

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO - FATEC/SP
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

ANDRÉ VENTURA PIAGGIO DOS SANTOS

SÍNTESE DE COMPOSTOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE
TITÂNIA

São Paulo
2014

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO - FATEC/SP
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM MATERIAIS

ANDRÉ VENTURA PIAGGIO DOS SANTOS

Síntese de compostos nanoestruturados à base de titânia

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Tecnologia
em Materiais da Faculdade de
Tecnologia de São Paulo como
requisito para obtenção do título de
Tecnólogo em Materiais.**

Orientador: Prof Dr. Valter Ussui

São Paulo
2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Fernando e Anaí e às minhas irmãs, Lígia e Marília, que desde sempre me incentivaram nos estudos.

Agradeço ao amor da minha vida, Jéssica que nesses últimos 3 anos e meio esteve sempre ao meu lado e que continuemos felizes para sempre.

Aos professores que fizeram esta graduação possível, em especial aos professores Newton Saito, Davinson Mariano e Vanessa Del Cacho, que no último ano de graduação deram o primeiro empurrão na ênfase.

Ao meu orientador, Valter Ussui e os meus co-orientadores Dolores Lazar e Valter Kenji que, com muita paciência, me ajudaram nas sínteses laboratoriais, nos relatórios e com incentivos para continuar os meus estudos.

Aos meus amigos fatecanos, em especial ao Jeferson e Alexandre, que me ajudaram no andar do curso, sendo dentro ou fora da sala de aula.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalinas do rutilo (a) e anatásio (b).....	11
Figura 2 - Autoclave utilizada neste trabalho.....	14
Figura 3 - Mecanismo proposto da formação dos nanotubos de titânia.....	15
Figura 4 - Modelo proposto de formação dos nanotubos	16
Figura 5 - Diagrama resumido do procedimento experimental	17
Figura 6 – Procedimento de homogeneização.....	18
Figura 7 – Procedimento de filtragem (A) e destilação azeotrópica	
Figura 8 - Micrografias MEV dos compostos nanoestruturados de TiO_2 preparados pela destilação azeotrópica (A) e tratamento hidrotérmico (B).....	19
Figura 9 - Micrografia MEV das amostras cerâmicas Tm (a) e Th (b) de TiO_2 após sinterização, polimento e ataque térmico.....	21
Figura 10 - Micrografia MET da cerâmica de TiO_2	21
Figura 11 - Micrografia MEV-FEG dos nanotubos de TiO_2	22
Figura 12 - Micrografia MEV-table top variando a concentração de TiO_2 em 10% (A) e 50% (B).....	23
Figura 13 - Difração de raios X das amostras de TiO_2 , previamente à calcinação..	23
Figura 14 - Difrações de raios X das amostras de TiO_2 , sinterizadas à 1500°C por 1 hora.....	24
Figura 15 - Difrações de raios X das amostras variando a sua temperatura de calcinação.....	25
Figura 16 - Micrografia MEV do material com adição de céria.....	25
Figura 17 - Micrografia MEV-FEG do material com adição de cálcio.....	26
Figura 18 - Micrografia MEF-FEG da titânia dopada com 5% de zircônia.....	26
Figura 19 - Micrografia MEF-FEG da titânia dopada com 10% de zircônia.....	27
Figura 20 – Micrografia MEF-FEG da titânia dopada com 15% de zircônia.....	27
Figura 21 - Difrações de raios X das amostras dopadas com ZrO_2 à verde.....	28

Figura 22 - Difrações de raios X das amostras dopadas com ZrO_2 calcinadas a 400°C	29
Figura 23 - Difrações de raios X das amostras dopadas com ZrO_2 calcinadas a 600°C.....	30
Figura 24 - Difrações de raios X das amostras dopadas com ZrO_2 calcinadas a 800°C.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da titânia	10
Tabela 2. Análise por EDS.....	22
Tabela 3. Análise por BET.....	22

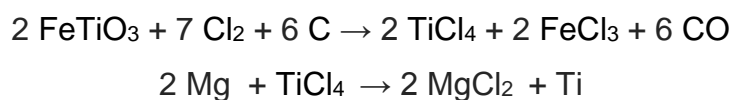
Sumário

1-	INTRODUÇÃO	8
1.1-	Objetivos	9
2-	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1 -	Titânio	10
2.2 -	Zircônio.....	11
2.3 -	Cério	12
2.4 -	Cálcio.....	12
2.5 -	Síntese hidrotérmica	13
2.5.1 –	Reator pressurizado	14
2.6 –	Nanomateriais	15
3-	MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 –	Reagentes e equipamentos.....	16
3.2 –	Procedimento experimental.....	17
3.2.1 –	Síntese de TiO_2	18
3.2.2 –	Síntese dos nanotubos e adição dos dopantes	19
4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1 –	Síntese da cerâmica.....	20
4.2 -	Síntese dos nanotubos	21
4.3 –	Adição dos dopantes	25
5-	CONCLUSÕES.....	31
5.1 –	Síntese da cerâmica.....	31
5.2 –	Síntese dos nanotubos	31
5.3 –	Adição dos dopantes	31
6-	REFERÊNCIAS.....	32

1- INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica hoje em dia está sendo, em geral, muito rápida, tendo como um dos focos a melhoria dos materiais.

O metal titânio é um metal abundante e de baixa toxicidade e apresenta um custo metalúrgico muito alto pelo fato de apresentar um elevado grau de complexidade no seu processo de purificação. Para a fabricação de titânio metálico, a principal técnica é o processo Kroll, que utiliza como matéria prima os minérios de titânio – rutilo, mais puro, - ou - ilmenita, mais impuro, que é submetido a uma reação com gás cloro e coque de petróleo e clorado num reator de leito fluidizado a 100°C obtendo-se um produto de aspecto esponjoso, impuro, contendo tetracloreto de titânio (TiCl₄). Após a obtenção do tetracloreto, o mesmo é reduzido em um processo magnesiotérmico utilizando magnésio metálico, em um reator com temperatura de 800~850°C, para a obtenção do titânio puro¹. Pode-se exemplificar o processo com as seguintes reações:



O dióxido de titânio, TiO₂, também conhecido como titânia, é o óxido natural do metal titânio. É um material bem conhecido devido às suas propriedades superficiais e uma de suas aplicações de destaque é como fotocatalisador. Neste campo, pode ser empregado em pigmento, sensores de gás, tratamento de ar ou água poluído, componente de biocidas inorgânicos, células fotovoltaicas para produção de hidrogênio e energia e outros².

A redução nas dimensões das partículas de um sólido, em uma ou mais ordens de grandeza, pode alterar de forma significativa as propriedades deste sólido.

Destacadas propriedades físicas e mecânicas podem ser desenvolvidas a partir da elevada fração de átomos que se concentram nos contornos de grãos com dimensões nanométricas, podendo ser destacadas a deformação superplástica, o controle da banda de energia (band gap), baixa condutividade térmica, redução da temperatura de sinterização e o aumento da área de superfície específica³.

Vários métodos de síntese têm sido citados na literatura para a produção de óxido de titânio nanoestruturado, por exemplo, técnicas baseadas em Sol-Gel, síntese por combustão, precipitação de hidróxidos e síntese hidrotérmica, entre outros.⁴

Os nanotubos podem ser obtidos a partir do pó de titânia com alta concentração de NaOH pelo método hidrotermal⁵. Os nanotubos vêm sendo estudados e foram encontrados caminhos para serem aplicados, sendo eles, catalisadores, fotocatalise e bioeletro catálise, baterias de lítio, estocadores e sensores de hidrogênio, células solares e materiais de troca iônica⁶.

O titânio pode ser encontrado em duas diferentes estruturas cristalinas, rutilo e anatásio. A fase anatásio apresenta maior reatividade, sendo mais utilizada na fotocatalise por ser meta estável e ser uma fase que é formada em temperaturas relativamente baixas e que sob aquecimento (acima de 400°C) transforma-se em rutilo.

1.1- Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar a síntese dos pós cerâmicos de TiO₂ pela coprecipitação de hidróxidos, utilizando a destilação azeotrópica e o método hidrotérmico.

Outro ponto foi estudar a síntese dos nanotubos de TiO₂ pelo método hidrotérmico variando a concentração de titânia e verificar os efeitos de aditivos na microestrutura da cerâmica, sendo eles o óxido de zircônio, óxido de cério, CTAB (*cetyltrimethylammonium bromide*) um surfactante catiônico usado para síntese de nanopós e óxido de cálcio .

A adição de zircônio visa tirar proveito das características deste aditivo para melhorar as propriedades mecânicas do nanotubo, o cálcio foi adicionado com o intuito de preparar compósitos com aplicações na área de biomateriais, com a céria busca-se obter materiais com melhores características para aplicação em células fotovoltaicas, enquanto que a adição do CTAB procurou-se verificar o efeito de um surfactante catiônico nas características dos compostos.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Titânio

O titânio pertence ao grupo IVB na tabela periódica de elementos, seu número atômico é 22 e seu número de oxidação mais estável é 4, mas em ambientes redutores pode também apresentar os estados de oxidação 3 ou 2.

Minérios de titânio de interesse econômico são encontrados na natureza na forma de óxidos (*rutilo* - TiO_2), associados a outros minérios (*ilmenita* – $\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}$) e um pequeno número de suas variações. A preparação de óxido de titânio é feita por meio da digestão de ilmenita em ácido sulfúrico a quente ou pela cloração e oxidação do rutilo⁷.

O óxido de titânio, ou titânia (TiO_2), tem 03 polimorfos, o rutilo (tetragonal - $P4_2/mmm$), anatásio (tetragonal - $I4_1/amd$) e brookite (ortorrômbico - $Pcab$). O rutilo é a única forma estável, enquanto o anatásio e a brookite são metaestáveis em todas as temperaturas e se transformam em rutilo, de forma irreversível, sendo esta transição fortemente dependente do método de síntese do óxido, da atmosfera, tamanho de grãos e impurezas^{8,9}.

O número de coordenação do titânio com o oxigênio no rutilo é 6, os parâmetros de rede das estruturas do titânio são apresentadas na tabela 1, e na figura 1 são apresentadas as estruturas cristalinas do rutilo (a) e anatásio (b).

Tabela 1 - Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da titânia.

Estrutura cristalina	Sistema	Parâmetro de rede (nm)		
		a	b	c
Rutilo	tetragonal	0,4584	-	0,2953
anatásio	tetragonal	0,3733	-	0,937
brookite	romboédrico	0,5436	0,9166	0,5135

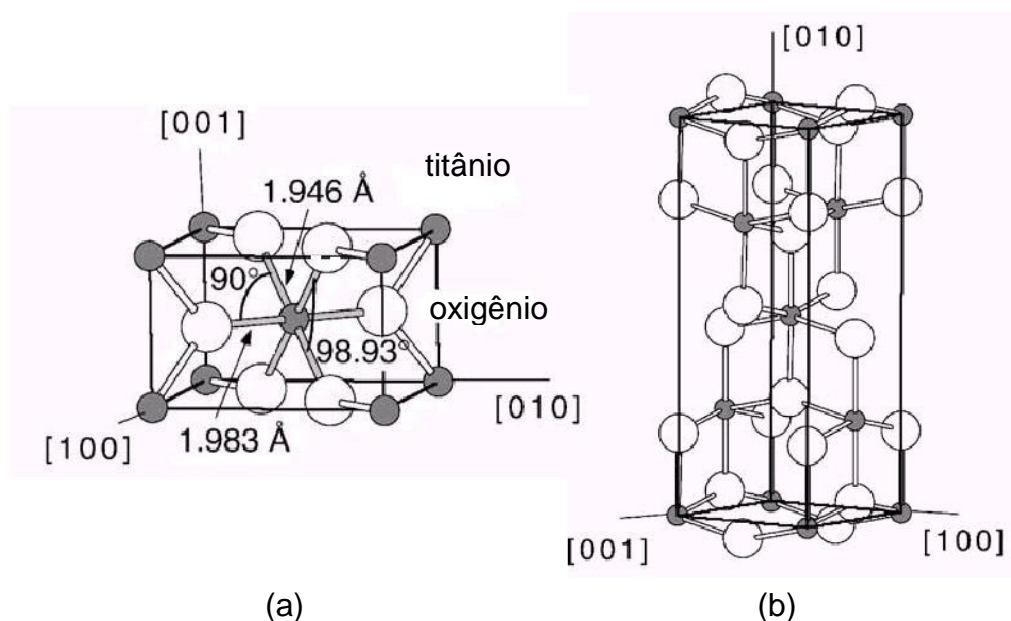


Figura 1 - Estruturas cristalinas do rutilo (a) e anatásio (b).

2.2 - Zircônio

Cerâmicas à base de zircônia são amplamente estudadas por apresentarem destacadas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas e químicas. Algumas cerâmicas de zircônia estabilizada são reconhecidas como as de maior resistência e tenacidade à fratura, entre aquelas com uma única fase¹⁰, e outras estão entre os condutores iônicos mais utilizados¹¹. O conjunto dessas propriedades possibilita aplicações como meios de moagem, revestimentos em turbinas, catalisadores, biomateriais, dispositivos eletroquímicos, componentes para células a combustíveis e outros¹².

A zircônia na sua forma pura, no entanto, não é indicada para as citadas aplicações, pois sofre transformações de fases cristalinas ao ser submetido a ciclos de aquecimento e resfriamento, que resultam em colapso estrutural da cerâmica. A melhoria das propriedades mecânicas e da condutividade iônica está associada à incorporação de óxidos de metais, na forma de dopantes. A presença destes promove transformações estruturais que acomodam tensões e permitem a estabilização, à temperatura ambiente, das fases normalmente estáveis somente em altas temperaturas¹³.

2.3 - Cério

O cério ocorre na natureza junto às outras terras raras em minérios como as areias monazíticas e é separado por meio de processos químicos e físicos como a precipitação fracionada, troca iônica e extração por solventes.. O Cério metálico é prateado e pertence aos lantanídeos (terras raras), assemelha-se ao ferro tanto na cor quanto no brilho, porém é macio, maleável e dúctil.

Na forma de óxido, o CeO_2 é utilizado em mantas de lampião, como catalisador e abrasivo para polimentos de vidros. Como aditivo para a titânia, alguns autores sugerem seu uso para ampliar a faixa de absorção da luz solar, normalmente restrita à região da luz ultravioleta^{14,15}.

2.4 - Cálcio

O cálcio é produzido a partir da eletrólise de uma amálgama de mercúrio (HgO) e cal (CaO) pelo químico britânico Humphry Davy (1778-1829). Posteriormente o cálcio, na forma pura e isolada, foi obtido pela eletrólise ígnea do cloreto de cálcio (CaCl_2) anidro, que é um subproduto do processo Solvay (processo de obtenção do carbonato de cálcio), fundido:

- cátodo: $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$
- anodo: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^-$

Atualmente, ele é obtido pela fusão da cal com alumínio metálico. O cálcio puro não é muito estável quando exposto ao ambiente, por isso não é muito utilizado sendo mais encontrado na forma de hidróxido, carbonato e óxido (cal) de cálcio.

O cálcio pode ser aplicado como eliminador de gases residuais, agente redutor, desoxigenador, dessulfurizador e descarbonizador de ligas metálicas. Os compostos de cálcio são usados na fabricação de uma enorme variedade de produtos que vai de tintas a fertilizantes.

Em processos industriais como na curtição de couros e no refino do petróleo, utiliza-se o óxido de cálcio (CaO), sendo preparado pela decomposição térmica do

carbonato de cálcio (CaCO_3). Uma vez hidratado, o CaO forma a cal hidratada, cuja suspensão em água é muito usada como uma tinta branca de baixo custo para pintar paredes e meio-fio de ruas.

2.5 - Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é uma técnica de cristalização de substâncias pelo aquecimento de soluções aquosas em altas pressões, também denominada como método de síntese química em solução e tem por objetivo a obtenção de pós de alta pureza, cristalinidade e dimensões micro ou nanométricas.

Os meios reacionais para realização da síntese são o solvente, o reagente dissolvido e o mineralizante. O solvente é o meio no qual a reação irá acontecer, eles podem ser água, HCl , HBr , NH_3 , entre outros. O reagente dissolvido é o material a ser estudado, podendo ele ser óxidos, hidróxidos, sais, ácidos ou bases. E por fim existem os agentes mineralizantes, que são aditivos orgânicos ou inorgânicos com função de controlar o pH da reação (podendo alcalinos ou sais de caráter ácidos) e também é utilizado para aumentar a taxa de solubilidade dos reagentes dissolvidos.

No caso desse trabalho, foi utilizado uma base forte como mineralizante (NaOH) e com o aumento do pH do meio reacional, ocorre um aumento na taxa de cristalização. O OH^- é um agente mineralizador poderoso, promovendo a dissolução dos reagentes, colocando-os e os mantendo em solução (aumenta a concentração), propiciando a supersaturação, condição necessária para a síntese hidrotérmica.

A síntese hidrotérmica apresentam vantagens, sendo elas:

- ✓ uma técnica que utiliza baixas temperaturas de produção ($100\sim 400^\circ\text{C}$);
- ✓ apresenta alto grau de homogeneidade química, com alto rendimento de produto sendo ele de alta pureza;
- ✓ tamanho de partícula bem controlado (partículas nanométricas até micrométricas);
- ✓ técnica que apresenta reagentes de baixo custo.

Porém apresentam também desvantagens:

- ✓ necessita de autoclaves para ocorrer a reação;

- ✓ não pode ser empregada para todos os óxidos. ^{16,17}

2.5.1 – Reator pressurizado

É um equipamento construído em aço inoxidável e equipado com válvulas de segurança. Revestimento interno de material não reativo, como o teflon. Por ser um equipamento que está sujeito a temperaturas e pressões altas por períodos longos, deve apresentar uma resistência mecânica elevada.

Sua vedação deve apresentar um bom desempenho para manter as temperaturas e pressões constantes para as reações acontecerem. Assim como, o material interno da autoclave deve apresentar resistência a ataques de ácidos, base e óxidos.



Figura 2 - Autoclave utilizada neste trabalho

2.6 – Nanomateriais

Podem ser considerados nanomateriais qualquer tipo de material que tenha pelo menos uma de suas dimensões físicas menores que 100nm. Os materiais nanoestruturados têm sido alvo de um grande número de trabalhos de pesquisa, pois a redução nas dimensões das partículas de um sólido, em uma ou mais ordens de grandeza, pode alterar de forma significativa as propriedades deste sólido¹⁸.

Destacadas propriedades físicas e mecânicas que podem ser destacadas a partir da elevada fração de átomos que se concentram nos contornos de grãos com dimensões nanométricas.

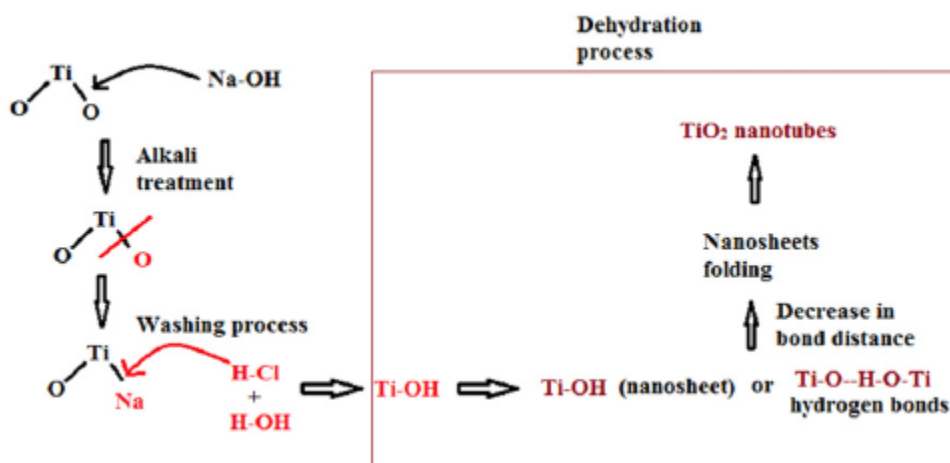


Figura 3 - Mecanismo proposto da formação dos nanotubos de titânia.

Com a utilização da síntese hidrotérmica, foi proposto por Wong *et al*, um mecanismo de formação dos nanotubos de titânia. Tal mecanismo envolve a quebra da ligação Ti-O pelo hidróxido de sódio e a troca do oxigênio pelo sódio para formação do titanato de sódio, na qual é necessária uma etapa de lavagem ácida (ácido clorídico), que “ataca” o titanato, quebrando a ligação do sódio, formando hidróxido de titânio, demonstrado na figura 3.¹⁹

Por fim a formação dos nanotubos é realizada a partir de um rearranjo da estrutura do material, formando fragmentos planares flexíveis de titânia (-Ti-O-Ti-O-) que se enrolam sobre si mesmos, formando a estrutura nanométrica²⁰, como é demonstrado na figura 4.

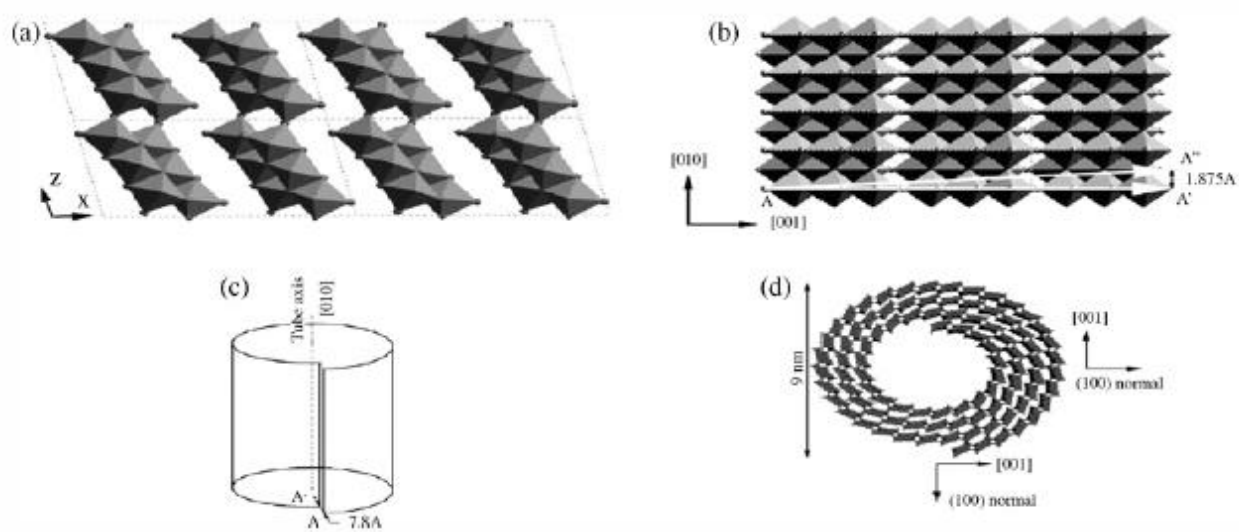


Figura 4 – Modelo proposto de formação dos nanotubos.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi separado em duas partes. A primeira parte foi dedicada à síntese da cerâmica para verificação do melhor método para obtenção dos pós cerâmicos de TiO_2 .

A segunda parte foi dedicada à preparação de nanotubos por meio da síntese hidrotérmica com a variação da concentração de titânia e a utilização de dopantes para verificar o seu efeito na formação/estrutura dos nanotubos.

3.1 – Reagentes e equipamentos

As matérias primas dos processos de síntese foram soluções aquosas de cloreto de titânio preparadas no laboratório de Insumos Cerâmicos do CCTM, a partir de óxido de titânio comercial, já preparadas anteriormente.

Como reagentes, foram utilizados hidróxido de sódio P.A. (Merck), óxido de titânio P.A. (Casa bem-te-vi), óxido de cério $<5\mu\text{m}$ 99,9% (Aldrich) e água deionizada e óxido de cálcio.

Para caracterização da cerâmica foram utilizados o Microscópio Eletrônico de Varredura MEV-tabletop com EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), usado para caracterização química do material (Hitachi TM 3000), um MEV-FEG (Jeol

JSM-6701F), um Microscópio Eletrônico de Transmissão (Jeol JEM-2100) e difratômetro de Raios-X (Rigaku DMAX3000).

3.2 – Procedimento experimental

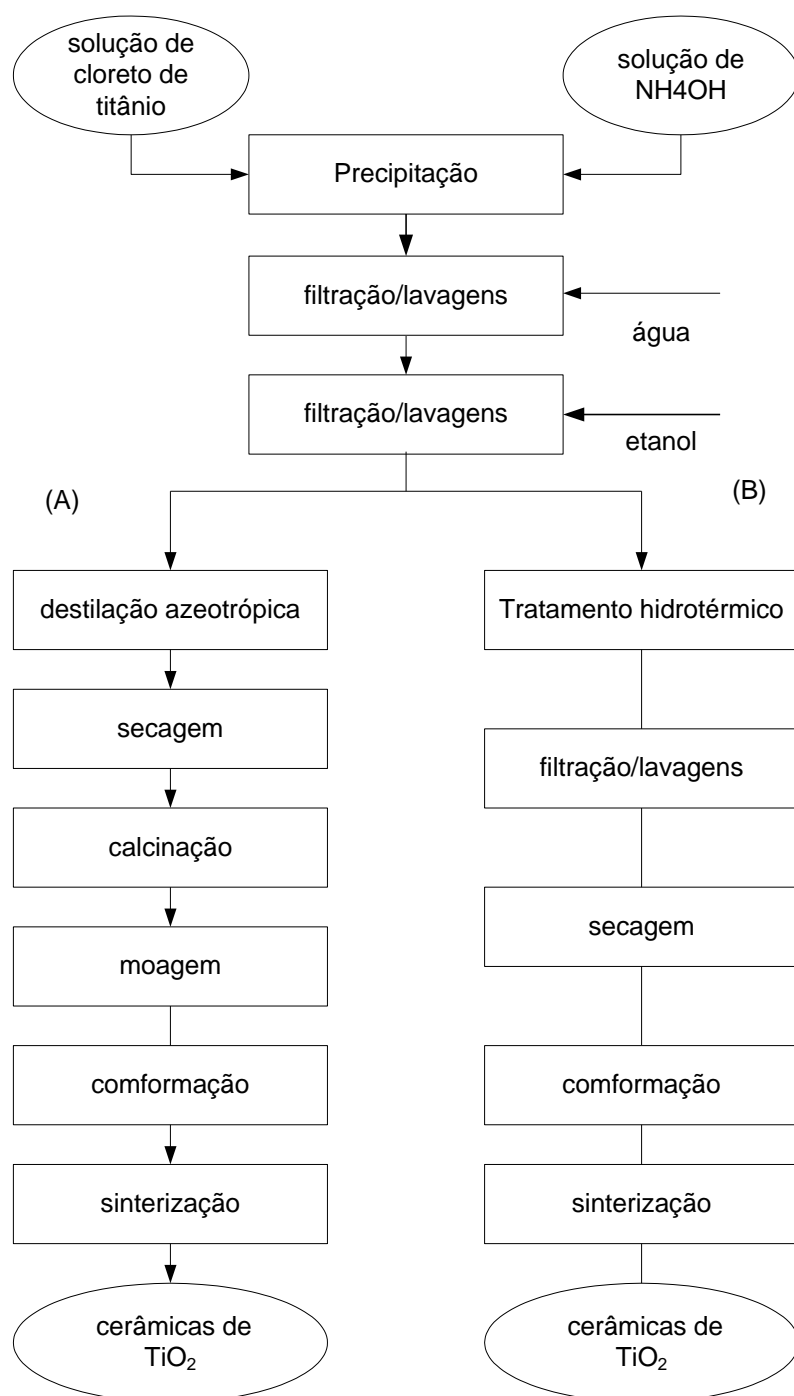


Figura 5 – Diagrama resumido do procedimento experimental.

3.2.1 – Síntese de TiO_2

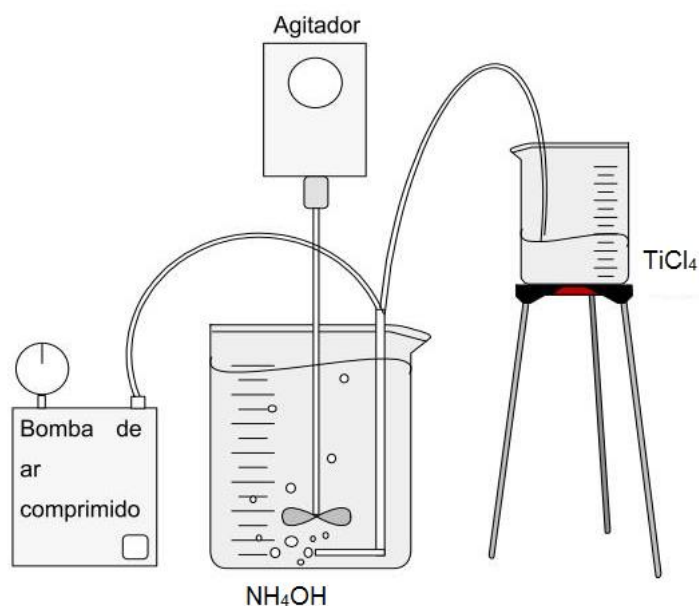


Figura 6 – Procedimento de homogeneização

Primeiramente, o tetracloreto de titânio foi misturado ,com auxílio de uma mangueira, ao hidróxido de amônio, com agitação constante e injeção de ar comprimido.

Após dez minutos de homogeneização, a mistura foi filtrada e lavada como demonstrada na figura 7A. Essa lavagem é feita pela adição de água à amostra depositada no papel de filtro. Depois de feito o teste de cloreto com nitrato de prata, são feitas mais duas lavagens, uma com etanol e por fim com butanol.

O material depositado no papel de filtro é separado em um béquer e deixado de repouso em butanol por 12 horas.

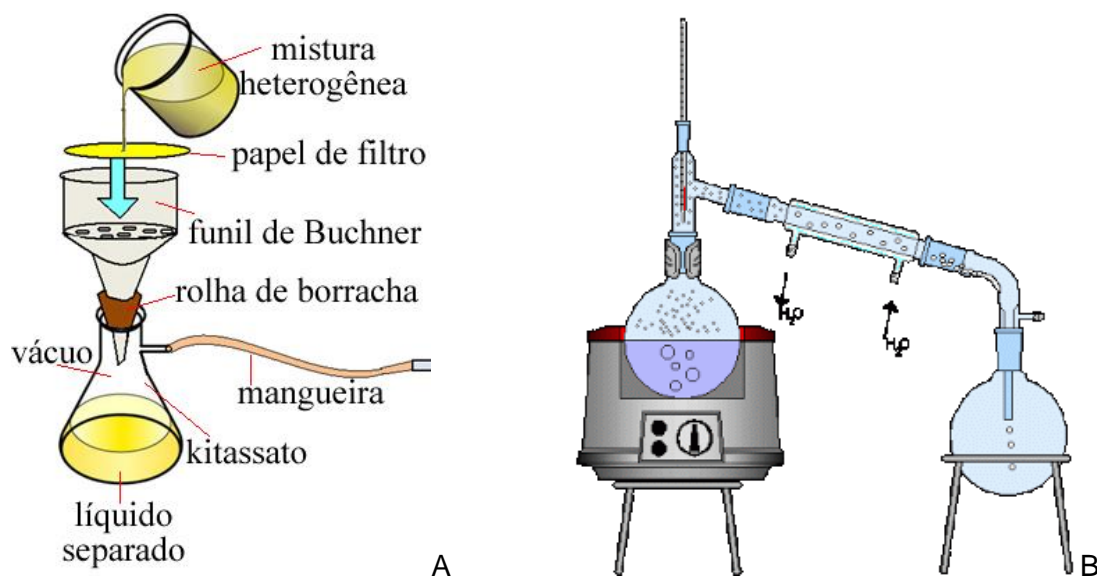


Figura 7 – Procedimento de filtragem (A) e destilação azeotrópica

O material é levado para a destilação azeotrópica que consiste em uma fonte de calor direta ao material, para secagem do mesmo. Após seco, material é levado para o almofariz de ágata para desaglomeração. E por fim é levado para calcinação/sinterização

Para a preparação dos pós cerâmicos de TiO_2 pelo método hidrotérmico a diferença é que após as lavagens, o material é levado para a autoclave, por 24 horas à 120°C . É feita uma filtração simples, secagem em estufa à 80°C por 24 horas. E por fim é feita sua conformação, é sinterizado a 1500°C por 1 hora e enviado para caracterização.

3.2.2 – Síntese dos nanotubos e adição dos dopantes

O procedimento adotado para a síntese dos nanotubos foi a síntese hidrotérmica por se tratar de um método convencional para a obtenção de nanopós e pela facilidade da utilização do reator.

Tal síntese consistiu em adicionar os reagentes no recipiente de teflon na proporção de 7.2g de TiO_2 , 100mL de água e 40g de NaOH. Foram feitos experimentos variando em 50 e 10% em massa de titânia.

Na adição dos dopantes, foi colocado 10% em massa de óxido de cálcio e óxido de cério, em relação à titânia. E por fim, foram feitos experimentos variando a massa da zircônia em 5, 10 e 15% em massa em relação à titânia.

Após a mistura dos reagentes, eles foram deixados no reator à 150°C por 24 horas. Em seguida foram secados em estufa à 70°C e desaglomerados em almofariz de ágata. Por fim foram mandados para caracterização.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Síntese da cerâmica

Na figura 8 são apresentadas micrografias das cerâmicas obtidas pela destilação azeotrópica (A) e hidrotérmica (B) e que na destilação, a cerâmica apresenta partículas de dimensões reduzidas e aglomeradas de aproximadamente 1µm, enquanto que pelo processo hidrotérmico apresenta-se em fragmentos cerâmicos, com aproximadamente 5µm.

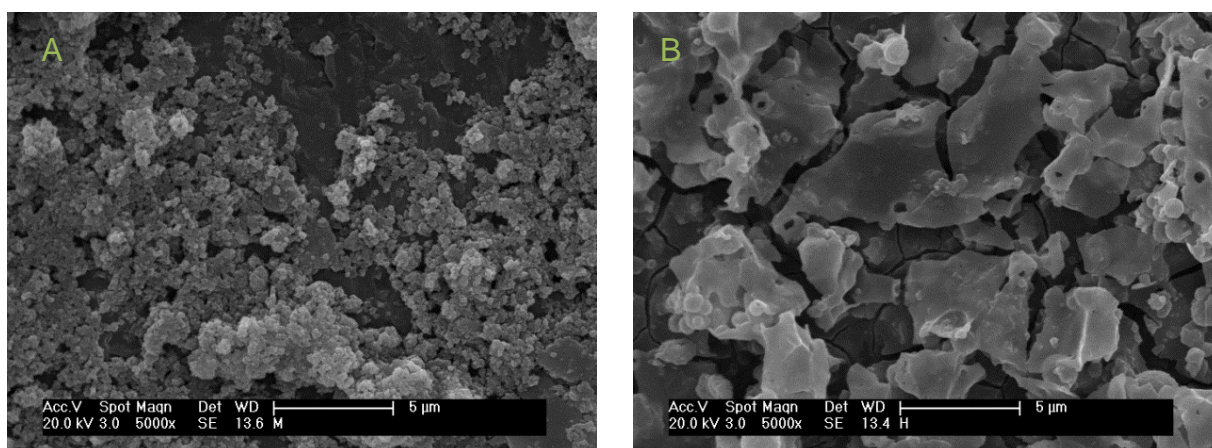


Figura 8 - Micrografias MEV dos compostos nanoestruturados de TiO₂ preparados pela destilação azeotrópica (A) e tratamento hidrotérmico (B)

Na figura 9, as amostras cerâmicas foram sinterizadas a 1500°C por 1 hora, cortadas com disco adiamantado, polidas e submetidas à ataque térmico de 1450°C por 30 minutos. Observa-se que em ambos os casos houve crescimento de grão, tendo dimensões de aproximadamente 50µm.

Outro ponto a ser levado em conta é a porosidade residual do material. Na amostra Th (hidrotérmico), a quantidade de poros aparenta ser maior, sendo eles

intergranulares e a amostra Tm (azeotrópica) apresenta poros nos contornos de grãos.

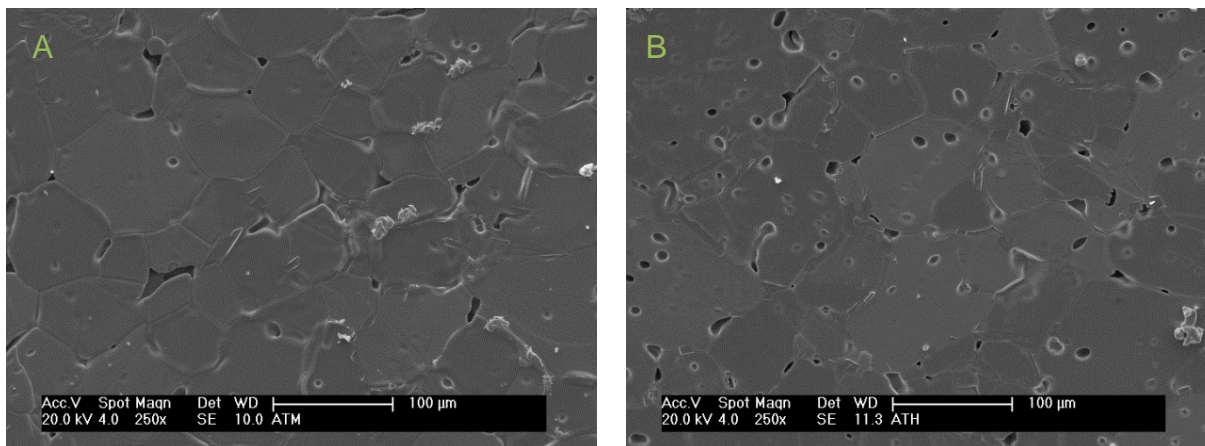


Figura 9 - Micrografia MEV das amostras cerâmicas Tm (a) e Th (b) de TiO₂ após sinterização, polimento e ataque térmico.

4.2 - Síntese dos nanotubos

Na figura 10 é apresentada a micrografia por microscopia eletrônica de transmissão do nanotubo, demonstrando que houve formação das nanoestruturas. Assim como foi proposto no mecanismo de formação da figura 4, o nanotubo é formado por camadas e que se trata de um material oco.

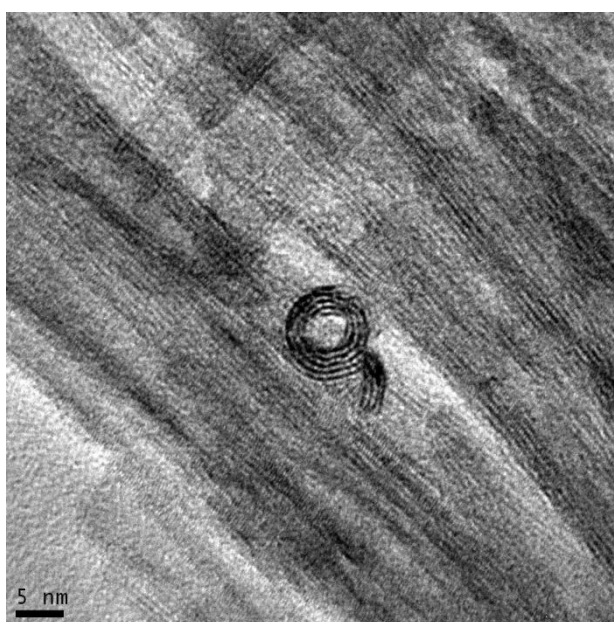


Figura 10 - Micrografia MET da cerâmica de TiO₂

A micrografia MEV-FEG demonstra a formação das nanoestruturas de titânia e que sua distribuição é aleatória, apresentando diâmetro de aproximadamente 20nm com comprimento elevado, sendo uma cerâmica com elevada razão de aspecto.

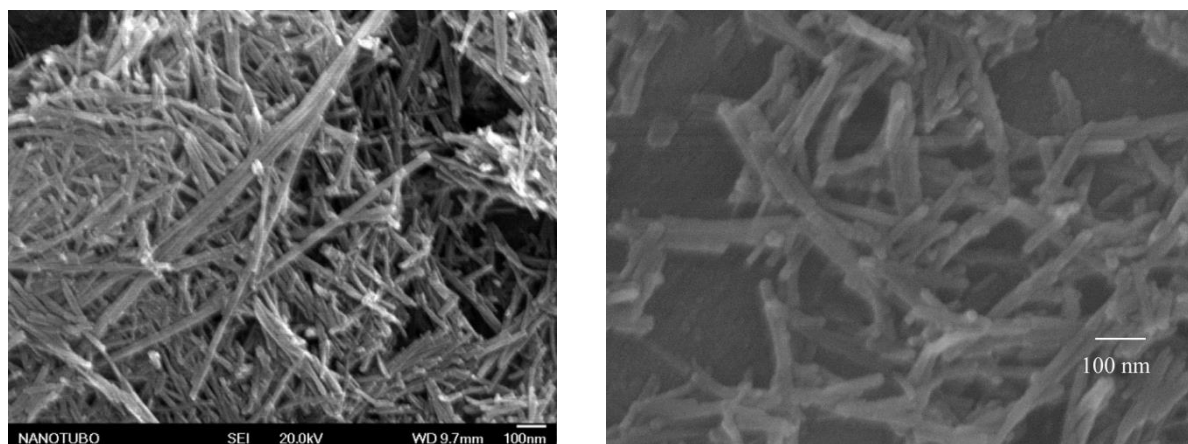


Figura 11 - Micrografia MEV-FEG dos nanotubos de TiO_2

A análise por BET demonstra o aumento de aproximadamente dez vezes na sua área superficial, o que indica a formação de uma estrutura muito menor quando comparada à estrutura da titânia comercial.

Pode-se verificar com a análise por EDS do microscópio, que a cerâmica apresenta uma quantidade considerável de sódio, constatando que há resquícios do mesmo no material.

Tabela 2. Análise por EDS

Elemento	Ti	O	Na
Quantidade (wt%)	47.17	44.59	8.25

Tabela 3. Análise por BET

Amostra	Área de superfície específica (m^2g^{-1})
TiO_2 comercial	24,9
Nano TiO_2	257,2

Pode ser verificado que quando o material é submetido a uma diferença de concentração de óxido de titânio de 10% e 50% em massa, o resultado obtido na cerâmica é uma estrutura aglomerada e envolvida em algum tipo de película.

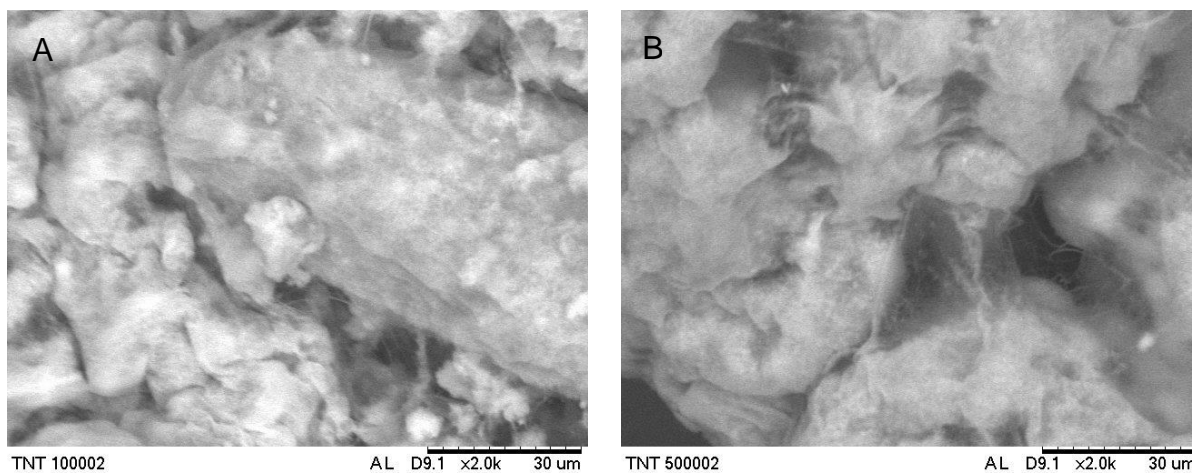


Figura 12 - Micrografia MEV-table top variando a concentração de TiO_2 em 10% (A) e 50% (B)

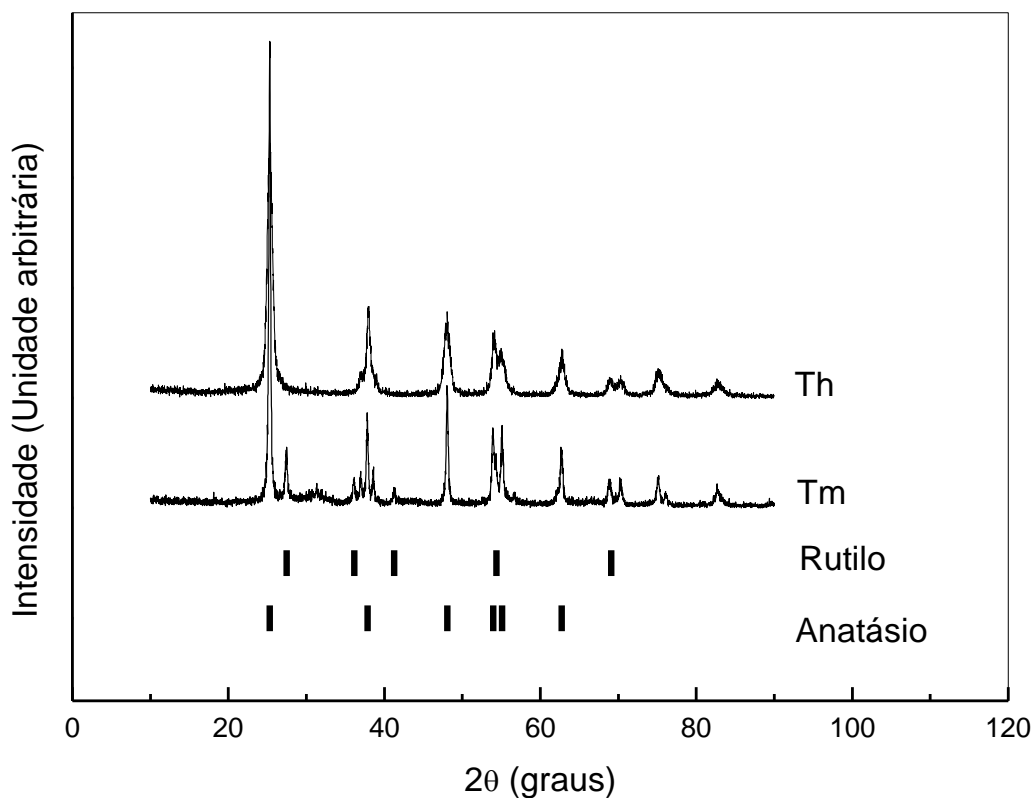


Figura 13 - Difrações de raio X das amostras de TiO_2 , previamente à calcinação

Para a análise de difração de raio X, observa-se que, quando apenas calcinadas (figura 13) a fase anatásio predomina em ambas as amostras e que na Tm apresentam picos da fase rutilo, enquanto que esta fase não é encontrada em quantidades significativas na amostra Th.

As amostras quando submetidas à sinterização (figura 14), pode-se observar que houve mudança de fase. A fase rutilo é predominante em ambas as amostras e que na amostra Tm não apresenta a fase anatásio e na Th podem-se observar resquícios da mesma.

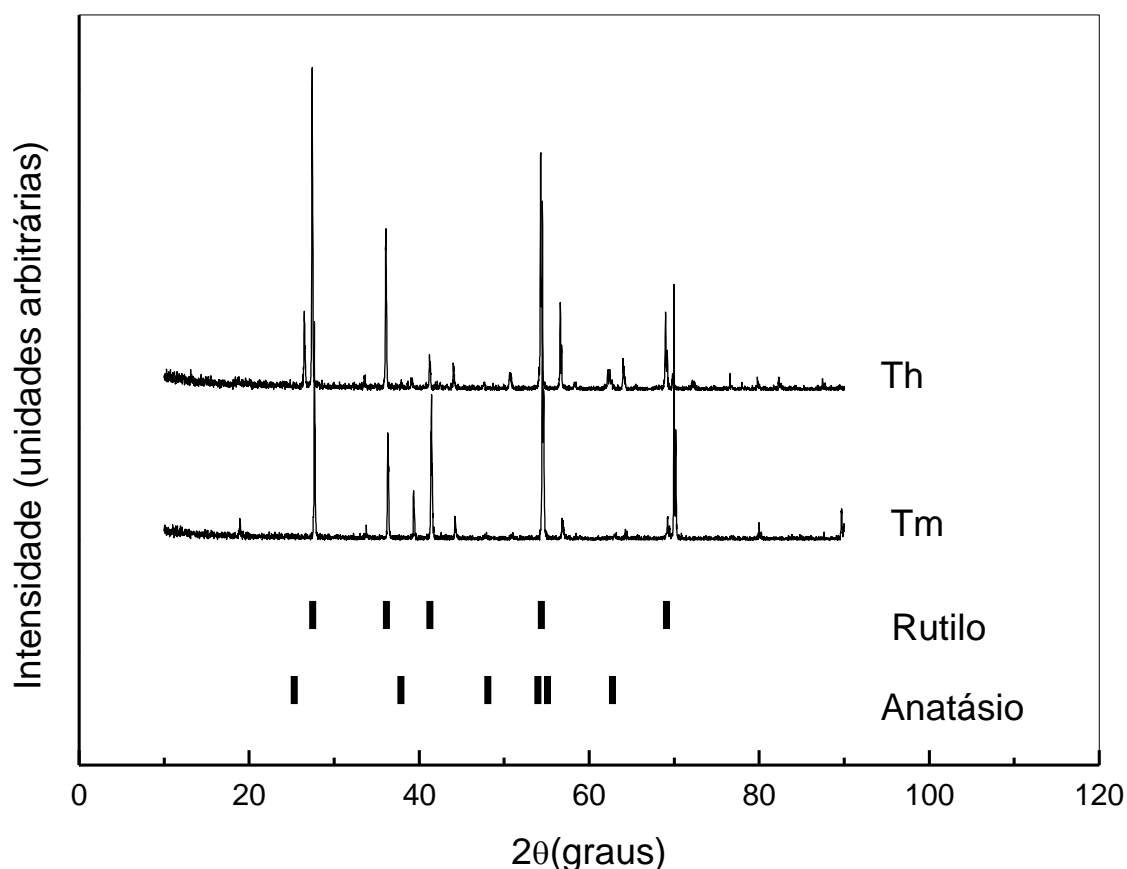


Figura 14 - Difrações de raio X das amostras de TiO_2 , sinterizadas à 1500°C por 1 h

As cerâmicas foram calcinadas em três temperaturas diferentes para verificar a influência da temperatura no material e foram obtidos os perfis das difrações apresentadas na figura 15, e foram comparados com as fichas da ICDD (International Centre for Diffraction Data). Observa-se que há presença de formação de titanato de sódio e maiores resquícios das fases monoclinica e tetragonal.

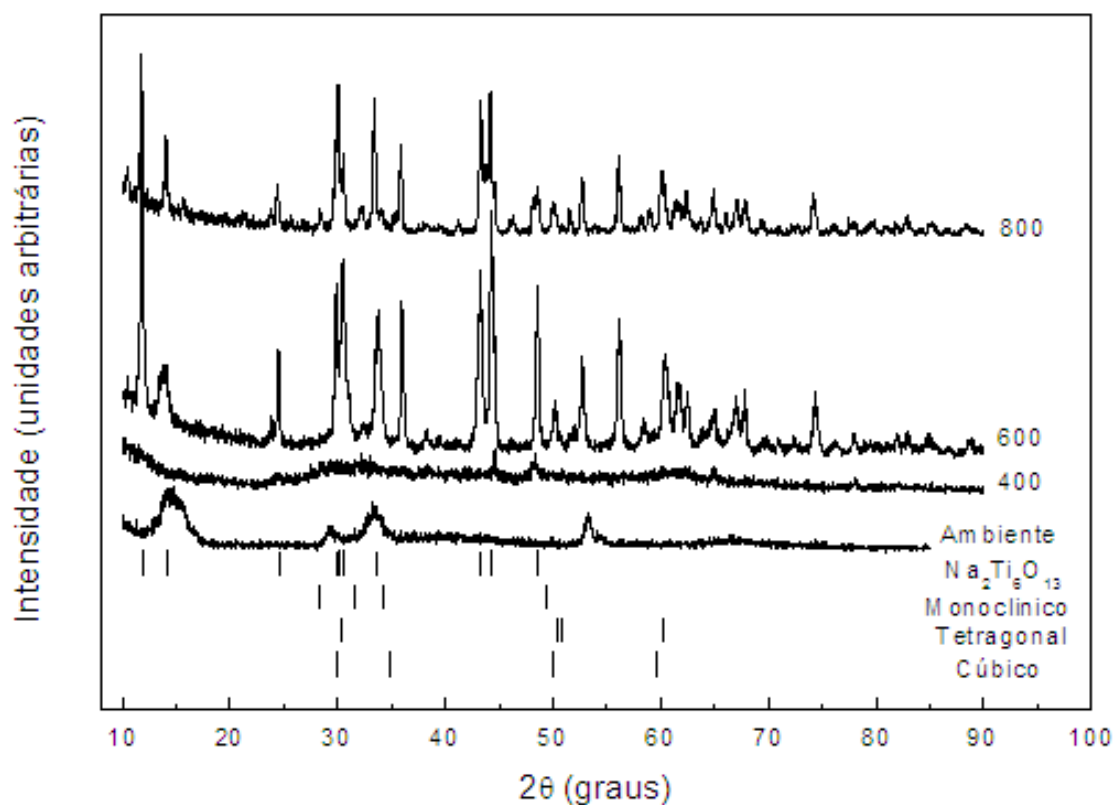


Figura 15 - Difrações de raios-X dos nanotubos variando a sua temperatura de calcinação.

4.3 – Adição dos dopantes

A céria foi adicionada à titânia e pode ser observado na figura 16 que há formação de nanoestruturas na forma de agulhas, porém elas estão aglomeradas em algum tipo de rede, que as mantém juntas.

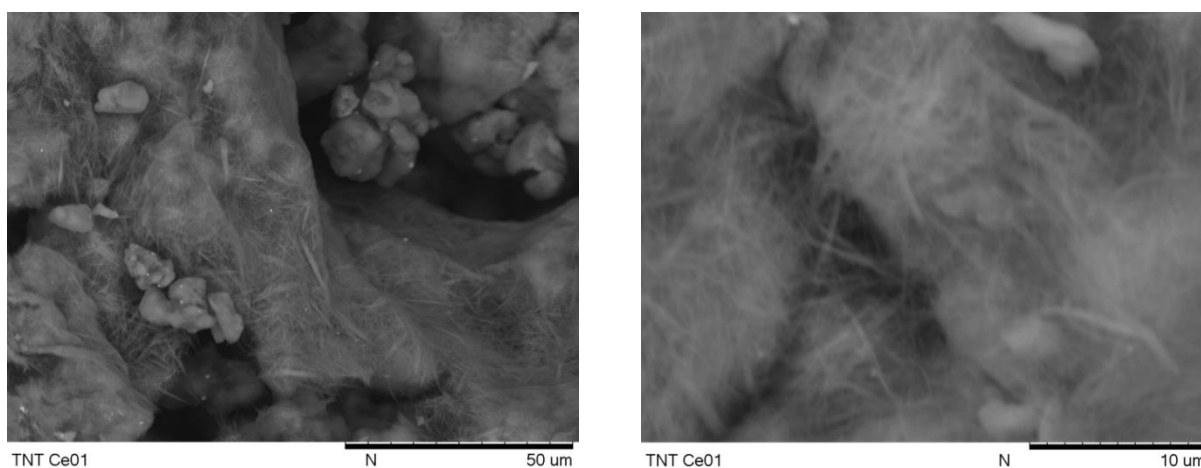


Figura 16 - Micrografia MEV do material com adição de céria

Na figura 17 são apresentadas micrografias MEV-FEG da titânia quando dopada com cálcio e verifica-se que não houve a formação de nanoestruturas e sim a formação de partículas prismáticas e homogêneas.

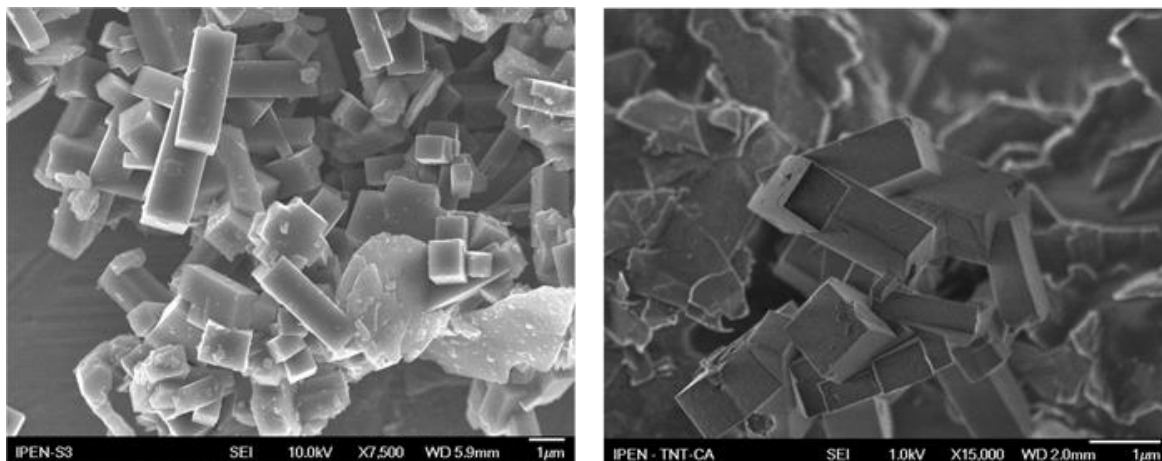


Figura 17 - Micrografia MEV-FEG do material com adição de cálcio

A zircônia foi adicionada em três diferentes porcentagens em mol na titânia, sendo elas 5, 10 e 15%. Na figura 18 pode ser verificado que houve a formação de uma nanoestrutura na forma de tubos, porém há formação de um outro tipo de estrutura no formato planar.

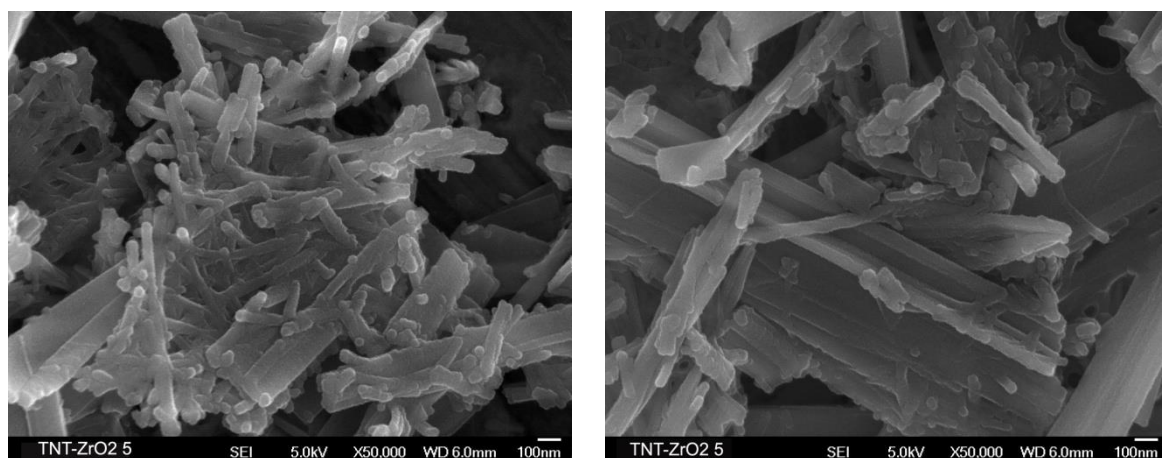


Figura 18 – Micrografia MEF-FEG da titânia dopada com 5% de zircônia

Com a adição de 10% de zircônia há um aumento nas estruturas planares enquanto que os nanotubos já não aparecem com tanta abundância, como por ser visto na figura 19.

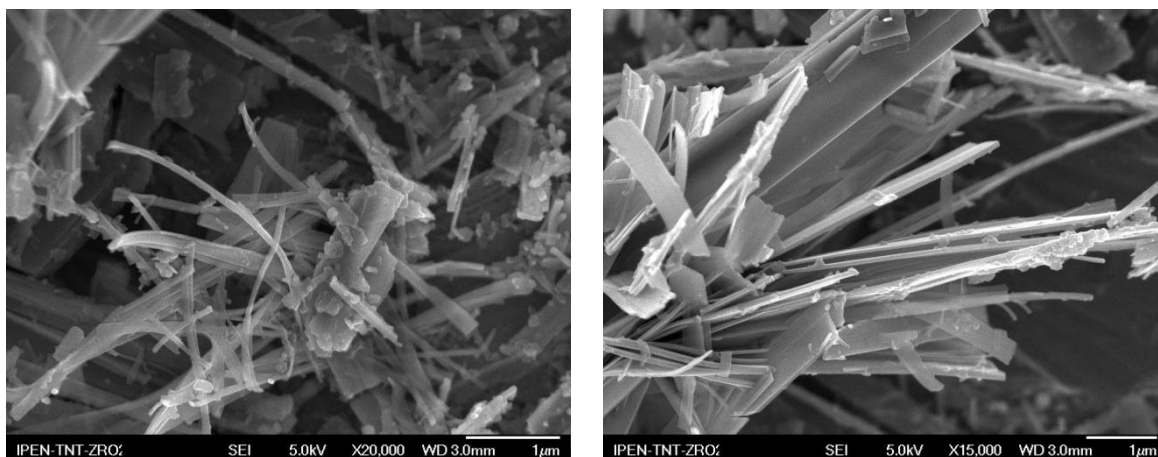


Figura 19 – Micrografia MEF-FEG da titânia dopada com 10% de zircônia

Na figura 20 pode ser verificado que com a adição de 15% de zircônia os nanotubos já não aparecem e ao aumentar a intensidade do feixe de elétrons, verifica-se que não há presença de paredes nas estruturas planares, demonstrando que realmente não são nanotubos.

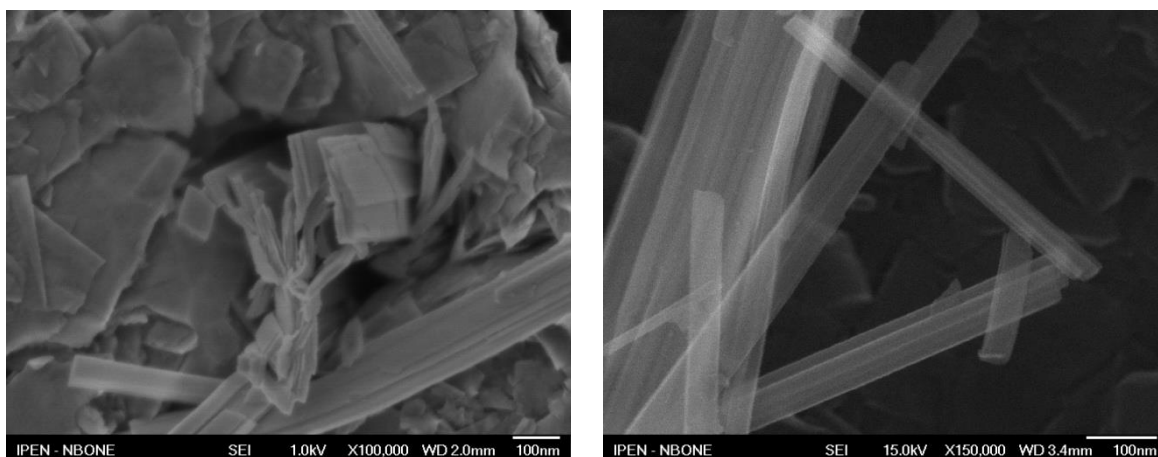


Figura 20 – Micrografia MEF-FEG da titânia dopada com 15% de zircônia

Na figura 21 é apresentada a difração de raio X das amostras dopadas com ZrO_2 , apresentando poucos picos sendo ela praticamente amorfa, dando a ideia de uma estrutura nanocristalina, isso deve-se ao caso da amostra apresentar nanotubos e os nanotubos mesmo tendo uma preferência cristalina para o seu crescimento, eles acabam crescendo em diferentes direções.

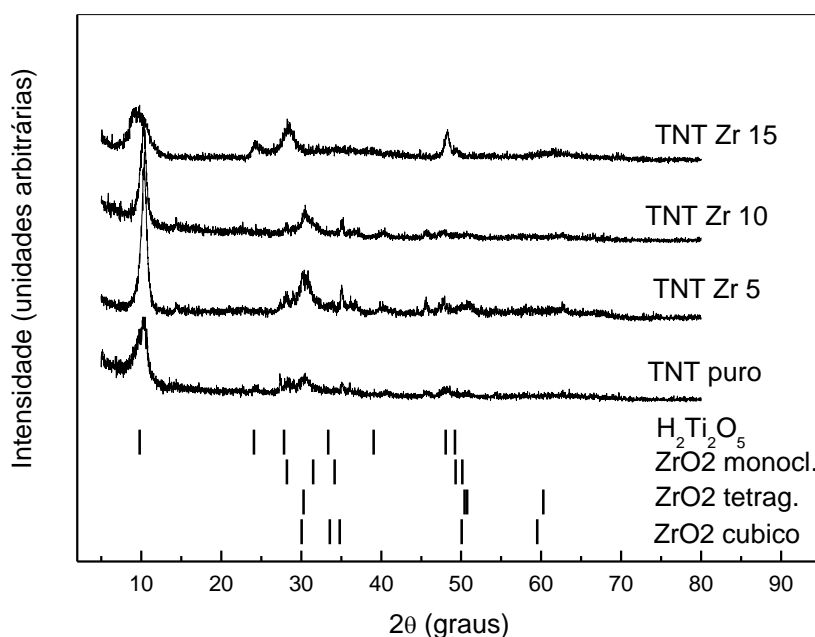


Figura 21 – Difrações de raios-X das amostras dopadas com ZrO_2 à verde.

Os nanotubos dopados com zircônia foram calcinados em três temperaturas, 400, 600 e 800°C. A figura 22 demonstra a cerâmica com zircônia quando submetidos a uma temperatura de calcinação de 400°C e que não há mudança drástica quando comparados à figura 21, podendo ser observado picos compatíveis com o titanato de sódio.

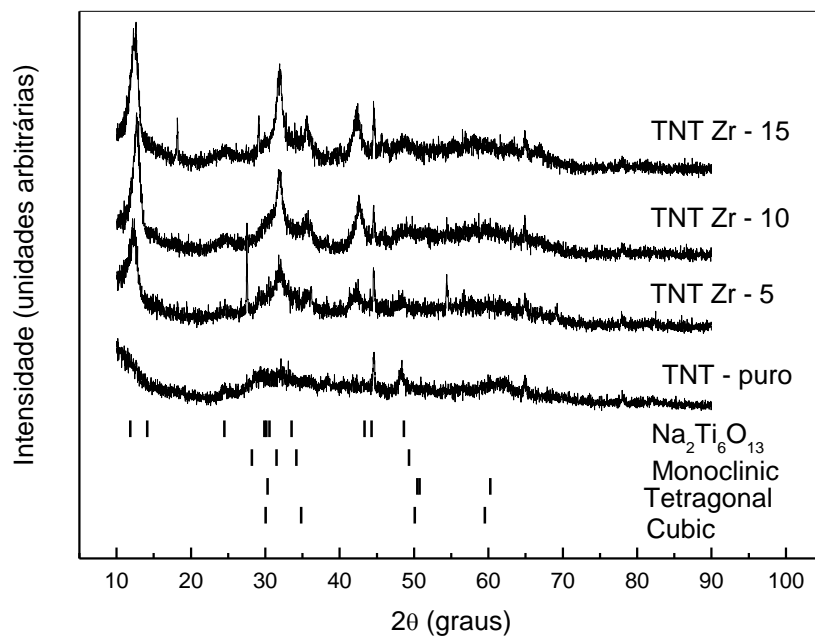


Figura 22 – Difrações de raios-X das amostras dopadas com ZrO_2 calcinadas a 400°C.

A cerâmica quando calcinada a 600°C já apresenta uma cristalinidade maior na sua fase pura, porém com a adição de zircônia ela ainda apresenta picos largos e com baixas intensidades.

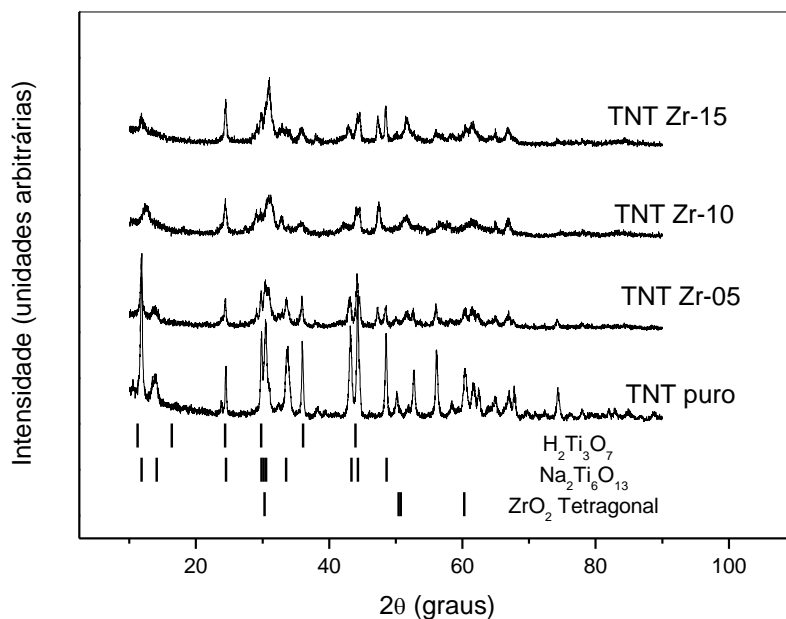


Figura 23 – Difrações de raios-X das amostras dopadas com ZrO_2 calcinadas a 600°C.

Os nanotubos quando calcinados a 800°C os gráficos já apresentam uma cristalinidade maior com picos intensos e mais estreitos, indicando que houve o crescimento dos grãos e sendo os picos principais o titanato de sódio.

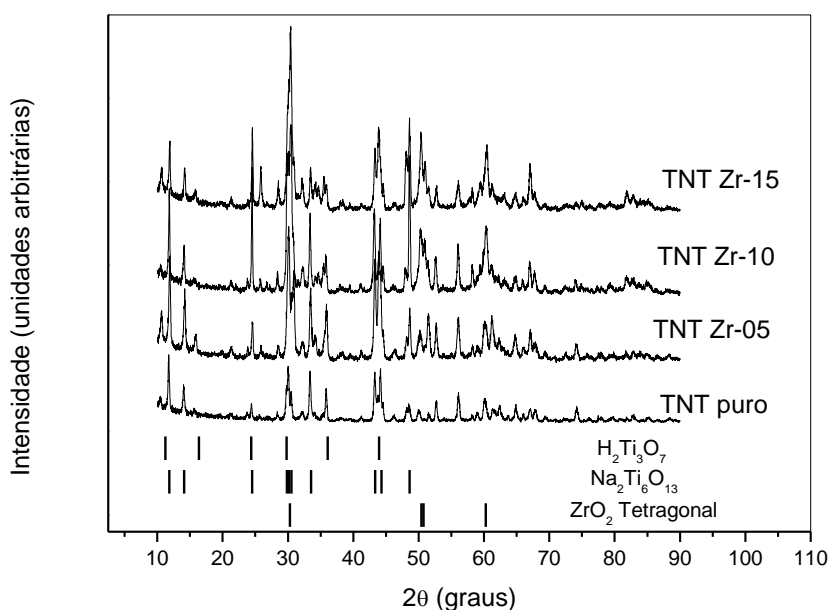


Figura 24 – Difrações de raios-X das amostras dopadas com ZrO_2 calcinadas a 800°C.

5- CONCLUSÕES

5.1 – Síntese da cerâmica

A utilização do método hidrotérmico demonstrou ser mais eficaz quanto à preparação das nanoestruturas por apresentar uma estrutura mais homogênea e por ser um método mais simples de ser executado.

5.2 – Síntese dos nanotubos

Os resultados da caracterização de área superficial e estrutura cristalina mostraram que o material original sofreu um rearranjo estrutural. A observação da microestrutura do TNT por MEV-FEG e MET mostram que os tubos são ocos e fechados nas extremidades. E que com a mudança da concentração de titânia houve a aglomeração do material sem a formação dos nanotubos.

A presença de sódio nos nanotubos foi detectada pela técnica de EDS, de acordo com resultados publicados em literaturas recentes²¹.

5.3 – Adição dos dopantes

Os resultados mostraram que a adição dos dopantes cálcio, zircônio e cério provocaram mudanças estruturais drásticas.

Com a adição da zircônia verificou-se que a microestrutura sofre um rearranjo e que houve a formação de componentes com formato planar e que a análise dos difratogramas mostram que com o aumento da temperatura de calcinação, os nanotubos de titânio apresentam degradação progressiva em sua estrutura a partir dos 400 °C. Já os compostos contendo titânio resistem até 600°C e que a 800°C o material foi completamente degradado. A análise de difração de raios X também mostrou que a degradação dos titanatos resultam na formação de titanato de sódio. .

A adição de céria teve efeito na mudança da nanoestrutura, tornando-as agulhas em aglomerados fechados e na a adição de cálcio conduziu à formação de compostos não nanoestruturados de titanato de cálcio na forma de barras retangulares

6- REFERÊNCIAS

- (1) Habashi, F. **Handbook of Extractive Metallurgy**. Wiley-VCH. Weinheim. 1997.
- (2) Diebold, U. **The surface science of titanium dioxide**. *Surface Sci. Report*, v.48, p.53-229, 2003.
- (3) Binner, J.; Vaydhanathan, B. **Processing of bulk nanostructured ceramics**. *J. Eur. Ceram. Soc.* V.28, p. 1329-1339, 2008
- (4) Anuradha, T.V., Ranganathan, S. **Nanocrystalline TiO₂ by three different synthetic approaches: a comparison**. *Bull. Mater. Sci.* v. 30, p. 263-269, 2007
- (5) Bavykin, D.V. and Walsh, F.C. **Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications**. *Eur. J. Inorg. Chem.* 977–997, 2009.
- (6) Bavykin, D.V., Friedrich, J.M., Lapkin, A.A., Walsh, F.C. **Stability of aqueous suspensions of titanate nanotubes**. *Chem. Mater.*, 18, 1124-1129, 2006.
- (7) Clark, R.J.H. **Comprehensive inorganic texts, vol III**, p. 355, Oxford: Pergamon,
- (8) Hu, Y; Tsai, H.-L.; Huang, C.-L. **Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles**. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.23, p.691-696, 2003.
- (9) Yang, J.; Ferreira, J.M.F. **On the titania phase transition by zirconia additive in a sol-gel-derived powder**. *Mater. Res. Bull.*, v.33, n.3, p. 389-394, 1998.
- (10) Hannink, R.H.J.; Kelly, P.M.; Muddle, B.C. **Transformation toughening in zirconia – containing ceramics**. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
- (11) Ramamoorthy, R.; Sundararaman, D.; Ramasamy, S. **Ionic conductivity studies of ultrafine-grained yttria stabilized zirconia polymorphs**. *Solid State Ionics*, v.123, p. 271-278, 1999.
- (12) Stevens, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. London, U.K.: Magnesium Elektron, 1986.
- (13) Subbarao, E.C. **Zirconia - an overview**. In: Heuer, A.H.; Hobbs, L.W. (Eds.) *Advances in Ceramics v.3: Science and Technology of Zirconia*. Columbus, Oh.: The American Ceramic Society, 1981. p.01-24.
- (14) Chen X., Liu, L., Yu, P. Y., Mao, S.S. **Increasing solar absorptivity for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals**. *Science*, v.331, p. 746-750, 2011.
- (15) Adachi, M. **Utilization of Nanoparticles Produced by Aqueous-Solution Methods – Formation of Acid Sites on CeO₂-TiO₂ Composite and 1-D TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells**. *Smart Nanoparticles Technology*, Abbas Hashim (Ed.), p. 93-116, 2012.
- (16) **Hydrothermal Technology - Principles and Applications**
- (17) Suchanek, W.L.; Lencka, M.M.; Riman, E.R. **Hydrothermal synthesis of ceramic materials**. Department of Ceramic and Materials Engineering, Rutgers University, 607 Taylor Road, Piscataway, NJ 08854-8065, USA. 2004.
- (18) Gleiter, H. **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure**. *Acta Mater.* V. 48, p.1-29, 2000.
- (19) Wong, C. L., Tan, Y. N., Mohammed, A. R. **A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment**. *Journal of Environmental Management* 92. 2011. 1669 -1680.
- (20) H.-H. Ou, S.-L. Lo, **Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application**, *Sep. Purif. Technol.* (2007), doi:10.1016/j.seppur.2007.07.017

-
- (21) Bem, V., M.C. Neves, M.R. Nunes, A.J. Silvestre. **Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes.** J of Photochem and Photobiol A: Chemistry 232 (2012) 50– 56.