

EFEITO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA FORMAÇÃO DE COMPOSTOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE TITÂNIA POR MEIO DE REAÇÃO HIDROTÉRMICA

André V. P. dos Santos¹, Walter Kenji Yoshito¹, Nildemar A. M. Ferreira¹;
Valter Ussui¹, Almir de Oliveira Neto¹, Dolores R. R. Lazar¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

Email: andrepiaggio@gmail.com

RESUMO

Cerâmicas à base de titânia vem sendo estudadas devido às suas propriedades superficiais. A síntese hidrotérmica em meio básico é um método adequado para produzir compostos nanoestruturados. Neste trabalho, foi estudado o efeito de parâmetros de processo, tais como a concentração de hidróxido de sódio (7,5 a 12 molar), temperatura (120 a 150°C) e tempo de reação (8 e 24 horas). A titânia comercial foi tratada com solução aquosa de NaOH em um reator pressurizado sob agitação constante e lavada com água e solução de ácido clorídrico (1%). Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios X, adsorção gasosa de N₂ e microscopia eletrônica de transmissão e de varredura (MEV-FEG). Os resultados demonstram que houve a formação de longas nanoestruturas na forma tubular. Os resultados de difração de raios X indicaram a formação do composto H₂Ti₂O₅. A área superficial aumentou de 24,9 para 257,2 m².g⁻¹.

Palavras chaves: Titânia, síntese hidrotérmica, nanotubos.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio, TiO_2 , 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. Além dessa aplicação, a titânia pode ser empregada também como pigmento, sensores de gás, membranas para tratamento de ar ou água poluída, componente de biocidas inorgânicos e eletrocatalisadores em célula combustível para produção de hidrogênio¹.

A redução nas dimensões das partículas de um sólido, em uma ou mais ordens de grandeza, pode alterar as condições de processamento (redução da temperatura de sinterização, por exemplo) e também de forma significativa as propriedades deste sólido. Destacadas propriedades físicas e mecânicas podem ser desenvolvidas em materiais com grãos de dimensões nanométricas, tais como a deformação superplástica, o controle da banda de energia (band gap) e baixa condutividade térmica². No caso da titânia, o aumento da área específica, decorrente da redução do tamanho de partícula, é de grande importância para as suas aplicações, principalmente na sua atividade fotocatalítica.

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.³

A titânia pode ser encontrada em três principais estruturas cristalinas, rutilo, anatásio e brookita, mas apenas as duas primeiras são estudadas¹. A fase anatásio apresenta maior reatividade, sendo mais utilizada na fotocatalise por ser metaestável e ser uma fase que é formada em temperaturas relativamente baixas e que, sob aquecimento (acima de 400°C), transforma-se em rutilo⁴. Os nanotubos de titânia podem ser obtidos pelo método hidrotérmal em meio de hidróxido de sódio concentrado, a partir do pó de titânia comercial de fase rutilo^{5,6}.

Kasuga et al⁷ foram os pioneiros de estudos da síntese hidrotérmica para a formação de nanoestruturas de titânia com área superficial elevada. Utilizando este método, Wong et al⁸ propuseram um mecanismo para a 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. Uma etapa de lavagem com ácido clorídrico é realizada para remoção do sódio, gerando o titanato

de hidrogênio⁵. Por fim os nanotubos são formados a partir de um rearranjo estrutural em que fragmentos planares flexíveis de titânia enrolam-se sobre si mesmos⁵.

Neste trabalho foi estudada a formação das nanoestruturas de titânia por meio de síntese hidrotérmica, variando três parâmetros de síntese: concentração de hidróxido de sódio, temperatura e tempo da reação.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os nanotubos à base de titânia foram preparados a partir dos seguintes reagentes: titânia comercial grau PA (CAAL, Brasil) e hidróxido de sódio grau PA (Nuclear, Brasil).

A reação hidrotérmica foi realizada em um recipiente de teflon acoplado a um reator pressurizado Parr modelo 4566. 7,2g titânia foi misturada a 100 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração molar de 7,5 a 12 mol.L⁻¹. O sistema foi aquecido em temperaturas entre 120 e 150°C, promovendo uma elevação autógena da pressão a 30 psi, com tempo de 8 e 24 horas e sob agitação. Os sólidos obtidos foram separados do líquido sobrenadante por filtração e lavados duas vezes com cerca de 2L de água destilada para diminuir o pH do sobrenadante. Em seguida as amostras foram lavadas com 1L de HCl 0,12 mol.L⁻¹ permanecendo nesta solução por 1 hora com agitação em intervalos de 15 minutos. Por fim as amostras foram filtradas em papel de filtro e submetidas à secagem em estufa por 24 horas.

A caracterização das amostras preparadas, cujas codificações e condições de síntese são descritas na TAB.1, foi realizada empregando-se as seguintes técnicas:

- Difração de Raios X (Rigaku, Multiflex, EUA) para identificação das fases cristalinas formadas.
- Microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (MEV-FEG, JSM 6701S, JEOL, EUA),
- Microscopia eletrônica de transmissão (MET, JEOL, 2010, EUA) e
- Medida de área de superfície específica adsorção gasosa de nitrogênio (Quantachrome, Nova 1200, EUA) utilizando a técnica de Brunauer, Emmett e Teller(B.E.T).

Tabela 1: Condições adotadas nos experimentos e codificação das amostras

Código da amostra	[NaOH] mol.L ⁻¹	[NaOH/TiO ₂] mássica	[NaOH/TiO ₂] molar	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
TNT 1	7,5	4,2	8,3	150	24
TNT 2	8,5	4,7	9,4		
TNT 3	9,1	5,1	10,1		
TNT 4	10	5,6	11,1		
TNT 5	12	6,7	13,3		
TNT 6	10	5,6	11,1	120	24
TNT 7				130	
TNT 8	10	5,6	11,1	150	8

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises de difração de raios X das FIG. 1 e 2 indicam que a síntese realizada em menor relação titânia/hidróxido de sódio (amostra TNT1) e temperaturas inferiores a 150°C não conduz à transformação da fase rutilo (ficha ICDD 021-1276), constituinte da matéria-prima, para titanato de hidrogênio (H₂Ti₂O₅), embora inicia-se o aparecimento desta última fase citada (ficha ICDD 047-0124). Somente a partir da concentração de hidróxido de sódio 10 mol.L⁻¹ e temperatura de 150°C ocorre transformação completa da fase rutilo em titanato de hidrogênio, sob pressão autógena (amostra TNT 4). Por sua vez, na FIG.3 é mostrado que o tempo reação de 8 horas já é suficiente para formação do titanato de hidrogênio. A ausência de sódio nesse composto demonstra a eficiência do processo de lavagem.

Deve-se ressaltar que os difratogramas das amostras de titanato de hidrogênio, apresentam picos alargados, característicos de amostras nanocristalinas.

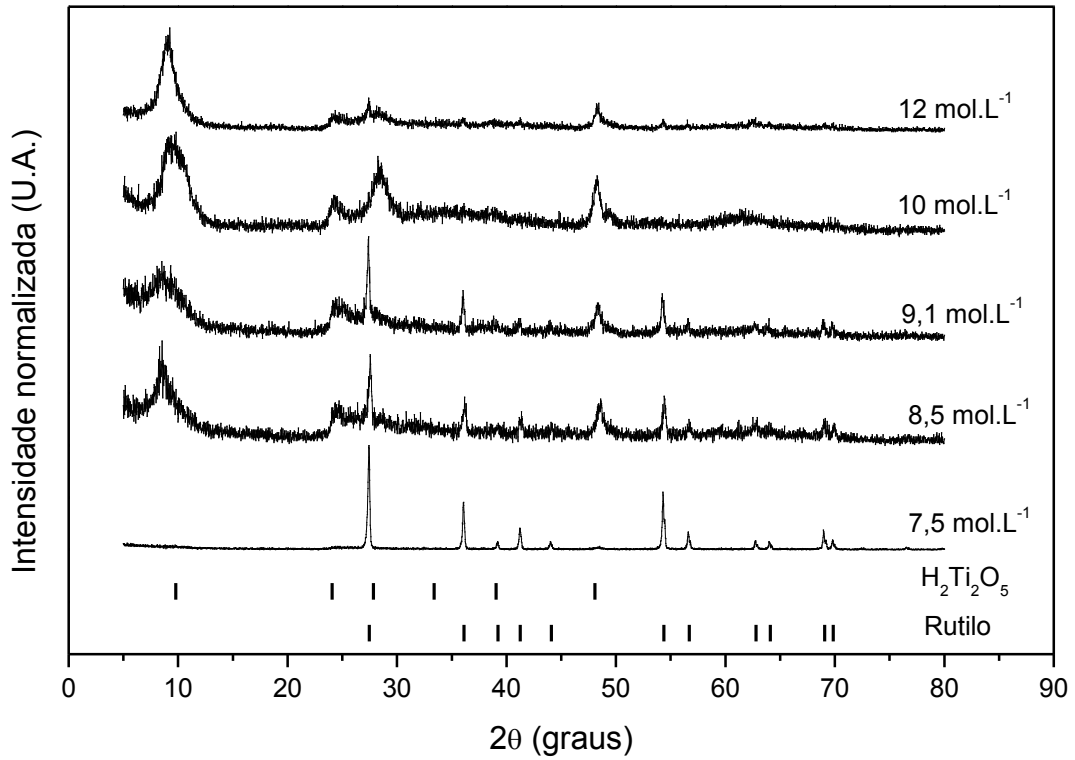


FIGURA 1 – Difratoogramas das amostras à base de titânia sintetizadas por reação hidrotérmica variando-se a concentração de NaOH.

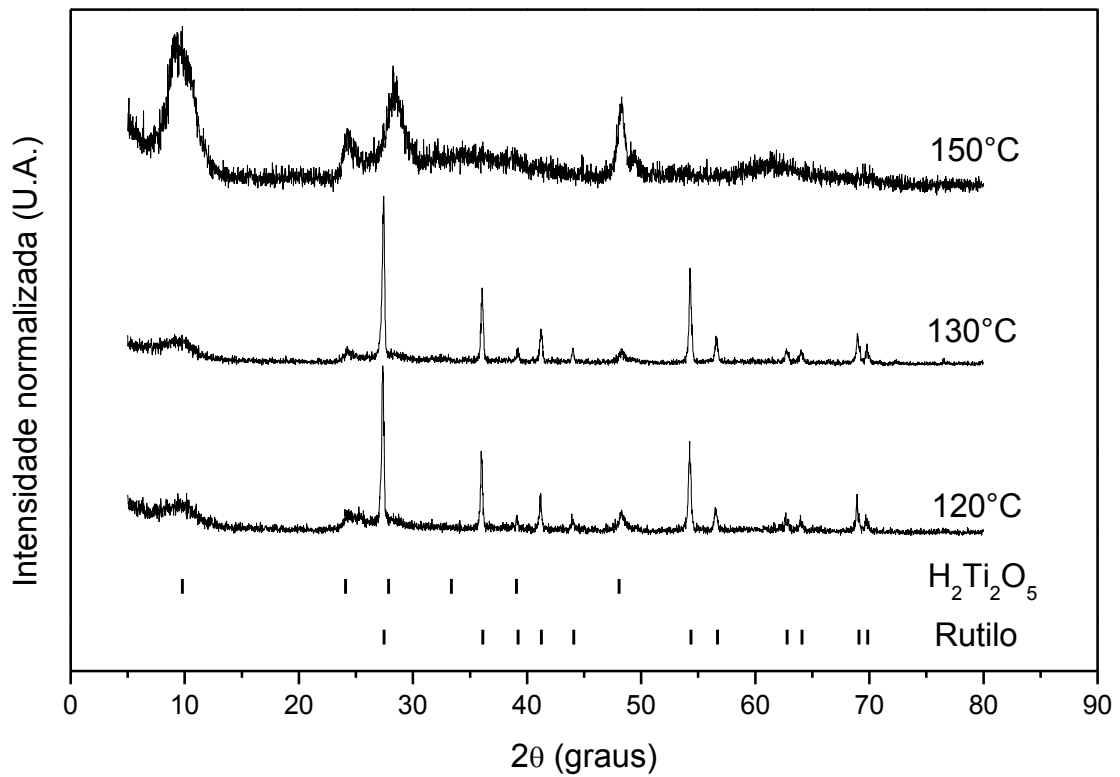


FIGURA 2 – Difratoogramas das amostras à base de titânia sintetizadas por reação hidrotérmica, em função da temperatura de reação.

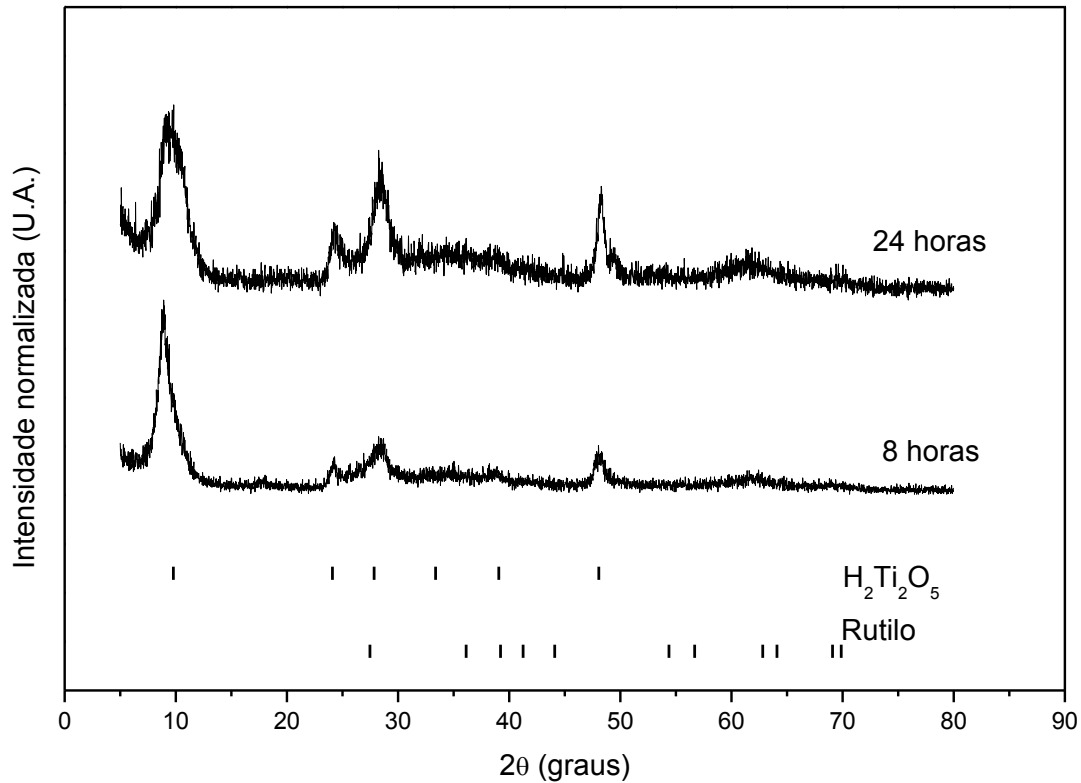


FIGURA 3 – Difratoogramas das amostras à base de titânia sintetizadas por reação hidrotérmica, em função do tempo de reação.

As micrografias MEV-FEG e MET das amostras produzidas são apresentadas nas FIGS. 4 a 7. Pode-se observar que, mesmo no caso das amostras TNT2 e TNT3, em que foi verificada a conversão incompleta da fase rutilo para titanato de hidrogênio, observa-se a formação de nanotubos, cujo crescimento foi mais ordenado e linear empregando-se menor concentração de hidróxido de sódio ($8,5 \text{ mol.L}^{-1}$), embora com paredes de maior espessura em relação à amostra TNT3. Por sua vez, com o aumento da concentração de hidróxido de sódio para 10 mol.L^{-1} (amostra TNT4), notou-se a redução do comprimento dos nanotubos, assim como de seu diâmetro, possibilitando a formação de paredes com cerca de cinco camadas. Em concentração de hidróxido de sódio de 12 mol.L^{-1} a forma dos nanotubos é mais irregular. Esse comportamento também foi relatado por Camposeco *et al*¹⁰, os quais observaram mudança das nanoestruturas formadas com a variação da concentração molar de hidróxido de sódio: entre 7 e 10 mol.L^{-1} , notou-se formação de nanotubos. Entretanto, utilizando-se concentração de 12 mol.L^{-1} esses pesquisadores observaram a formação de nanofios. Em trabalhos

futuros prevê-se a caracterização microestrutural da amostra sintetizada em tempo de reação fixado em 8 horas.

Os valores de área superficial relativos ao pó de titânia empregado como matéria-prima ($24,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e da amostra TNT4, obtida após tratamento hidrotérmico ($257,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), mostram o aumento expressivo de reatividade desse óxido com a formação dos nanotubos.

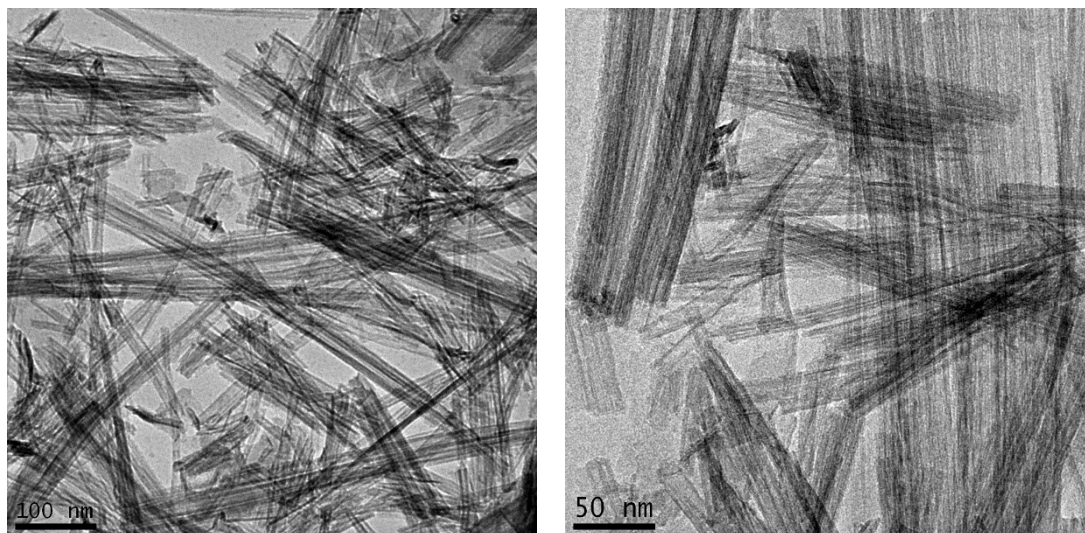


FIGURA 4 – Micrografias MET da amostra TNT 2 sintetizada com NaOH
 $8,5 \text{ mol.L}^{-1}$

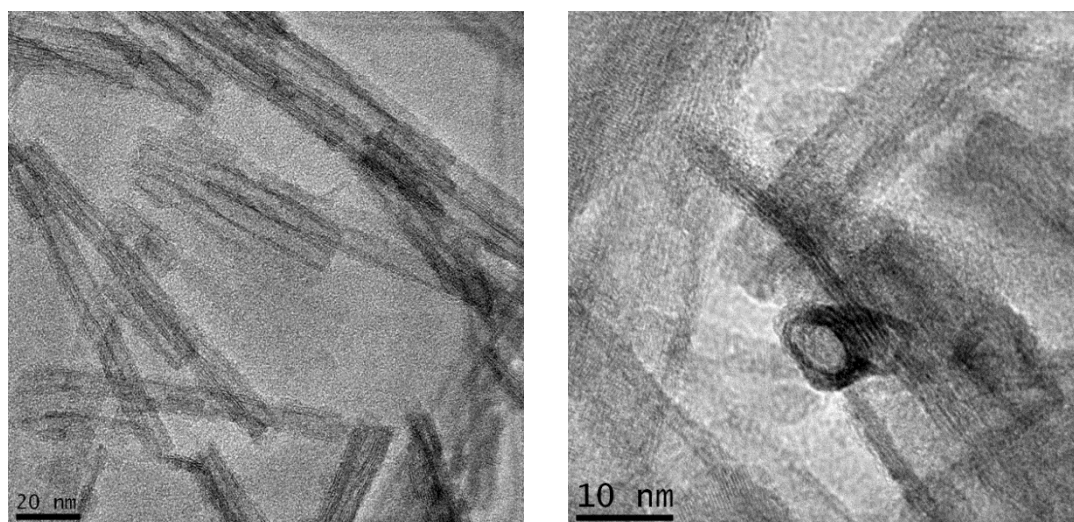


FIGURA 5 – Micrografias MET da amostra TNT 3 sintetizada com NaOH
 $9,1 \text{ mol.L}^{-1}$

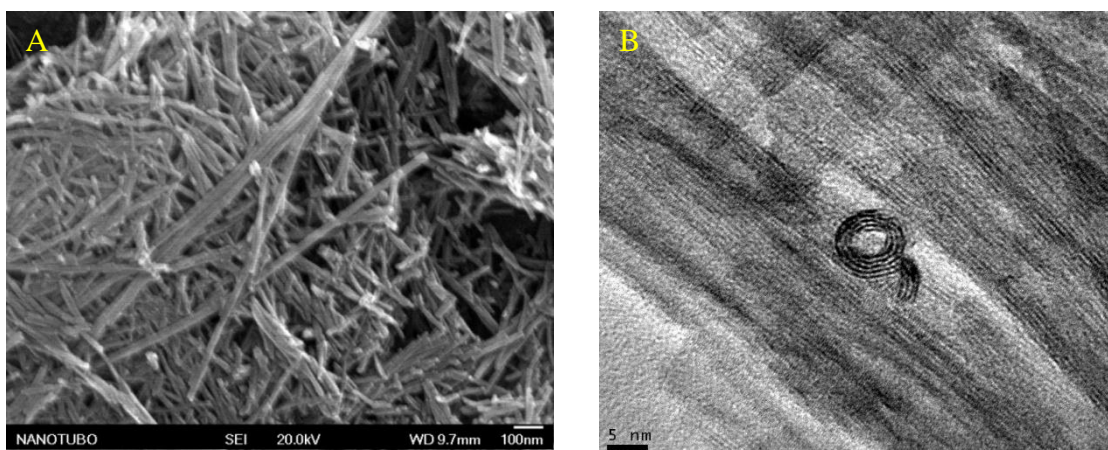


FIGURA 6 – Micrografias MEV-FEG (A) e MET (B) da amostra TNT 4 sintetizada com $\text{NaOH } 10 \text{ mol.L}^{-1}$

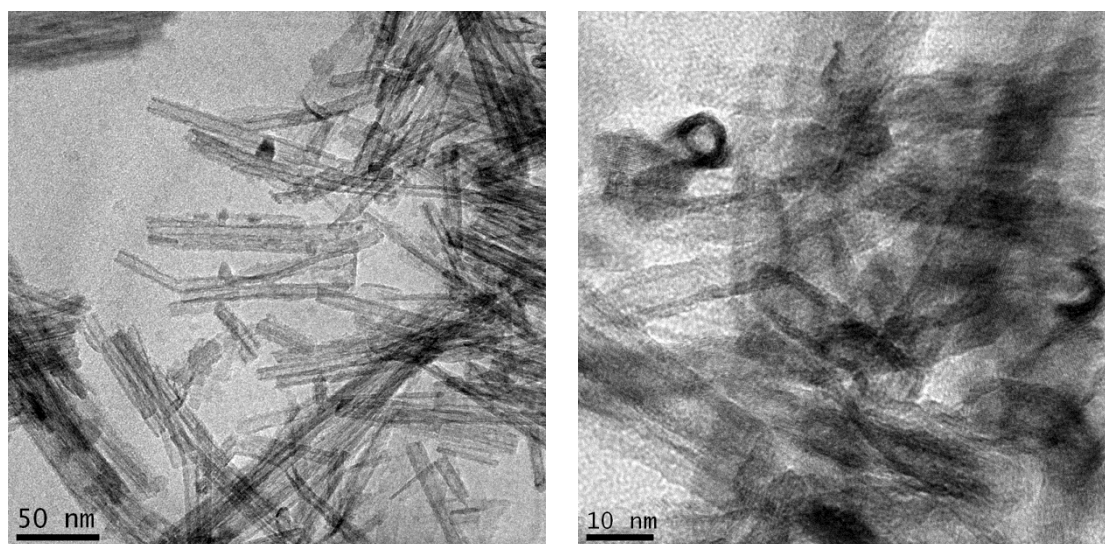


FIGURA 7 – Micrografias MET da amostra TNT 5 sintetizada com $\text{NaOH } 12 \text{ mol.L}^{-1}$

CONCLUSÕES

A síntese hidrotérmica mostrou-se eficaz para a formação de nanoestruturas à base de titânia. Os pós preparados com hidróxido de sódio de concentração inferior a 10 mol.L^{-1} e temperaturas inferiores a 150°C , são constituídos predominantemente por fase cristalina rutilo, indicando que a conversão da matéria-prima para a fase titanato de hidrogênio não foi completa, embora tenha sido observada a formação de nanotubos de paredes espessas. O emprego de hidróxido

de sódio de concentração superior a 10 mol.L^{-1} , mostrou-se mais eficaz para formação de titanato de hidrogênio nanoestruturado de menor comprimento e paredes com cerca de cinco camadas. O tempo de reação adotado no presente trabalho (8 e 24 horas) foi adequado para formação de titanato de hidrogênio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes pela bolsa de mestrado concedida e aos colegas Renê R. Oliveira e Gleicy L. Xavier pela caracterização das amostras por difração de raios X.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Sci. Report*, v.48, p.53-229, 2003.
- (2) BINNER, J.; VAYDHIANATHAN, B. Processing of bulk nanostructured ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.28, p. 1329-1339, 2008.
- (3) ANURADHA, T.V.; RANGANATHAN, S. Nanocrystalline TiO_2 by three different synthetic approaches: a comparison. *Bull. Mater. Sci.*, v. 30, p. 263-269, 2007.
- (4) LUTTRELL, T.; HALPEGAMAGE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO_2 films. *Scientific Rep.* v.4, 4043, p. 01-08, 2014.
- (5) BAVYKIN, D.V.; WALSH, F.C. Elongated titanate nanostructures and their applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, v.8, p. 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.*, v.18, 1124-1129, 2006.
- (7) KASUGA, T. HIRAMATSU, M. HOSON, A. SEKINO, T. NIIHARA, K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, v.14, 3160-3163, 1998.
- (8) WONG, C. L.; TAN, Y. N.; MOHAMMED, A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *J. Environ. Manage*, v. 92, 1669-1680, 2011.
- (9) OU, H.-H.; Lo, S.-L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. *Sep. Purif. Technol.*, v.58, n.1, p.179-191, 2007.
- (10) CAMPOSECO, R., CASTILLO, S., ISIDRO MEJIA-CENTENO, NAVARRETE, J., GÓMEZ, R. Effect of the Ti/Na molar ratio on the acidity and the structure of TiO_2 nanostructures: Nanotubes, nanofibers and nanowires. *Mater. Charact.*, v. 90, p. 113-120, 2014.

EFFECT OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS PARAMETERS ON NANOSTRUCTURED TITANIA COMPOUNDS FORMATION

ABSTRACT

Titania based ceramics have been studied due to its surface properties. The hydrothermal synthesis in basic medium is an appropriate method to produce nanostructured compounds. In this work it was studied the effect of process parameters such as the concentration of sodium hydroxide solution (7.5 to 12 molar), temperature (120 to 150 °C) and reaction time (8 and 24 hours). The commercial titania was treated with aqueous NaOH in a pressurized reactor under constant stirring and washed with water and hydrochloric acid solution (1%). The resulting powders were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption of N₂ and transmission electron microscopy and scanning (SEM-FEG). The results show that there was formation of nanostructures in a tubular shape. The results of X-ray diffraction indicated the formation of H₂Ti₂O₅ compound. The surface area increased from 24.9 to 257.2 m².g⁻¹

Key-words: Titanium dioxide, hydrothermal synthesis, nanotubes.