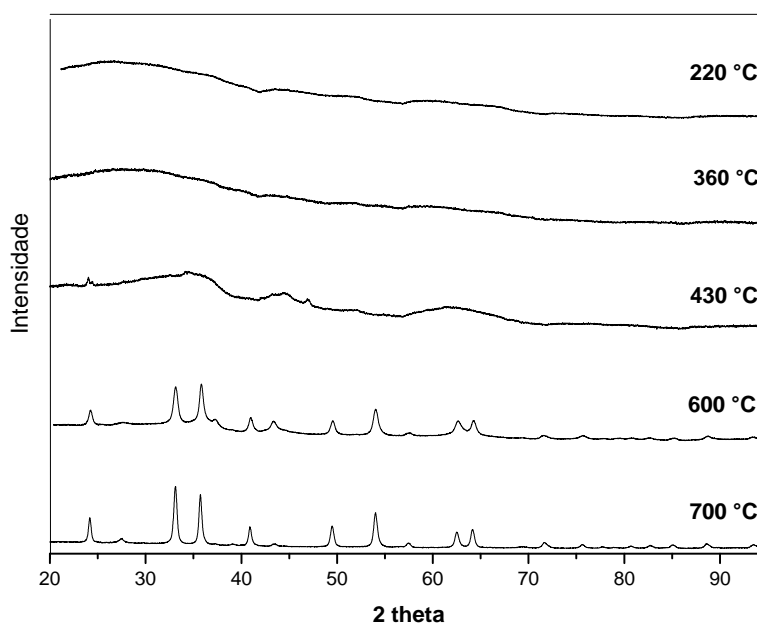


Figura 4.8 Comparação entre os difratogramas de raios X dos intermediários do composto B obtidos na TG (fluxo de N_2) em 220, 360, 430, 600 e 700 °C. Os difratogramas individuais para os intermediários relativos ao composto B e F se encontram no anexo C

4.6 Estudo Termogravimétrico dos Compostos A, B, C, D, E e F em atmosfera de Argônio

As curvas de TG / DTG em atmosfera dinâmica de argônio dos compostos A, B, C, D, E e F estão apresentadas nas Figuras 4.9 e 4.10. Estas figuras, evidenciam perfis muito semelhantes para as curvas obtidas, onde três etapas de decomposição térmica são identificadas. A primeira perda está relacionada com a saída de moléculas de água e solventes residuais da reação, a segunda e terceira perdas estão relacionadas a vários tipos possíveis de eventos de perdas tais como: saída de água e álcool formados na hidrólise e condensação além da decomposição térmica da matéria orgânica. Entretanto, ao comparar as curvas de TG/ DTG em atmosfera dinâmica de ar sintético Figura 4.12 com a de argônio Figuras 4.9 e 4.10, as temperaturas de decomposição são deslocadas para valores maiores em atmosfera de argônio, caracterizando a estabilização térmica dos compostos, ou seja, o fim dos eventos de decomposição térmica em ar sintético ocorre em temperaturas inferiores a de argônio devido suas características oxidantes.

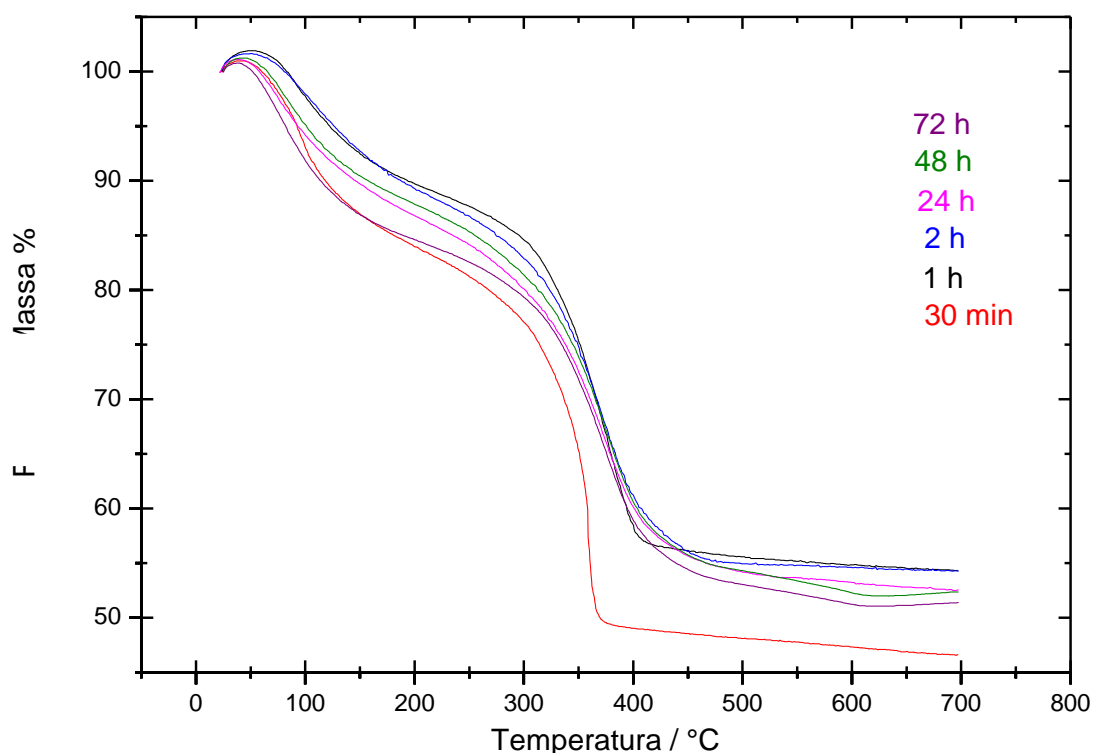


Figura 4.9 Curva TG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de Argônio vazão 50 $mL \cdot min^{-1}$ e taxa de aquecimento $10 \text{ } ^\circ C \cdot min^{-1}$ até 700 °C

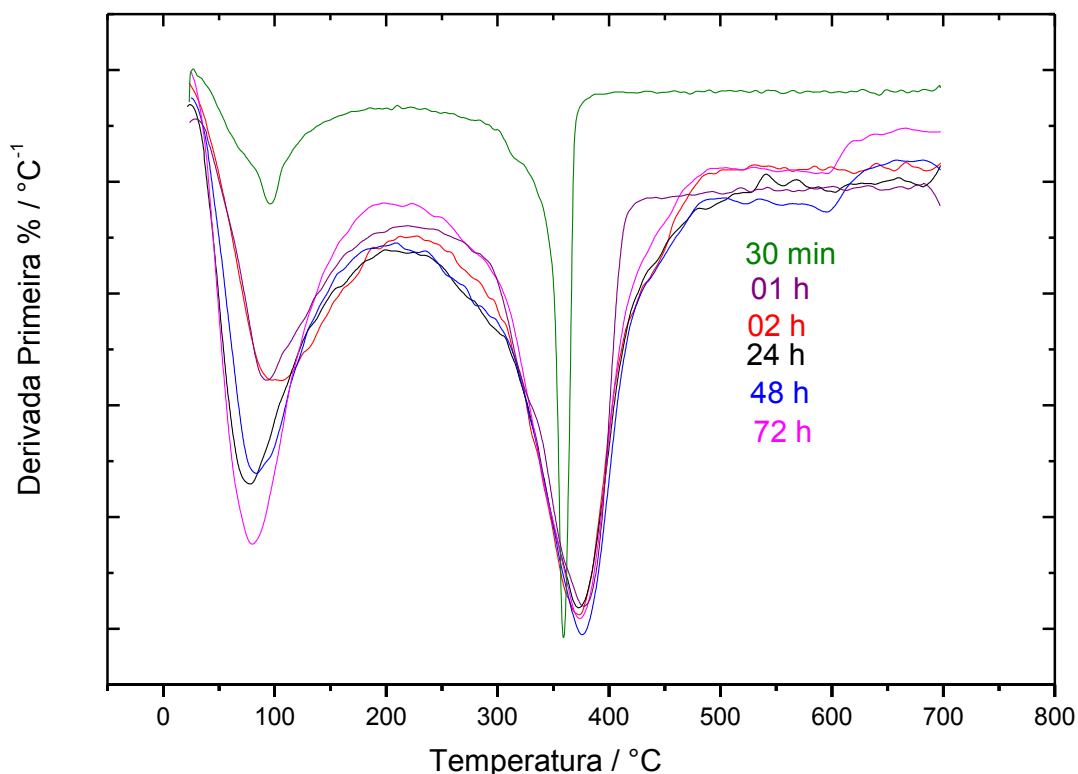


Figura 4.10 Curva DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de Argônio vazão $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.7 Curvas de DSC dos Compostos A, B, C, D, E e F

A Figura 4.11 mostra o comportamento da decomposição térmica dos compostos A, B, C, D, E e F analisados por DSC em medidas realizadas com cápsula aberta sob atmosfera de Argônio $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Destacam-se nas curvas três eventos, sendo que o primeiro é endotérmico e ocorre próximo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ com pequena variação na temperatura de pico. Entretanto, a absorção de energia segue um padrão que parece estar relacionado com o tempo reacional, pois as amostras com maior tempo de reação absorvem uma maior quantidade de energia. O primeiro evento está relacionado com a saída do solvente de lavagem e dos subprodutos da reação que possuem baixos pontos de ebulição. Os eventos posteriores são exotérmicos e apresentam um padrão peculiar. Os compostos, independente do tempo reacional, iniciam o segundo evento na temperatura $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todavia, a liberação de energia parece estar relacionada com o tempo reacional, pois, para a amostra A (tempo de reação de $0,5\text{ h}$), tanto a liberação de energia da Figura 4.11 bem como as perdas de

massa das Figuras 4.9 e 4.10 , finalizam para o segundo evento à temperatura de ~400 °C enquanto que, para as demais amostras, este evento finaliza, respectivamente nas temperaturas 450, 500, 575, 600 e 600 °C . Os espectros de infravermelho dos resíduos da TG sob atmosfera dinâmica de N₂ do item 4.5 mostram que na temperatura de 430 °C as absorvâncias devidas ao grupo acetato desaparecem quase completamente, assim sendo, pode se perceber que nos compostos com tempo de reação acima de 30 min a ocorrência de perdas de massa e de liberação de energia acontecem acima da temperatura de decomposição do acetato. Com base nestes dados, torna-se possível admitir que um evento estabilizador na forma da interpenetração dos óxidos de Ti e Ni poderá justificar o processo exotérmico identificado principalmente para os compostos C, D, E e F conforme mostrado na Figura 4.11. O fato de estes eventos estarem ocorrendo acima da temperatura de decomposição térmica do acetato para estes compostos indica que tal transformação pode estar relacionada com a formação das redes de óxidos Ti-O-Ti, Ni-O e Ni-O-Ti resultantes da condensação promovida pelo aquecimento. Desta forma, as perdas encontradas nas Figuras 4.9 e 4.10 podem ser relacionadas com a liberação de água e álcool que são produtos da condensação. Enquanto que, uma fração da energia liberada poderá ser atribuída à estabilização ocorrida na formação da referida rede de óxidos. Neste segundo evento, observa-se também que os compostos apresentam liberação de energia de forma mais lenta com o aumento do tempo reacional. Este fato pode estar relacionado com um provável aumento da intensidade de hidrólise do Titânio para os compostos C, D, E e F, contrabalanceado pela formação da rede de óxidos que leva a uma dissipação de energia tornando as curvas de emissão mais arredondadas . Entretanto, para os compostos A e B o evento exotérmico ocorre de forma semelhante ao acetato de níquel apresentado na Figura 4.1 evidenciando para estes compostos que o tempo reacional não foi suficiente para completar a reação e uma fração do acetato não reagiu por completo. Cabe destacar que a formação da rede de óxidos citada nesta temperatura não é suficiente ainda para alcançar a formação de um produto com características cristalinas.

Um terceiro evento exotérmico aparece na variação de temperatura entre 600 e 650 °C que pode ser atribuído a uma estabilização relacionada com a formação do

NiTiO₃, o que é confirmado com as análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de difratometria de raios X comentadas no item 4.5.

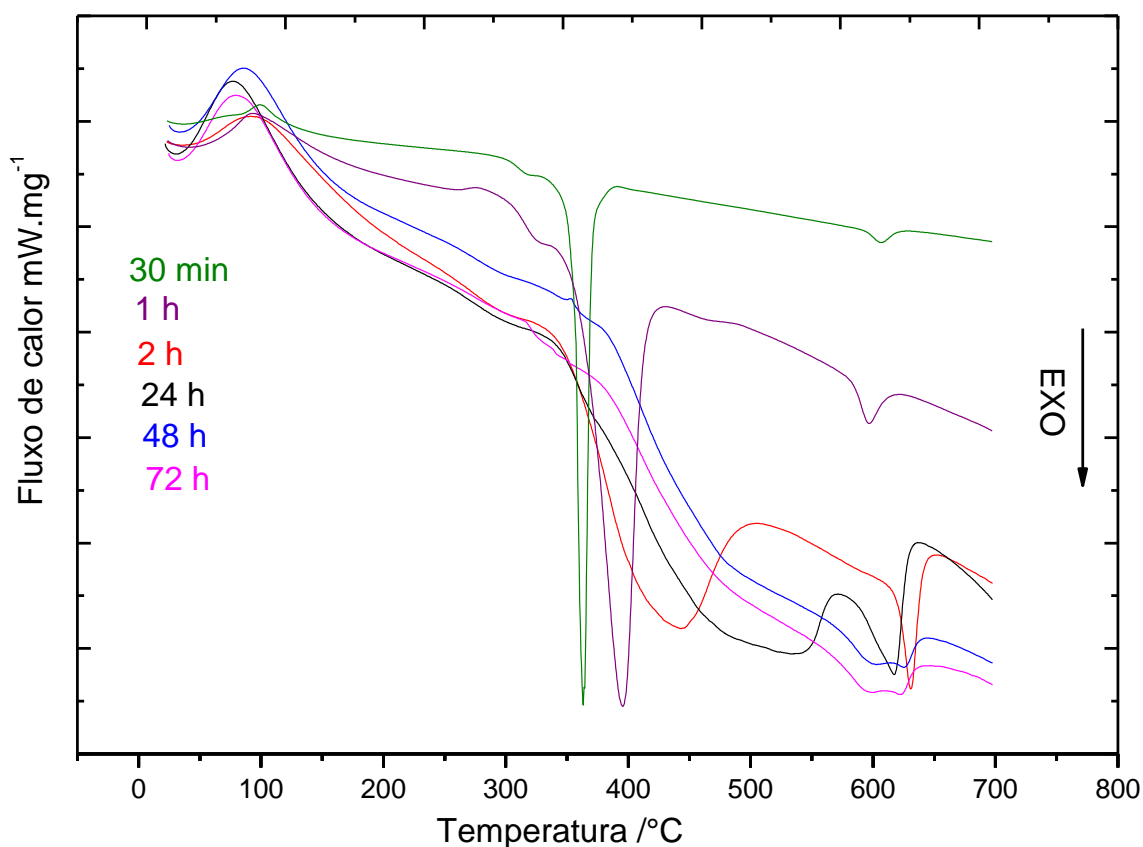


Figura 4.11 Curvas DSC dos compostos A, B, C, D, E e F, sob atmosfera dinâmica de Argônio vazão 50 mL·min⁻¹ e taxa de aquecimento 10 °C·min⁻¹ até 700 °C

4.8 Estudo Termogravimétrico dos Compostos A, B, C, D, E e F em Atmosfera de ar Sintético

As curvas de TG / DTG em atmosfera dinâmica de ar sintético dos compostos A, B, C, D, E e F estão apresentadas na Figura 4.12 e o resumo com as suas respectivas perdas são apresentadas na Tabela 4.7.1. Observa-se uma semelhança no perfil termogravimétrico das curvas para todas as amostras e a presença de três etapas de decomposição térmica. De forma semelhante à atribuição feita para as curvas TG / DTG sob atmosfera de Argônio e N₂, a primeira perda está relacionada com a saída de água e solventes residuais da reação, adsorvidos no gel conforme

demonstrado na Figura 4.5 do ensaio de *headSpace*. A segunda e terceira perdas estão relacionadas com a decomposição térmica e a oxidação da matéria orgânica dos compostos formados.

Nas curvas de TG podem ser observados nas amostras com tempos reacionais maiores, o deslocamento dos eventos de perda de massa para temperaturas mais elevadas. Para produtos obtidos a 0,5; 1 e 2 h as perdas mostram significativas diferenças relativas aos produtos a tempos de 24, 48 e 72 horas. Este fato poderá indicar uma diferença nas estabilidades térmicas das amostras obtidas com maior tempo reacional. A partir de 450 °C não são observadas variações de massa na amostra em função da temperatura caracterizando a estabilização térmica dos compostos, ou seja, o fim da reação de decomposição térmica mostrando percentuais de perda total para as amostras variando entre 45,79 à 48,97 %.

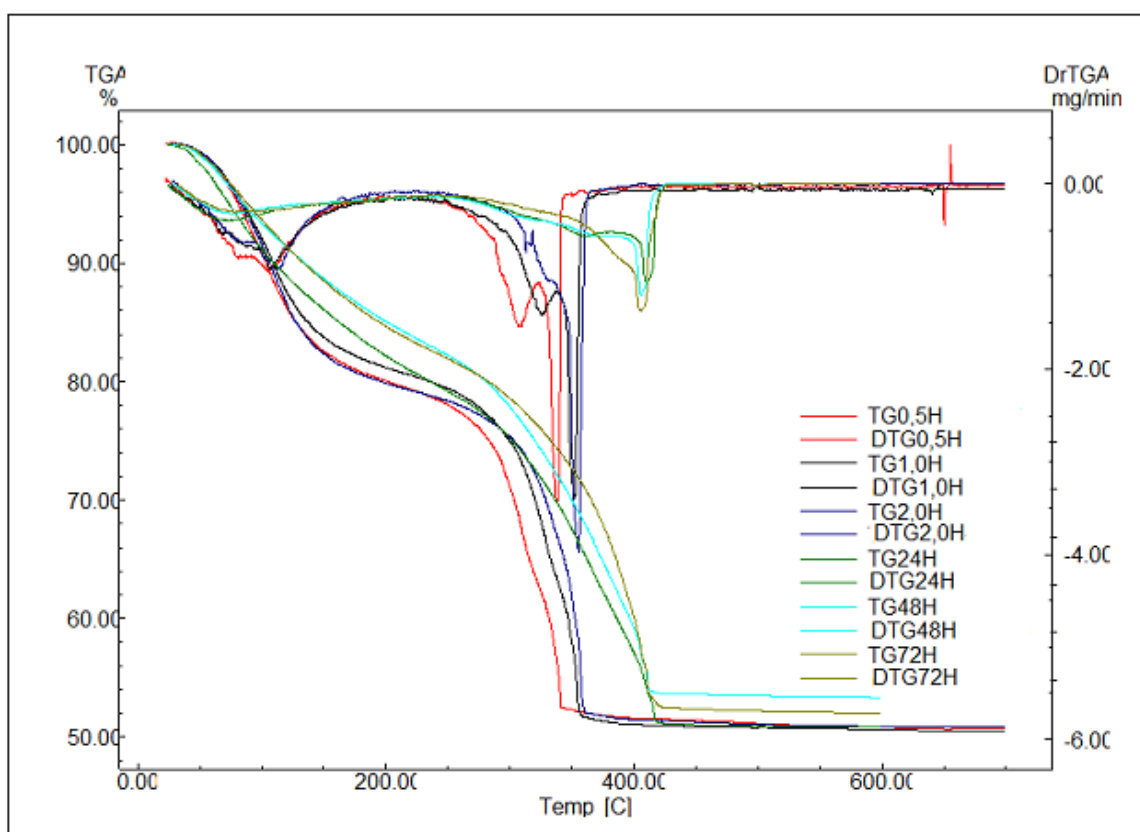


Figura 4.12 Curva TG/DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de ar sintético vazão 50 mL·min⁻¹ e taxa de aquecimento 10 °C·min⁻¹ até 600 °C

Tabela 4.8.1 Dados resumidos do percentual de perda de massa para TG / DTG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera de ar sintético

Compostos	ΔT (°C)	Perda de Massa (%)	Perda Total (%)
	(30 – 200)	15,56	
A	(200,1- 336)	16,95	45,79
	(336,1- 384)	13,28	
	(25 - 200)	15,20	
B	(200,1 – 332)	16,40	45,88
	(332,1 – 375)	14,28	
	(31 - 220)	16,98	
C	(220,1 – 385)	28,25	47,89
	(385,1 – 430)	02,66	
	(25 – 221)	19,14	
D	(221,1 – 384)	20,57	48,97
	(384,1 – 438)	09,26	
	(29 – 234)	16,91	
E	(234,1 – 384)	20,46	46,53
	(384,1 – 437)	09,16	
	(33 – 244)	17,79	
F	(244,1 – 394)	20,14	47,60
	(394,1 – 431)	09,67	

4.9 Estudo dos Difratomogramas de raios X dos produtos da TG dos compostos A, B, C, D, E e F.

A Figura 4.13 apresenta a comparação entre os difratogramas de raios X dos produtos da TG até 700 °C em atmosfera de N₂, onde pode-se observar que os compostos, independente dos tempos reacionais, apresentam difratogramas semelhantes, evidenciando assim, que chegaram a um mesmo composto após o tratamento térmico. A maioria dos picos de difração podem ser comparados com o NiTiO₃ hexagonal com parâmetros de rede $a = 5,033$ e $c = 13,82$, de acordo com os da literatura (ficha catalográfica JCPDS N° 33-0960), o grupo espacial: R3(148) [36-40]. Em todos os produtos do tratamento térmico da TG estudados foram obtidos o NiTiO₃. Entretanto, são observados também pequenos picos referentes ao TiO₂ (Rutilo) (ficha catalográfica JCPDS N° 34-0180) e NiO (Bunsenita) (ficha catalográfica JCPDS N° 47-1049). Até a temperatura de 700 °C utilizada no tratamento térmico, não foi obtido NiTiO₃ em fase única, apresentando uma pequena fração de TiO₂ nas amostras C, D, E e F correspondentes aos tempos reacionais de respectivamente 2, 24, 48 e 72 h. Contudo, nas amostras A e B com tempo reacional menor do que 2 h, além do TiO₂, aparecem picos de NiO. Este fato nos permite supor que os tempos reacionais abaixo de 2 h não foram suficientes para que a reação de hidrólise e condensação se completasse, de tal forma, que uma fração dos reagentes não sofrem a interação necessária para formar o NiTiO₃ ao serem aquecidos a 700 °C sob atmosfera dinâmica de N₂, deixando um resíduo de NiO e TiO₂. A permanência do pico de TiO₂ para as amostras com tempos reacionais a partir de 2 h, deriva do pequeno excesso de isopropóxido de titânio colocado na reação. Este excesso incorporado no gel não pode ser retirado após exaustivas lavagens do mesmo com Hexano e THF. A permanência deste excesso na amostra é determinante para a presença do pico de TiO₂ nos difratogramas apresentados. Para uma melhor análise dos dados pode-se observar os difratogramas de raios X dos resíduos da TG e suas fichas catalográficas individualmente contidos no anexo B.

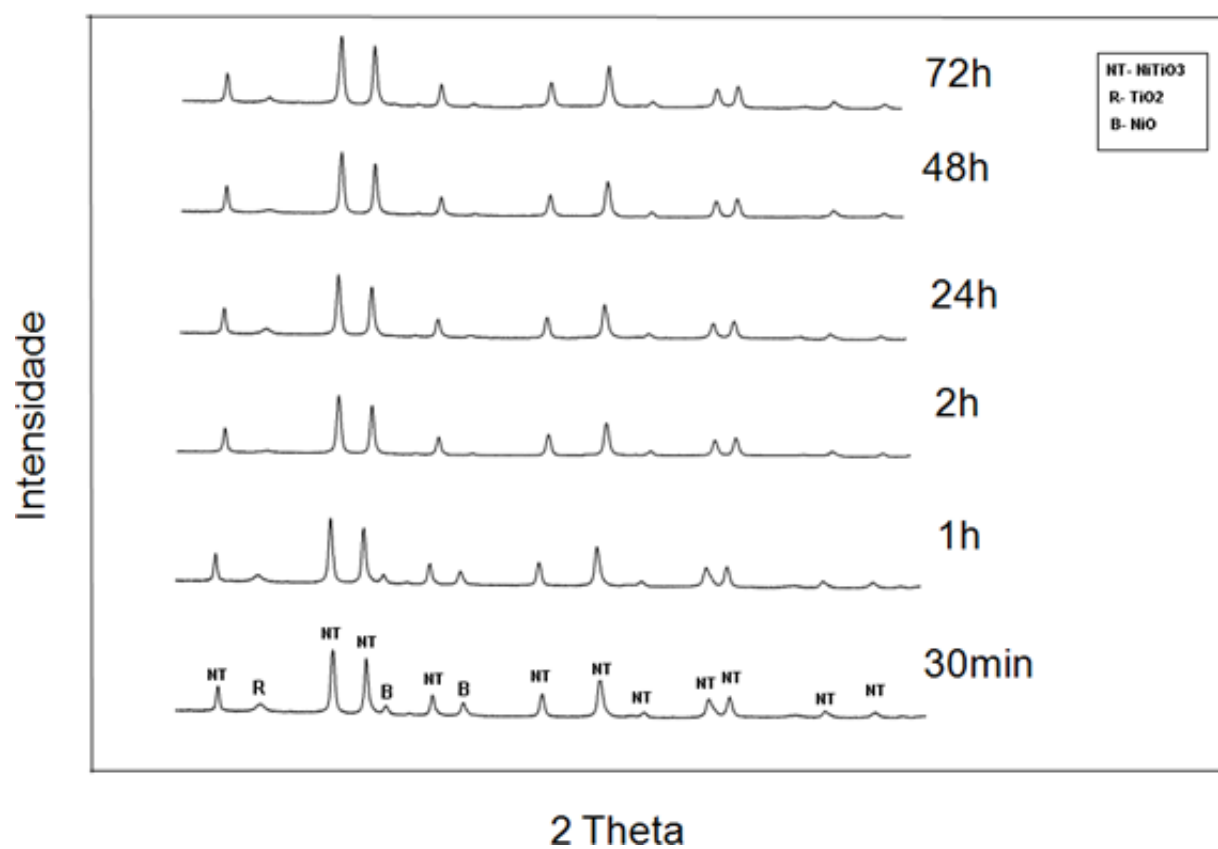


Figura 4.13 Difratogramas de raios X dos resíduos da TG sob atmosfera dinâmica de N_2 , até $700^\circ C$ com vazão $50 mL \cdot min^{-1}$ e taxa de aquecimento $10^\circ C \cdot min^{-1}$ até $700^\circ C$ dos compostos A, B, C, D, E e F



CAPÍTULO 5:

CONCLUSÃO



5. CONCLUSÃO

A metodologia proposta neste trabalho permitiu a formação de NiTiO_3 independente do tempo reacional, o que foi confirmado pelo DRX e espectros no IV dos compostos tratados termicamente. Entretanto, conjuntamente com o NiTiO_3 observou-se a presença de uma pequena fração do TiO_2 e NiO nas amostras A e B que apresentam respectivamente os tempos reacionais de 0,5 e 1,0 h. Nas demais amostras os picos de NiO não são observados. Este fato permitiu concluir que os tempos reacionais abaixo de 2 h não foram suficientes para que a reação se completasse, e assim com uma fração dos reagentes não ocorreu a interação necessária para formar o NiTiO_3 ao serem aquecidos a 700 °C sob atmosfera dinâmica de N_2 . Nas demais amostras, a presença do pico de TiO_2 nos DRX está relacionada com excesso de $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ presente na reação e que não foi retirado no processo de lavagem com hexano e THF para a purificação do gel.

A decomposição térmica do precursor pré-cerâmico (gel) na temperatura de 600 °C em atmosfera de dinâmica de N_2 , nas amostras com tempo reacional maior que 2 h, deixa como produto uma mistura de NiTiO_3 e TiO_2 . Entretanto, foi obtido um material mais cristalino na temperatura de 700 °C nas mesmas condições em comparação com aquele isolado a 600 °C, o que foi confirmado pela difratometria de raios X.

A metodologia apresentada produziu o NiTiO_3 conjuntamente com outros óxidos, o que demonstra ser necessário um maior refinamento do método. Entretanto, apresenta um grande potencial frente a outros métodos de síntese de NiTiO_3 que utilizam o $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ como reagentes, por ser de execução mais simples, utilizar menor quantidade de reagentes, menor número de etapas no processo de execução e não necessitar da total solubilização do $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no meio reacional, conforme é requerido nos métodos convencionais.

5.1 SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

- Caracterização do NiTiO_3 com vistas a observar possíveis mudanças nas características deste composto relacionadas aos diferentes tempos reacionais e as diferenças propostas na síntese.
- Estudo da porosidade e tamanho de partículas dos titanatos obtidos a partir de precursores com diferentes tempos reacionais.
- Melhoria na secagem do gel, com intuito da retirada do solvente para uma possível proposição de fórmula molecular.
- Estudo do efeito da retirada do desidratante do meio reacional.
- Melhorar o controle da estequiometria para verificar a formação do NiTiO_3 numa fase única.
- Estudo de outras técnicas de desidratação do acetato.
- Estudo de reações com tratamento hidrotermal.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LOPES, K. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; GONÇALVES, R. F.; ESCOTE, M. T.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. NiTiO₃ nanoparticles encapsulated With SiO₂ prepared by sol-gel method. *J sol-gel Sci technol*, 2008, **45**, 151-155
2. SHARMA, Y. K.; KHARKWAL, M.; UMA, S.; NAGARAJAN, R. Synthesis and characterization of titanates of the formula MTiO₃ (M= Mn, Fe, Co, Ni and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates. *Polyhedron*, 2009, **28**, 579-585.
3. LIU, X. C.; HONG, R.; TIAN, C. Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite. *Journal Material Science: material electronics*, 2009, **20**, 323-327.
4. MOHAMMADI, M. R.; FRAY, D. J. Mesoporous and nanocrystalline sol-gel derived NiTiO₃ at the low temperature: controlling the structure, size and surface area by Ni:Ti molar ratio. *Solid state sciences*, 2010, **12**, 1629-1640.
5. TAYLOR, D. J.; FLEIG, P. F.; PAGE, R. A. Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing. *Thin solid films*, 2002, **408**, 104-110.
6. MURUGAN, A. V.; SAMUEL, V.; NAVALE, S. C.; RAVI, V. Phase evolution of NiTiO₃ prepared by coprecipitation method. *Materials letters*, 2006, **60**, 1791-1792.
7. LIN, Y. J.; CHANG, Y. H.; YANG, W. D.; TSAI, B. S. Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO₃ and CoTiO₃ prepares by a modified pechini method. *Journal of non-crystalline solids*, 2006, **352**, 789-794.

8. SADJADI, M.S.; ZARE, K.; KHANAHMADZADEH, S.; ENHESSARI, M. Structural characterization of NiTiO₃ nanopowders prepared by stearic acid gel method. *Materials letters*, 2008, **62**, 3679-3681.
9. LOPES, K. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R. NiTiO₃ powders obtained by polymeric precursor method: synthesis and characterization. *Journal of alloys and compounds*, 2009, **468**, 329-332.
10. <http://pt.scribd.com/doc/100807977/Perov-Skit-A>. Acessado dia 19/11/2012.
11. PÉREZ, O.A.G. **Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com a estrutura Perovskita** – Dissertação (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, programa de Pós-Graduação em Física, Campinas, 2000.
12. BARBOSA, D. A. B. **Síntese e caracterização vibracional de Perovskitas complexas com estequiometria A(Ni^{1/3} B^{2/3})O₃ com A = Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺; e B³⁺ = Nb⁵⁺, Ta⁵⁺** – Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Física, São Luís, 2011.
13. JANACKOVIC, Dj.; JOKANOVIC, V.; KOSTIC-GVOZDENOVIC, Lj.; USKOKOVIC, D. Synthesis of Mullite Nanostructured Spherical Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Nanostruct. Mater.*, 1998, **10**(3), 341.
14. KODAS, T.; DATYE, A.; LEE, V.; ENGLER, E. Single-crystal YBa₂Cu₃O₇ Particle Formation by Aerosol Decomposition. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**, 2149.
15. LINDACKERS, D.; JANZEN, C.; RELLINGHAUS, B.; WASSERMANN, E. F.; ROTH, P. Synthesis of Al₂O₃ and SnO₂ Particles by Oxidation of Metalorganic Precursors in Premixed

- H₂/O₂/Ar Low Pressure Flames. *Nanostruct. Mater.*, 1998, **10**(8), 1247.
16. SKANADAN, G.; CHEN, Y.-J.; GLUMAC, N.; KEAR, B. H. Synthesis of Oxide Nanoparticles in Low Pressure Flames. *Nanostruct. Mater.*, 1999, **11**(2), 149.
17. KAKIHANA, M. "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1996, **6**, 07-55.
18. DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of Sol-Gel science and Technology. *Journal of Chemical technology and metallurgy*, 2008, **43**, 2, 181-192.
19. TUROVA, N. Ya.; TUREVSKAYA, E. P.; KESSLER, V.G.; YANOVSKAYA, M. I. **THE CHEMISTRY OF METAL ALKOXIDES**. Moscow: Kluwer Academic Publishers. 2002.
20. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, 1994, **18**, nº 2, 171-180.
21. <http://www.uio.no/studier/emner>. Acessado dia 31/01/2012.
22. KLABUND, K. J.; **Nanoscale materials in chemistry**. New York: John Wiley e sons. 2001.
23. <http://www.sol-gel.com/articles/jun02/preref.asp>. Acessado dia 01/02/2012.
24. PERRIN, F. X.; NGUYEN, V.; VERNET, J. L. FT-IR Spectroscopy of Acid-Modified Titanium Alkoxides: Investigations on the Nature of Carboxylate Coordination and Degree of Complexation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, **28**, 205-215.

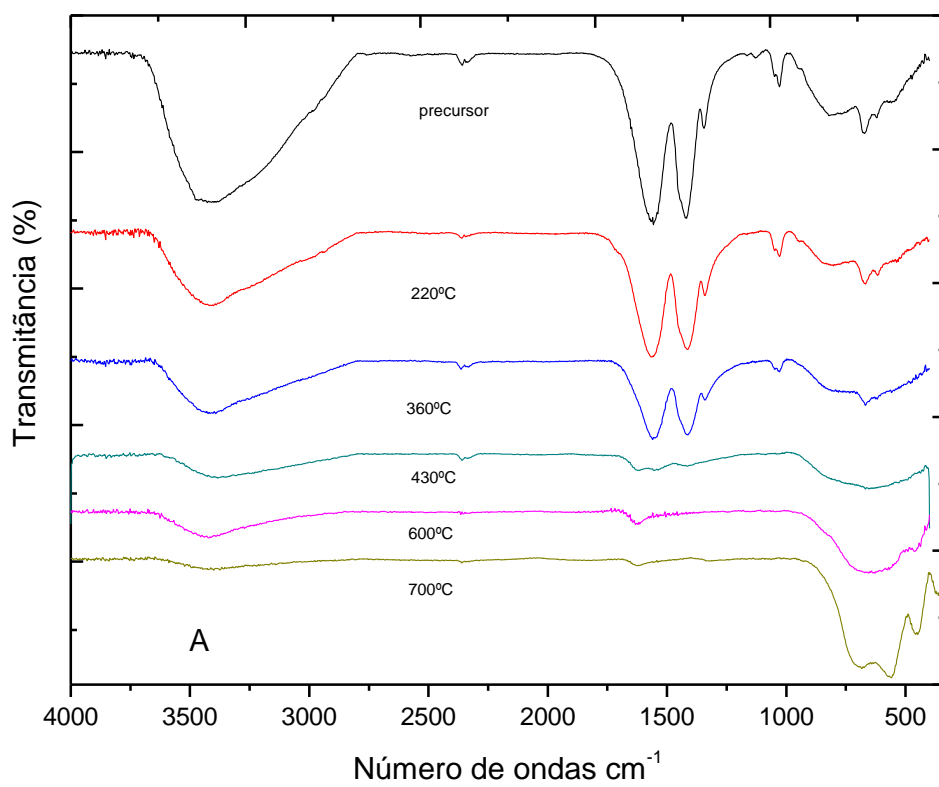
25. URLAUB, R.; POSSET, U.; THULL, R. FT-IR spectroscopic investigations on sol-gel derived coatings from acid-modified titanium alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000, **265**, 276-284.
26. BRINKER, C. J.; FRYE, G. C.; HURD, A. J.; ASHLEY, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, 1991, **201**, 97.
27. RÉFEGA, R. J. M. **Nanopartículas para Aplicação Biomédica.** – Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) – Instituto superior técnico, Universidade técnica de Lisboa, 2012.
28. BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P. **Metal Alkoxides.** 2nd edition. London, Academic Press, 1978.
29. HUH, M. Y.; KIM, S. H.; AHN, J. P.; PARK, J. K.; KIM, B. K. Oxidation of Nanophase Tin Particles. *Nanostruct. Mater.* 1999, **11**(2), 211.
30. SILVA, A. M. L.; MOURA, M. F. V.; MERCURI, L. P.; SANTO, A. M. E.; MATOS, J. R. Kinetic and thermoanalytical studies of nickel acetate tetrahydrate in different atmospheres., *An. Assoc. Bras. Quím.*, 1998, **47**(2), 133-139.
31. HONG, J.; GUO, G.; ZHANG, K. Kinetics and mechanism of non-isothermal dehydration of nickel acetate tetrahydrate in air. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 2006, **77**, 111-115.
32. MOHAMED, M. A.; HALAWY, S. A.; EBRAHIM, M. M. Non-isothermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1993, **27**, 109-118.
33. KOROSÉC, R. C.; BUKOVEC, P. The role of thermal analysis in optimization of the electrochromic effect of nickel oxide thin films, prepared by the sol-gel method: part II. *Thermochimica Acta.* 2004, **410**, 65-71.
34. PARRA, R.; GÓES, M. S.; CASTRO, M. S.; LONGO, E.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Reaction pathway to the synthesis of anatase via

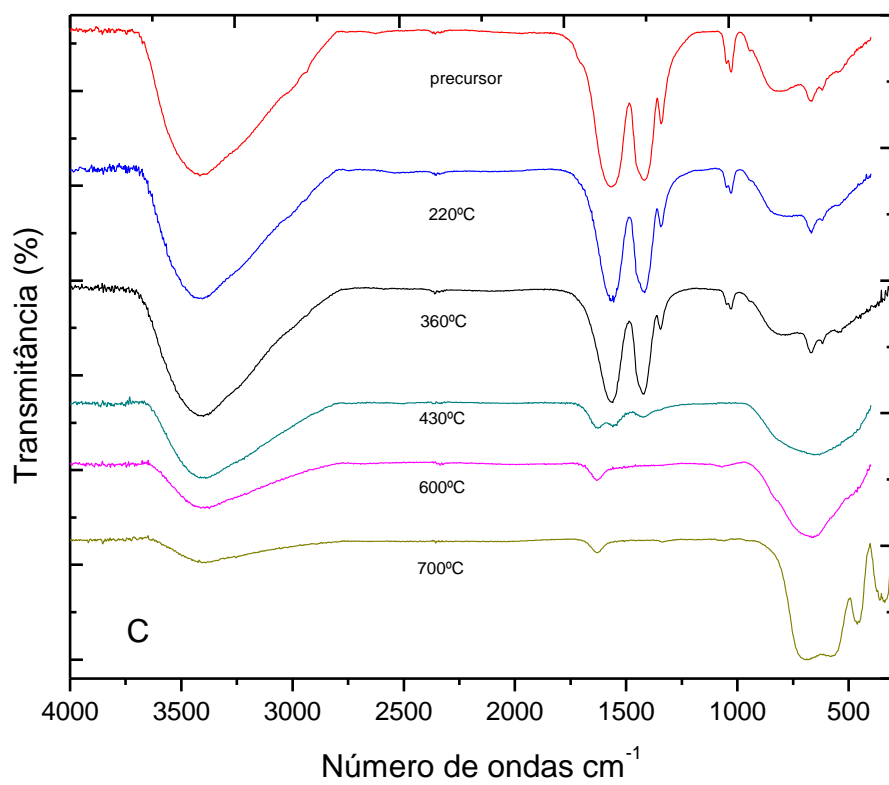
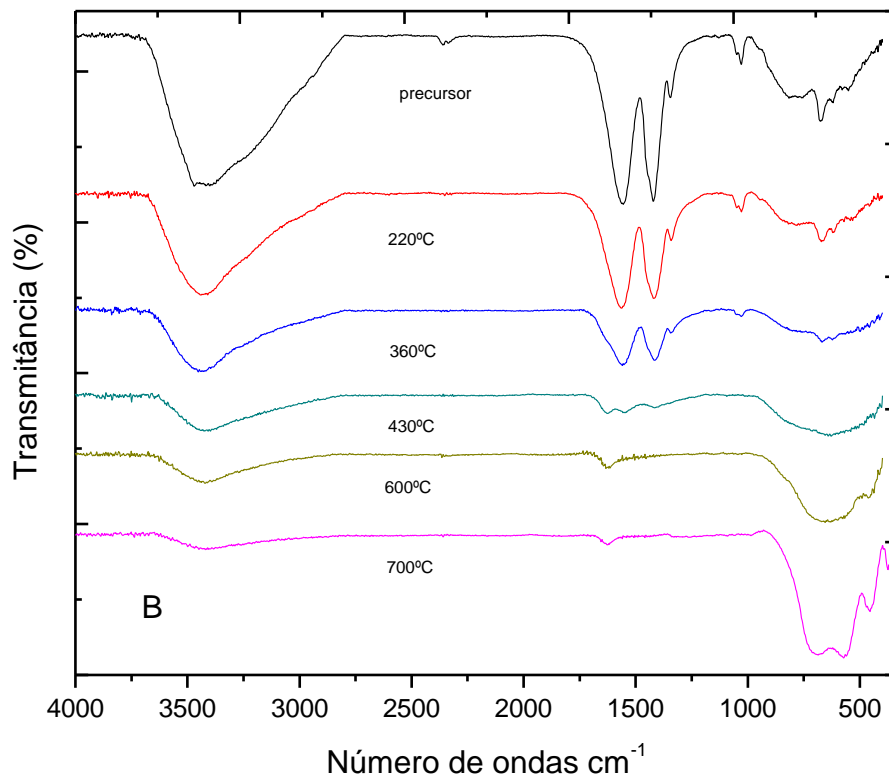
- the chemical modification of titanium isopropoxide with acetic acid. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 143-150.
35. BIRNIE, D. P. Esterification kinetics in titanium isopropoxide-acetic acid solutions. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**, 367-374.
36. JCPDS Card N° 33-0960, Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1996).
37. NI, Y.; WANG, X.; HONG, J. Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: preparation, characterization and properties. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44**, 1797-1801.
38. PHANI, A. R.; SANTUCCI, S. Structural characterization of nickel titanium oxide synthesized by sol-gel spin coating technique. *Thin Solid films*, 2001, **396**, 1-4
39. CHUANG, S. H.; HSIEH, M. L.; WU, S. C.; LIN, H. C.; CHAO, T. S.; HOU, T. H. Fabrication and characterization of high-k dielectric nickel titanate thin films using a modified sol-gel method. *Journal of the American ceramic society*, 2011, **94**, 250-254.
40. DHARMARAJ, N.; PARK, H. C.; KIM, C. K.; LEE, D. R. Nickel titanate nanofibers by electrospinning. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **87**, 5-9.
41. BARALDI, P. Thermal behavior of metal carboxylates: III-metal acetates. *Spectrochimica Acta*. 1982, **38A**, n°1, 51-55.
42. VIJAYALAKSHIMI, R.; RAJENDRAN, V. Effect of reaction temperature on size and optical properties of NiTiO₃ nanoparticles. *E-Journal of chemistry*. 2012, **9**(1), 282-288.
43. JCPDS Card N° 17-0617, Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1996).

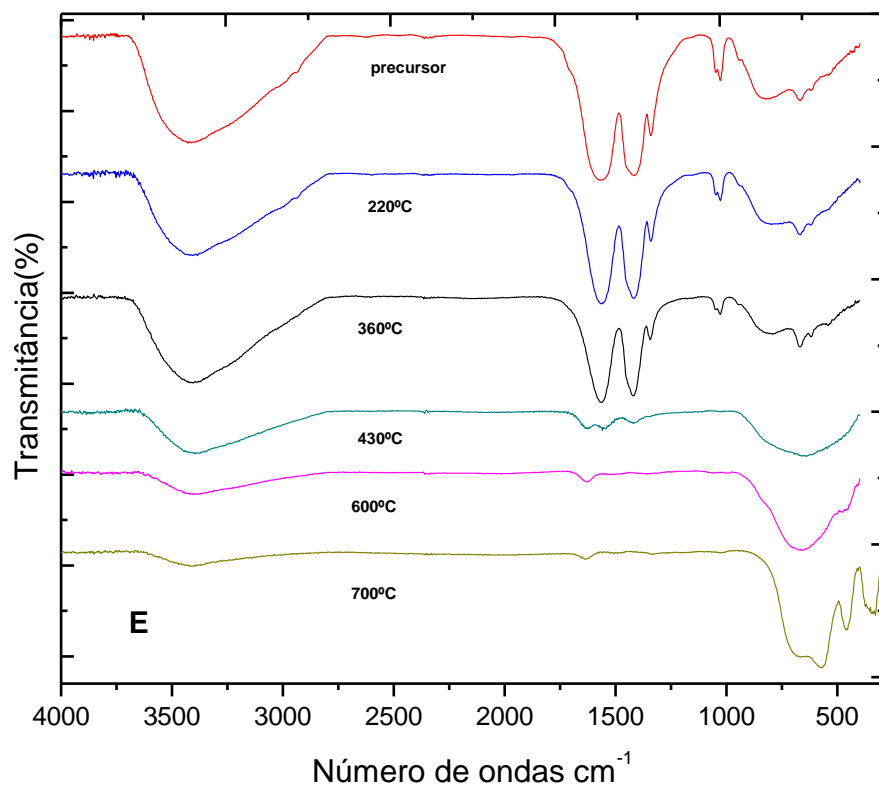
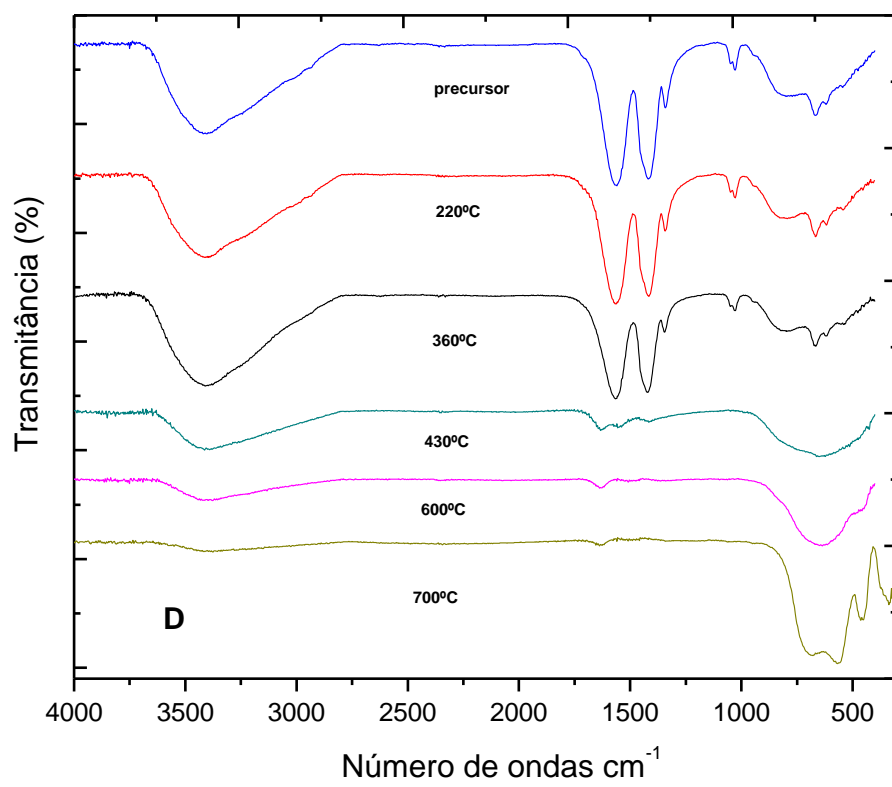
ANEXOS

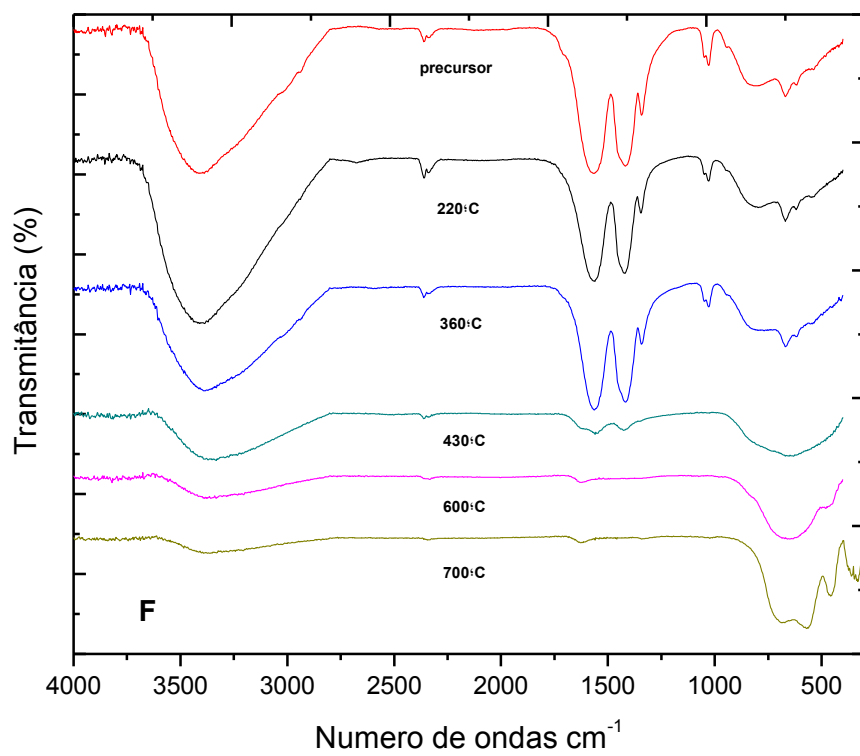
ANEXO A

Espectros de absorção na região do infravermelho dos resíduos da TG em fluxo de N₂ em diferentes temperaturas.



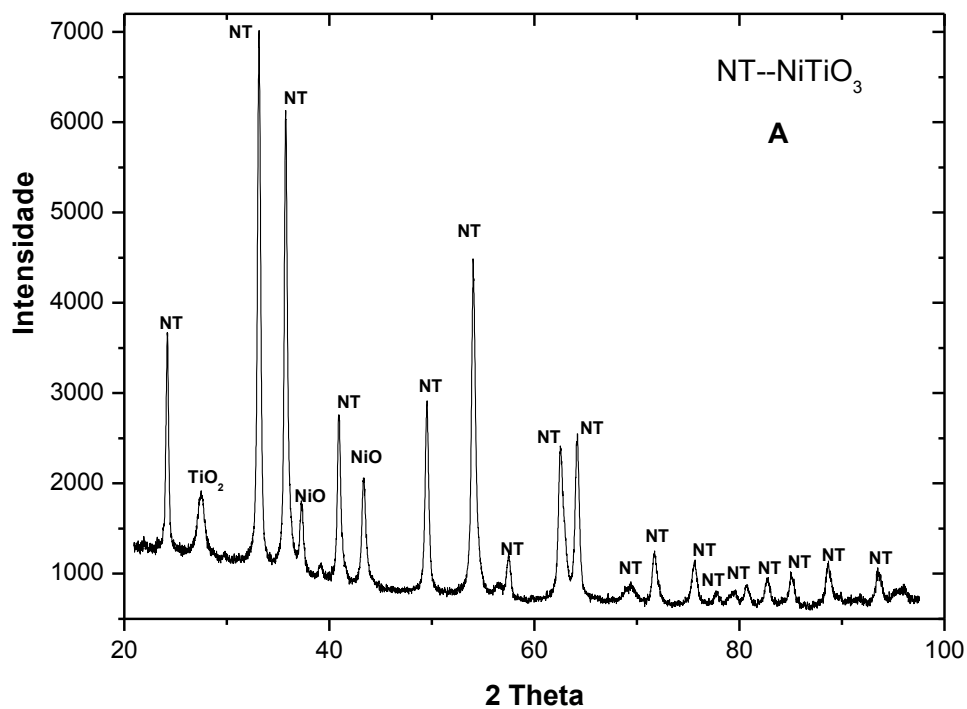




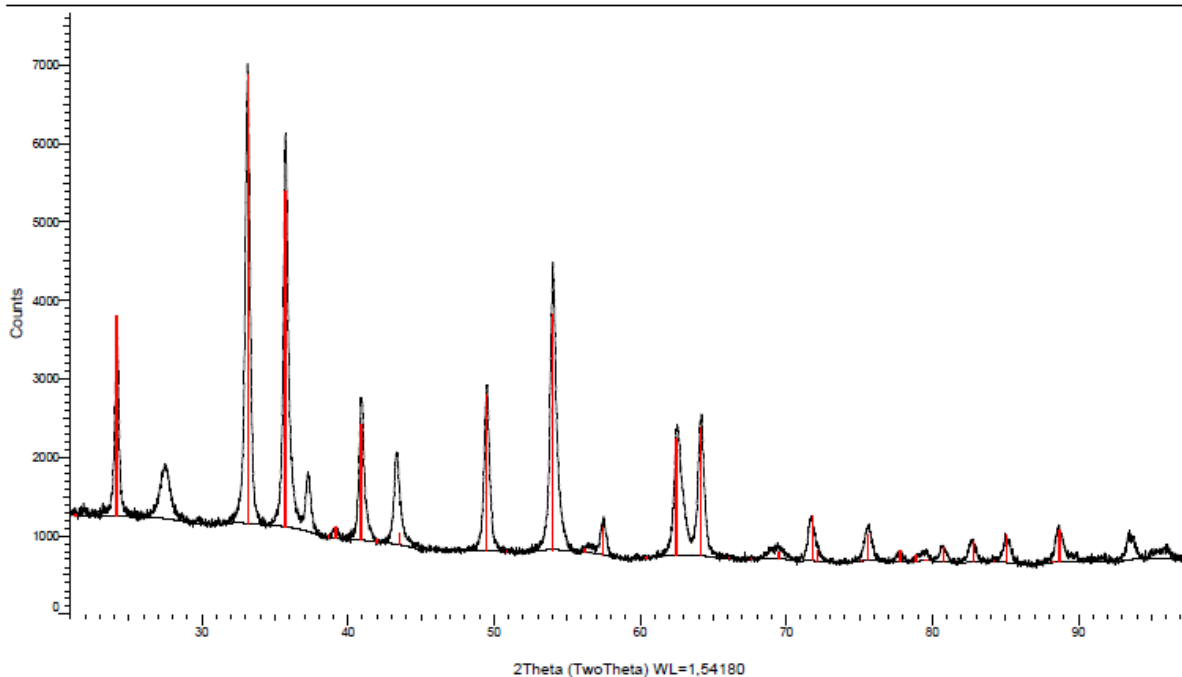


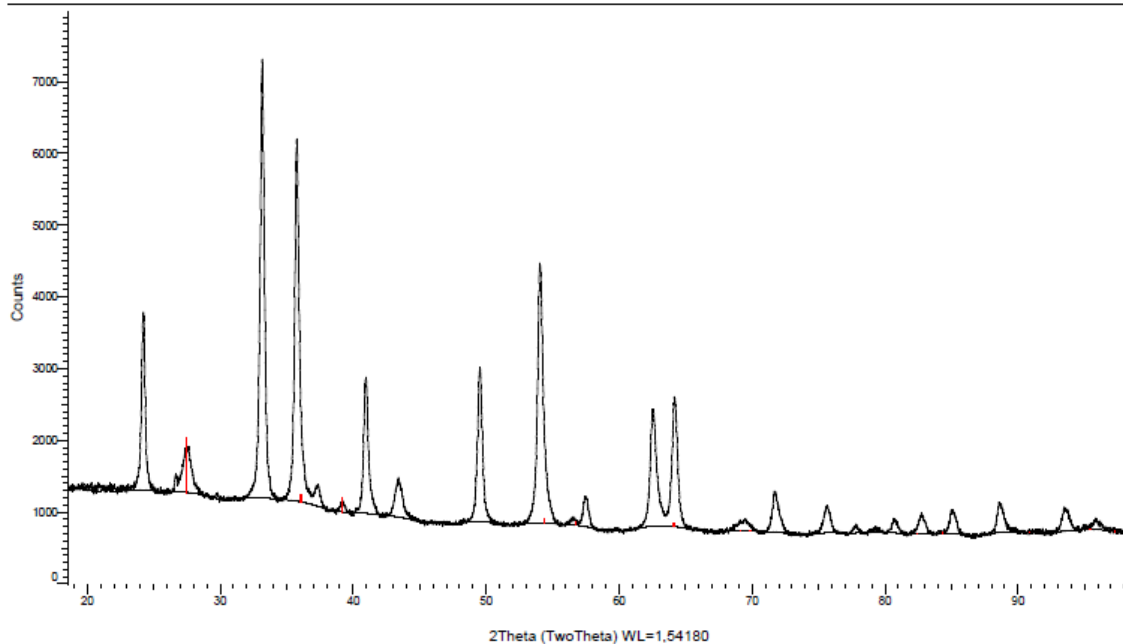
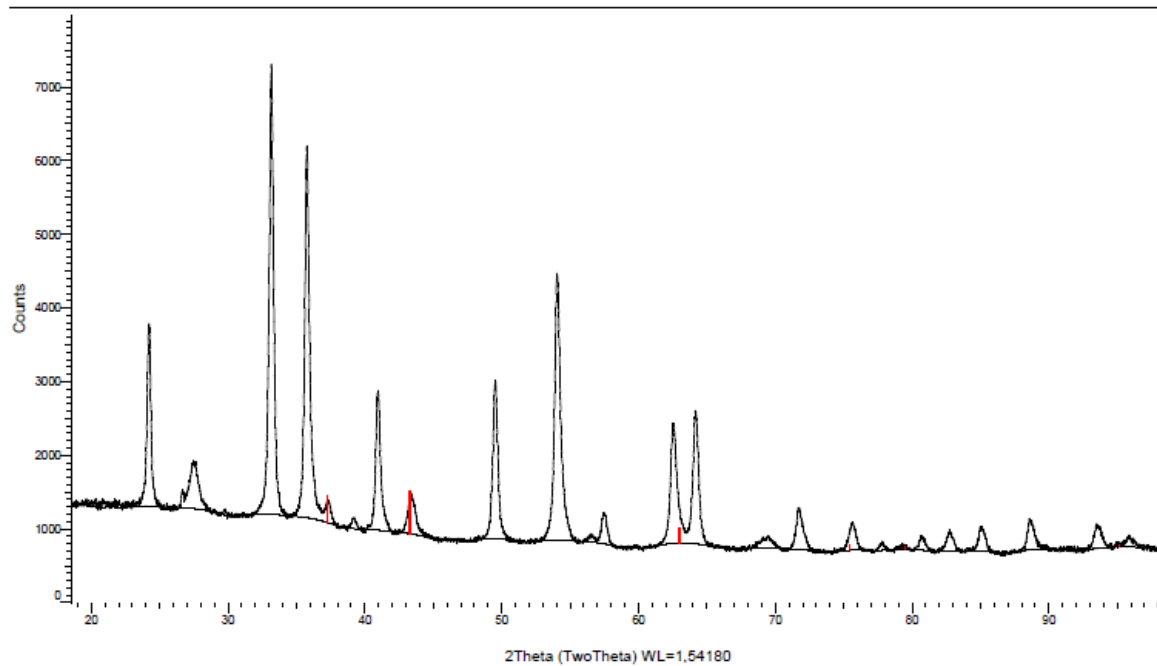
ANEXO B

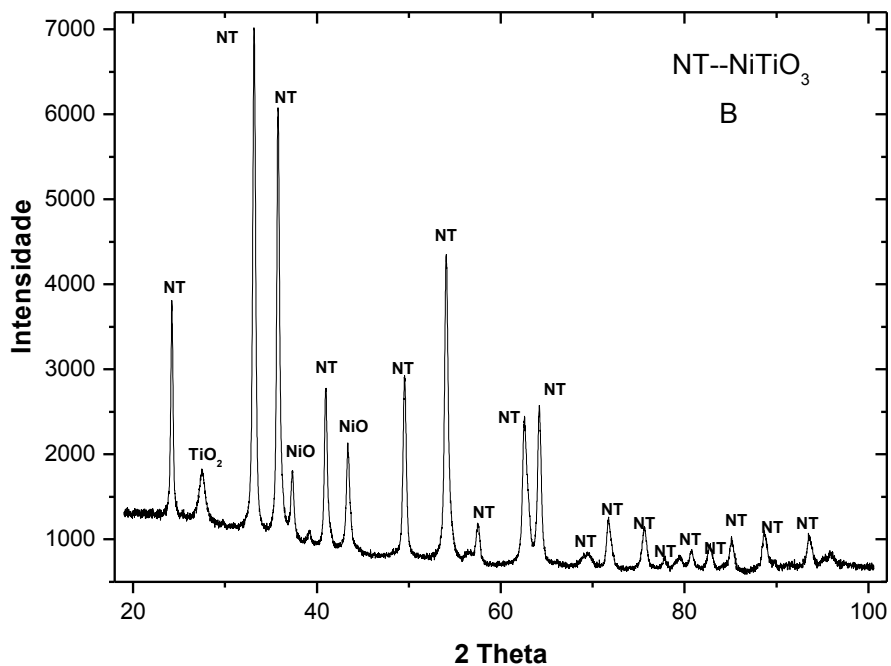
Comparação dos Difratogramas de raios X dos resíduos da TG em fluxo de N₂ à 700°C com as respectivas fichas catalográficas



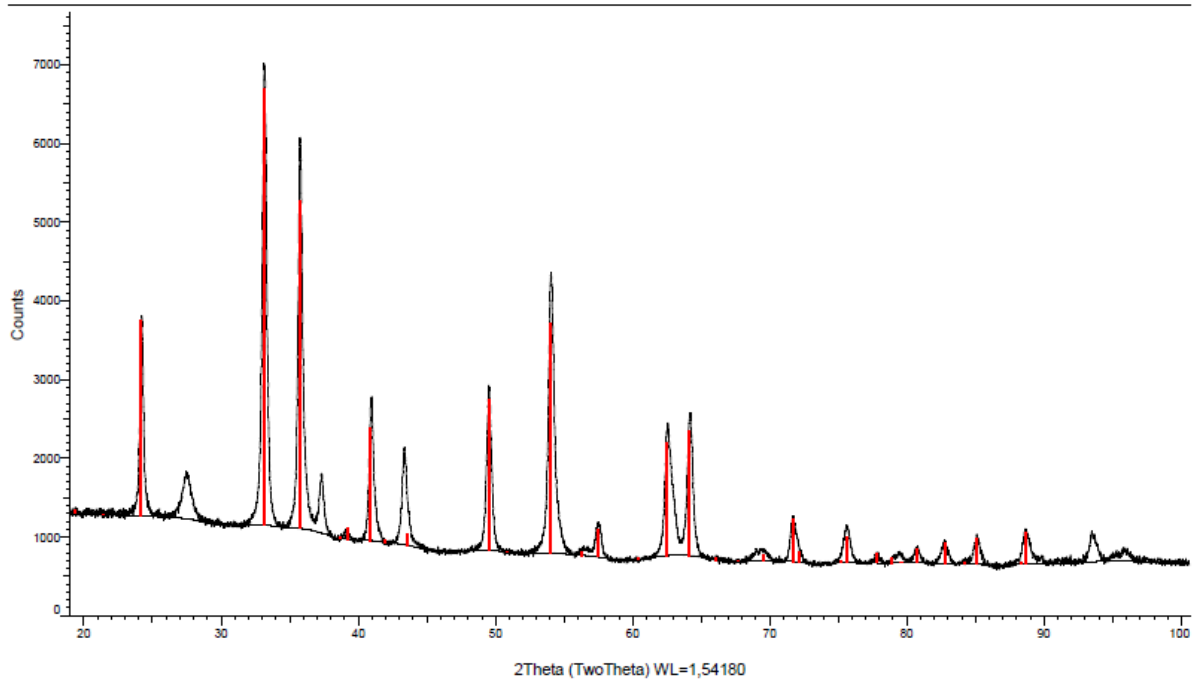
(TwoTheta) AMOSTRA A 30 MINUTOS PDF 83-0198

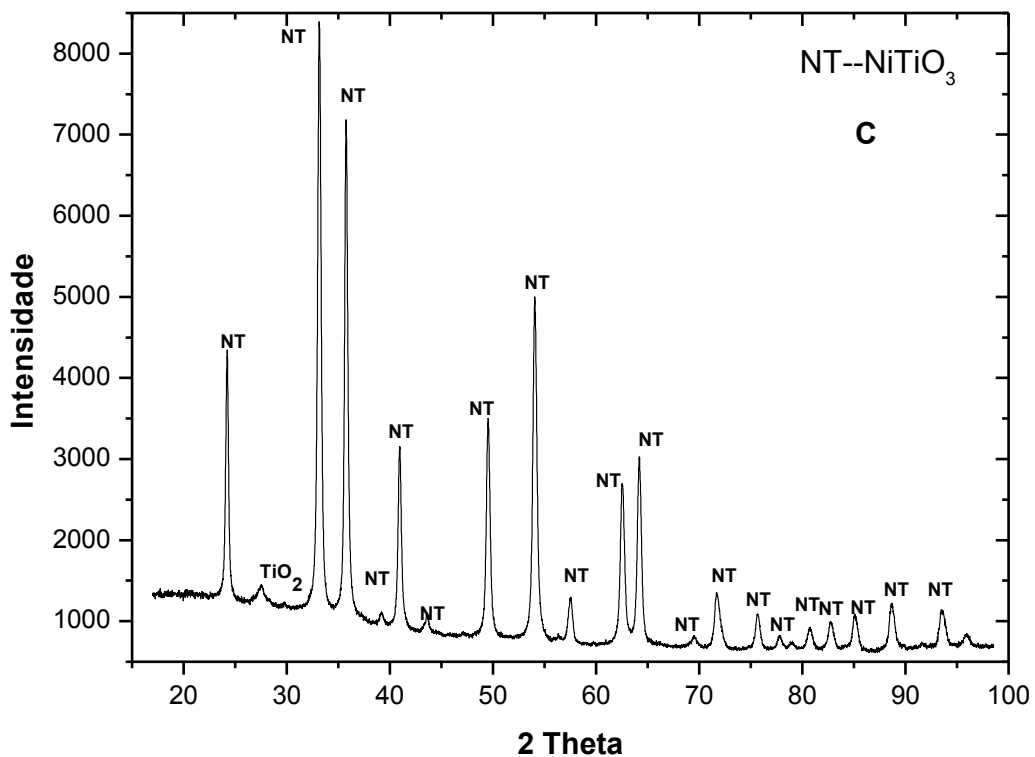


(TwoTheta) RUTILO PDF 34-0180**(TwoTheta) BUNSENITA PDF 47-1049**

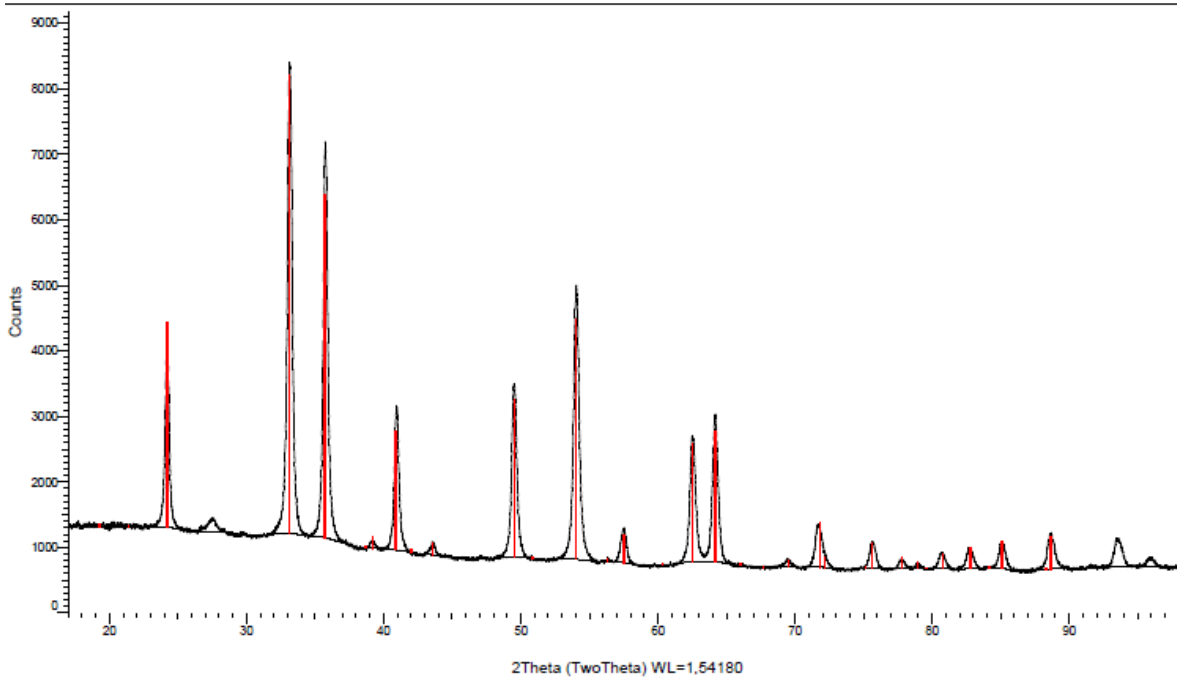


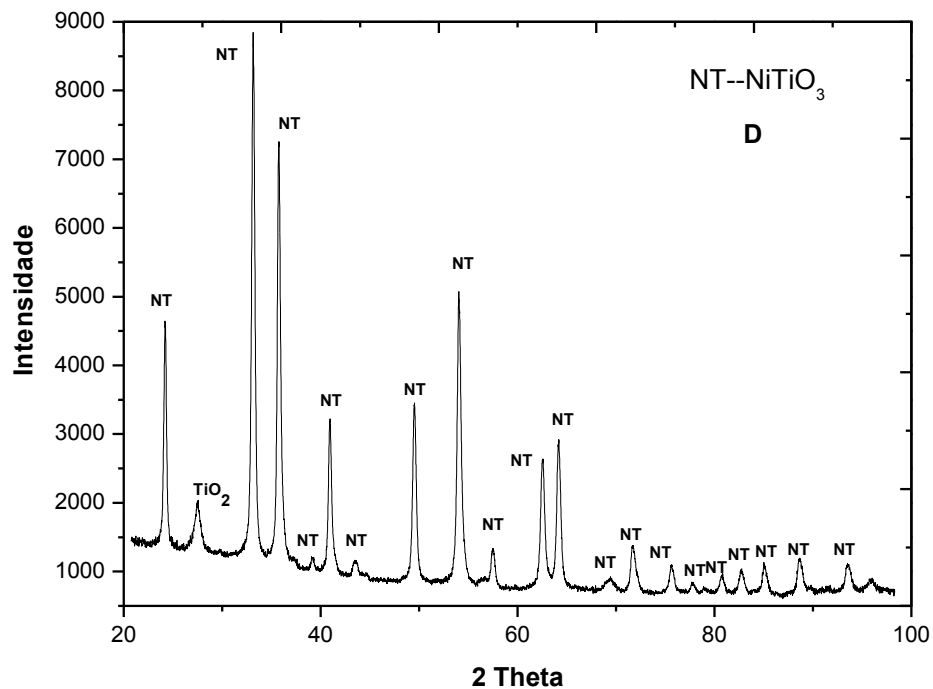
(TwoTheta) AMOSTRA B 1,0h



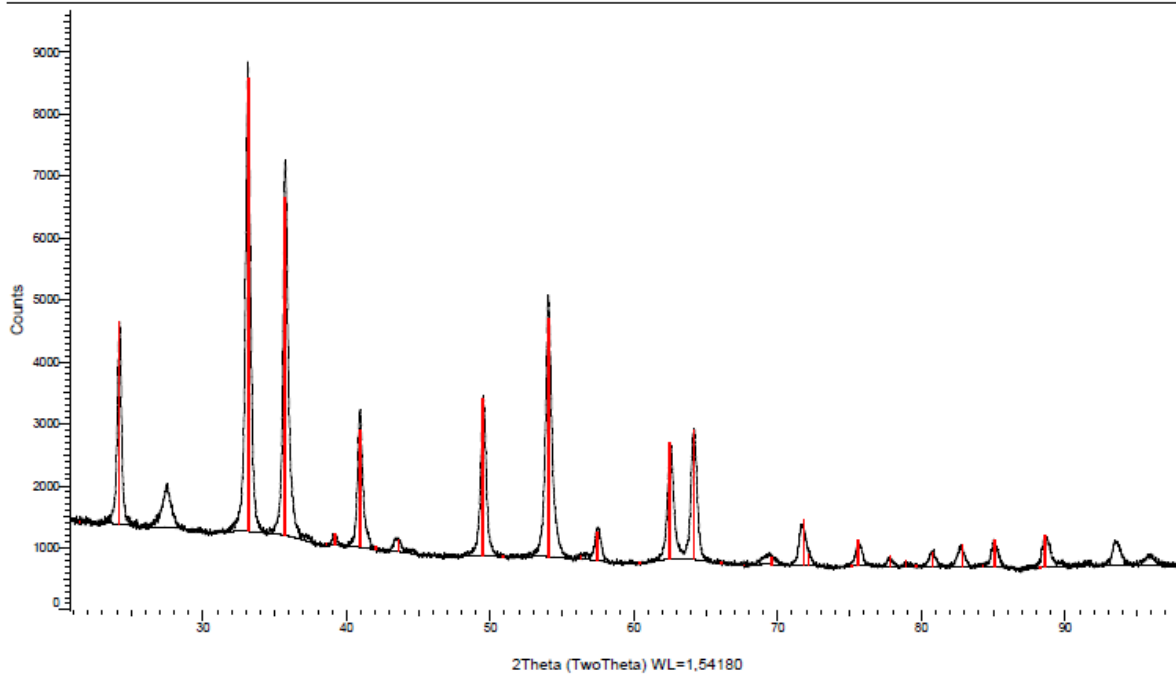


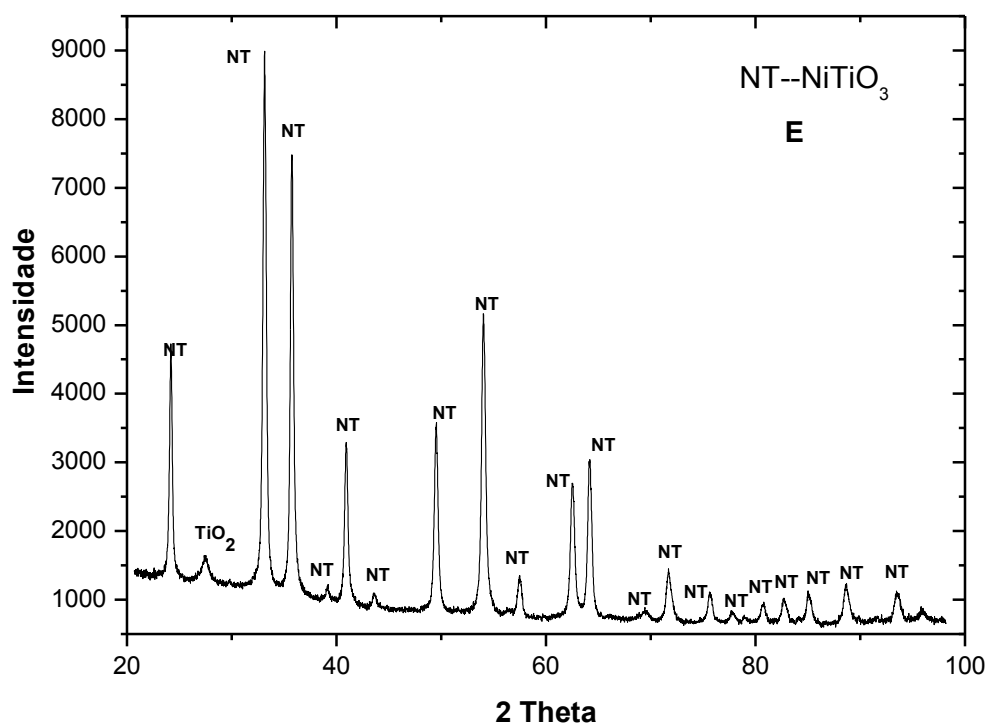
(TwoTheta) AMOSTRA C 2,0h



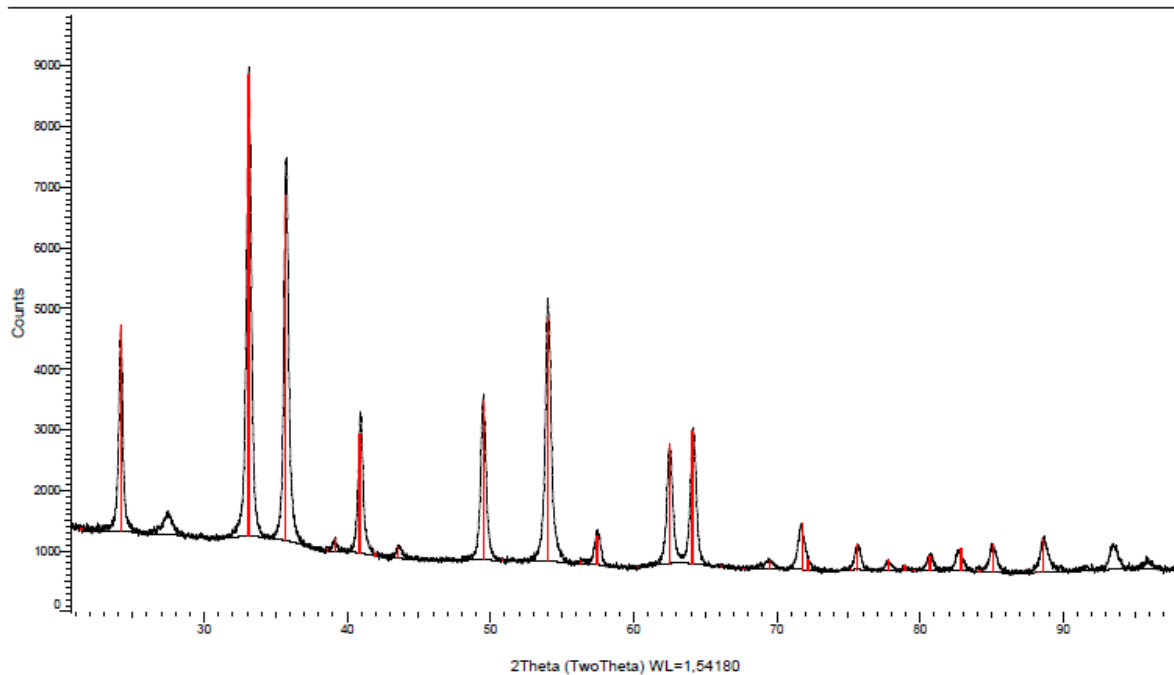


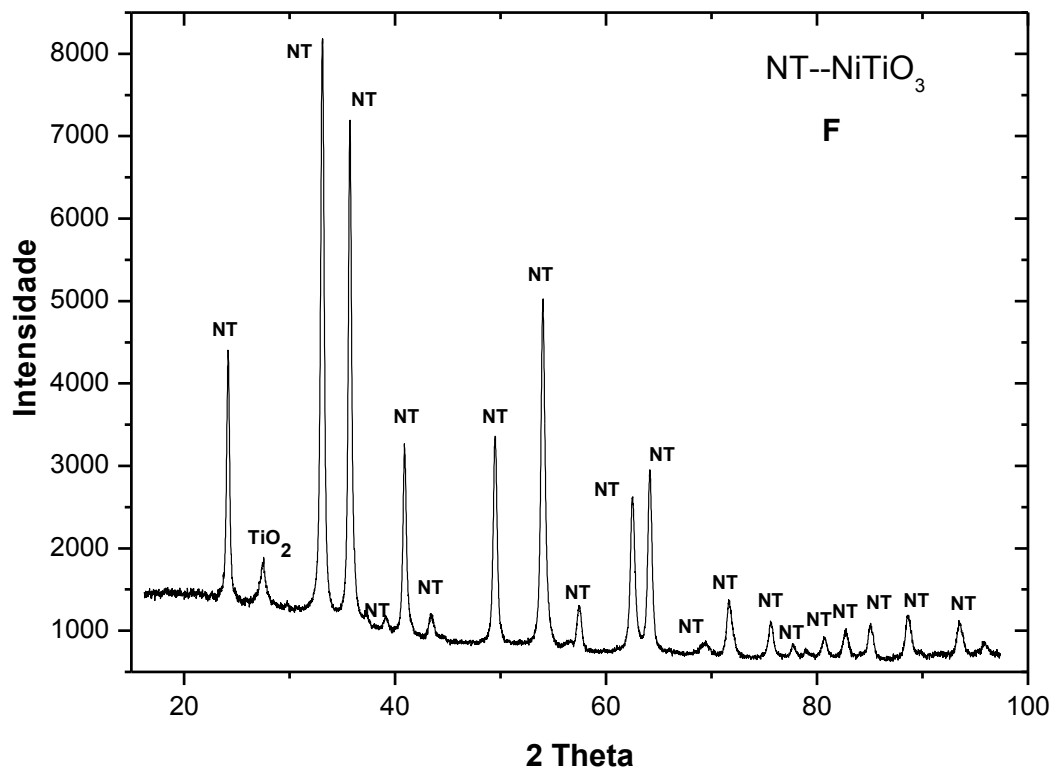
(TwoTheta) AMOSTRA D 24h



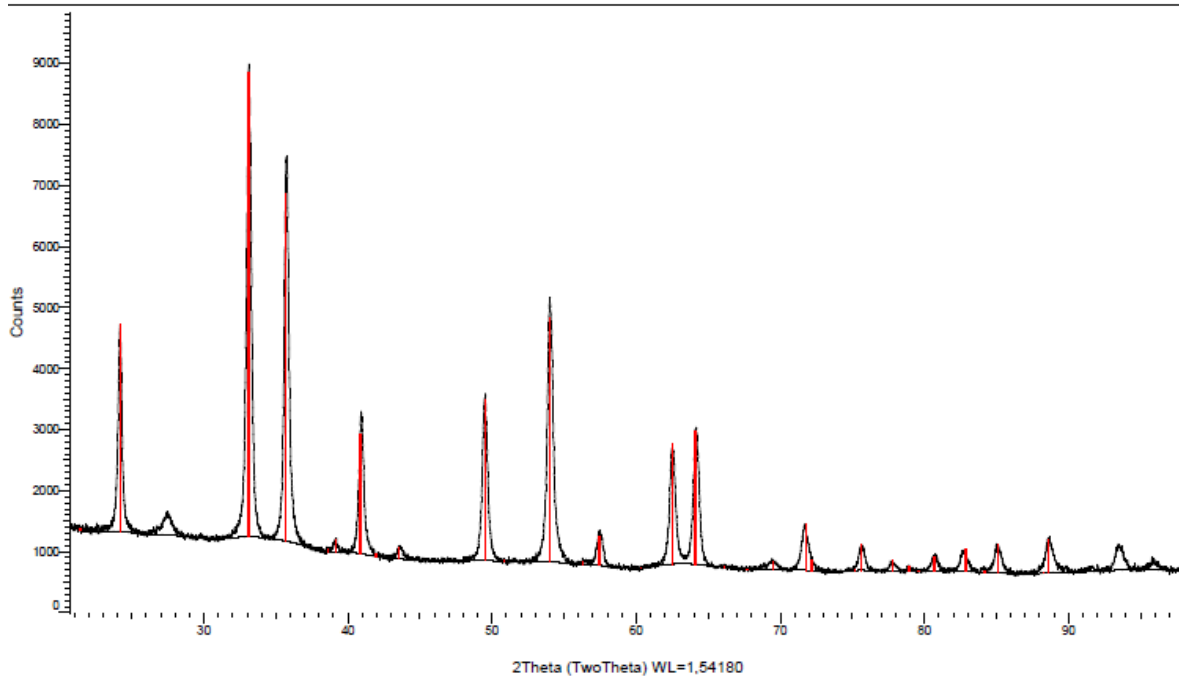


(TwoTheta) AMOSTRA E 48h



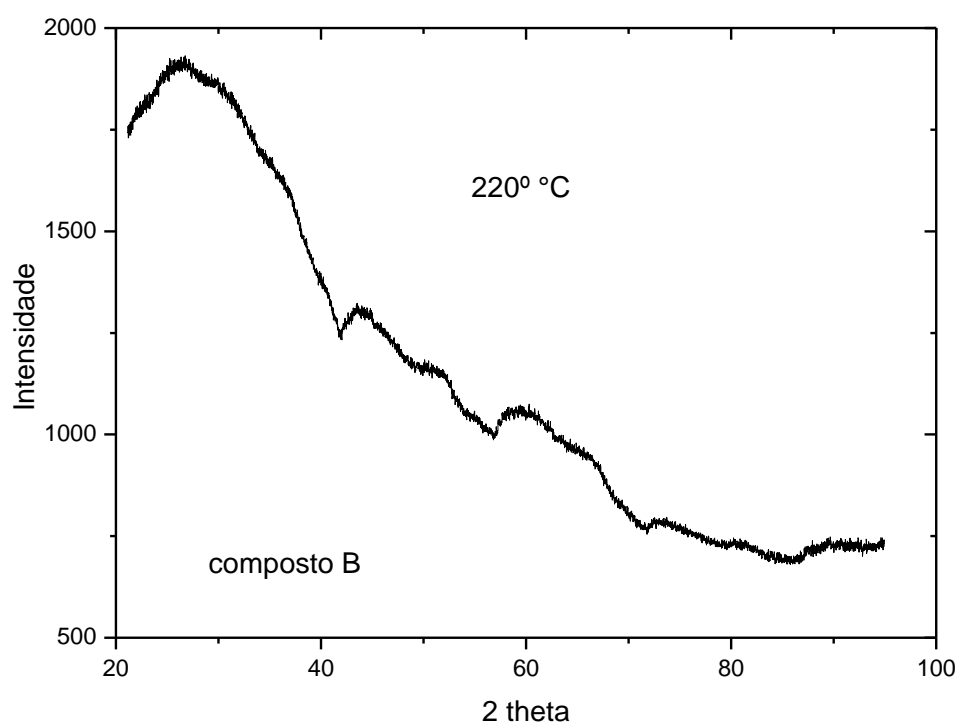
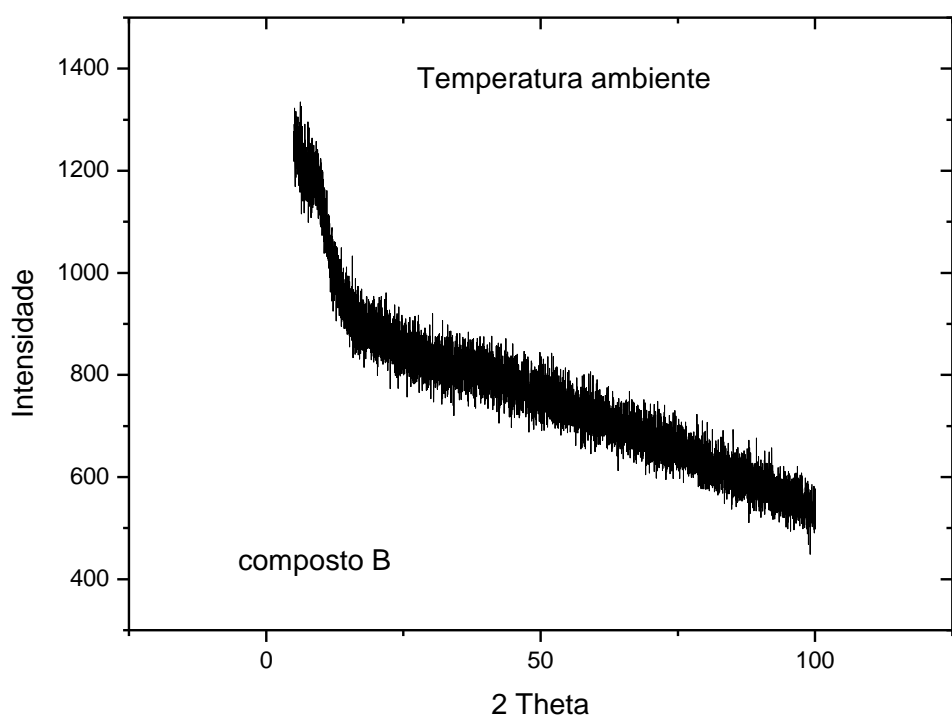


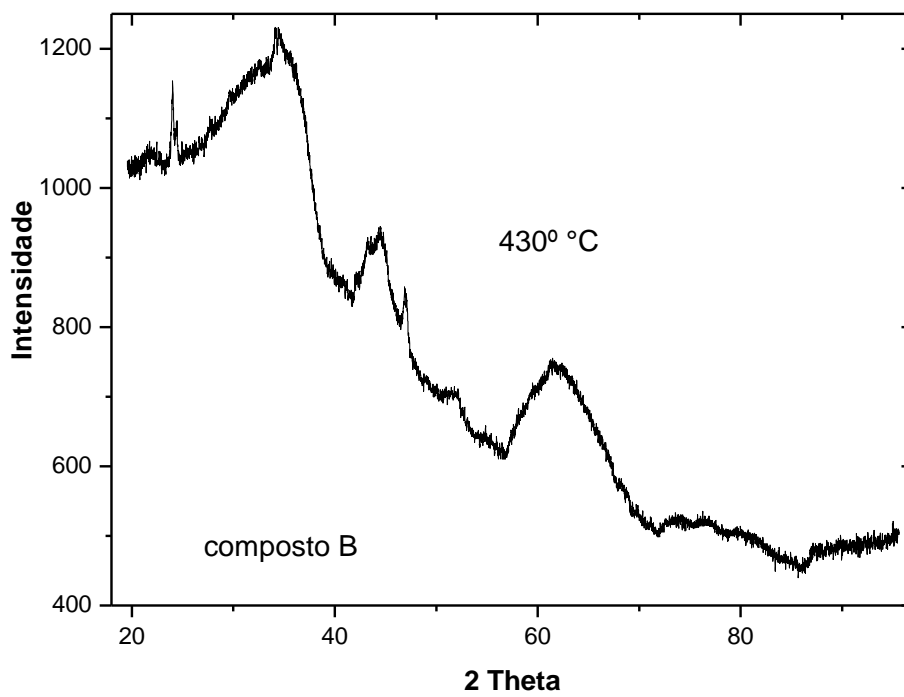
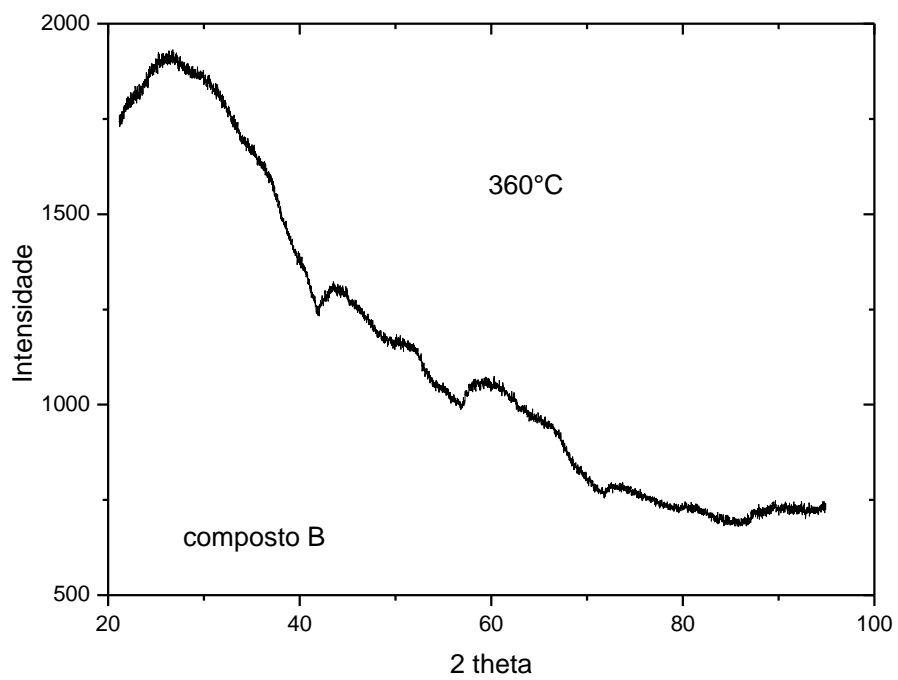
(TwoTheta) AMOSTRA F 72h

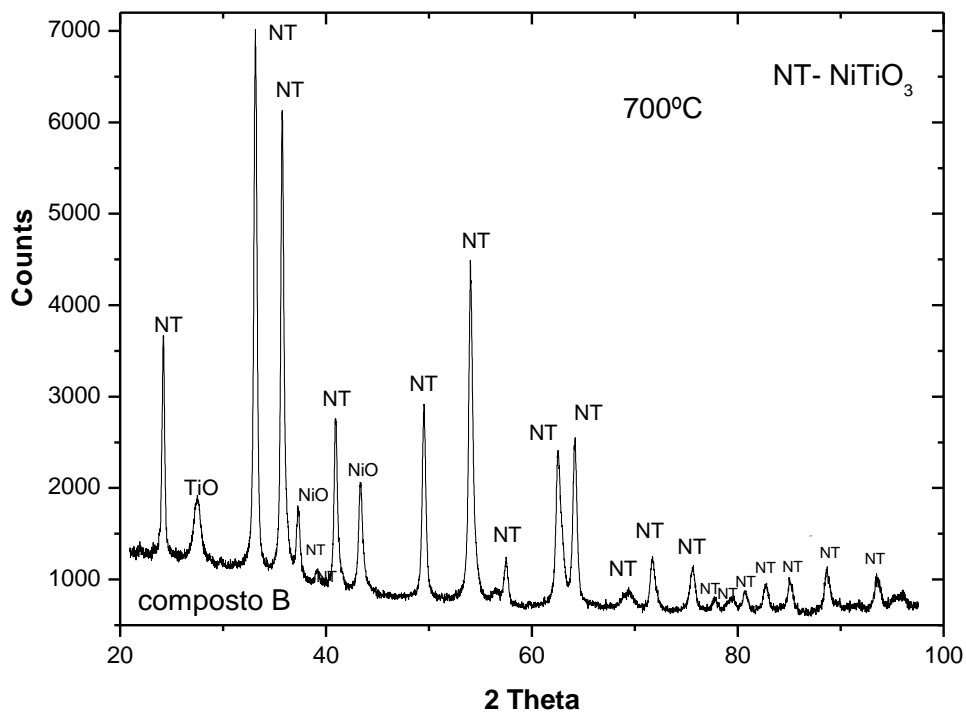
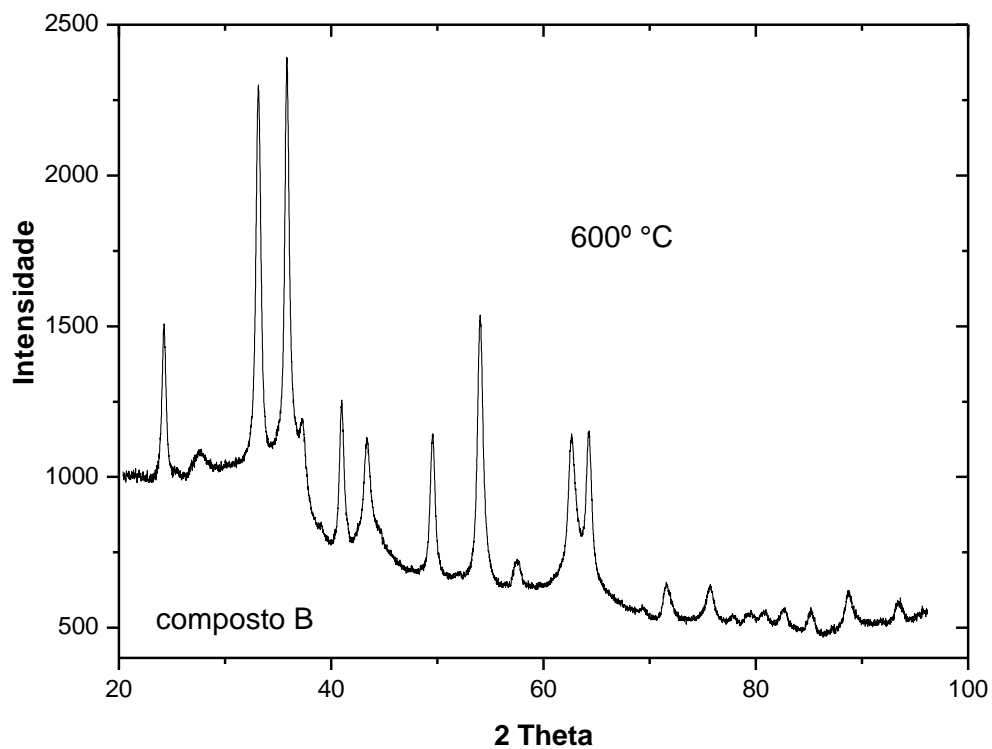


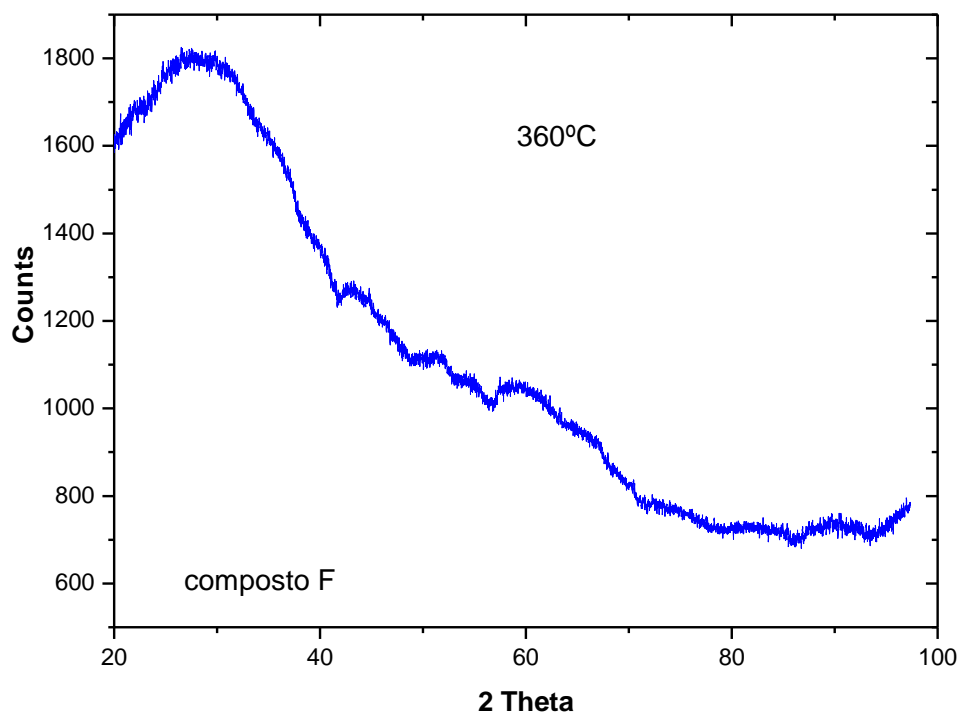
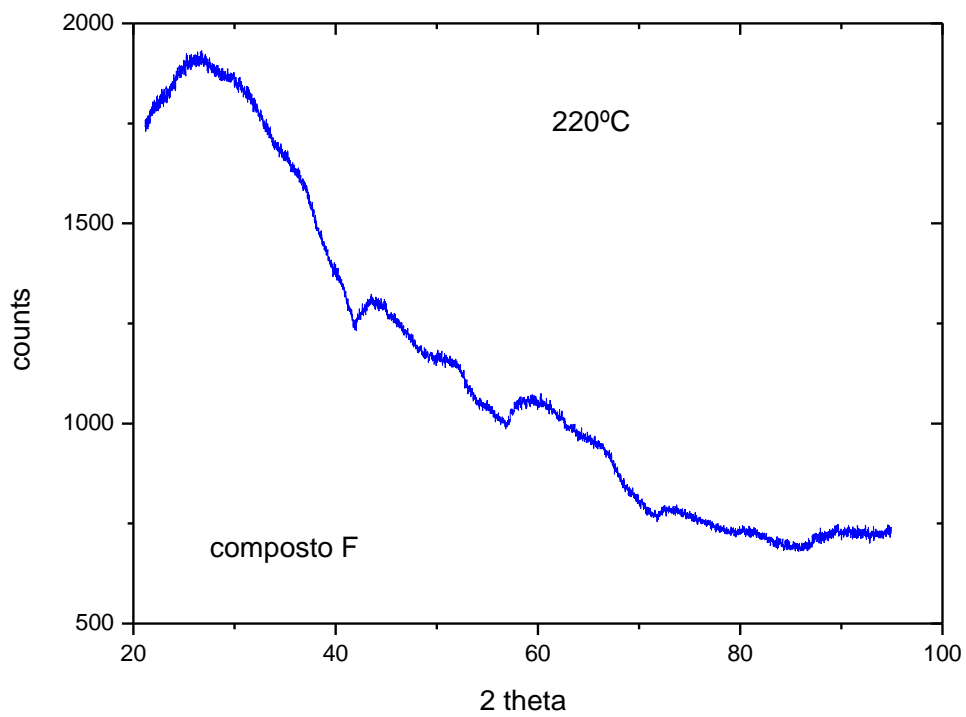
ANEXO C

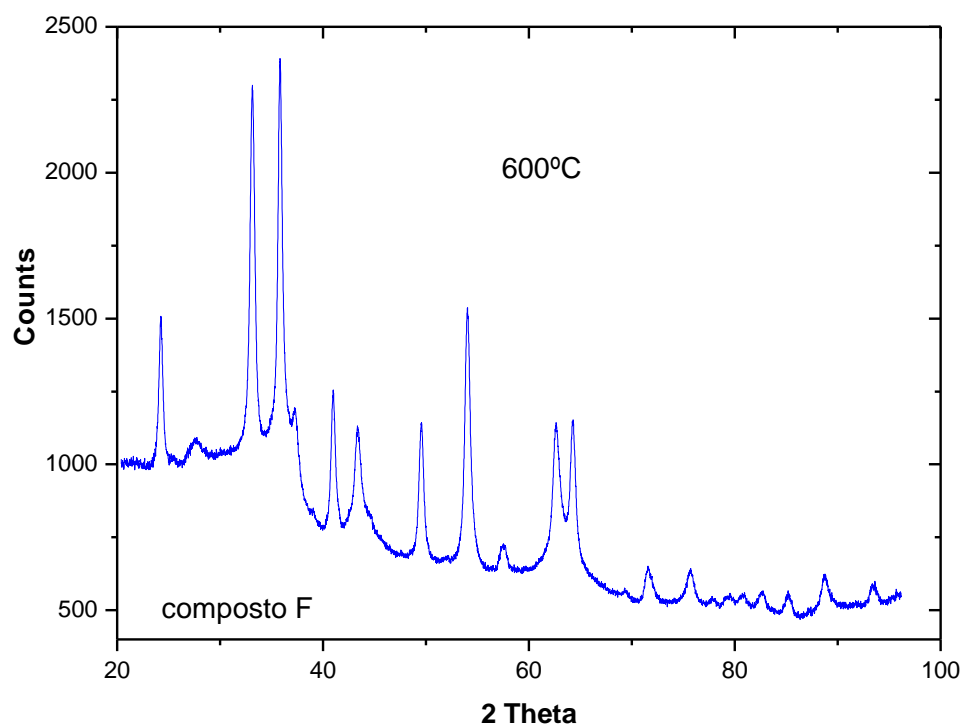
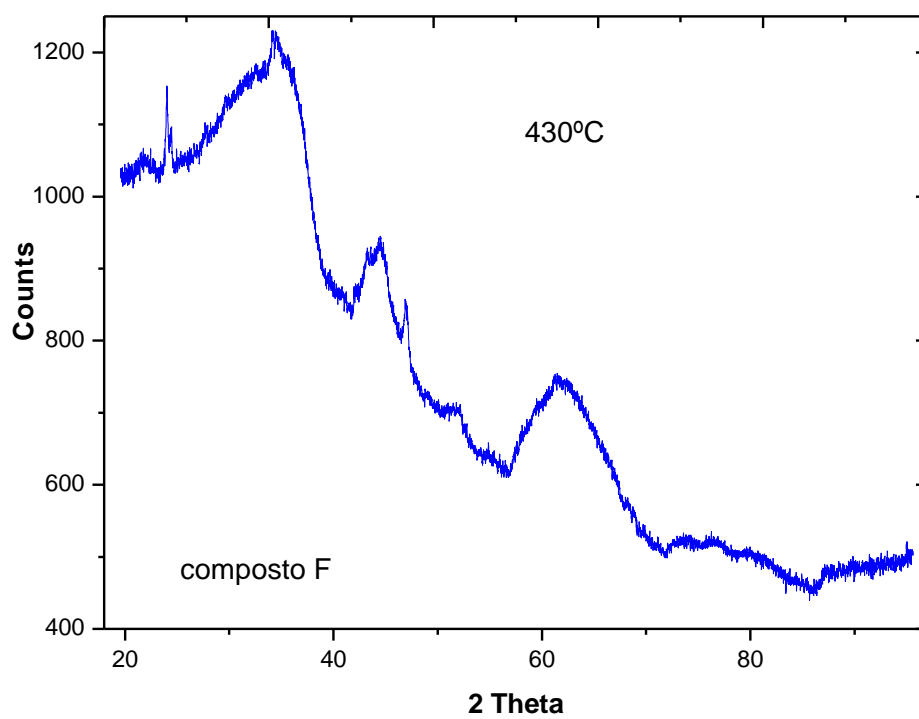
Difratogramas de raios X dos intermediários dos compostos B e F, intermediários das TGs em fluxo de N₂, amostra inicial na temperatura ambiente, 220°C, 360°C, 430°C, 600°C e 700°C

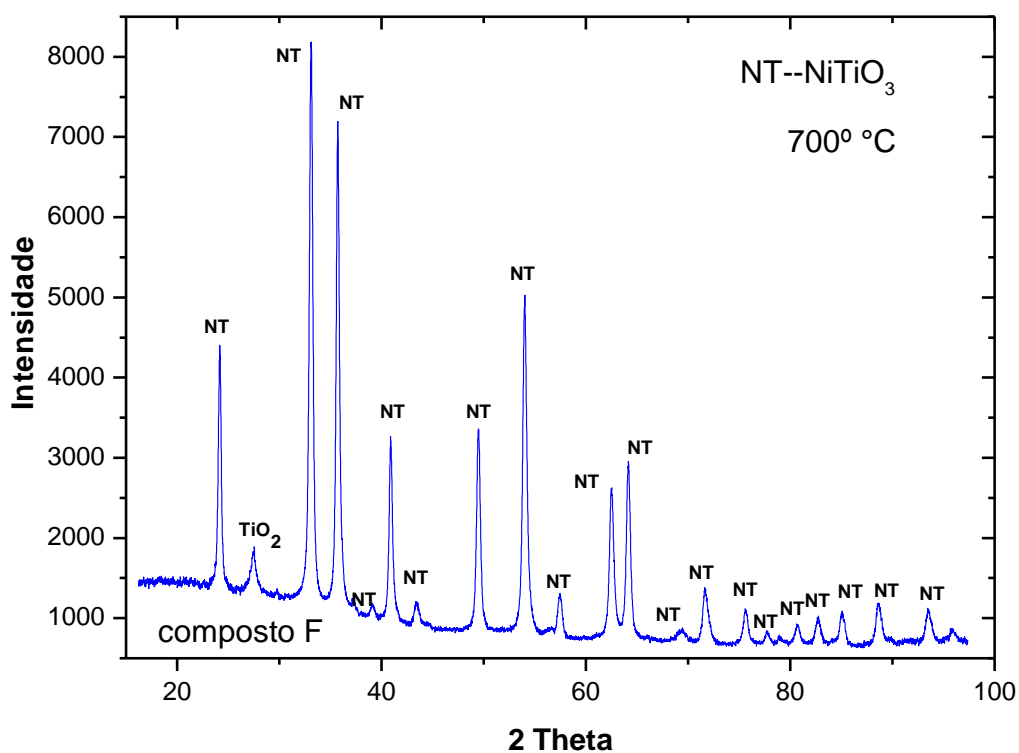






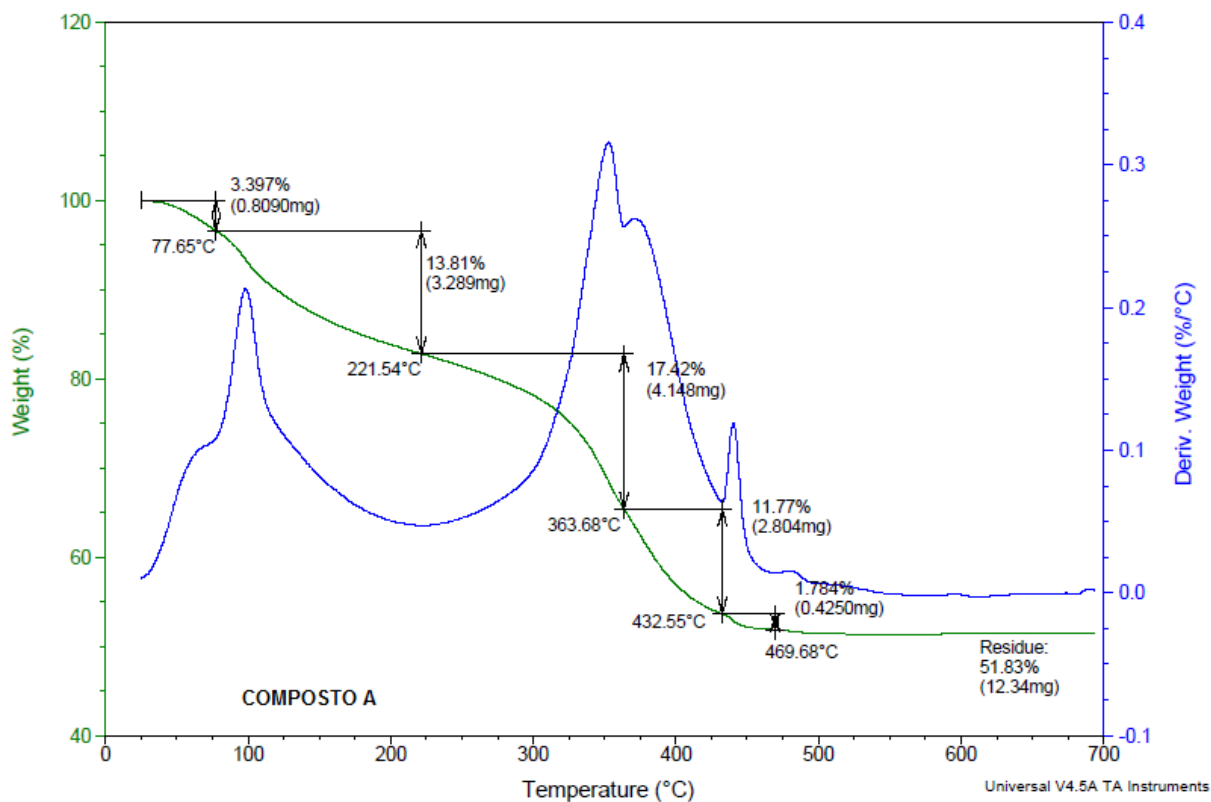


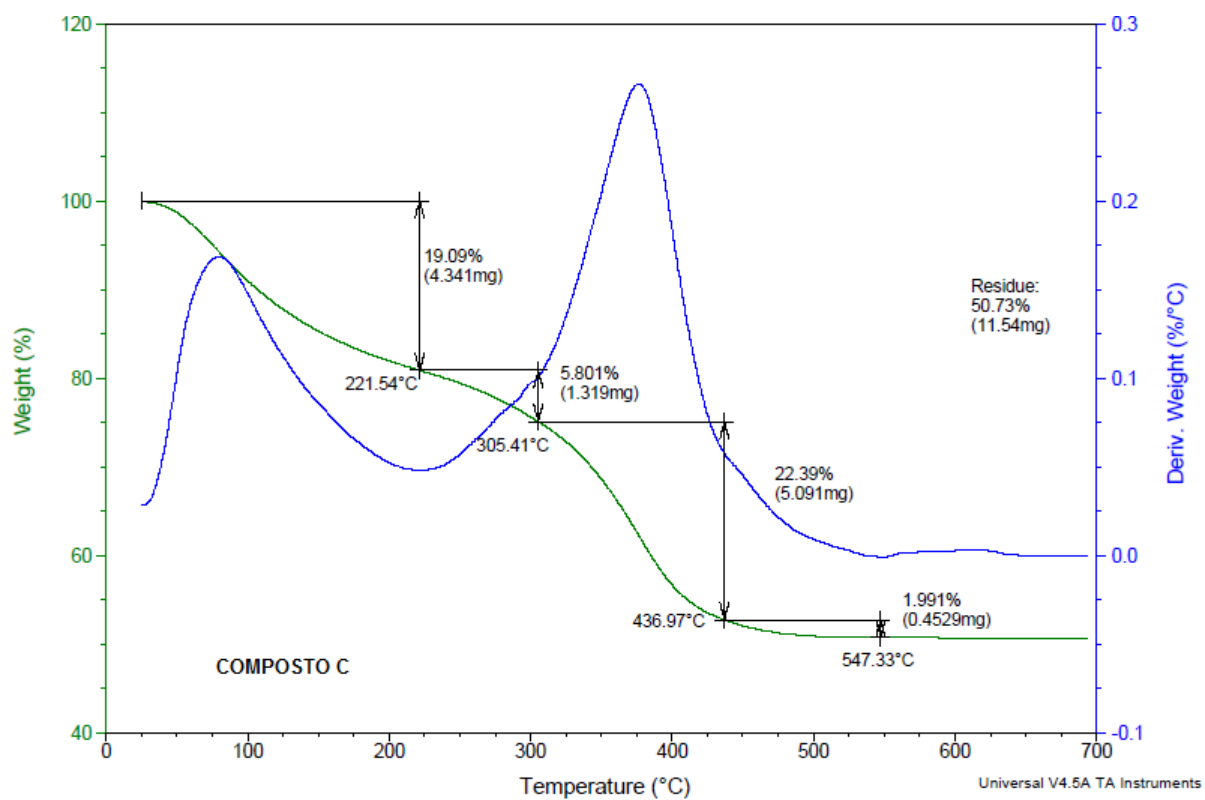
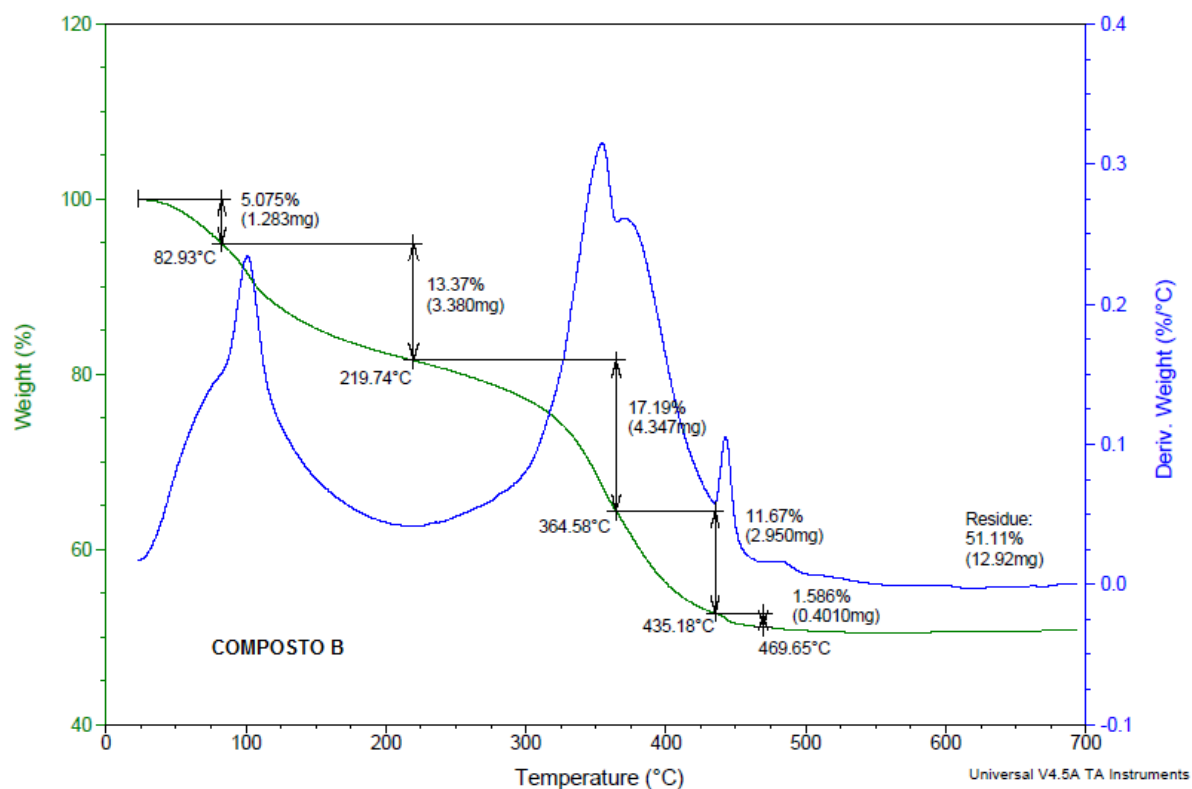


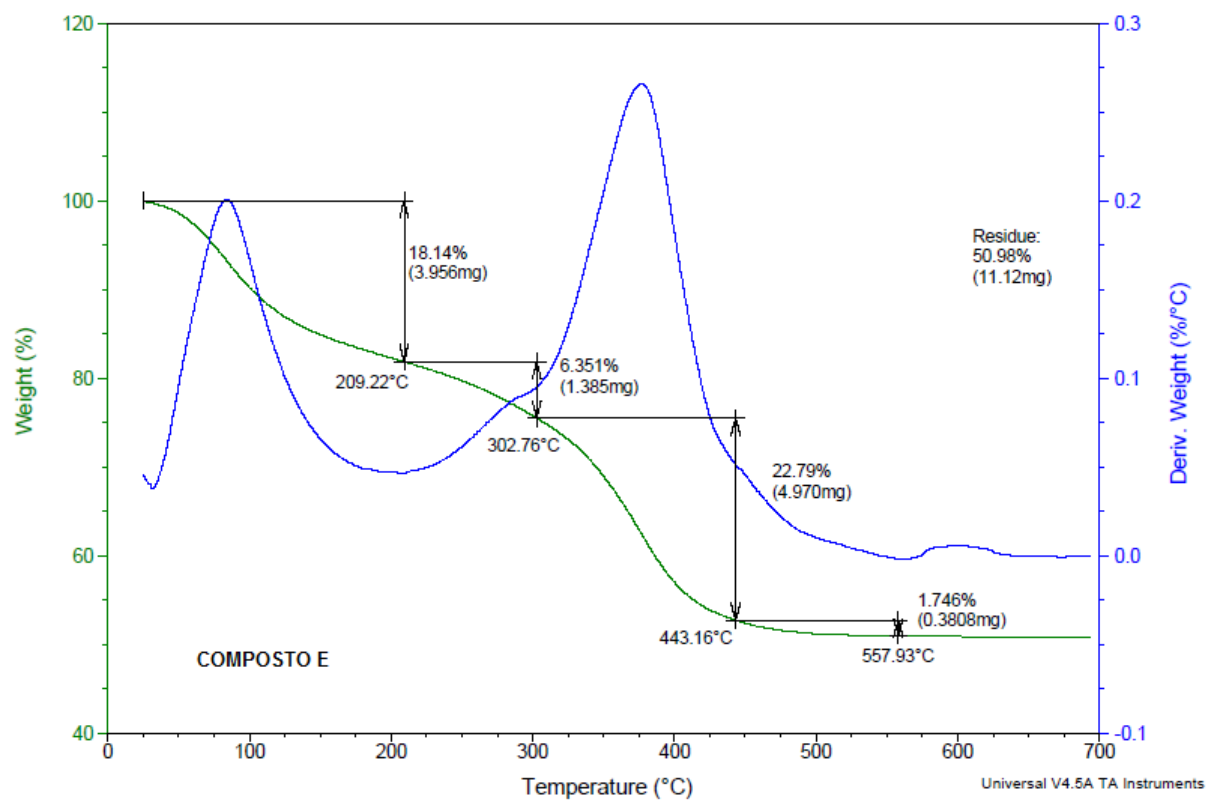
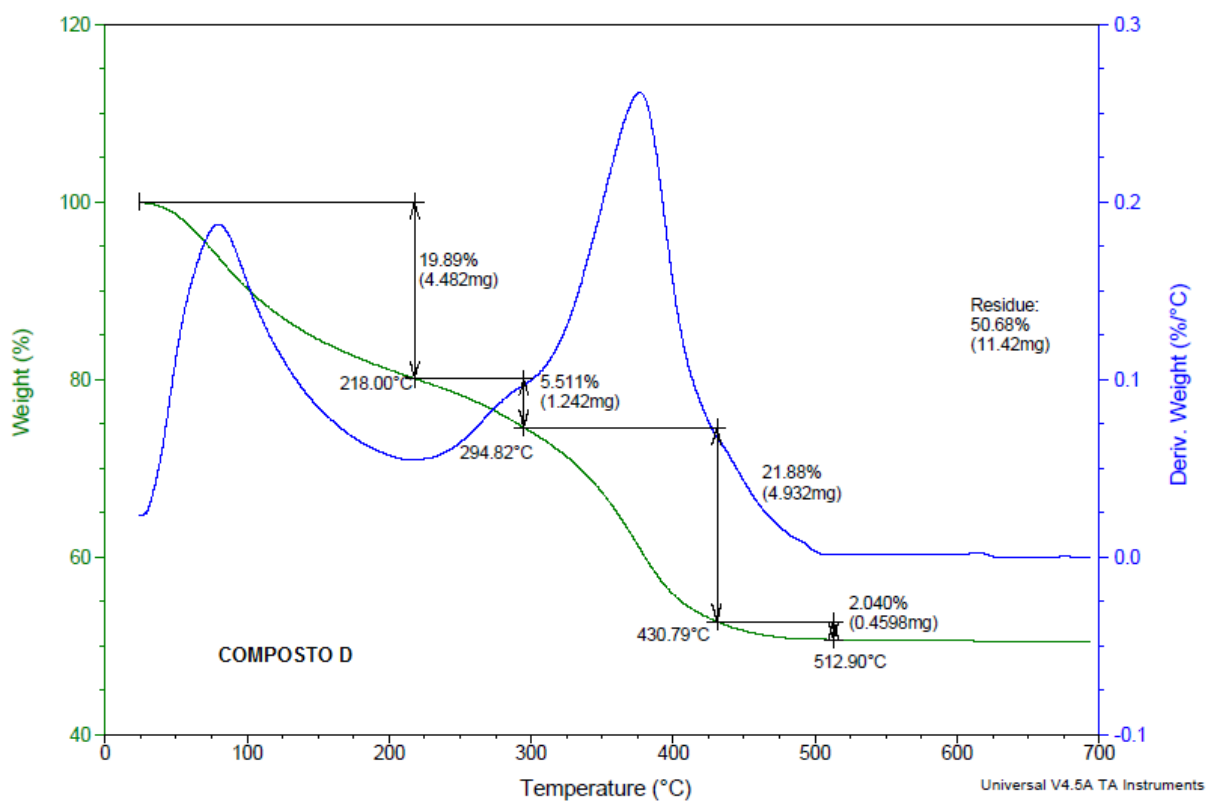


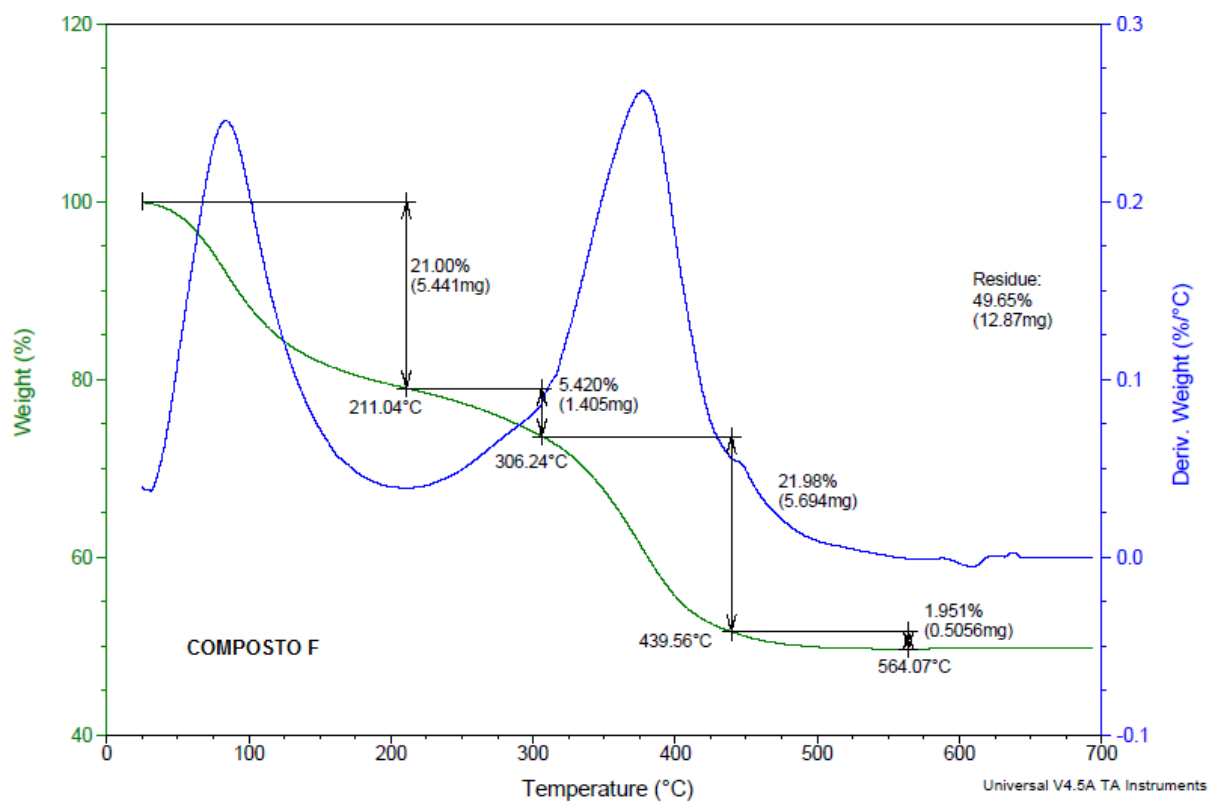
ANEXO D

Curva TG dos compostos A, B, C, D, E e F sob atmosfera dinâmica de N₂ vazão 50 mL·min⁻¹ e taxa de aquecimento 10 °C·min⁻¹ até 700 °C.









ANEXO E

Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos A, B, C, D, E e F.

