

ESTUDO DA SÍNTESE DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS PELA VIA SOL-GEL EM SOLUÇÃO NÃO-AQUOSA

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED OXIDES VIA THE NONAQUEOUS SOL-GEL METHOD

Antonio Capanema Guerra Galvão, antoniocggalvao@gmail.com

Natasha Midori Suguihiro

Eduardo de Albuquerque Brocchi

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

Submetido em 10/10/2016

Revisado em 12/10/2016

Aprovado em 25/11/2016

Resumo: O método sol-gel não-aquoso oferece uma simples e eficiente alternativa para a síntese de óxidos nanoestruturados com aplicações em fotocatalise, remoção magnética, entre outras. Partindo de diferentes precursores, estudou-se a formação dos óxidos metálicos correspondentes através da reação com os solventes orgânicos não poluentes álcool benzílico e trietilenoglicol. Os produtos foram caracterizados via difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de infravermelho.

Palavras chave: Sol-Gel. Não-Aquoso. Óxidos. Nanopartículas.

Abstract: The nonaqueous sol-gel method offers a simple and efficient alternative for the synthesis of nanostructured metal oxides, with applications in photocatalysis, magnetic removal, and others. Starting from different precursors, the formation route of the corresponding metal oxides through reactions with the organic solvents benzyl alcohol and triethylene glycol was studied. The products were characterized via X-ray diffraction, transmission electron microscopy and infrared spectroscopy.

Keywords: Sol-Gel. Nonaqueous. Oxides. Nanoparticles.

1. Introdução

A obtenção de materiais nanoestruturados e, em particular, de óxidos metálicos, tem adquirido crescente importância tecnológica nas últimas décadas, tornando possíveis certas características inéditas e excepcionais em áreas como catálise, eletrônica e óptica [1]. Porém, controlar o tamanho de partícula, estrutura cristalina, forma e composição de forma estratégica e eficiente ainda consiste no maior desafio para a síntese destes materiais. Inúmeros procedimentos tem se desenvolvido, em sua maioria *bottom-up*, para se chegar ao resultado pretendido. Rotas tradicionalmente exploradas incluem decomposição térmica de precursores, reações entre gases, e o foco deste trabalho: a rota sol-gel.

A rota de decomposição térmica de precursores foi previamente estudada na PUC-Rio, através da síntese de óxidos co-formados a partir de nitratos [2]. Após a obtenção dos óxidos, foi feita uma redução seletiva com gás hidrogênio para a obtenção de nanocompósitos compostos de nanopartículas metálicas com reforço de uma fase cerâmica ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$). Como resultado, foram formadas partículas metálicas de dezenas de nanômetros. Contudo, o tamanho destas partículas é bastante heterogêneo.

O método sol-gel é uma alternativa eficaz para a produção de nanopartículas com maior controle de tamanho e morfologia. Consiste na conversão de uma solução precursora em um sólido inorgânico, oferecendo simplicidade e eficiência. Em particular, o processo aplicado a solventes orgânicos não-aquosos, controlando as condições de pressão e temperatura, amplifica estas vantagens. A velocidade da reação em comparação com o sol-gel aquoso é reduzida graças à baixa reatividade da ligação C-O e, conseqüentemente, permitindo mais tempo para a cristalização uniforme e controle morfológico e estrutural do óxido resultante [3].

Nesta pesquisa estudaremos a síntese de nanopartículas de óxidos metálicos via sol-gel não aquoso visando um maior controle de tamanho e morfologia. Existem duas classificações para o tipo de síntese envolvida: controlada por surfactante ou por solvente. Escolhemos a síntese controlada por solvente devido à simplicidade da reação: aquece-se uma mistura inicial contendo um precursor do óxido, isto é, um haleto metálico, acetato, alcóxido ou acetilacetato,

e um solvente orgânico, que pode ser álcool, aldeído, cetona, entre outros compostos orgânicos. A espécie orgânica que é subproduto da reação limita o crescimento cristalino das partículas de óxido [3]. A análise deste subproduto é um indicativo do mecanismo de síntese. Partindo dos acetilacetatos de ferro ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) e cobre ($\text{Cu}(\text{acac})_2$), e do isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$), estudou-se a rota de formação dos óxidos correspondentes através da reação com os solventes orgânicos álcool benzílico (BA) e trietilenoglicol (TEG), ambos não poluentes. Para cada caso foi investigado o mecanismo do processo.

1.1. Estudo das reações e mecanismos

O propósito desta síntese é, além da obtenção dos óxidos de titânio, ferro e cobre, a compreensão dos mecanismos através dos quais estes são formados. Uma vez feito isso, torna-se mais fácil manipular as condições experimentais para se obter produtos novos, com aplicações mais interessantes.

A literatura nos fornece algumas informações acerca das reações envolvidas.[3][4][5] A ligação M-O-M é formada pela condensação entre os ligantes de dois metais seguida da eliminação de um produto orgânico. Alguns mecanismos conhecidos estão apresentados na Tabela I, com os respectivos precursores e produtos de cada processo.

Tabela I – Alguns mecanismos comuns para formação de ligação M-O-M

Nome do Mecanismo	Reagentes	Produtos
Eliminação de haleto de alquila	Haleto com alcóxidos metálicos	Haleto de alquila
Eliminação de éter	Alcóxidos metálicos	Éter
Eliminação de éster	Carboxilatos metálicos com alcóxidos metálicos ou álcoois	Éster

Eliminação de amida	Carboxilatos metálicos e aminas	Amida
Formação de ligação C-C	BA como solvente ¹	1
Condensação aldólica	Cetonas como solventes, acetilacetatos em BA ou benzilamina	Compostos carbonilos α,β -insaturados

O $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ com BA, por exemplo, já foi estudado e deve reagir a 200°C , em teoria, por eliminação de éter, formando anatase e produtos orgânicos éter benzílico e éteres isopropílicos numa proporção molar de 1,0:0,46[9]. Ainda no caso do isopropóxido, não foram encontrados trabalhos na literatura sobre a síntese de óxido de titânio utilizando TEG como solvente.

Também se conhece a síntese de Fe_2O_3 partindo de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ com BA e TEG, por solvólise seguida de condensação. Alguns estudos já acompanharam o crescimento destas nanopartículas e das suas propriedades magnéticas nestes sistemas [10-13]. Embora muitos experimentos apontem para a formação de Fe_3O_4 (magnetita) ao invés de $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (maguemita), deve-se considerar o fato que nanopartículas de magnetita são muito sensíveis ao oxigênio. Desta forma, a oxidação de Fe_3O_4 em $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ ocorre à temperatura ambiente.

No caso da síntese de óxido de cobre pelo método sol-gel não-aquoso, não foram encontradas referências na literatura utilizando os solventes BA ou TEG. A síntese de CuO a partir do acetato cúprico ($\text{Cu}(\text{ac})_2$) em etanol foi relatada e ocorre por eliminação de éster.[15] Através de diferentes métodos de caracterização, tomar-se-á conclusões com relação aos mecanismos das reações aqui estudadas.

1.2. Nanoestruturas híbridas e aplicações de óxidos metálicos

Uma das vantagens da síntese de óxidos metálicos nanoestruturados por sol-gel não-aquoso é a possibilidade de formação de compósitos nanoestruturados híbridos, com diferentes configurações, desde a decoração de estruturas com nanopartículas, até mesmo a formação de estruturas radialmente simétricas, conhecidas como *core-shell*.

Sabe-se que o dióxido de titânio é um semicondutor intrínseco e um reconhecido fotocatalisador. O processo de fotocatalise se baseia na utilização de elétrons que, ao serem excitados por fótons com energia suficientemente grande, saltam da banda de valência para a banda de condução. Estes elétrons excitados podem ser usados para promover reações de oxirredução. Entretanto, devido ao grande *gap* de energia entre essas bandas no TiO_2 , somente radiação na faixa do ultravioleta pode ser aproveitada. Mesmo assim, este continua sendo o fotocatalisador mais utilizado pela indústria. Diversos trabalhos têm sido realizados com o intuito de ampliar esta faixa de absorção para a região de comprimento de onda visível, pela diminuição da energia da banda proibida [16, 17]. Dessa forma, seria possível aproveitar grande parte da luz solar. Os melhores resultados têm sido observados pela incorporação de metais de transição na estrutura do TiO_2 [18].

Por sua vez, o Fe_2O_3 é interessante pelas suas propriedades magnéticas. A sua síntese pelo método sol-gel não-aquoso já foi estudada, apresentando as diferenças entre os sistemas com BA e TEG [10-13]. Em ambos os casos, no entanto, forma-se maguemita, que possui propriedades magnéticas interessantes. O estudo dessas propriedades por espectroscopia Mössbauer, embora proveitoso, não é pertinente para este trabalho.

Nanopartículas de CuO também possuem diversas aplicações catalíticas, tanto em propulsores de foguete quanto em materiais com propriedades supercondutoras, termoelétricas e ópticas. Além disso, atua na área de semicondutores e energia solar [19]. Novamente, por ser um óxido altamente redutível, pode-se fazê-lo facilmente em atmosfera de H_2 , conforme foi feito em estudos prévios sobre nanocompósitos [2].

Evidentemente, é de grande interesse a possibilidade de misturar as propriedades destes óxidos, de modo a se obter um material com características ainda mais vantajosas. Buonsanti et al., por exemplo, sintetizaram cristais compostos de esferas de Fe_2O_3 com nanobastões de TiO_2 [20]. Também é possível produzir estruturas *core-shell*, como fizeram Lee et al. com partículas de Ni/NiO [21]. Vale notar que, considerada a chance ocorrer uma redução na tentativa de formar

CuO, por motivos já discutidos, é pertinente explorar este fenômeno para decorar outras nanoestruturas com cobre metálico.

2. Objetivos

Esta pesquisa tem como objetivos:

- Investigar e compreender as sínteses dos óxidos nanoestruturados de titânio, ferro e cobre, via o método sol-gel não-aquoso, em soluções de BA e TEG;
- Caracterizar os produtos utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de Raios X (DRX), e espectroscopia de infravermelho (FTIR, do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), visando identificar a formação dos óxidos, compreender o mecanismo de reação para cada síntese e comparar a composição e tamanho médio de partícula das fases encontradas, através de diferentes métodos;
- Estudar a possibilidade de decorar os materiais, formando nanoestruturas híbridas com propriedades mais interessantes.

3. Metodologia Experimental

Conforme o procedimento típico para reações em autoclave, cada amostra foi preparada com 1g de soluto (no caso do $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, por ser líquido com densidade 1 g/mL, utilizou-se 1 mL) adicionado lentamente a 20 mL de solvente orgânico BA ou TEG em um béquer. A solução resultante foi colocada no ultrassom por 30 min para homogeneização. Em seguida, a mesma foi transferida para um recipiente de teflon e aquecida a 200 °C por 20 h em um forno.

Vale notar que esta temperatura foi escolhida de acordo com dados da literatura que demonstram que as nanopartículas já se formaram a 200 °C. Além disso, está abaixo da temperatura de ebulição do BA (205 °C) e do TEG (285 °C), e permite um controle do crescimento dos cristais de acordo com o tempo de síntese. Assim, este tipo de síntese só se torna possível a relativamente baixas

temperaturas, o que, em muitos casos, é considerado uma vantagem. Após a retirada, a amostra foi deixada para esfriar até a temperatura ambiente para subsequente caracterização.

A caracterização estrutural dos produtos foi realizada por MET e DRX. Foram utilizados os microscópios JEOL JEM 2100F, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, e o JEOL JEM 2010, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da PUC-Rio. O difratômetro de raios X utilizado foi o D8 DISCOVER da marca Bruker, instalado na PUC-Rio. Para a análise por MET, foram misturados 10 mL de clorofórmio, 100 μ L de ácido oleico e 50 μ L de solução da amostra em uma grade. As amostras em solução também foram centrifugadas em acetona por 30 min a uma velocidade de 5000 rpm e secadas em uma estufa a 80 °C por 24 h para análise via DRX.

As análises de DRX foram analisadas por refinamento Rietveld, utilizando o software TOPAS, de modo a se obter informações quantitativas das fases presentes e tamanho médio de cristalito. Para o nosso caso, pode ser considerado que o tamanho de cristalito é igual ao tamanho de partícula uma vez que estas são monocristalinas, como ilustrado na Figura 1.

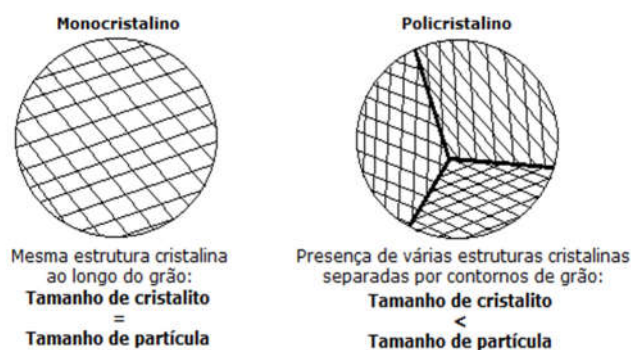


Figura 1. Representação de uma partícula monocristalina, em contraste com uma policristalina.

Os picos dos difratogramas foram rotulados com os índices de Miller no formato (h k l) que representam os planos da rede cristalina responsáveis pela difração. Além disso, os rótulos contêm os valores das distâncias entre os planos atômicos em questão, também chamados de distâncias interplanares. Estes valores

são da ordem de grandeza de angstroms (10^{-10} m), dentro da faixa de comprimentos de onda de raios-X.

Foi feito um ajuste dos dados experimentais por refinamento do modelo teórico de Rietveld, para determinar as fases formadas e tamanho das partículas (tamanho de cristalito). Através deste ajuste, obtém-se um parâmetro que avalia o quão bom foi o refinamento: GOF (do inglês, *Goodness of Fit*). O GOF é dado pela fórmula:

$$GOF = (R_{wp}/R_{exp})^2$$

R_{wp} e R_{exp} são coeficientes responsáveis por quantificar a diferença entre os dados experimental e teórico, reduzindo os efeitos das contagens de fundo (“ruído”), e avaliar a qualidade dos dados observados, respectivamente. Idealmente, se busca um GOF próximo de 1, embora valores de até 4 indiquem que o refinamento foi bem sucedido.

As análises por MET servirão como uma confirmação dos dados obtidos por DRX, tanto sobre as fases presentes quanto sobre o tamanho de cristalito. As fases podem ser identificadas via difração de elétrons, gerando padrões característicos para cada uma delas. No entanto, apesar de ser possível observar tamanhos de partículas individuais no MET, o resultado deve ser cuidadosamente avaliado uma vez que a amostra analisada representa uma porção muito pequena da amostra. Histogramas foram elaborados para a obtenção de um valor médio de tamanho de partículas, levando em conta um desvio padrão estatístico.

As análises de FTIR foram realizadas a partir de uma gota de cada amostra, tal como foi retirada da síntese, sem nenhuma preparação ou diluição.

4. Resultados e discussões

4.1. Caracterização estrutural (MET e DRX)

Síntese do óxido de Fe

As sínteses a partir do $Fe(acac)_3$ em soluções de BA e TEG, conforme previsto pela literatura, foram bem sucedidas. O Gráfico 1, abaixo, apresenta o difratograma de raios-X obtido após a secagem em estufa da amostra feita em BA.

A curva azul representa os dados experimentais da difração, a curva vermelha foi obtida após o ajuste do modelo Rietveld e a curva cinza abaixo representa a diferença entre os valores experimental e de ajuste.

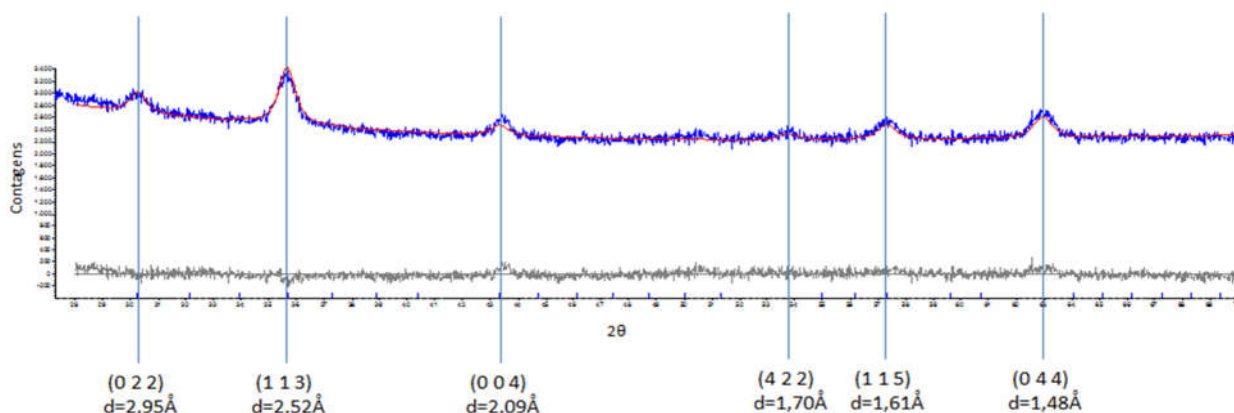


Gráfico 1. Difratoograma da amostra de Fe_2O_3 formada com BA

Através do refinamento por Rietveld, com $\text{GOF} = 1,20$, verifica-se a formação de uma única fase: $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maguemita), com tamanho médio de cristalito de 15,1 nm.

Por MET, observou-se que a síntese em BA formou nanopartículas bem cristalizadas com formato aproximadamente esférico, apesar de se encontrarem relativamente aglomeradas, como pode ser visto na Figura 2.

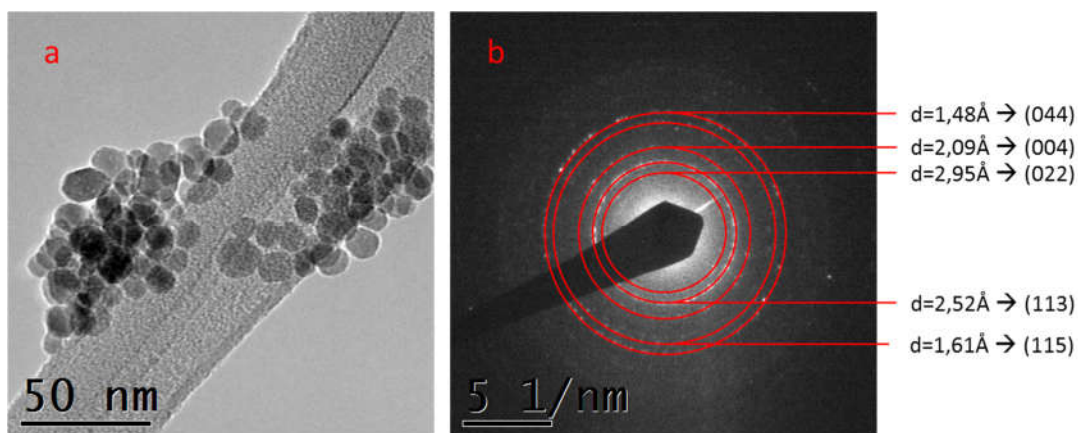


Figura 2. (a) Imagem de MET e (b) padrão de difração de elétrons da amostra de Fe_2O_3 formada com BA

O padrão de difração de elétrons da Figura 2 detectou os mesmos planos cristalinos e distâncias interatômicas que os picos da análise por DRX, com exceção de um muito pequeno para ser detectado pela difração de elétrons. Foi possível obter imagens de alta resolução para observar os planos envolvidos na difração e, conseqüentemente, medir as distâncias interplanares. Visando facilitar este processo, foi realizado um filtro no padrão de difração tal que a imagem só representasse aquele plano específico. Logicamente, as distâncias encontradas de 2,95 Å correspondem a um plano detectado por ambas as difrações anteriores.

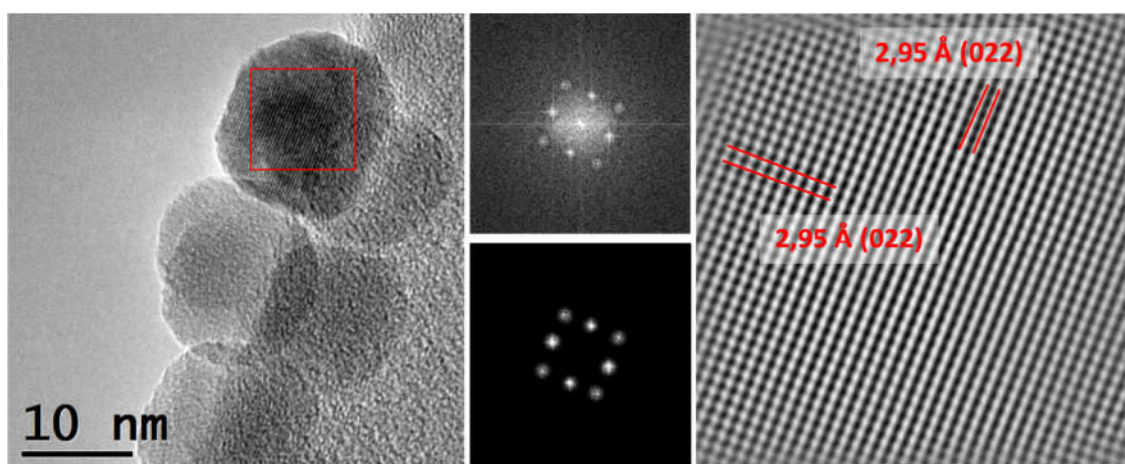


Figura 3. Imagens de alta resolução e padrões de difração antes e após o filtro, ressaltando as distâncias interplanares em uma partícula de maguemita obtida em solução de BA.

Histograma para estimar o tamanho médio das partículas através das imagens de MET está apresentado no Gráfico 2. Em todos os casos, foram medidos os tamanhos de 100 partículas. A distribuição de tamanhos obtida, conforme é esperado, se assemelha a uma gaussiana centrada no valor médio encontrado de 14,60 nm, com desvio padrão de 2,79 nm.

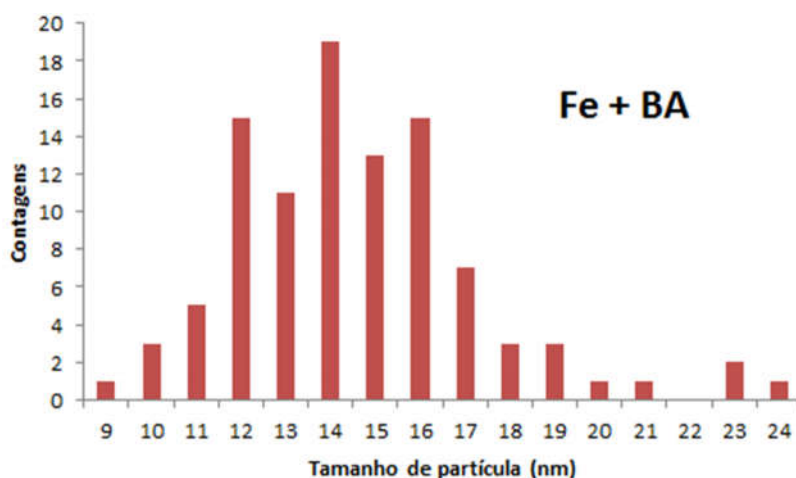


Gráfico 2. Histograma da amostra de Fe_2O_3 formada em BA

O difratograma obtido para a amostra de óxido de ferro feita em TEG detectou os mesmos picos, ou seja, a mesma fase, $\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com GOF = 1,18, e está apresentado no Gráfico 3. O tamanho médio de partícula encontrado neste caso foi de 8,8 nm. Os resultados de MET foram análogos aos resultados para o solvente BA, com pequenas diferenças, como menor tamanho de partícula.

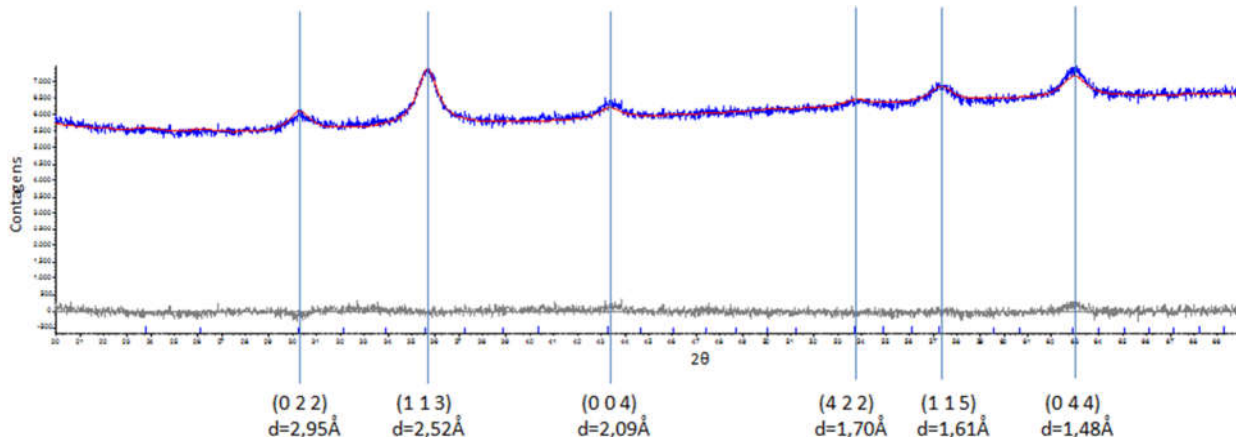


Gráfico 3. Difratograma da amostra de Fe_2O_3 formada com TEG

O histograma gerado neste caso, apresentado no Gráfico 4, obteve uma média de $8,07 \pm 1,28$ nm para o diâmetro das partículas esféricas de maguemita. Este valor é próximo daquele encontrado via DRX para a mesma amostra, novamente, comprovando a validade de ambos os métodos de caracterização.

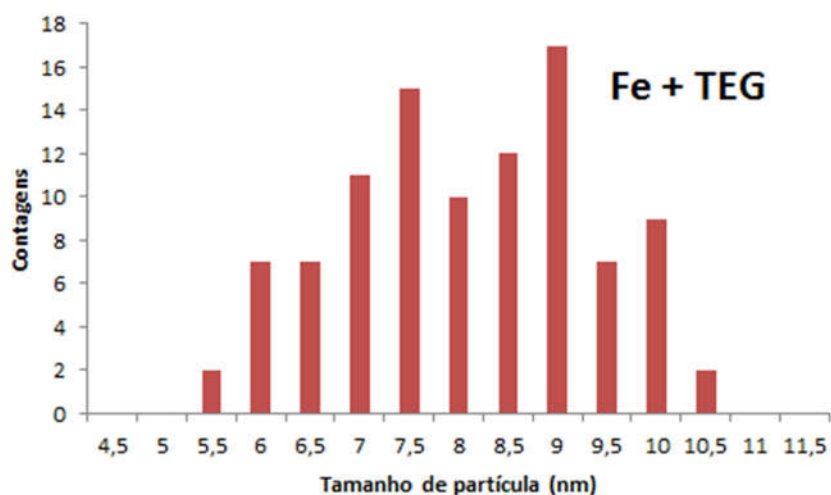


Gráfico 4. Histograma da amostra de Fe_2O_3 formada em TEG.

Síntese do óxido de Ti

No caso da síntese do óxido de titânio, a análise de DRX só foi realizada para a amostra de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ com BA, pois a reação com TEG produziu uma estrutura amorfa, conforme será visto adiante na sua caracterização por MET, que não é de nosso interesse. O difratograma obtido para a amostra de TiO_2 com BA está apresentado no Gráfico 5. O refinamento por Rietveld com $\text{GOF} = 2,06$ detectou a presença de TiO_2 na forma de anatase, com tamanho médio de cristalito de 8,9 nm.

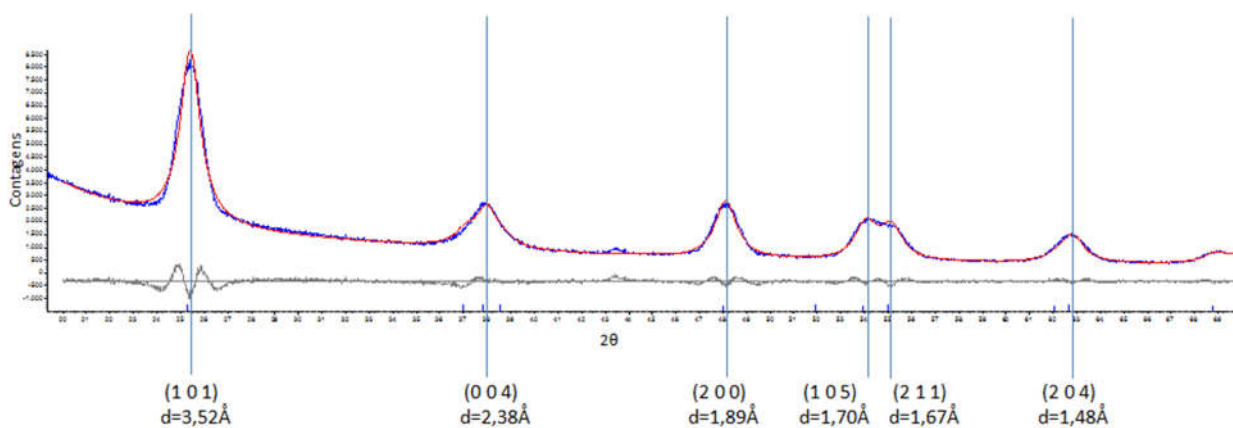


Gráfico 5. Difratograma da amostra de Ti formada com BA.

A Figura 4 abaixo apresenta as imagens de MET das amostras de TiO_2 formadas com cada solvente orgânico. Observa-se claramente que nosso produto foi amorfo quando realizada a síntese com TEG. Por este motivo, não mais convém estudar e caracterizar os produtos desta síntese, uma vez que buscávamos a formação de partículas com estrutura cristalina definida. Na preparação com BA, o procedimento foi capaz de produzir uma amostra bastante homogênea, tanto no arranjo espacial quanto na distribuição de tamanhos das partículas.

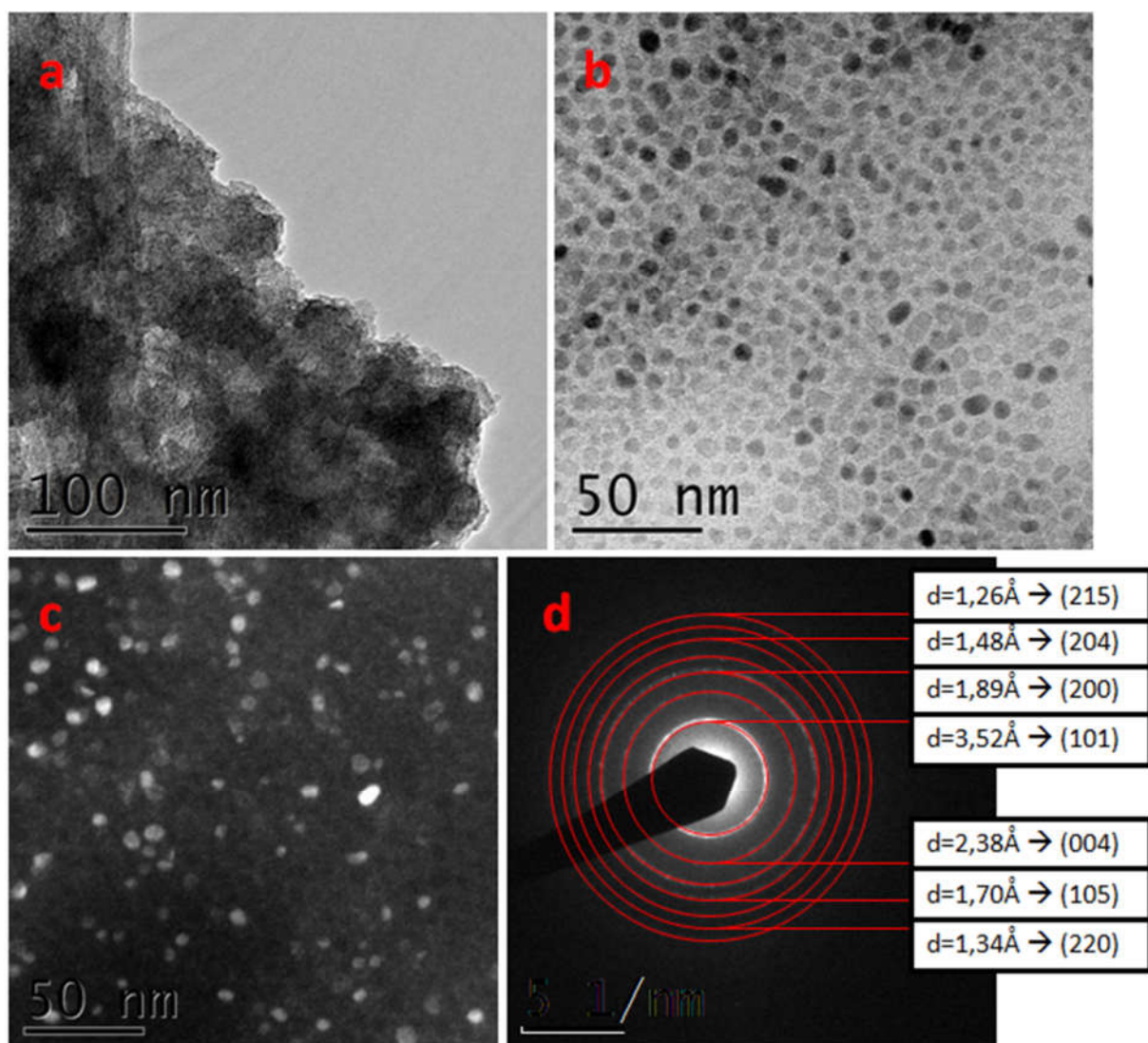


Figura 4. Imagens via MET das amostras de TiO_2 com (a) TEG, (b) BA, campo claro, (c) BA, campo escuro, (d) BA, padrão de difração de elétrons

A análise por difração de elétrons no MET confirmou a formação de óxido de titânio na forma de anatase, conforme foi detectado via DRX. Em particular, o pico correspondente ao plano (2 1 1) encontrado na difração de raios-X não apareceu no padrão de difração de elétrons, pois este encontra-se muito próximo, e possivelmente contido, no anel referente ao plano (1 0 5). De fato, as distâncias interplanares são muito próximas e os picos estão praticamente sobrepostos no difratograma do Gráfico 5. Além disso, os picos que correspondem aos planos (2 2 0) e (2 1 5) estão além dos valores de 2θ plotados no difratograma.

O histograma do Gráfico 6 foi feito para a amostra de TiO_2 formada em BA, e obteve um valor médio de tamanho de partícula de $7,72 \pm 1,17$ nm.

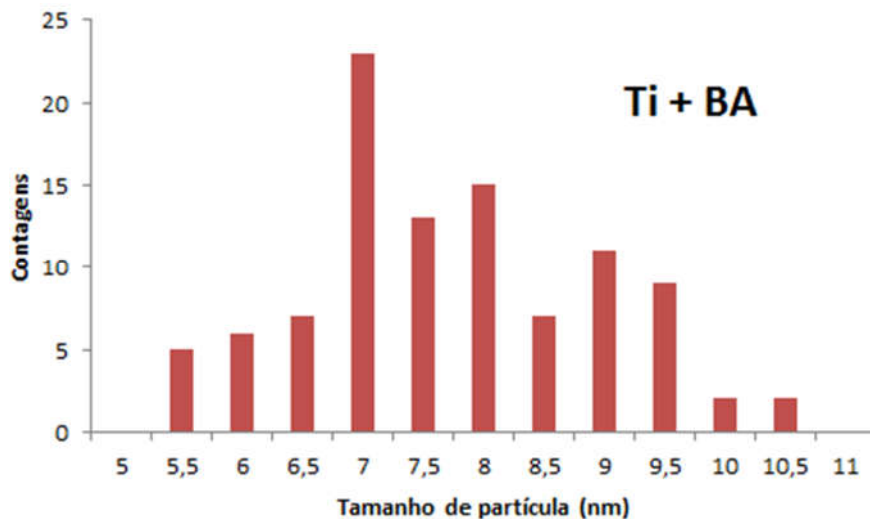


Gráfico 6. Histograma da amostra de TiO_2 formada em BA.

Síntese do óxido de Cu

A síntese do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em TEG produziu resultados interessantes. A análise por DRX com $\text{GOF} = 3,14$ produziu o difratograma do produto após a secagem em estufa, apresentado no Gráfico 7. Segundo o refinamento por Rietveld, verificamos a formação de três diferentes fases: CuO , Cu_2O e Cu metálico, como apresentado na Tabela II.

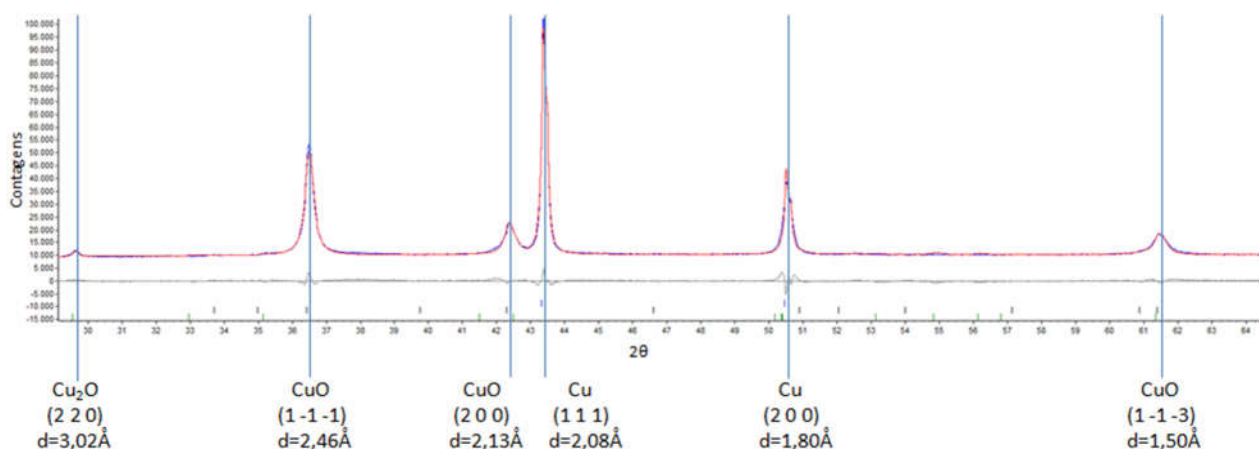


Gráfico 7. Difratoograma da amostra de Cu formada com TEG

Tabela II - Dados sobre as fases encontradas na amostra de Cu com TEG via DRX

Fase	Porcentagem em massa (%)	Tamanho de partícula (nm)
Cu	14,72	108,3
CuO	83,96	39,0
Cu₂O	1,32	79,6

A fase mais estável do óxido de Cu, nas condições desta síntese, é CuO. Por este motivo, esperávamos obter uma fração maior deste óxido. O Cu₂O é instável e está presente em pequena quantidade, quase desprezível. Curiosamente, obteve-se 14,72% de cobre metálico, indicando que, em algum ponto da síntese, houve uma redução do óxido. Uma sugestão para explicar este fato pode ser encontrada em [22]. Observa-se que a tenorita (CuO) é reduzida a cobre metálico em meio alcalino, a temperaturas entre 220-250°C, muito próximas às utilizadas neste trabalho. Além disso, um experimento realizado a 180 °C por 10 h formou parcialmente cobre metálico, com tamanho de partícula da ordem de microns. Como as condições às quais o Cu(acac)₂ e o solvente orgânico foram submetidos são bastante próximas a estas (o meio alcalino é garantido pelos íons OH⁻ liberados pelo TEG), pode-se concluir que um processo similar ocorreu. Apesar disso, este

fenômeno pode ser bastante interessante para a decoração dos óxidos com nanopartículas metálicas de cobre. Tanto o óxido quanto o metal podem ser formados ao mesmo tempo.

Na microscopia eletrônica de transmissão, podemos identificar as três fases detectadas no DRX, como pode ser visto na Figura 5. As partículas de Cu metálico são, em geral, maiores do que as de CuO. O Cu₂O não foi encontrado, devido à pequena quantidade.

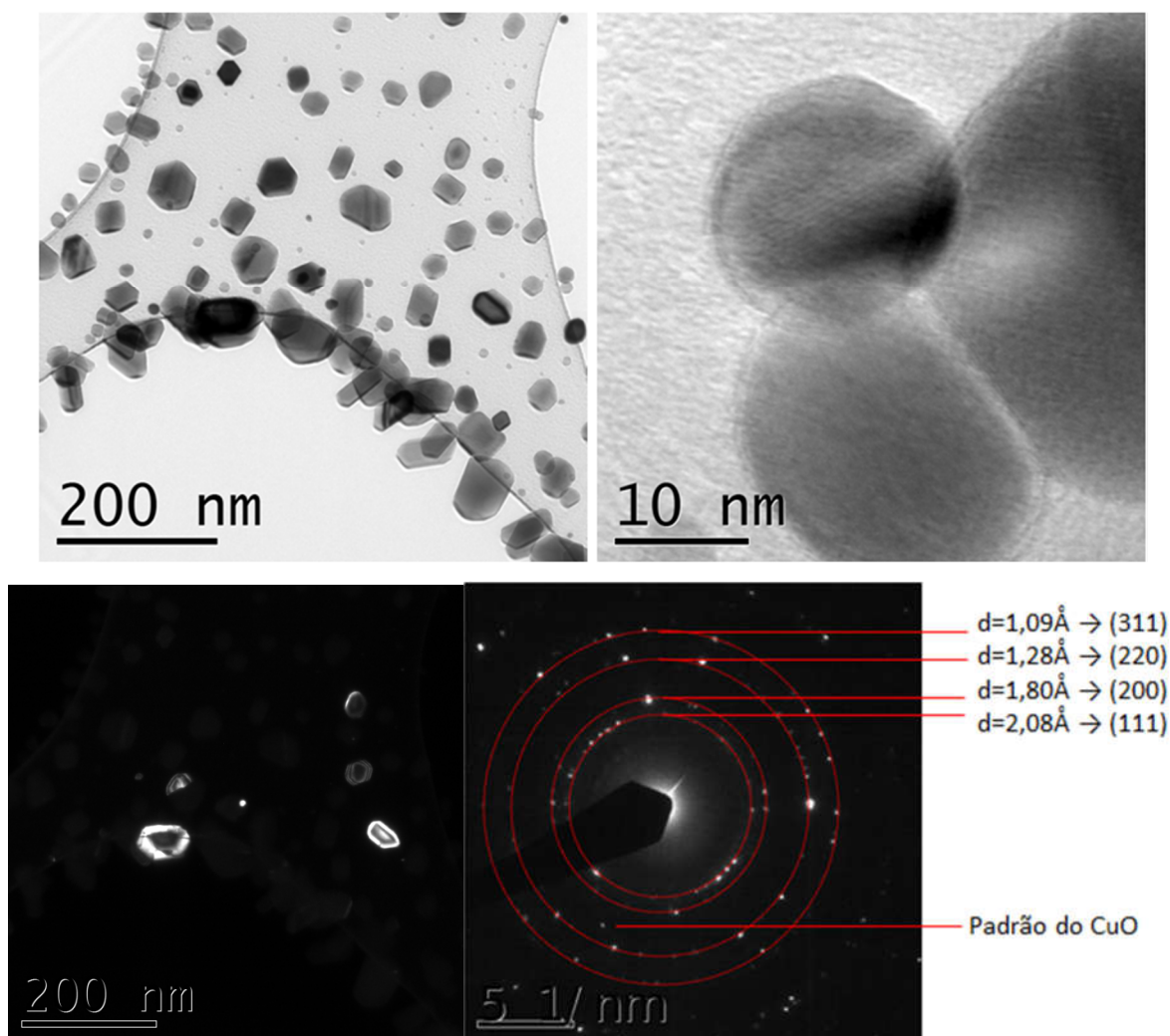


Figura 5. Imagens de MET da amostra de Cu formada com TEG, indicando as fases encontradas

É possível observar no padrão de difração a presença de anéis que correspondem ao Cu metálico e alguns pontos mais discretos que representam a fase CuO. O ponto destacado para o CuO corresponde ao pico do DRX com $d = 1,50 \text{ \AA}$ dos planos (1, -1, -3). A menor intensidade é justificada pelo fato de que as partículas de óxido são muito pequenas, difratando menos elétrons que contribuíram para o padrão obtido.

Na síntese de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em BA, não obtivemos resultados satisfatórios. A quantidade de sólido formada após a síntese é muito pequena, o que indica que não houve reação.

Finalmente, a Tabela III contém um resumo de todos os resultados obtidos por DRX e MET. Conclui-se que ambos os métodos concordaram nas fases encontradas, assim como no tamanho médio de partícula, dentro da incerteza estatística intrínseca dos histogramas.

Tabela III - Resumo dos resultados das caracterizações por DRX e MET

Complexo do metal	Solvente orgânico	Cristalinidade/Fases	Tamanho médio de partícula via DRX (nm)	Tamanho médio de partícula via MET (nm)
Fe(acac)₃	BA	-Fe ₂ O ₃ (Maguemita)	15,1	14,60 ± 2,79
	TEG	-Fe ₂ O ₃ (Maguemita)	8,8	8,07 ± 1,28
Ti(OiPr)₄	BA	TiO ₂ (Anatase)	8,9	7,72 ± 1,17
	TEG	Amorfo	N/A	N/A
Cu(acac)₂	TEG	Cu (14,72 wt.%), CuO (83,96 wt.%), Cu ₂ O (1,32 wt.%)	Cu: 108,3 CuO: 39,0 Cu ₂ O: 79,6	²

² Como as fases observadas nas imagens de MET estavam misturadas, esta análise não foi feita. Não há como distinguir visualmente o Cu metálico do CuO. Essa distinção teria que ser feita utilizando imagens em campo escuro a partir de padrões de difração, o que constitui uma análise exaustiva e desnecessária no momento.

4.2. Estudo do mecanismo da reação através da análise dos produtos por FTIR

A técnica de espectroscopia de infravermelho (IV) foi implementada para identificar que tipo de produtos foram obtidos ao final do processo. Esta técnica permite discernir diferentes compostos através da energia dos níveis vibracionais das suas ligações. Ao absorver radiação eletromagnética (na região IV do espectro), uma ligação química recebe energia correspondente a algum dos possíveis modos de vibração: estiramento, tesoura, torção, balanço ou rotação. Regiões nos gráficos, também chamados de espectros, com baixa transmitância indicam que alguma substância da amostra absorveu aquela radiação com comprimento de onda. Para interpretar os espectros, foram utilizadas como referências [23, 24].

No Gráfico 8 a seguir, foi feita uma análise geral do espectro obtido para a amostra de Fe_2O_3 formada em BA. Estão representadas nas bandas mais relevantes o tipo de ligação e os grupos funcionais orgânicos correspondentes.

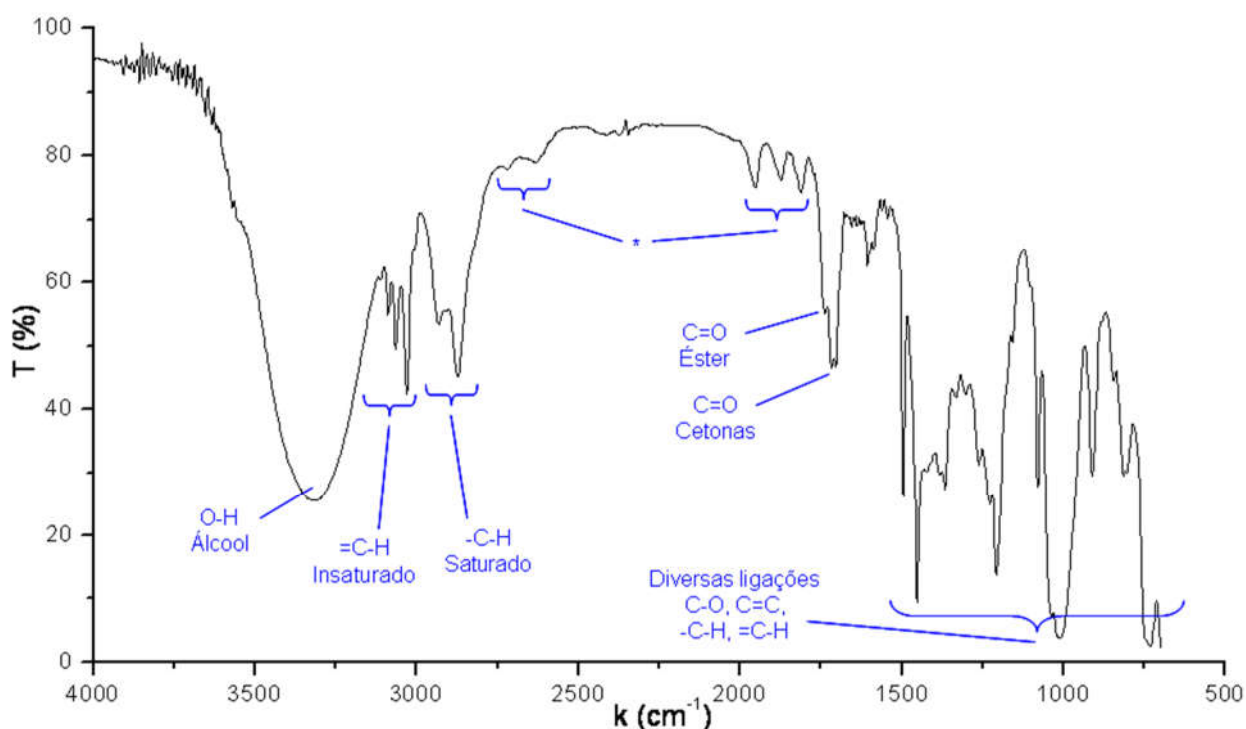


Gráfico 8. Espectro de infravermelho da amostra de Fe formada em BA.

Primeiramente, a presença de uma banda grande de O-H alcoólico se deve ao fato de que o solvente BA estava em excesso na reação e foi detectado após seu término. Outra informação que fortalece esta visão é a de que alguns picos abaixo de 1500 cm^{-1} são bastante similares aos do espectro do BA. Em geral, é improvável que isto seja uma mera coincidência, pois sabe-se que cada composto produz um espectro próprio nesta região. Sabendo isto, não convém examinar cada pico desta faixa especificamente, mas sim procurar semelhanças com o espectro de outros compostos.

Um mecanismo por condensação aldólica já proposto para esta reação consiste na liberação de acetato de benzila e 4-fenil-2-butanona, esta última sendo utilizada para reduzir parcialmente o Fe(III) em Fe(II) formando Fe_3O_4 (que, por sua vez, oxida nas condições ambientes) e 4-fenil-3-buten-2-ona.[5] Todos estes produtos, assim como o BA, contêm um anel aromático, indicando a presença de carbonos insaturados representados nos picos entre $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Os carbonos saturados da 4-fenil-2-butanona, por sua vez, são indicados pelos picos entre $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Os picos indicados com um asterisco podem ser encontrados no espectro da 4-fenil-3-buten-2-ona e, portanto, provavelmente se devem a este composto.

A identificação da carbonila dos grupos funcionais na região entre $1670\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ é crucial para comprovar o mecanismo proposto. De fato, encontrou-se o pico de éster do acetato de benzila (1738 cm^{-1}) e dois picos de cetona dos outros dois produtos (1717 cm^{-1} e 1705 cm^{-1}). Um pico que pertenceria à 4-fenil-3-buten-2-ona, uma cetona α,β -insaturada, na região entre $1665\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$, não foi encontrada. Idealmente, a análise por FTIR deveria ter sido feita em várias etapas ao longo da reação, para acompanhar o crescimento dos picos dos produtos e o desaparecimento dos picos dos precursores.

Os demais espectros foram interpretados de maneira similar e resultados obtidos estão exibidos na Tabela IV, abaixo.

Tabela IV - Resumo dos resultados dos espectros de FTIR

Complexo do metal	Solvente orgânico	Ligações/grupos funcionais principais encontrados (número de onda k, em cm⁻¹)
Fe(acac)₃	BA	O-H/álcool (3318) =C-H/carbono insaturado (3088, 3065, 3030) -C-H/carbono saturado (2932, 2872) C=O/éster (1738) C=O/cetonas acíclicas (1717, 1705)
	TEG	O-H/álcool (3395) -C-H/carbono saturado (2870) C=O/éster (1738) C=O/cetona acíclica (1711); especulação C=C/alceno (1661)
Ti(OiPr)₄	BA	O-H/álcool (3319) =C-H/carbono insaturado (3088, 3065, 3030) -C-H/carbono saturado (2970, 2930, 2872) C-O/éter (1155, 1126); especulação
Cu(acac)₂	TEG	O-H/álcool (3395) -C-H/carbono saturado (2870) C=O/éster (1738) C=C/alceno (1653)

Nota-se que os picos de O-H alcoólico encontram-se em regiões diferentes, dependendo do solvente orgânico utilizado: para o BA, em 3318/3319 cm⁻¹ e para o TEG, em 3395 cm⁻¹. O excesso dos solventes em todas as reações é a explicação mais razoável para este fato. Em todos os sistemas, foi encontrada a banda representando o estiramento da ligação -C-H. Porém, nem todos os espectros detectaram a formação de carbonos insaturados, devido aos diferentes mecanismos de reação. Este foi o caso do Fe₂O₃ sintetizado em TEG, que não produziu carbonos insaturados, mas resultou em algum éster e alguma cetona. O éster formado presumivelmente não foi o acetato de benzila, diferentemente do Fe(acac)₃ em BA,

pois não foram detectadas ligações C=C aromáticas, pelo menos de explicitamente. No entanto, uma falta de informações na literatura sobre esta síntese não permite que se chegue a uma conclusão sólida acerca do mecanismo da reação, exceto de que se trata de um processo mediado por um poliol.

O $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ com BA deve, em teoria, reagir por eliminação de éter, produzindo éter benzílico e éteres isopropílicos, com picos fortes na região entre $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. No entanto, as únicas bandas presentes nesta faixa, exceto as do BA, são pequenas quedas na transmitância em 1126 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} . Observando os espectros IV dos éteres em questão, pode-se concluir que o pico do éter benzílico está contido em um mais intenso pertencente ao BA, uma vez que este solvente está em maior quantidade. O pico em 1126 cm^{-1} (e possivelmente aquele em 1155 cm^{-1}) pode ser atribuído ao éter di-isopropílico.

Finalmente, no caso do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ com TEG, obteve-se um espectro bastante similar ao do ferro com TEG. O mesmo pico em 1738 cm^{-1} indicando um éster foi encontrado e, em geral, o espectro está idêntico com exceção da cetona em 1711 cm^{-1} detectada no caso do ferro. Em função disto, é plausível sugerir que as bandas do éster e da cetona tenham se mesclado por estarem muito próximas, resultando em um único pico. Assim, ambos os casos poderiam ser explicados pelo mesmo mecanismo, seja ele qual for.

5. Conclusões

As sínteses dos óxidos nanoestruturados de Ti, Fe e Cu segundo o método sol-gel não-aquoso em soluções de BA e TEG foram estudadas. Através das caracterizações complementares via DRX e MET, comprovou-se que houve a formação dos óxidos. As informações sobre as fases encontradas e seus respectivos tamanhos de grão concordaram tanto através da difração de raios-X seguida do refinamento por Rietveld quanto pela difração de elétrons e geração de histogramas. Por FTIR, foi possível reafirmar que mecanismo para a síntese do Fe_2O_3 em solução de BA segue uma condensação aldólica, além de propor motivos justificando o porquê de não se detectar éter no espectro da solução de Ti formada em BA quando esta reação deveria ter ocorrido por eliminação de éter. Demonstrou-

se uma similaridade nos produtos de ambas as reações analisadas com TEG, sugerindo que estas ocorram pelo mesmo mecanismo, embora este tenha que ser estudado mais a fundo.

5.1. Considerações Futuras

Certos aspectos deste trabalho ainda requerem uma otimização antes de afirmar que as sínteses as quais foram tratadas foram bem compreendidas. A reação entre $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e BA, por exemplo, não foi bem sucedida, tornando necessário estudar os parâmetros ótimos para a obtenção de nanopartículas de óxido de cobre. Além disso, convém que se faça uma caracterização por FTIR dos sistemas reacionais em tempos intermediários, para acompanhar a formação e consumo das espécies. Isto ajudaria não somente na identificação das espécies formadas ao longo da reação, mas também no ajuste da proporção soluto/solvente para que o excesso de solvente orgânico não comprometa a análise dos espectros. Por fim, deve-se efetivamente estudar a síntese de nanoestruturas híbridas e suas propriedades, visando suas aplicabilidades e conferindo maior relevância a este trabalho.

Referências

- 1 - FIERRO, J. L. G. **Metal Oxides: Chemistry and Applications**. Florida: CRC Press, 2005, 808p.
- 2 - GALVÃO, A. et al. **Síntese e Obtenção de Nanocompósito Constituído de uma Matriz Metálica Ni-Co e Nanopartículas de Alumina**. Disponível em: http://search.mme.yang.art.br/?wpfb_s=S%C3%ADntese+e+Obten%C3%A7%C3%A3o+de+Nanocomp%C3%B3sito+Constitu%C3%ADdo+de+uma+Matriz+Met%C3%A1lica+Ni-Co+e+Nanopart%C3%ADculas+de+Alumina. Acesso em: 27 de jul. 2016.
- 3 - NIEDERBERGER, M. **Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles**. Acc. Chem. Res. 2007, v.40, p. 793-800.
- 4 - NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G. **Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles**. Chem. Eur. J. 2006, v.12, p. 7282-7302.
- 5 - NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. **Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application**. Londres: Springer, 2009, 230p.
- 6 - NIEDERBERGER, M. et al. **A General Soft-Chemistry Route to Perovskites and Related Materials: Synthesis of BaTiO_3 , BaZrO_3 , and LiNbO_3 Nanoparticles**. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, v.43, p. 2270-2273.

- 7 - NIEDERBERGER, M. et al. **Nonaqueous and halide-free route to crystalline BaTiO₃, SrTiO₃, and (Ba,Sr)TiO₃ nanoparticles via a mechanism involving C-C bond formation.** J. Am. Chem. Soc. 2004, v.126, p. 9120-9126.
- 8 - PINNA, N. et al. **Synthesis of yttria-based crystalline and lamellar nanostructures and their formation mechanism.** Small. 2005, v.1, p. 112-121.
- 9 - GARNWEITNER, G. **Nonaqueous Synthesis of Transition-Metal Oxide Nanoparticles and Their Formation Mechanism.** Potsdam, 2005. 170p. Tese de Doutorado (Especialização em química colóide) - Universidade de Potsdam.
- 10 - GRABS, I. M. et al. **Formation mechanism of iron oxide nanoparticles in different nonaqueous media.** Cryst. Growth Des. 2012, v.12, p. 1469-1475.
- 11 - KRAKEN, M. et al. **Formation of magnetic nanoparticles studied during the initial synthesis stage.** Hyperfine Interact. 2014, v.224, n.1, p. 57-63.
- 12 - MASTHOFF, I. C. et al. **Study of the growth process of magnetic nanoparticles obtained via the non-aqueous sol-gel method.** J. Mater. Sci. 2014, v.49, n.14, p. 4705-4714.
- 13 - MASTHOFF, I. C. et al. **Study of the growth of hydrophilic iron oxide nanoparticles obtained via the non-aqueous sol-gel method.** J. Sol-Gel Sci. Technol. 2016, v.77, n.3, p. 553-564.
- 14 - CUI, H. et al. **Structure switch between α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles.** Adv. Powder Technol. 2013, v.24, n.1, p. 93-97.
- 15 - HONG, Z. S. et al. **A convenient alcoholothermal approach for low temperature synthesis of CuO nanoparticles.** Mater. Lett. 2002, v.52, p. 34-38.
- 16 - YU, X. et al. **Effective band gap reduction of titanium oxide semiconductors by codoping from first-principles calculations.** Int. J. Quantum Chem. 2013, v.113, p. 2546-2553.
- 17 - KALATHIL, S. et al. **Band gap narrowing of titanium dioxide (TiO₂) nanocrystals by electrochemically active biofilms and their visible light activity.** Nanoscale. 2013, v.5, p. 6323-6326.
- 18 - KHAN, H.; BERK, D. **Synthesis, physicochemical properties and visible light photocatalytic studies of molybdenum, iron and vanadium doped titanium dioxide.** Reac. Kinet. Mech. Cat. 2014, v.111, p. 393-414.
- 19 - AZONANO. **Copper Oxide (CuO) Nanoparticles: Properties, Applications.** Disponível em: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3395>. Acesso em: 19 de jul. 2016.
- 20 - BUONSANTI, R. et al. **Seeded growth of asymmetric binary nanocrystals made of a semiconductor TiO₂ rodlike section and a magnetic gamma-Fe₂O₃ spherical domain.** J. Am. Chem. Soc. 2006, v.128, n.51, p. 16953-16970.
- 21 - LEE, I. S. et al. **Ni/NiO core/shell nanoparticles for selective binding and magnetic separation of histidine-tagged proteins.** J. Am. Chem. Soc. 2006, v.128, n.33, p. 10658-10659.
- 22 - YAO, G. et al. **Direct reduction of copper oxide into copper under hydrothermal conditions.** Res. Chem. Intermed. 2011, v.37, p. 351-358.
- 23 - CHUI, Jon. **Pictorial Guide to Interpreting Infrared Spectra.** Disponível em: <http://www.jon.hk/2010/09/pictorial-guide-to-interpreting-infrared-spectra>. Acesso em: 24 de jul. 2016.
- 24 - HANSON, John. **Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups.** Disponível em: <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html>. Acesso em: 24 de jul. 2016.