

SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE CERÂMICAS DE TITÂNIA NANOESTRUTURADA

Yoshito, W.K(1)., Ferreira, N.,A.M.(1), Rumbao, A.C.S.(2),
Lazar, D.R.R.(1), Ussui,V.(1)

(1) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

(2) - Universidade Presbiteriana Mackenzie

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000 - Cidade Universitária,
São Paulo – SP.

wkyoshito@ipen.br

Cerâmica à base de titânia têm muitas aplicações devido às suas propriedades superficiais e, recentemente, seus compostos nanoestruturados, preparados por síntese hidrotérmica, tem sido destacados por melhorarem estas propriedades. No presente trabalho, dióxido de titânio comercial foi tratado com solução aquosa de hidróxido de sódio a 10% em massa em um reator pressurizado a 150°C por 24 horas sob agitação e lavado com água e solução de ácido clorídrico (1% V/V) ou etanol. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios X, adsorção gasosa de N₂, microscopia eletrônica de varredura com FEG e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados mostram que partindo de um material composto principalmente por titânia na fase rutilo foram identificados, anatásio e principalmente H₃TiO₇. A área superficial dos pós aumenta em uma ordem de grandeza e as micrografias evidenciam que a estrutura original do rutilo se rearranja na forma de nanotubos e nanofios.

Palavras-chave: titânia, cerâmica, síntese hidrotérmica, nanotubos, nanofios.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (titânia) tem sido extensivamente investigado para uma grande variedade de aplicações, tais como fotocatalise, células fotovoltaicas, processos de purificação de poluentes ambientais, dispositivos eletroluminescentes, recobrimentos biocompatíveis em implantes e tratamentos

ósseos e outros¹. Estas aplicações têm origem nas peculiares propriedades fotocatalíticas da titânia, que são fortemente dependentes da relação superfície/volume e da estrutura cristalina². A titânia pode ser encontrada em três diferentes estruturas cristalográficas, rutilo, anatásio e brookite. A brookite se transforma em rutilo em baixas temperaturas, sendo então pouco estudada e rutilo é a fase mais estável termodinamicamente. Alguns autores sugerem que a mistura rutilo/anatásio pode melhorar a atividade fotocatalítica da titânia³.

De fato, como a maior parte das propriedades de sólidos depende da sua microestrutura, uma drástica redução nas dimensões das partículas provoca uma alteração significativa nas propriedades físicas e químicas, em comparação aos materiais originais. Uma definição genérica estabelece que materiais formados por partículas com dimensões menores que 100 nm sejam classificados como materiais nanoestruturados^{4,5}.

Deste modo, materiais nanoestruturados à base de titânia representam uma intersecção entre as propriedades intrínsecas da titânia e as vantagens da nanotecnologia e tem sido objeto de um grande número de investigações^{6,7}. As configurações possíveis podem ser nanopós, nanotubos, nanobarras e nanofios e os processos de preparação podem ser eletroquímicos, assistidos por moldes, hidrotérmicos e outros⁸.

No caso do nanotubo de titânia (TNT), os processos mais empregados são os métodos da oxidação anódica eletroquímica e o tratamento hidrotérmico em meio alcalino. Estas técnicas de síntese têm vantagens e limitações, mas o tratamento hidrotérmico é aquele com operações mais simples e que utiliza reagentes de menor custo. O processo do tratamento hidrotérmico em meio altamente alcalino foi inicialmente relatada por Kasuga e colaboradores⁹, usando pós de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ e um método sol-gel. Os mesmos autores, em um trabalho publicado posteriormente¹⁰, modificaram o processo para um tratamento hidrotermal em meio aquoso com 5 a 10M de NaOH por 20 h a 110°C, e concluíram que TNT com simetria do anatásio se forma quando o procedimento de lavagem do produto era seguido de tratamento com solução aquosa de HCl e posteriormente de água destilada.

Usando o mesmo processo, outros autores propuseram que os nanotubos são formados sem a etapa de lavagem com solução aquosa de HCl

e que a estrutura cristalina do TNT não está relacionada com as fases do anatásio ou do rutilo¹¹. Zhang e colaboradores¹², prepararam nanotubos a partir de TiO₂ tratado em um solução de NaOH a 40% em um vaso de teflon com refluxo em um banho de óleo a 100°C por 20 h e propuseram a formação de H₂T₂O₄(OH)₂ e Na₂Ti₂O₄(OH)₂. O mecanismo sugerido baseia-se na ruptura das ligações do TiO₂ pela ação dos íons OH⁻ e no rearranjo na forma de fragmentos planares flexíveis de (-Ti-O-Ti-O-) que se enrolam sobre si mesmos formando nanotubos. Alguns outros autores propuseram um mecanismo de formação do TNT similar com estruturas como o anatásio^{13,14,15} ou tritinato de hidrogênio(H₂Ti₃O₇)^{7,16}. Bavykin e colaboradores¹⁷ propuseram um mecanismo onde os fragmentos planares se agrupam em várias camadas e se dobram formando nanotubos com múltiplas camadas.

No presente trabalho, o processo de preparação de TNT usando tratamento hidrotérmico de óxido de titânio comercial em solução aquosa de NaOH 10 M foi estudado e algumas das propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos foram determinadas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais de partida foram o dióxido de titânio comercial grau PA (CAAL, Brasil) e hidróxido de sódio grau PA (Nuclear, Brasil). Os experimentos foram realizados em um reator pressurizado Parr modelo 4566 com um recipiente de teflon. 05 g do TiO₂ foi misturado a uma solução aquosa de hidróxido de sódio 10 M no recipiente de teflon e acoplado ao reator. O sistema foi aquecido a 150°C, promovendo uma elevação autógena da pressão a 30 Psi e estas condições foram mantidas por 24 hs sob agitação. Os sólidos obtidos foram separados do líquido sobrenadante por filtração, lavados com água destilada, sendo então separados em duas amostras. Uma delas foi tratada com solução de ácido clorídrico 0,1 N e a segunda com álcool etílico absoluto grau PA. Os procedimentos de caracterização foram realizados em três séries de amostras, cujas codificações são apresentadas na tabela 01.

Tabela 01. Codificação das amostras

Amostra	Código
Titania comercial	TiO ₂ com
TNT tratado com HCl	TNT-HCl
TNT tratado com EtOH	TNT-EtOH

A área de superfície específica das amostras foi determinada por adsorção gasosa de N₂ pelo método de BET (Quantachrome - Nova 1200), a estrutura cristalina por difração de Raios X (Rigaku - DMAX 3000) e a microestrutura observada em um microscópio eletrônico de varredura com FEG - Field Emission Gun (JEOL - JSM 6710F) e em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL - JEM 2100).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de conversão do TiO₂ comercial a TNT é alta, nas condições empregadas na síntese, tendo em vista a observação do montante de óxido de titânio comercial remanescente após a reação. O expressivo aumento na área superficial do TNT, quando comparado ao do óxido original, como apresentado a tabela 2, é uma clara evidência do rearranjo que ocorre com a estrutura do rutilo. Observa-se também que a área superficial do TNT tratado com solução de HCl e etanol são significativamente diferentes entre si. Este resultado é consequência da elevada concentração de íons de sódio nas amostras, mesmo após a lavagem com água. O tratamento com etanol extrai moléculas de água adsorvidas na estrutura do TNT, mas conserva os íons sódio e isto deve aumentar a área de superfície específica, embora reduza a estabilidade térmica. O tratamento com ácido substitui os íons sódio pelo íons hidrogênio e causa um colapso prematuro da estrutura tubular e reduz a área superficial^{6,18}

Tabela 2. Área de superfície específica da titânia comercial e das amostras de TNT sintetizadas.

amostra	área de superfície específica (m ² .g ⁻¹)
TiO ₂ com	24.9
TNT-HCl	257.2
TNT-EtOH	164.7

Os padrões de difração de raios X das amostras é apresentado na figura 01 e são comparadas com as linhas de reflexão mais intensas do anatásio, do rutilo e do trititanato de hidrogênio correspondentes às fichas ICDD PDF 86-1157, 77-0446 e 47-0561, respectivamente. O dióxido de titânio comercial é composto principalmente pela fase anatásio. O perfil de difração da estrutura cristalina do TNT apresenta apenas quatro picos bem definidos na faixa estudada ($2\theta = 05$ a 80 graus) e as reflexões detectadas não coincidem com os padrões do rutilo e alguns picos coincidem com os do anatásio, mas guardam maior similaridade com o perfil do trititanato.

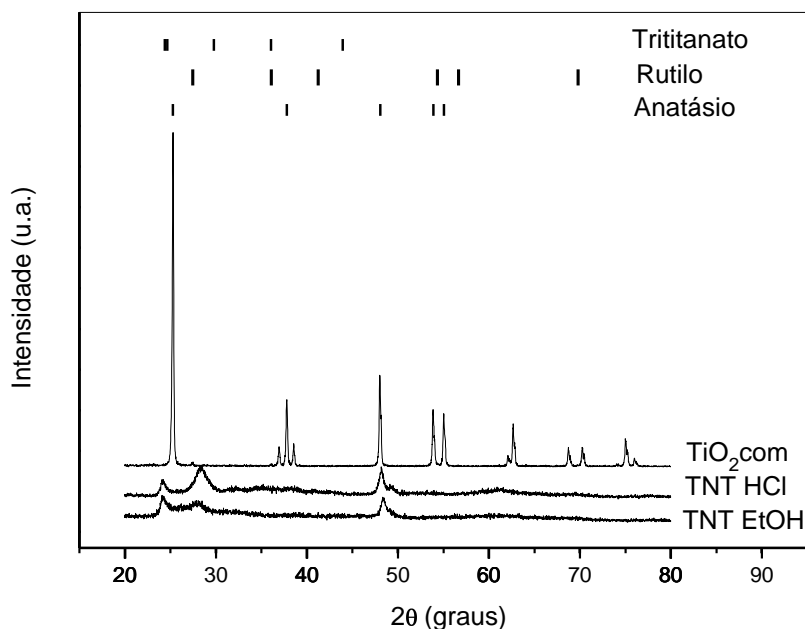


Figura 1. Padrões de difração de raios X da titânia comercial e das amostras de TNT sintetizadas.

A intensidade do pico observado em 29,8 graus para o TNT tratado com HCl é menor quando comparado àquele tratado com ETOH. Este é provavelmente um resultado da capacidade de troca iônica do TNT e pode ser atribuído à substituição do íon sódio pelo hidrogênio.

As micrografias MEV-FEG das amostras de TNT produzidas são apresentadas na figura 02. Observa-se que os nanotubos são distribuídos aleatoriamente, os diâmetros são de cerca de 20 nm, embora possam ser observados elementos com cerca de 50 nm, e os comprimentos estão na faixa de dezenas a centenas de nanômetros, mostrando estruturas com elevada razão de forma.

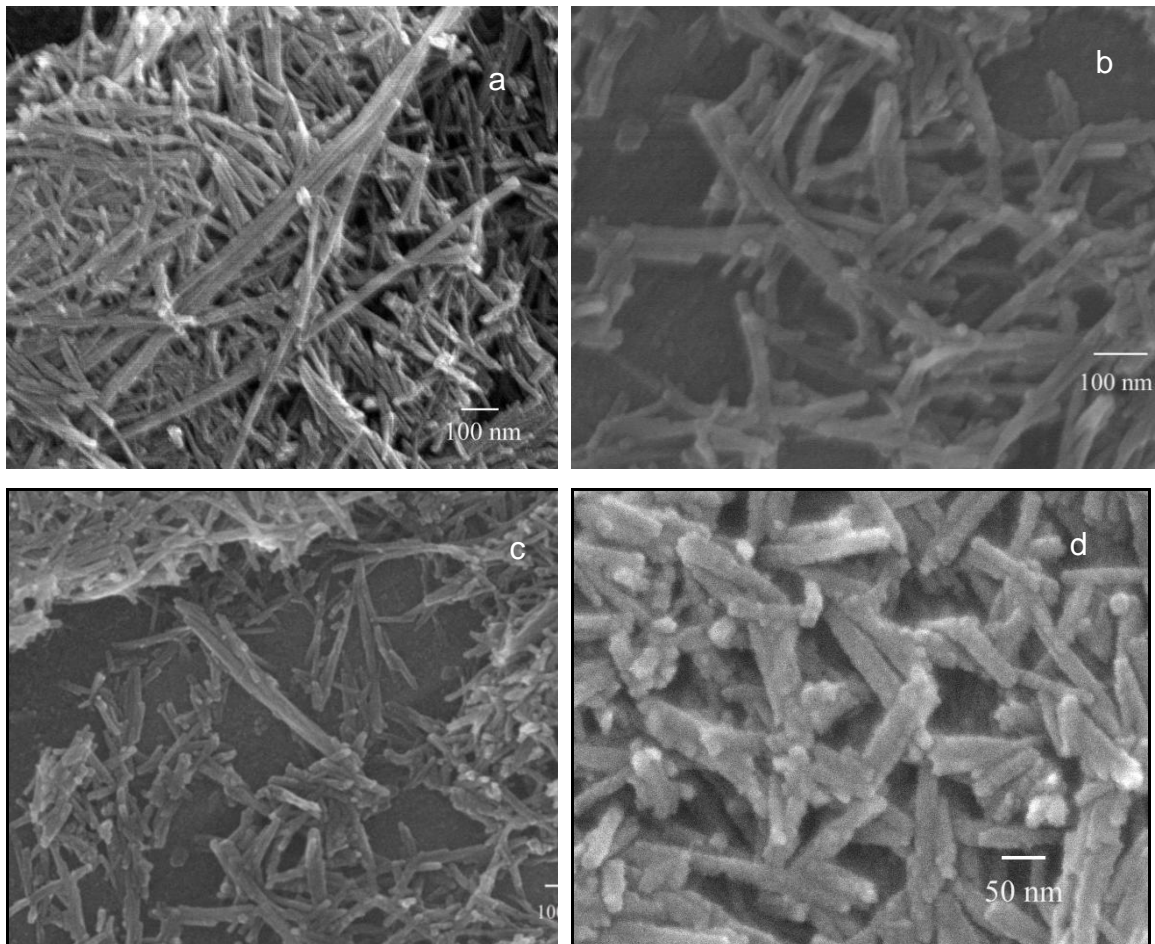


Figura 2. Micrografias MEV-FEG do TNT após tratamento com HCl (a) e (b); e após tratamento com EtOH (c) e (d).

As micrografias (a) e (b) se referem às amostras tratadas com HCl enquanto (c) e (d) são aquelas tratadas com EtOH. Embora não seja possível observar diferenças significativas entre elas, as últimas parecem ser mais fragmentadas. Aumentos maiores, como observado na figura (d) mostram que as extremidades dos tubos são fechadas e que ao longo das suas paredes, a superfície não é lisa, mas sim apresentam irregularidades. Da seqüência de micrografias MET apresentadas na figura 03 pode-se observar a intensa modificação estrutural que TiO_2 comercial sofre com o processamento hidrotermal me meio alcalino.

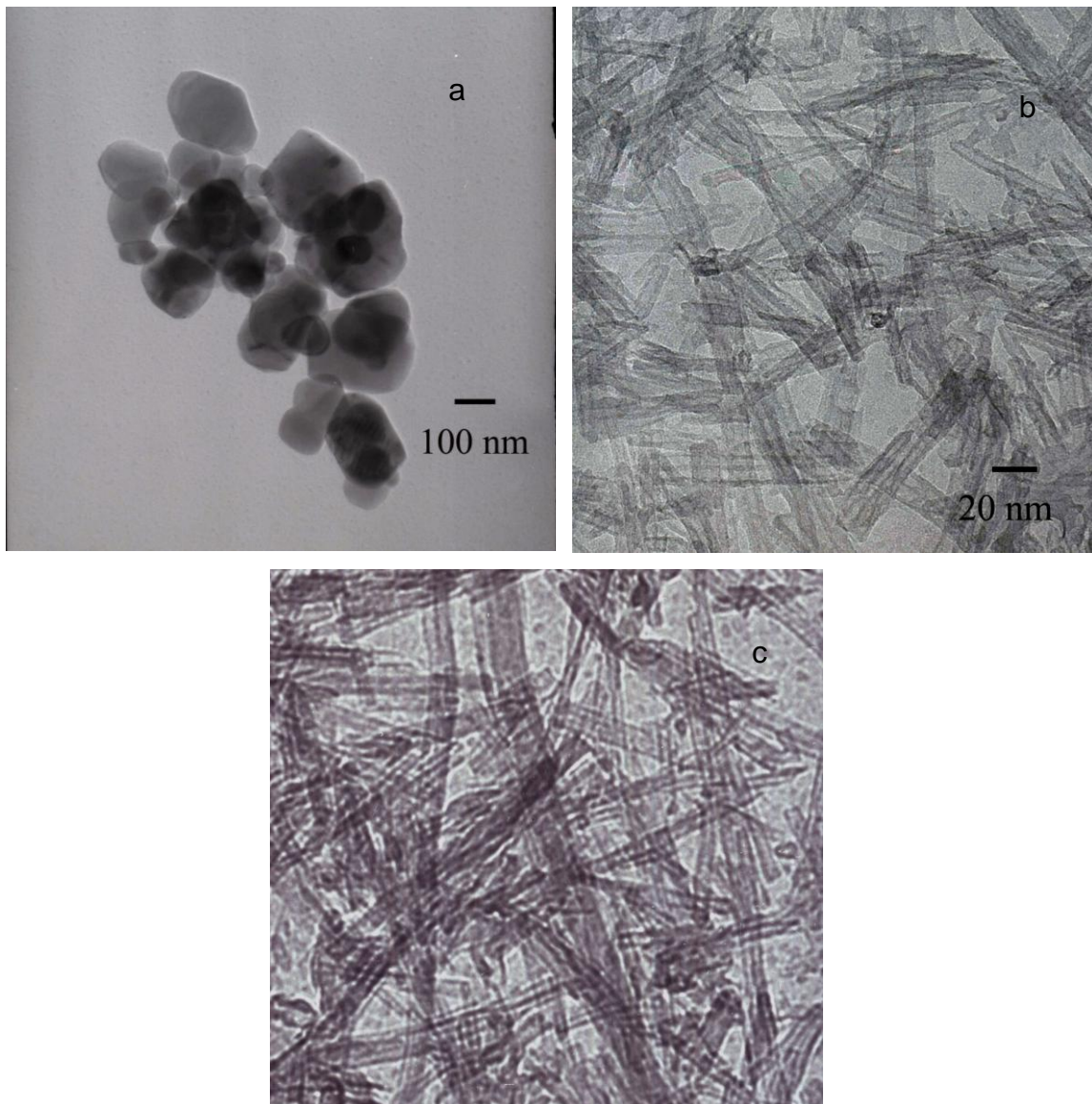


Figura 3. Micrografias MET do pó de TiO_2 comercial powder (a); TNT após tratamento com HCl (b) e EtOH (c) lavagem.

O material de partida, fig.3a, é formado por partículas arredondadas com diâmetro maiores que 100 nm. As micrografias do TNT tratados com HCl e com o EtOH são apresentadas nas fig. 03b e 03c, respectivamente. Observa-se que as dimensões dos nanotubos podem ser estimadas com maior precisão, sendo que seu diâmetro varia de 10 a 20 nm. É possível também observar as paredes dos tubos, evidenciando que são ocos internamente.

As pequenas dimensões e a distribuição aleatória dos componentes do TNT faziam supor, pelos resultados de DRX, que as amostras apresentam características de materiais policristalinos, contudo a baixa intensidade dos picos e sua largura mostram uma tendência à orientação preferencial. Isto pode ser atribuído à elevada razão de forma e à estrutura fortemente orientada dos nanotubos. Alguns autores⁸, assumindo que os nanotubos são formados por camadas de $H_2Ti_3O_7$, concluíram que ao longo do tubo, a orientação cristalográfica é na direção [010].

CONCLUSÕES

A reação hidrotérmica de titânia comercial em solução aquosa de NaOH a 10% em massa resultou em nanotubos de titânia. A taxa de conversão da reação é elevada, e os resultados da caracterização de área superficial e estrutura cristalina mostraram que o material original sofre um rearranjo estrutural e que não são observadas diferenças significativas entre os materiais tratados com solução de ácido clorídrico e etanol. A estrutura cristalina do TNT apresenta similaridade com $H_2Ti_3O_7$ (trititanato de hidrogênio) e com a fase anatásio do TiO_2 , embora suas reflexões apresentem discrepâncias com ambas a fases. A observação da microestrutura do TNT por MEV-FEG e MET mostram que os tubos são ocos e fechados nas extremidades. Apesar das dimensões reduzidas do TNT e sua distribuição aleatória, a análise por difração de raios X indica orientação preferencial em sua estrutura cristalina, causada provavelmente por sua elevada razão de forma e crescimento orientado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Renê R. Oliveira pelas caracterizações por difração de raios X e ao CNPq (Projeto Universal 471491/2007-1) pelo apoio..

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. U. Diebold, *Surface Science Reports*, Vol.48 (2003), p. 53.
2. J. Shi, J. Chen, Z. Feng, T. Chen, Y. Lian, X. Wang, C. Li.. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 111(2007), p.693.
3. T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura.. *J. Catal.* Vol. 203 (2001), p.82.
4. H. Gleiter, *Acta Materialia*, Vol.48 (2000), p.29.
5. D.V. Bavykin, F.C., Eur, *J. Inorg. Chem.*, Vol. 8 (2009), p. 977.
6. H-H. Ou, S.L. Lo, *Sep. and Purif. Technol.*, Vol. 58 (2007), p.179.
7. Z-Y Yuan, B-L. Su, *Colloids and surfaces A*, Vol. 241 (2004), p.172.
8. Y-F. Chen, C-Y. Lee, M-Y. Yeng, H-T. Chiu, , *Mater. Chem. Phys.* Vol. 81(2003), p. 39.
9. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, Vol.14 (1998), p.3160.
10. T.Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.*, Vol.11 (1999), p.1307.
11. Du, G.H.; Chen, R.C.; Yuan, Z.Y.; Peng, L-M. *App. Phys. Lett.*, Vol.79, p. 3702-3704, 2001.
12. S. Zhang, W. Li,; Z. Jin, J. Yang, J. Zhang, Z.Du, Z. Zhang, *Solid State Chem.*, Vol.177 (2004), p. 1363.
13. H.Peng, G. Li, Z. Zhang, *Mater. Lett.*, Vol.59 (2005), p.1142.
14. Y.Q.Wang, G.Q. Hu, X.F. Duan, H.J. Sun, Q.K. Xue, *Chem. Phys. Lett.*, Vol.365 (2002), p. 427.
15. B.D. Yao, Y.F. Chan,; X.Y. Zhang, W.F.Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.82 (2003), p.281.
16. Q.Chen, G.H. Du, S. Zhang, L-M.Peng, *Acta Cryst.*, Vol.B58 (2002), p.587.
17. D.V. Bavykin, V.N. Parmon, A.A. Lapkin, F.C. Walsh, *J. Mater. Chem.* Vol. 14 (2004), p. 3370.
18. E. Morgado, M.A.S. Abreu, O.R.C. Pravia, B.A. Marinkovic, P.M.Jardim, F.C. Rizzo, A.S. Araújo, *Solid State Sci.*, Vol.8 (2006), p. 888.

Hydrothermal synthesis of nanostructured titania

Abstract.

Titania ceramics have many applications due to its surface properties and, recently, its nanostructured compounds, prepared by hydrothermal treatments, have been described to improve these properties. In this work, commercial titanium dioxide was treated with 10% sodium hydroxide solution in a pressurized reactor at 150°C for 24 hours under vigorous stirring and then washed following two different procedures. The first one consisted of washing with water and ethanol and the second with water and hydrochloric acid solution (1%). Resulting powders were characterized by X-ray diffraction, N₂ gas adsorption and field emission gun scanning and transmission electronic microscopy. Results showed that from an original starting material with mainly rutile phase, both anatase and H₂Ti₃O₇ phase could be identified after the hydrothermal treatment. Surface area of powders presented a notable increase of one order of magnitude and micrographs showed a rearrangement on the microstructure of powders.

Keywords: titania, ceramics, hydrothermal synthesis, nanopowders, nanotubes.