

Desenvolvimento e caracterização de partículas nanorecobertas à base de nanoargilas de haloisita

(Development and characterization of nanocoated particles based on halloysite nanoclay)

T. P. Silva¹, C. W. Raubach¹, M. A. Ullmann¹, N. L. V. Carreño^{1,2}, S. Cava², M. R. F. Gonçalves², M. R. Nunes³

¹Instituto de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS

²Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, RS

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS
neftali@ufpel.edu.br

Resumo

O desenvolvimento de nanocompósitos para recobrimento de superfícies de partículas tem sido alvo de inúmeras pesquisas, devido ao fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas, ausentes em tamanho macro e microscópico, são observadas nesses novos nanomateriais. Este trabalho apresenta o procedimento de preparação de nanocompósitos à base de nanoargila de haloisita nanorecoberta com TiO₂ e Ni, usando o método dos precursores poliméricos. Através dessa síntese foram obtidas partículas de tamanho médio variando entre 7 e 35 nm. Os produtos obtidos foram caracterizados por fisissorção de N₂ a 77 K, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Os resultados mostram que a obtenção do nanorecobrimento é uma estratégia altamente promissora para a fabricação de novos compósitos, baseados em TiO₂/Ni na superfície da argila, com aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: nanocompósitos, nanorecobrimento, dióxido de titânio, níquel.

Abstract

The development of nanocomposites for surface coating of particles have been the main focus of research in several areas. The new unusual physical and chemical properties absent in the same material in macro and microscopic size are observed in these new nanomaterials. This work presents a procedure for preparation of nanocomposites based on "halloysite nanoclay" particles nanocoated with TiO₂ and Ni, using the polymeric precursor method. By means of this synthesis, particle size ranging between 7 and 35 nm were obtained. The products were characterized by size, physisorption of N₂ at 77 K, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy. The results show that the preparation of nanocoatings is a highly promising strategy for the fabrication of novel composites based on TiO₂/Ni on clay surfaces with technological applications.

Keywords: nanocomposites, nanocoating, titanium dioxide, nickel.

INTRODUÇÃO

O processo de nanorecobrimento, também conhecido como partículas recobertas, consiste na combinação de dois materiais, um agindo como matriz e outro como cápsula (partículas), resultando em estruturas com funcionalidade e propriedades físico-químicas diferentes daquelas encontradas nas matérias-primas originais [1]. Uma das principais aplicações das partículas recobertas é a formação de barreiras de difusão para controlar o crescimento de grãos, ou ainda, na modificação das propriedades físicas da matriz e químicas da superfície da cápsula. As partículas nanométricas ao serem submetidas à sinterização sofrem um

processo de aglomeração e, conseqüentemente, o aumento do tamanho do grão com o incremento da temperatura de sinterização. Este fenômeno pode afetar as propriedades de escala nanométrica do material. O compósito cerâmico Al₂O₃-ZrO₂ foi sintetizado e testado na forma de pastilhas, o que resultou numa melhora das propriedades mecânicas [2]. Segundo Tago e cols. [3], o recobrimento de nanopartículas (ou nanopartículas core-shell) é uma boa alternativa para associar diferentes propriedades, permitindo que a área superficial (casca) seja a cataliticamente ativa [4]. A maioria dos trabalhos reportados sobre estruturas core-shell referem-se ao recobrimento de metais [5], carbetos [6] e polímeros [7]. Porém, recentemente, alguns óxidos também têm sido

utilizados como matriz para recobrimento [8].

O dióxido de titânio tem sido utilizado como catalisador, membrana cerâmica porosa, em células solares foto-sensíveis e sensores de umidade. O níquel incorporado nas composições das argilas tem uso na produção de capacitores de cerâmica por possuir propriedades elétricas. Já as argilas “halloysite nanoclay” (nanoargilas haloisita) possuem a capacidade de melhorar as propriedades dos compósitos que as empregam, a partir do aumento da rigidez, resistência ao calor (por serem refratárias), diminuição da absorção, redução da inflamabilidade e de translucidez. Lembrando que essas argilas são alumino-silicatos naturais [9], compostas de partículas ocas de diâmetros nanométricos e formato tubular. Por estas propriedades, as argilas podem ser utilizadas para a entrega controlada de drogas em locais específicos do organismo [10]. Visando a ampliação da gama de aplicabilidade dos materiais citados, sintetizou-se, neste trabalho, nanocompósitos à base de dióxido de titânio e óxido de níquel sobre uma matriz de nanoargila haloisita utilizando o método dos precursores poliméricos. Os nanocompósitos foram caracterizados por meio de diferentes técnicas cristalográficas, morfológicas e físico-químicas.

Espera-se que, com a união dessa tríade - TiO₂, NiO e nanoargilas haloisita -, otimizar as propriedades destes materiais e que novas propriedades surjam, ampliando a sua utilização, principalmente quanto à estabilização da matriz com a fina camada de recobrimento de óxidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos nanocompósitos de TiO₂/Ni

As nanopartículas TiO₂/NiO em uma matriz de argila nanoestruturada foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini [11]. Neste método, um citrato metálico foi obtido por meio da dissolução do ácido cítrico [(HOO)CCH₂C(OH)C(OOH)CH₂C(OOH)] (Synth) e do isopropóxido de titânio [Ti(OC₃H₇)₄] (Acros) em água, numa relação molar 3:1. Posteriormente, o sistema foi aquecido a 70 °C, resultando em uma solução límpida e estável. A seguir, foi adicionado etilenoglicol (C₂O₂H₆) para promover a reação de poliesterificação do citrato de titânio. A relação molar entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi fixada em 60:40 peso%. A reação de polimerização ocorre em temperaturas moderadas, normalmente abaixo de 100 °C em recipiente aberto e sob agitação. A amostra obtida foi identificada como resina 1. Uma segunda amostra foi preparada, nas mesmas condições e proporções, utilizando nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (Vetec), e foi identificada como resina 2. Obtidos os precursores poliméricos, inicialmente, adicionou-se a nanoargila haloisita (Aldrich) à resina 1 e a solução foi sinterizada em uma mufla a 250 °C por 2 h (etapa de pré-pirólise). O pré-tratamento térmico a que são submetidos os precursores poliméricos tem como objetivo eliminar a maior parte do material orgânico e água [15]. A amostra

obtida foi macerada e levada a um forno tubular para sinterizar a 450 °C por 3 h. Posteriormente, a amostra calcinada foi adicionada à resina 2 e a mistura sinterizada em uma mufla a 250 °C por 2 h. O compósito obtido, constituído de nanoargila haloisita, resina 1 e resina 2, foi macerado e afim de se obter diferentes graus de cristalinidade, pirolisado em diferentes temperaturas por 3 h. As temperaturas de pirólise foram 450, 700, 900 e 1000 °C e estas amostras identificadas como RTiNi450, RTiNi700, RTiNi900, RTiNi1000, respectivamente. A taxa de aquecimento do forno tubular foi mantida constante a 20 °C/min. A etapa da pirólise em atmosfera de ar permite a formação gradual e controlada da fase cristalina das partículas de dióxido de titânio e níquel (também na forma de óxido), respectivamente. Para que se obtivesse um parâmetro de comparação, pelo mesmo método de obtenção de precursores poliméricos, foram preparadas amostras comportando apenas titânio. As amostras obtidas foram pirolisadas a 400, 700, 900 e 1000 °C e identificadas como RTi400, RTi700, RTi900, RTi1000, respectivamente. Além disto, também se aplicou o mesmo tratamento na obtenção de duas amostras de argila não introduzida como matriz precursora. As amostras foram calcinadas a 500 °C, sendo uma em atmosfera inerte (N₂) e a outra em atmosfera oxidante (Ar).

Caracterização

Os produtos obtidos foram caracterizados por isotermas de adsorção-desorção de N₂ a -196 °C em equipamento Autosorb-1, Quantachrome Instr. Para o cálculo de área superficial específica foi utilizado o método BET [12] e para o cálculo de distribuição de poro, o método BJH [13]. Os dados de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu RX6000 com radiação Cuka (λ=0,1542 nm). O tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas de TiO₂-NiO, após o tratamento térmico, foi obtido utilizando-se a largura à meia altura dos picos dos difratogramas, introduzida na equação de Scherrer (A) [14]:

$$D_{Sch} = \frac{K\lambda}{[(\beta_{obs})^2 - (\beta_p)^2]^{1/2} \cos(\phi)} \quad (A)$$

na qual D_{Sch} é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda (0,154 nm), K é a constante igual a 1, ϕ é o ângulo de difração do plano cristalino, β_{obs} é a largura a meia altura do pico de intensidade 100% das amostras e β_p é a largura a meia altura do pico de difração do padrão (Si). Neste trabalho o perfil do pico de difração foi ajustado utilizando-se a função Lorentz para calcular a largura à meia altura.

A caracterização microestrutural e morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Shimadzu SSX-550. Os nanomateriais obtidos foram também caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão em microscópio Jeol 2010 operando a 200 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução da fase cristalina das partículas do nanocompósito TiO_2 -NiO, suportados na argila, em função da temperatura de pirólise e da atmosfera atuante, inerte (N_2) e oxidante (Ar), foi obtida a partir dos resultados de medidas de difração de raios X, Fig. 1. Os dados obtidos coincidem com os arquivos JCPDS 89-4920 e 89-4921. Por meio dos padrões pôde-se observar que o titânio apresenta duas fases nos nanocompósitos caracterizados: anatase e rutilo. Para o óxido de titânio, a mudança da fase cristalina anatase para rutilo ocorre em torno de 700 °C (Fig. 2). No entanto, esta temperatura pode variar de 400 a 1200 °C dependendo de variáveis como o método de preparação do pó, atmosfera de calcinação e do tipo e/ou quantidade de aditivos [16], conforme ilustrado na Fig. 1, que reflete o resultado para as amostras calcinadas a 500 °C [17]. A Fig. 1 também mostra como o Ni exerce um efeito característico sobre a matriz cristalina contendo TiO_2 (calcinada com atmosfera oxidante e inerte). A matriz calcinada em atmosfera inerte apresentou picos característicos de Ni na forma metálica. Adicionalmente, a amostra calcinada em ar apresentou picos bem característicos correspondentes à fase cristalina de NiO. Outro fato que merece atenção é o aparecimento de uma nova fase cristalina de NiTiO_3 (JCPDS 33-0960) em temperaturas relativamente baixas (500 °C).

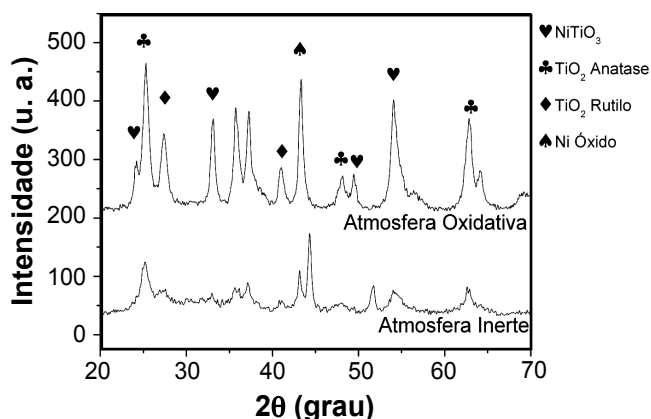


Figura 1: Difratoograma de raios X das amostras à base de Ni e Ti suportadas na argila e calcinadas a 500 °C / 2 h sob atmosfera inerte e oxidante.

[Figure 1: XRD patterns of samples based on Ni and Ti supported on clay calcined at 500 °C / 2 h in inert and oxidant atmosphere.]

Na Fig. 2, nas amostras contendo partículas de nanoargila haloisita funcionalizadas com TiO_2 , ocorre a formação da fase cristalina anatase a 500 °C, cujo pico característico é encontrado em 2θ 25,3 (pico de maior intensidade para esta fase). Quando a temperatura de tratamento térmico aumenta (≥ 700 °C), os picos da fase rutilo começam a surgir e há uma atenuação na intensidade dos picos da fase anatase. Após o tratamento térmico a 1000 °C apenas a fase rutilo está presente, sendo que o sinal de maior intensidade para o rutilo encontra-se em $2\theta = 27,9$.

Para comprovar a influência do níquel nas fases cristalinas

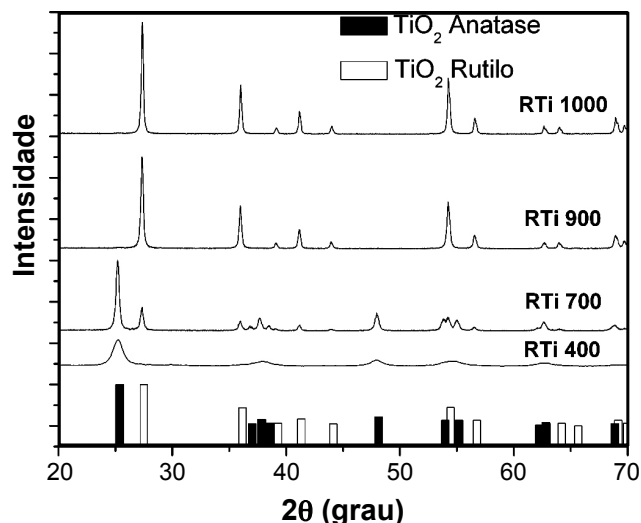


Figura 2: Difratoograma de raios X das amostras baseadas em argila recoberta com TiO_2 calcinadas em diferentes temperaturas.

[Figure 2: XRD patterns of samples based on TiO_2 coated clay calcined at different temperatures.]

do nanocompósito TiO_2 -NiO, foram estudadas por difração de raios X amostras contendo uma matriz de nanoargila haloisita funcionalizada, inicialmente apenas com óxido de titânio e, posteriormente, com uma resina (preparada pelos métodos dos precursores poliméricos à base de níquel). Na Fig. 3 pode-se observar nitidamente uma gradativa transição de fases, onde se tem o desaparecimento da fase anatase e o aumento da fração cristalina rutilo [18]. Praticamente, a 900 °C já não se observa mais a fase anatase, há apenas rutilo como fase principal. Conclui-se, então, que o Ni tem influência nessa mudança de fase, pois sua presença altera, mesmo que em pequena proporção, a cristalinidade da fase rutilo a 700 °C, reduzindo-a significativamente na amostra contendo NiTiO_3 em comparação às amostras que não contém Ni. Verifica-se também uma considerável redução na intensidade dos picos da fase anatase para a amostra RTiNi 700, quando comparada com o difratograma de RTi700. Os picos característicos da fase cristalina de NiTiO_3 são somente observados em elevadas temperaturas, acima de 900 °C. Assim, os sítios do compósito a base de argila contendo Ni são preservados mesmo em temperaturas elevadas; dessa forma, é mostrado que superfícies modificadas com óxido de titânio podem manter sua estabilidade a altas temperaturas e representar um fator importante para futuras aplicações. Dentre as aplicações mais contundentes, cita-se a possível utilização destes sólidos como catalisadores de células a combustível, juntamente com um oxidante, gerando um potencial eletroquímico a partir de cargas gasosas [19], já que a temperatura não afetaria os seus sítios ativos.

Outras utilizações referem-se a óxidos com estrutura perovskita (NiTiO_3) [20], onde a sua aplicabilidade como sensores de umidade é bastante citada. O titanato de bário (BaTiO_3) possui funcionalidade eficientemente comprovada como sensor de umidade [21] por apresentar alta constante dielétrica [22]; portanto, é plausível que

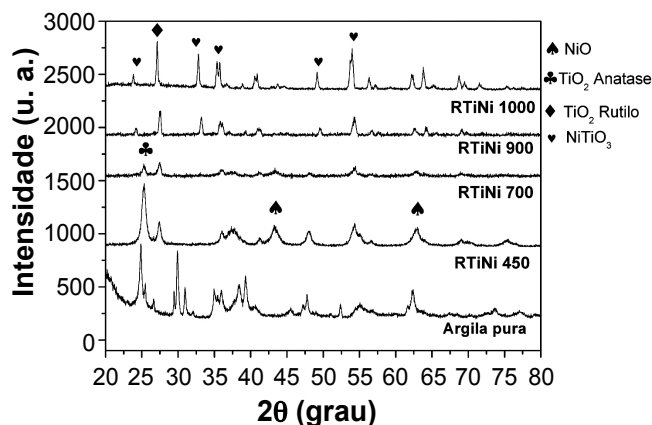


Figura 3: Difratograma de raios X das amostras contendo argila recoberta com Ni e TiO_2 calcinadas em diferentes temperaturas.
[Figure 3: XRD patterns of sample based on Ni and TiO_2 coated clay calcined at different temperatures.]

TiNiO_3 também apresenta propriedades semelhantes em termos da condutividade elétrica, pois a constante dielétrica de compósitos contendo níquel também é bastante elevada [23]. Além do que, o bário apresenta número de oxidação igual a +2 na estrutura da perovskita de BaTiO_3 ; admitindo que Ni adquira igual configuração eletrônica e apresente o mesmo número de oxidação, o titanato de níquel, obrigatoriamente, mostrar-se-á com vacâncias similares e as bandas de condução consideradas serão muito parecidas. Essa característica de alta permissividade das perovskitas implica que o material aqui obtido pode ter utilidade, também, como material de interface para capacitores [22], aliados as propriedades da nanoargila haloisita. A transformação anatase-rutilo é afetada pelo método de preparação da amostra, pela presença de impureza ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação [16]. Todas estas variáveis envolvidas no processamento dos materiais alteram significativamente a cinética e o mecanismo pelo qual as transformações ocorrem, sendo que estas podem ser maiores ou menores que a titânia pura. No óxido de titânio, outro fator que merece atenção muito especial nos estudos de transformação de fase é o tamanho das partículas, uma vez que a área superficial, reatividade e estabilidade química estão diretamente relacionadas com a dimensão dos agregados ou cristalitos. O tamanho médio dos cristalitos dos nanocompósitos à base de argila e TiO_2/NiO , após o tratamento térmico, foram obtidos utilizando-se a largura à meia altura dos picos nos difratogramas,

Tabela I - Tamanho médio do cristalito da fase anatase determinado pela equação de Scherrer a partir dos resultados obtidos na Fig. 3.

[Table I - Crystallite sizes of the anatase phase determined by Scherrer's equation from results obtained in Fig. 3.]

Fase Cristalina	Tamanho de cristalito (nm)	Temperatura de sinterização (°C)
Ti Anatase (111)	2,33	450
	4,56	700
Ti Rutilo (111)	4,28	450

Tabela II - Tamanho médio do cristalito (da fase rutilo) determinado pela equação de Scherrer [14] a partir dos resultados obtidos na Fig. 3.

[Table II - Crystallite sizes of the rutile phase determined by Scherrer's equation from results obtained in Fig. 3.]

Fase Cristalina	Tamanho de cristalito (nm)	Temperatura de sinterização (°C)
Ti Rutilo (111)	4,42	700
	13,64	900
	91,59	1000

calculados pela equação de Scherrer. O incremento na temperatura de calcinação do TiO_2 além de favorecer o fenômeno de transição de fase, também pode ser responsável por alterações nas propriedades das partículas. Dessa forma, o aumento da temperatura de calcinação pode promover a coalescência das partículas, aumentando o seu tamanho médio e diminuindo a área superficial específica do material. Sendo assim, o aumento da temperatura de sinterização exerce papel fundamental no processo de formação das partículas cristalinas, pois a temperatura na qual se efetua a calcinação determina o aumento do tamanho médio dos cristais, como se observa nas Tabelas I e II.

Isotermas de adsorção de nitrogênio estabelecem a quantidade de N_2 adsorvido ou desorvido por um sólido em função da pressão relativa (P/P_0), onde P é pressão de trabalho e P_0 é a pressão de vapor do N_2 na temperatura de -196°C . A Tabela III mostra as áreas superficiais específicas calculadas pelo método BET, volume de poros e diâmetro médio de poro, ambos calculados pelo método BJH para as amostras a base de argila contendo níquel e titânio. Os estudos dos resultados da Tabela III revelaram que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre a diminuição

Tabela III - Área superficial, diâmetro e volume de poros das amostras contendo Ti e Ni.

[Table III - Surface area, diameter and pore volume of samples with Ti and Ni.]

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)	Diâmetro de poro (Å)	Volume de poro na adsorção (cm^3/g)	Volume de poro na desorção (cm^3/g)
RTiNi 700	53,16	17,5	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$
RTiNi 900	2,35	29,9	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-2}$
RTiNi 1000	0,62	31,6	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$

da área superficial, pelo fato de aumentar a cristalinidade dos metais presentes. Já a nanoestrutura da argila pura possui área superficial menor (igual a 28,0 m²/g) que a amostra calcinada a 700 °C, pois não há uma superfície recoberta cujo perímetro é combinado à área da matriz – como ocorre nas amostras que tiveram o tratamento em sua superfície. Nota-se também que o diâmetro de poro tende a aumentar, o que reflete a formação de poros mais largos, porém muito mais rasos.

A análise do volume de gás sorvido aplicado, tanto ao ramo da adsorção como da dessorção, revela que as quantidades são equivalentes (há uma pequena quantidade de gás dessorvida superior à adsorvida devido, provavelmente, à geometria cônica dos poros que dificulta a injeção de gás ao interior de poros, mas facilita sua retirada). Este resultado indica que o material pode ser empregado como sensor de gases por apresentar característica de fraca interação com o adsorbato, cuja importância reside no fato de facilitar o processo de desgaseificação do sólido [24].

A Fig. 4 apresenta as isotermas de fisissorção de N₂ para três amostras contendo níquel em sua estrutura e verifica-se que as amostras mostram possuir mesoporos, porém com geometria bastante diferenciada. A amostra RTiNi700 possui uma histerese característica de poros com formato cônico ou fendas formadas por placas paralelas do material na superfície da argila. A amostra RTiNi900 apresenta uma histerese característica formada por poros cilíndricos cujas extremidades abertas conferem ao menisco uma forma cilíndrica na adsorção e hemisférica quando da dessorção. E, por fim, a amostra RTiNi1000 não apresenta histerese, porém isso não indica necessariamente a ausência de porosidade;

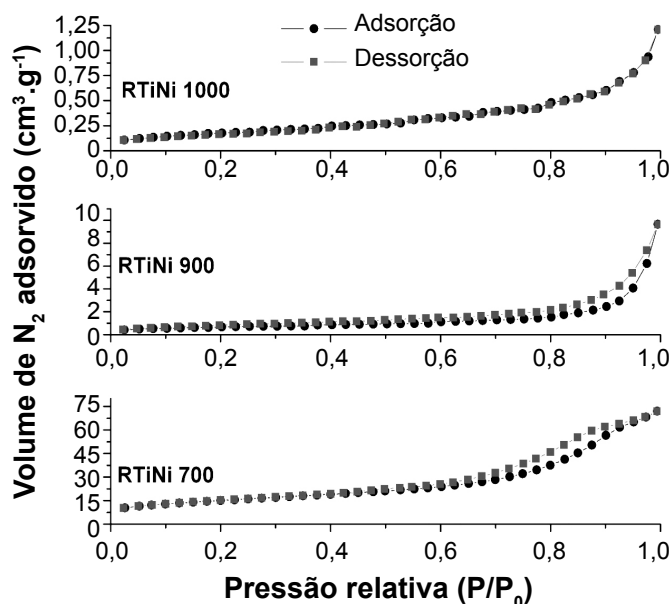


Figura 4: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

[Figure 4: Nitrogen adsorption/desorption isotherms of samples calcined at different temperatures.]

canais afunilados e cônicos também podem gerar isotermas cujo processo adsorativo é muito semelhante ao processo dessorativo [25], o que reforça mais uma vez a aplicabilidade desse material em sensores de gás.

Na Fig. 5 são observadas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Estas fotomicrografias revelam resultados preliminares, nos quais foram misturadas as duas resinas poliméricas à base de níquel e titânio juntamente com a matriz sólida de argila. Na imagem A nota-se o formato da argila (forma de bastões) e algumas áreas sem o recobrimento com o titânio. A imagem B reflete as partículas aderidas à superfície do material. Este procedimento mostrou eficácia reduzida e, portanto, o método foi adaptado, optando-se por funcionalizar a matriz de argila com TiO₂, seguido de um procedimento de calcinação para posteriormente recobrir as partículas com a resina contendo o sal de níquel.

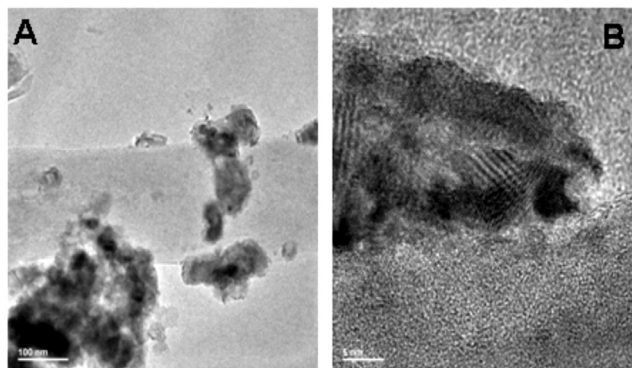


Figura 5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (FEG) das amostras calcinadas a 450 °C. Ambas a e b mostram nanoargila haloisita parcialmente recoberta.

[Figure 5: Field emission scanning electron microscopy micrograph of sample heat treated at 450 °C. Both a and b display the partially coated halloysite nanoclay.]

As observações acima são corroboradas pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão das amostras preliminares (Fig. 6), onde se pode observar mais perfeitamente o recobrimento da amostra de argila. Em algumas áreas as amostras de argila foram totalmente recobertas, mostrando a parcial eficiência do método empregado no recobrimento.

Na Fig. 7 são mostradas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras sintetizadas a 1000 °C (A) e a 450 °C (B). Há um aumento na cristalinidade dos materiais obtidos conforme aumenta a temperatura de síntese dos nanocompósitos. Assim sendo, existe uma inter-relação destes resultados com os de difração de raios X, nos quais se observou um aumento no tamanho dos cristalitos calculados de forma semi-empírica com a equação de Scherrer, e da área superficial. Portanto, os resultados nas micrografias e nos difratogramas de raios X concordam com a área superficial específica das amostras, cujas dimensões diminuem de forma inversamente proporcional à temperatura de sinterização.

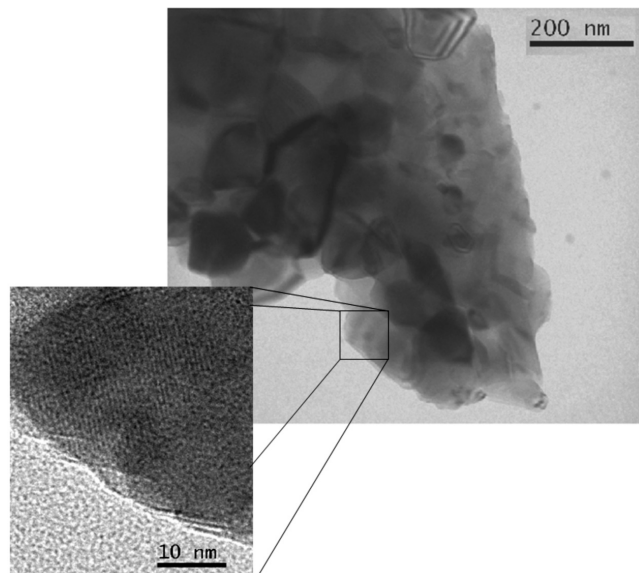


Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra de TiO_2/Ni sintetizada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$; detalhe, imagem obtida em alta resolução.

[Figure 6: TEM micrographs of TiO_2/Ni sample synthesized at $1000\text{ }^\circ\text{C}$; inset shows high resolution TEM image.]

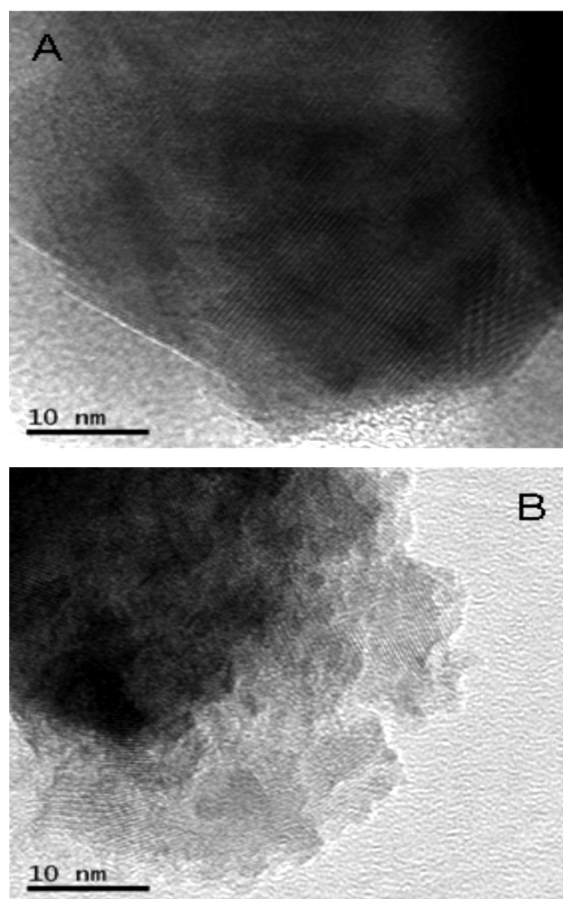


Figura 7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das amostras de TiO_2/Ni sintetizadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (a) e $450\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

[Figure 7: HRTEM micrographs of TiO_2/Ni sample synthesized at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and $450\text{ }^\circ\text{C}$ (b).]

CONCLUSÕES

Foi apresentado um método para obtenção de superfícies nanoestruturadas recobertas com óxido de titânio e óxido de níquel, cuja disposição espacial e constituição química foram confirmadas pela sua caracterização. O procedimento utilizado mostrou-se adequado para a obtenção de nanocompósitos à base da nanoargila haloisita funcionalizada com TiO_2 e NiO , produzindo uma nova fase composta de NiTiO_3 . Os materiais sintetizados apresentaram alto grau de homogeneidade e dispersão dos componentes na matriz cerâmica recobrindo o arranjo estrutural da argila comercial nanoestruturada. O aumento da temperatura favorece o aumento da fração cristalina das amostras porque o incremento na temperatura permite a coalescência dos constituintes do material e interfere favoravelmente nas respectivas transições de fase do TiO_2 . A metodologia apresentada mostra-se como uma alternativa promissora para a obtenção de pós nanométricos, conseguindo tamanhos de partícula controlados, alta pureza e homogeneidade química. Esse processo também tem um custo relativamente baixo e não necessita de técnicas de processamento complexas, vislumbrando as aplicações tecnológicas, como catálise - já que há a preservação dos sítios metálicos e fotocatalíticos do TiO_2 (preferencialmente na fase anatase). Outras utilizações desse material são fundamentadas em suas possíveis propriedades químicas de sorção e elétricas, sendo que estes sólidos poderão funcionar como incrementos de sensores de umidade e dielétricos de capacitores, além de suportes para sensores de gás.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS pelas análises de MET.

REFERÊNCIAS

- [1] Z. Y. Wang, J. X. Chen, F. Zhang, *Rare Metal Mater. Eng.* **37** (2008) 330.
- [2] E. Geuzens, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 3133.
- [3] T. Tago, T. Hatsuta, K. Miyajima, M. Kishida, S. Tashiro, K. Wakabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2188** (2002) 2194.
- [4] J. Lu, L. Gao, K. Nihara, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 2387.
- [5] T. Hatano, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, T. Yogo, K. Kikuta, H. Yoshida, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 507.
- [6] J. Grabis, D. Jankovica, D. Berzins, M. Chera, I. Zalite, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** (2004) 179.
- [7] J. Deng, C. He, Y. Peng, J. Wang, X. Long, P. Li, *Synth. Met.* **139** (2003) 295.
- [8] N. L. V. Carreno, M. R. Nunes, I. T. S. Garcia, *J. Nanoparticle Res.* **11** (2009) 955.
- [9] A. C. V. Coelho, P. S. Santos, H. S. Santos, *Quím. Nova* **30** (2007) 146.
- [10] S. R. Levis, P. B. Deasy, *Int. J. Pharmaceutics* **243**

- (2002) 125.
- [11] M. Pechini, US Pat. 3.330.697 (1967).
- [12] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309.
- [13] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 373.
- [14] E. W. Nuffield, X-Ray Diffraction Methods, John Willey and Sons, New York, EUA (1986) 491.
- [15] A. P. Maciel, E. Longo, E. R. Leite, Quím. Nova **26** (2003) 855.
- [16] S. Ryias, G. Kryshnan, P. N. Mohan Das, Ceram. Int. **32** (2006) 593-597.
- [17] JCPDS 21-1272, Int. Centre for Diffraction Data, versão 2.00 (1998).
- [18] S. Ryias, G. Kryshnan, P. N. Mohan Das, J. Braz. Chem. Soc. **19** (2008) 1026.
- [19] O. Yamamoto, Electrochim. Acta **45** (2000) 2423.
- [20] K. P. Lopes, L. S. Cavalcante, A. Z. Simões, J. A. Varela, E. Longo, E. R. Leite, J. Alloys Comp. **468** (2009) 327.
- [21] J. Wang, X. Wang, X. Wang, Sens. Actuat. B **108** (2005) 448.
- [22] Y. Pu, W. Chen, H. T. Langhammer, Cerâmica **51** (2005) 217.
- [23] V. L. O. Brito, Cerâmica **52** (2006) 227.
- [24] M. I. Baraton, Sens. Actuators B **31** (1996) 33.
- [25] C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Cerâmica **39** (1993) 13. (Rec. 04/02/2010, Ac. 28/05/2010)