

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

FILIFE MATOS PEREIRA LIMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PELO  
MÉTODO HIDROTÉRMICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA  
2016

FILIPPE MATOS PEREIRA LIMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PELO  
MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso de Química Tecnológica do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) *Campus* Curitiba.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues.

Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Pilissão.

CURITIBA

2016

## **FILIFE MATOS PEREIRA LIMA**

### **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Prof. Dr. João Batista Floriano  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Membro 2** – Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Orientadora** – Profa. Dra. Roberta C. Pelizzari Rizzo Domingues  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**Coordenadora de Curso** – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 24 de agosto de 2016.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, por estarem sempre ao meu lado ao longo de toda essa jornada, obrigado por toda a paciência, pelo apoio e por me ensinar a jamais desistir dos meus objetivos.

Agradeço à Fanny Ruschel, por ter sido parte essencial deste último ano dessa minha caminhada, pois essa é uma primeira de muitas conquistas que compartilharemos.

Agradeço aos meus professores e professoras que tanto me ensinaram e sem dúvida tornaram este momento possível, Roberta Rizzo, Cristiane Pilissão, João Batista Floriano, Marcela Mohallen Oliveira, dentre tantos outros.

Agradeço ao apoio de colegas e funcionários que me auxiliaram na realização desta pesquisa, Dr. Vander de Freitas Melo (Professor do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR) e Maria Aparecida de Carvalho Santos (Laboratorista) análises de adsorção/dessorção de  $N_2$ , ao Alexandre Gonçalves e ao Dr. Júlio Cesar Klein do CMCM da UTFPR.

Agradeço à UTFPR pelo apoio financeiro.

## RESUMO

LIMA, Filipe. **Síntese e Caracterização de Nanotubos de Óxido de Titânio pelo Método Hidrotérmico**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus Curitiba*, sede Ecoville, 2016.

Nanomateriais possuem ao menos uma dimensão na faixa de 1 a 100 nanômetros, chamado tamanho crítico. Novas propriedades são encontradas principalmente pelo ganho de área superficial. O presente trabalho envolve a síntese e caracterização de nanotubos de óxido de titânio e de óxido de nióbio pela técnica hidrotérmica e o teste de óxido de nióbio, utilizando o método de tratamento hidrotérmico. A presença de nanotubos foi detectada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), enquanto a estrutura cristalina foi avaliada por Difração de Raio-x (DRX), caracterizou-se a porosidade das estruturas sintetizadas por Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio usando o método de BET. Os experimentos com lavagem em centrífuga não produziram nanotubos, estima-se que as estruturas intermediárias de formação de nanotubos não foram capazes de manter estabilidade, e retornaram ao estado de nanopartículas iniciais ou aglomeraram-se em materiais micrométricos. O método alternativo de síntese, que utilizou decantação natural do material, provou-se um método mais simples, com tempo de mistura mais longo entre a solução de lavagem e a amostra sólida, permitindo uma lavagem mais completa e como resultado final foram observados nanotubos de diâmetro reprodutível em mais de uma condição de síntese.

**Palavras chave:** Nanotubos de óxido de titânio; Síntese hidrotérmica;

## ABSTRACT

LIMA, Filipe. **Synthesis and Characterization of Titanium Oxide Nanotubes by Hydrothermal Processing**. Projeto da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus Curitiba*, sede Ecoville, 2016.

Nanomaterials have at least one dimension in the range of 1 to 100 nanometers, called critical size. New properties are found mainly by surface area gain. This work involves the synthesis and characterization of titanium oxide nanotubes by hydrothermal technique and testing niobium oxide using the same hydrothermal treatment method. The presence of nanotubes has been found by Scanning Electron Microscopy (SEM), while the crystal structure was evaluated by X-ray Diffraction (XRD), and characterized the porosity of the structures synthesized by isotherms for adsorption/desorption of nitrogen using the BET method. Initially, separating the product from the wash solution was done using a centrifuge, and later samples, this process was done with simple decantation of the solid sample from the wash solution. The experiments done with the centrifuge wash did not produce nanotubes, it is estimated that the intermediate structures of nanotube formation were unable to maintain stability, and returned to the initial state of nanoparticles. The alternative synthesis method used proved to be a more sensitive method simple with time longer mixing between the washing solution and the solid sample, allowing a more complete flushing, and as a final result diameter nanotubes were observed consistently in more a synthesis condition.

**Keywords:** Hydrotermical synthesis. Titanium oxide nanotubes. Characterization Methods.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	7
2	JUSTIFICATIVA.....	9
3	OBJETIVOS .....	10
3.1	OBJETIVO GERAL .....	10
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	11
4.1	INTRODUÇÃO À NANOTECNOLOGIA E NANOQUÍMICA .....	11
4.2	NANOTUBOS.....	11
4.3	NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO .....	13
4.4	SÍNTESE DE NANOTUBOS .....	14
5	METODOLOGIA.....	17
5.1	<i>OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS</i> .....	17
5.2	CARACTERIZAÇÕES .....	21
5.2.1	Difração de Raios X (DRX) .....	21
5.2.2	Análises de Adsorção/Dessorção de N <sub>2</sub> .....	21
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	23
6.1	CARACTERIZAÇÃO DA SÍNTESE DOS NANOTUBOS .....	23
7	CONCLUSÃO .....	49
	REFERÊNCIAS.....	50

## 1 INTRODUÇÃO

Nanomaterial é a denominação dada à materiais que, de forma descrita genericamente, possuem ao menos uma de suas dimensões na faixa de 1 a 100 nanômetros. Embora esta definição seja amplamente utilizada, variações à esta definição já sejam discutidas pois é uma nomenclatura que considera unicamente tamanho, e não as propriedades associadas a estes novos compostos. O ponto crucial então sobre nanomateriais é a expressão de novas propriedades por conta de seu considerável ganho de área superficial, pelo número de átomos disponíveis na superfície do material e formação de bandas semicondutoras, o que geram materiais fotoreativos, semicondutores, catalisadores mais robustos, entre muitas outras possibilidades. (IIJIMA, 1991; BAHNEMANN, 1993; ZARBIN, 2007)

A síntese de nanoestruturas a partir de diferentes materiais vem sendo desenvolvida com muito afinco pela comunidade científica nos últimos anos, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como "Nanociência e Nanotecnologia". Nanomateriais ainda são bastante recentes em termos de pesquisa, mas têm sido aos poucos implementados na indústria em produtos cosméticos, também adicionando propriedades antimicrobianas em esmaltes de azulejos e produtos de limpeza usados em hospitais. (LIZ-MARZÁN, 2004).

As propriedades dos materiais, da maneira pela qual as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material. Em outras palavras, todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, entre outras), manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de tamanho crítico. Quando as partículas deste material estão abaixo deste tamanho crítico, esta propriedade se torna diferenciada. Para um mesmo material, frequentemente o tamanho crítico é diferente para cada uma das suas propriedades. (ZARBIN, 2007). Bahnemann (1993) descreve este estado abaixo do tamanho crítico como sendo um estado no qual, propriedades quânticas se manifestam, fazendo com que estes materiais tenham um comportamento situado entre aquele da molécula isolada e do material acima do tamanho crítico.

Com o surgimento dos nanotubos de carbono em 1991 (IIJIMA, 1991), a atenção da comunidade científica ficou voltada para estas estruturas, devido a estas

apresentarem propriedades eletrônicas, óticas, térmicas, grande resistência mecânica, térmica e química e acentuado aumento na área superficial, encontrada muito raramente em materiais (NUNES, 2011).

A descoberta dos nanotubos de carbono, que são promissores para muitas aplicações, estimulou consideravelmente a síntese de novas estruturas inorgânicas baseadas em óxidos metálicos. Em particular, o óxido de titânio nanoestruturado tem despertado grande interesse devido ao seu amplo potencial de aplicações como catalisador, geração e armazenamento de  $H_2$ , células fotovoltaicas, fotocatalisadores, dispositivos semicondutores, sensores e suporte para catalisadores. (MARIN et al., 2014; SANTOS, 2014; SCHEFFER, 2011)

Os primeiros relatos de síntese de nanotubos à base de  $TiO_2$ , com 70-100 nm de diâmetro interno apareceram em 1996, onde se utilizou uma técnica elaborada de replicação. Posteriormente, foram desenvolvidas duas outras abordagens, a síntese por moldagem química ou física e a síntese por anodização de Ti. Uma alternativa surgiu na década de 90 com a síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos. Esta técnica tem a vantagem de ser de baixo custo e a reação ser realizada a uma temperatura inferior a  $200^\circ C$ . (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006)

A partir dessas considerações, este trabalho tem como objetivo sintetizar nanotubos de titânio através do método hidrotérmico e caracteriza-los através Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de raio x (DRX), Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET).

## 2 JUSTIFICATIVA

Nanomateriais possuem grande potencial para aplicações novas, tanto quanto podem melhorar processos e reações já conhecidas. Um fator que ainda impede o potencial industrial destes materiais é que muitas vezes sua síntese é cara ou não é reprodutível em larga escala, e este é um dos pontos importantes deste trabalho.

Os nanotubos de óxido de titânio, especificamente, são de grande importância, pois têm se destacado como materiais de custo relativamente baixo e que possuem propriedades físico-químicas únicas, a exemplo de sua alta capacidade de troca iônica. Também apresenta morfologia mesoporosa com elevada área superficial específica, elevada condutividade protônica, além de boa estabilidade térmica e química. Sendo assim o estudo de sua síntese é de grande interesse. O método hidrotérmico apresenta facilidade de produção dos nanotubos em larga escala.

Existem poucos trabalhos que descrevem formas de sintetizar nanotubos de óxido de nióbio, bem como, suas características, portanto decidiu-se que após o estudo de condições de síntese de nanotubos de óxido de titânio, seria interessante um teste simples usando as condições de resultado mais promissor com o ácido nióbico disponível.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar nanotubos de dióxido de titânio e de pentóxido de nióbio, a partir de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  utilizando o método hidrotérmico e caracteriza-los através de técnicas de MEV, DRX e BET.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese dos nanotubos de óxido de titânio pelo método hidrotérmico:
- Estudo da influência das temperaturas de 120 °C, 140 °C, 160 °C e 180 °C na formação de nanotubos de óxido de titânio na etapa hidrotérmica;
- Observação da formação de nanotubos quando da síntese utilizando concentrações de hidróxido de 10 mol/L e 8,5 mol/L na etapa hidrotérmica;
- Estudo de diferentes métodos de lavagem do sólido na formação dos nanotubos;
- Caracterização do material obtido através das técnicas de: Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Difração de raios x (DRX); Isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 INTRODUÇÃO À NANOTECNOLOGIA E NANOQUÍMICA

O termo "nano" é o prefixo utilizado para a escala de grandeza definida como  $10^{-9}$ , então em se tratando de um material, a descrição de uma nanoestrutura diz respeito a sua dimensão. Material nanoestruturado é, portanto, definido como o material que contém ao menos uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm. Existem subdivisões desta classificação, nanopartículas são materiais que possuem todas as suas três dimensões dentro desta mesma faixa.

Outros exemplos de estruturas são os nanocristais, que pode estar em diferentes faixas de tamanho dependendo do tamanho crítico do material, mas possuem sempre a mesma estrutura atômica que o material *bulk*, e nanoclusteres, cuja estrutura cristalina difere do material micrométrico (OZIN; CADEMARTIRI, 2009).

A definição de nanomaterial tende, no entanto, a se focar no ganho de novas propriedades, como ressonância plasmônica de superfície, bandas semicondutoras e outras associadas à quantidade e distribuição de átomos em sua superfície. As propriedades de estruturas nanométricas, também chamado "fenômeno de nanoescala", é definido como o conjunto de propriedades atribuídas ao material por seu tamanho e seus efeitos, quando estes diferem das propriedades físico-químicas observadas em moléculas individuais, átomos individuais ou materiais *bulk* (HEALTH CANADA, 2011).

### 4.2 NANOTUBOS

Nanotubos são estruturas com apenas uma dimensão acima de 100 nm, de formato tubular de centro oco, que ganharam bastante notoriedade após descobertas de diversas propriedades de alto valor econômico de nanotubos de carbono (LIU; XUE; LI, 2011). Com a descoberta dos nanotubos de carbono (CNT) em 1991, que são promissores para muitas aplicações, estimularam

consideravelmente a síntese de novas estruturas inorgânicas baseada em óxidos metálicos (QAMAR et al., 2006). Essa variedade e versatilidade atraiu os pesquisadores a explorar o potencial destas nanoestruturas (NUNES, 2011). Novas pesquisas foram desenvolvidas para compreender como a nanoestruturação de materiais permitia o ganho de propriedades novas propriedades, sejam elas eletrônicas, óticas ou mecânicas (YGUERABIDE; YGUERABIDE, 1998).

Os nanotubos podem ser classificados em quatro grupos de acordo com o tipo de costura, tipo de cristalinidade e uso de agente direcionador de estrutura (MORGADO, 2007). Costura refere-se ao formato nos quais os átomos se organizam na superfície dos nanotubos.

1. Nanotubos costurados, monocristalinos (carbono, calcogenetos, halogenetos);
2. Nanotubos não costurados, tipo pergaminho, monocristalinos, como o  $\text{Na}_2\text{xHxTi}_3\text{O}_7$  e  $\text{K}_4\text{xHxNb}_6\text{O}_{17}$ ;
3. Nanotubos não costurados, tipo pergaminho, monocristalinos sintetizados com um agente direcionador de estrutura ( $\text{V}_2\text{O}_5$ );
4. Nanotubos policristalinos, ou amorfos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

Embora uma boa parte dos nanotubos que podem hoje ser encontrados possuam estruturas de camadas múltiplas, é de interesse a produção de estruturas de camada simples também. Estas estruturas são criadas de maneira mais comum usando filmes de membrana porosa como molde sobre a qual o material nanoparticulado se deposita. Estas estruturas de monocamadas tem grande importância, pois suas características de semiconductor monocristalino permitem diversas aplicações em eletrônica em escala nanométrica, óptica eletrônica e em aplicações de bio-sensores (LIU; XUE; LI, 2011).

Na Figura 1 observa-se uma representação da formação de nanotubos de múltiplas camadas, a partir da esfoliação de um material em massa, seguido do enrolamento de uma estrutura de folha bidimensional até a obtenção da estrutura monodimensional do nanotubo de multicamada, também chamada de estrutura de pergaminho (KOBAYASHI et al., 2007).

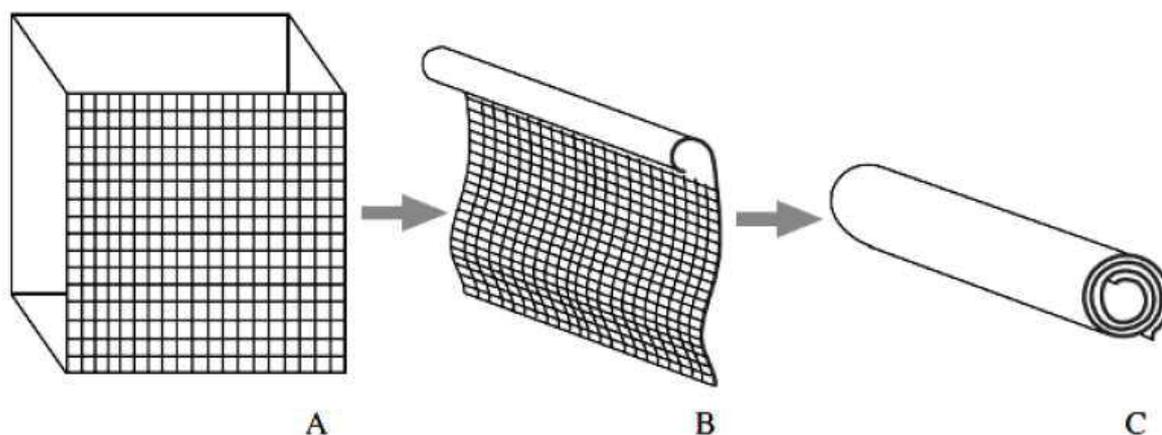


Figura 1 – Formação e estrutura de nanotubo de múltiplas camadas ( WANG et al., 2004)

Muito foi desenvolvido no campo desde a descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima (1991), sendo agora obtidos a partir de diversos óxidos, como por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  por variadas rotas de síntese. Em especial para o campo da catálise, nanotubos de  $\text{TiO}_2$  são de grande valia por sua versatilidade, motivando o presente trabalho, tal como tantos outros.

#### 4.3 NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO

Óxido de titânio nanoestruturado tem despertado grande interesse devido ao seu amplo potencial de aplicações como catalisador, armazenamento de  $\text{H}_2$ , células solares, sensores e baterias de lítio, no campo de fotocatalise, em processos catalíticos oxidativos avançados (POAs) para tratamento de água e no campo de biomateriais (MANFROI et al., 2014; KUMAR; BANSAL, 2013; NUNES, 2011) O estudo de Manfroi et al. (2014) é característico desta aplicação, demonstrando degradação da Rodamina B na presença de nanotubos de titanato após aplicação de luz UV. Neste estudo os nanotubos foram sintetizados por via hidrotérmica com aquecimento via microondas, e foi observado que os nanotubos apresentaram maior reatividade com a diminuição de seu tamanho.

Outras aplicações em biomateriais de nanotubos de titânio parecem ser bastante viáveis (SANTOS, 2014), levando a cada vez mais trabalhos associando estes com enzimas, no desenvolvimento de novos biosensores (KUMAR; BANSAL,

2013), entre outras. A utilização de nanotubos de titanato como substituinte de ligas de titânio em *bulk* apresentou compatibilidade *in vivo* superior, atribuída a seu tamanho e formação de estruturas biocompatíveis diferenciadas. Segundo Santos (2014), pesquisas indicam que os nanotubos possuem a capacidade de formar apatita (hidroxiapatita carbonatada), devido à sua grande área superficial, e a formação desta camada está diretamente ligada com a bioatividade de um material *in vivo* (SOUZA, 2012 apud KOKUBO, 2006).

#### 4.4 SÍNTESE DE NANOTUBOS

Para a escolha o método sintético de um determinado composto químico, deve-se considerar a sua escala de aplicação alvo. Caso o composto precise ser sintetizado em toneladas para uma aplicação fora da química fina, sua viabilidade econômica e simplicidade de síntese em larga escala são essenciais. Caso esteja sendo buscada uma aplicação o composto em laboratório ou na área farmacêutica, um controle maior do rendimento e qualidade final deste composto são imperativos (NUNES, 2011).

Até então, três métodos principais foram desenvolvidos para a preparação de TiO<sub>2</sub> baseados nas estruturas tubulares: síntese química (modelo), síntese eletroquímica (anodização de metais Ti), e o método hidrotérmico alcalino (BAVYKIN; FRIEDRICH; WALSH, 2006).

O método *template*, também chamado de síntese química, se baseia no uso de materiais prontos e de morfologia conhecida, para a construção de materiais de morfologia similar, por processos de deposição química ou dissolução reativa (NUNES, 2011). A síntese ocorre por polimerização do composto, ou por deposição do mesmo. A vantagem deste método é o controle preciso do tamanho dos nanotubos por meio do molde usado. Zhao et al. (2012) cita o método químico em sol-gel como sendo bastante usado, e comum bom histórico, produzindo nanomateriais de óxido com grande área superficial e alta porosidade.

O método eletroquímico por oxidação anódica apresenta as características ideais para a aplicação em biomateriais, pois gera nanotubos ordenados e com dimensões controladas, sendo o procedimento de síntese em si bastante simples e versátil, segundo Santos (2014 apud MINAGAR et al., 2012).

#### 4.4.1 MÉTODO HIDROTÉRMICO

A síntese de nanotubos através do método hidrotérmico é amplamente aplicado por sua simplicidade e por poder ser reproduzível em larga escala. O método consiste na mistura do óxido em pó a uma solução de NaOH, e esta é mantida sob aquecimento em autoclave por um certo período de tempo.

Kasuga et al. (1998) utilizaram o método hidrotermal como uma nova rota para sintetizar nanotubos à base de dióxido de titânio. Nesse trabalho pioneiro, os autores produziram nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio pelo processo sol-gel com diâmetro médio de 6 nm.

O método usado por Scheffer (2011) descreve a formação de nanotubos de titanato utilizando 3 g de  $\text{TiO}_2$  com 200 mL de uma solução 9 mol/L de NaOH à temperatura de 130 °C, sob agitação por 24 horas em um banho de silicone. A solução resultante foi lavado com uma solução ácida até neutralização e então lavado com água destilada em um sistema de filtração à vácuo, com filtro de porosidade compatível com nanomateriais. Foram obtidos por este método nanotubos de 100 nm de comprimento e 10 nm de diâmetro, e observaram que neste método os tratamentos térmicos posteriores apresentaram uma grande influência no tipo de estrutura cristalina do material.

Li et al. (2007) descreveram a importância da fase de lavagem realizada após a síntese. Os autores demonstram que a lavagem cuidadosa e mais contínua com ácido acaba por fazer a remoção necessária dos íons  $\text{Na}^+$  da estrutura, provocando formação completa dos nanotubos individuais. No experimento onde houve apenas uma breve lavagem, certas estruturas de folha ainda não tubulares se acoplaram a estruturas tubulares adjacentes, causando a obtenção de folhas

parcialmente enroladas e aglomeradas. Neste experimento, foram utilizados 1,2 g de  $\text{TiO}_2$  e 120 mL de  $\text{NaOH}$  8 mol/L, e foi aplicada uma temperatura de 130 °C, sendo amostras retiradas em três diferentes tempos para avaliar a formação gradual dos nanotubos, 12, 24 e 48 horas. Este trabalho demonstrou ainda a formação de uma estrutura intermediária, após a quebra das partículas de  $\text{TiO}_2$  por ação do tratamento hidrotérmico.

O mecanismo de formação dos nanotubos no método hidrotérmico ainda é desconhecido, embora alguns trabalhos (WANG et al., 2004) proponham teorias com base em algumas estruturas intermediárias que puderam ser estabilizadas e analisadas. Segundo Wang (et al., 2004), os íons de sódio proveniente do hidróxido adicionado se liga ao titânio, organizando camadas de óxido de titânio alternadas à camadas de íons  $\text{Na}^+$ . Com a presença de água na fase de lavagem, estas camadas são substituídas e removidas até entrarem em colapso. Com a desestruturação nos planos periódicos, a tendência do material força a formação de nanolâminas, que então sofrem enrolamento gerando as estruturas tubulares, como pode ser visto na Figura 2.

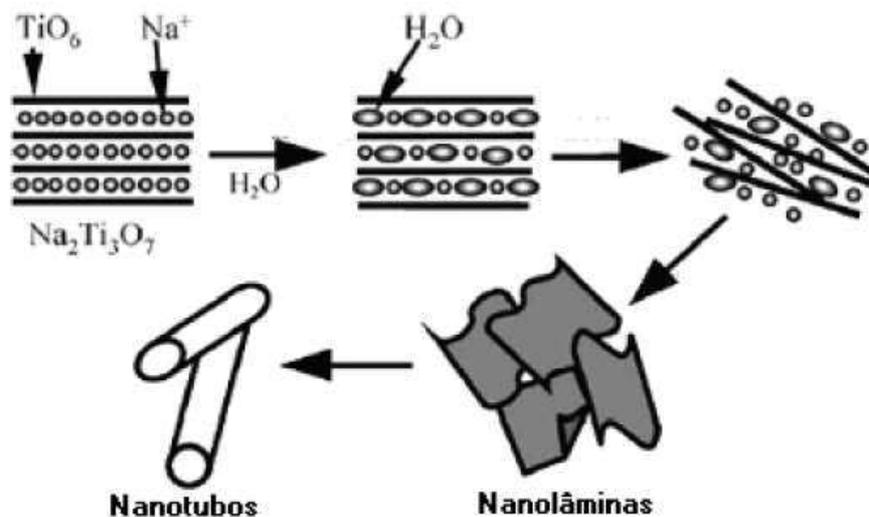


Figura 2 – Representação das etapas de formação dos nanotubos de titanato (WANG et al., 2004)

Considerando as características do método, e disponibilidade dos equipamentos, foi escolhido o método hidrotérmico, e o estudo da formação de nanotubos de óxido de titânio em diferentes condições.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 *OBTENÇÃO DOS NANOTUBOS*

#### 5.1.1 Preparo dos precursores

Os materiais precursores para a síntese dos nanotubos são o óxido de titânio P25 (Evonik) e o ácido nióbbico, cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de metalurgia e Mineração). Devido as impurezas mais grosseiras que o ácido nióbbico poderia apresentar, foi necessária a lavagem do mesmo por três vezes com água deionizada, e seco em estufa a 60° C por 24h. O óxido de titânio não passou por nenhum tipo de preparo prévio, estando pronto nas condições recebidas. Nota-se que da caracterização do dióxido de titânio Evonik P25 observou-se que este consiste de nanopartículas aglomeradas. Este material foi utilizado por sua disponibilidade no laboratório.

#### 5.1.2 Metodologia da síntese dos nanotubos

Duas soluções de NaOH foram preparadas a partir de NaOH sólido 98%, que se encontrava na forma de pellets, de concentrações 8,5 mol/L e 10 mol/L, de forma a realizar testes com a concentração mínima observada na literatura, e com a concentração mais comum.

Inicialmente decidiu-se por reproduzir as condições observadas no trabalho de Scheffer (2011), de forma a estabelecer uma base sob a qual propor adaptações dependendo dos resultados observados.

Sendo assim, em um reator de teflon foram adicionados 3 g de TiO<sub>2</sub> e 200 mL de uma solução de 8,5 mol/L de NaOH. A solução foi colocada em estufa e então aquecida a 140° C, após a estabilização da temperatura final, foi marcado o tempo de 24h para o término do procedimento.

Foram preparadas as amostras TiCl<sub>1</sub>, TiCl<sub>3</sub> e TiCl<sub>4</sub>, onde passaram pelo teste de temperatura da reação. Foram testadas três temperaturas de aquecimento

para o reator, pelo tempo fixo de 24h, 140 °C, 160 °C e 180 °C. As três amostras foram lavadas do mesmo modo, para não interferir na obtenção dos resultados.

Após este período, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente. Depois desta etapa, o reator foi aberto dentro de uma capela, para evitar inalação do hidróxido de sódio gasoso que poderia ainda estar sob pressão no reator, onde é separado para lavagem.

O processo de lavagem padrão envolve a remoção do hidróxido em excesso sobre o sólido por centrifugação e remoção do sobrenadante, seguido de adição de uma solução ácida com agitação vigorosa, e nova separação com uso da centrífuga. O processo repetido até que o pH da amostra esteja próximo de 2, quando então o ácido é separado, e a amostra é lavada com água deionizada, seguindo o mesmo procedimento da lavagem ácida, até que o pH encontre-se neutro.

Verificou-se a necessidade de que após a detecção do pH neutro, o sólido seja deixado em descanso por 2 a 5 minutos, e que o pH seja testado novamente para garantir a lavagem completa, pois após algum tempo em repouso, foi observado que o pH tendeu a abaixar levemente, necessitando uma ou mais lavagens adicionais.

A lavagem das amostras utilizou soluções de HCl nas concentrações de 0,1 mol/L e 0,5 mol/L, bem como soluções de Etanol (ZHAO et al., 2012) e ácido Nítrico 0,4 mol/L (LI et al., 2007).

Durante a realização os experimentos, foi planejado e executado um método secundário de lavagem de amostras, como alternativa para formar os nanotubos de forma mais delicada. O procedimento foi montado de forma a minimizar o estresse sobre a amostra durante a interação da amostra sólida e da solução de ácido, e depois também da água.

De forma simples, o procedimento alternativo de lavagem visou utilizar a decantação simples dos sólidos seguido de transferência do sobrenadante, ao invés do uso da centrífuga.

Sobre o pó úmido da amostra são adicionados 100 mL da solução de ácido clorídrico, em seguida o béquer é agitado lentamente por 30 segundos, usando a forma de um “8” para garantir que a solução é misturada de forma completa com o sólido. A seguir amostra é deixada para decantar por 3 a 5 minutos. A solução de ácido sobrenadante é transferida para outro recipiente e novos 100 mL de solução

de ácido são adicionados sobre a amostra sólida. O procedimento é repetido da mesma forma descrita previamente, até detecção do pH ácido.

A neutralização da amostra ocorre da mesma forma, também utilizando a decantação sem utilização da centrífuga, até detecção do pH neutro. Também foi observada a necessidade de realizar uma lavagem adicional com água a após o final da neutralização.

O resumo esquemático da metodologia de síntese das amostras está expressa na Figura 3.

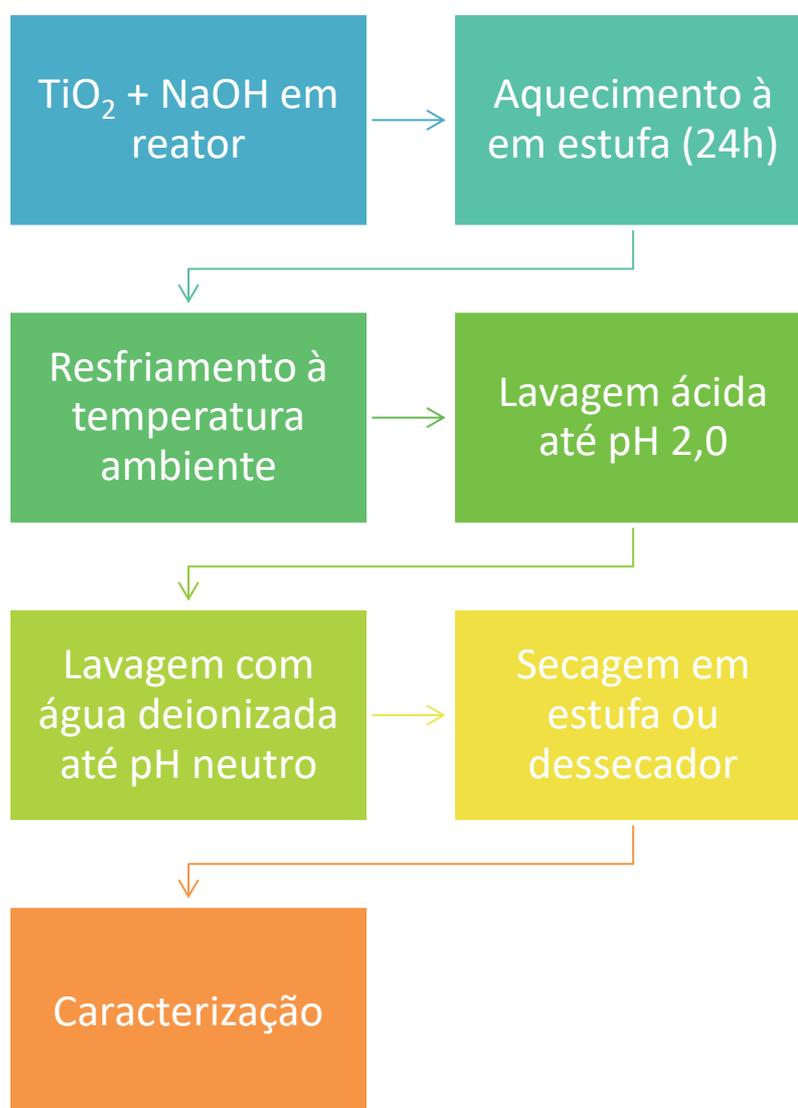


Figura 3: Amostras TiCl1 (a) e TiCl2 (b), mostrando formação parcial de estruturas.

Na Tabela 1 constam as amostras e condições utilizadas nos experimentos, levando-se em consideração os métodos previamente descritos e as modificações de cada parâmetro.

**Tabela 1: Nomenclatura e condições das amostras**

Amostra	Material	Proporções		Temp(°C)	Lavagem	
		Precursor	Solução - NaOH		Solução	Método
TiCl1 e 2	TiO <sub>2</sub>	0,75 g	50mL – 8,5 mol/L	140	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	centrífuga
TiCl3	TiO <sub>2</sub>	0,75 g	50mL – 8,5 mol/L	160	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	centrífuga
TiCl4	TiO <sub>2</sub>	0,75 g	50mL – 8,5 mol/L	180	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	centrífuga
TiCl5	TiO <sub>2</sub>	0,75 g	50mL – 8,5 mol/L	140	3x HCl 0,5 / 4x H <sub>2</sub> O	centrífuga
TiEt1	TiO <sub>2</sub>	0,75 g	50mL – 8,5 mol/L	140	5x Et / 3x H <sub>2</sub> O	centrífuga
TiCl10M	TiO <sub>2</sub>	0,75 g	50mL – 10 mol/L	140	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	centrífuga
TiHNO	TiO <sub>2</sub>	0,75 g	100mL – 8,5 mol/L	120	3x HNO <sub>3</sub> 0,4 / 5x H <sub>2</sub> O	centrífuga
TiDec1	TiO <sub>2</sub>	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	120	5x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação
TiDec2	TiO <sub>2</sub>	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	140	5x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação
TiDec3	TiO <sub>2</sub>	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	140	5x HCl 0,1 / 4x H <sub>2</sub> O	decantação
NbDec1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	120	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação
NbDec2	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	140	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação
NbDec3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	140	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação
NbDec4	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	140	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação
TiDec4	TiO <sub>2</sub>	0,50 g	100mL – 10 mol/L	140	5x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação
TiDec5	TiO <sub>2</sub>	0,50 g	100mL – 10 mol/L	140	5x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação
TiDec6	TiO <sub>2</sub>	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	140	5x HCl 0,1 / 4x H <sub>2</sub> O	decantação
TiDec7	TiO <sub>2</sub>	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	140	5x HCl 0,1 / 4x H <sub>2</sub> O	decantação
NbCic1	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0,50 g	100mL – 8,5 mol/L	140	4x HCl 0,1 / 3x H <sub>2</sub> O	decantação

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES

A confirmação da formação dos nanotubos foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da marca Zeiss, modelo EVO MA15, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, do Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAEM). Os nanotubos são observáveis e seu diâmetro pode ser estimado utilizando ampliação de 50.000X.

Uma pequena quantidade do pó seco de cada amostra foi adicionado a uma bandeja *sampler*, com capacidade para nove amostras, e foram metalizadas com ouro, que auxilia na observação de imagens em materiais pouco condutores, impedindo acúmulo de cargas, que gera imagens brilhantes e impede observação precisa de suas estruturas. Certos componentes das amostras foram analisados por Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS) para confirmar sua composição.

### 5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X dos compostos sintetizados foi realizada em difratrômetro de raios X Shimadzu modelo XDR-700, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, do Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAEM).

As análises foram realizadas em um tubo de cobre com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,541838 Å, com energia (E) de  $1,29 \times 10^{-15}$  N.m, na varredura de  $2\theta$  de 0 a 120°.

Esta técnica possibilitou a identificação qualitativa dos compostos, já que cada substância cristalina possui um padrão único de difração de raios X.

### 5.2.2 Análises de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub>.

A análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foi realizada no departamento de Solos (DSEA) do Setor de Ciências Agrárias (SCA) da Universidade Federal do Paraná – UFPR, utilizando o analisador de adsorção da marca NOVA 4000e-Quantachrome.

O pré-tratamento das amostras foi realizado em um sistema de vácuo à temperatura de 373 K por 2 horas. Esta etapa visa eliminação de compostos previamente adsorvidos na superfície do material em estudo.

A análise textural foi realizada utilizando gás nitrogênio como adsorbato, por meio de 20 pontos de adsorção e 20 de dessorção. A análise foi realizada na faixa de pressão relativa ( $p/p^0$ ) entre 0,04 – 1,0.

Esta técnica permite principalmente o estudo da porosidade e também da área superficial de materiais.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DA SÍNTESE DOS NANOTUBOS

#### 6.1.1 Avaliação do processo de secagem

As primeiras amostras sintetizadas (TiCl1 e TiCl2) foram ambas submetidas a 140 °C por 24 h e lavadas com HCl 0,1 mol/L com uso de centrífuga, diferindo apenas no método de secagem. A amostra TiCl1 foi seca em dessecador, enquanto a TiCl2 foi seca em estufa a 50 °C. O resultado pode ser observado nas figuras 4 e 5.

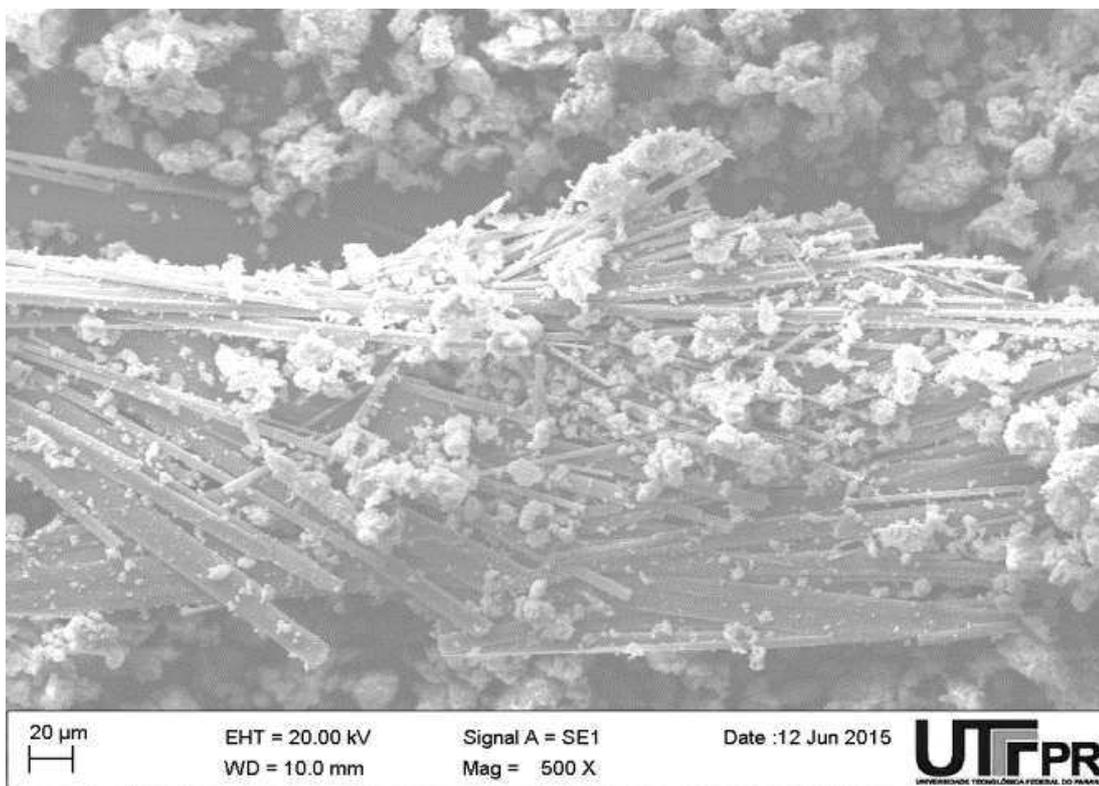
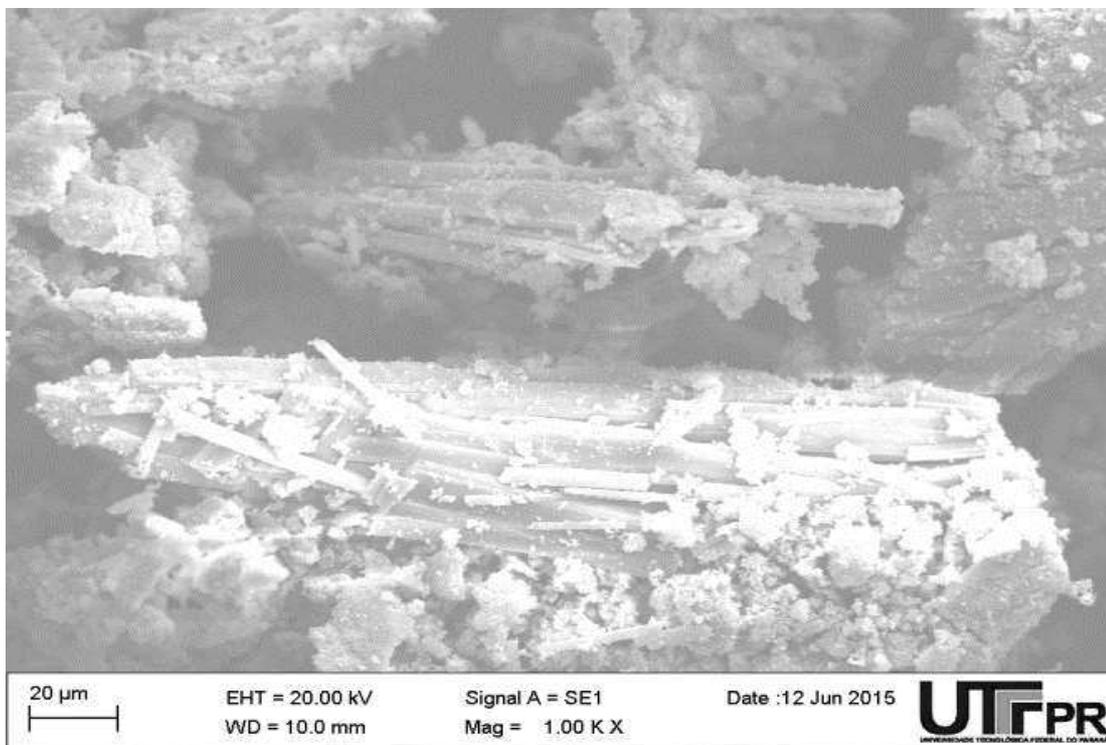


Figura 4: Amostra TiCl1 sob aumento de 500x, mostrando formação de estruturas maiores que 100 nm em diâmetro

Com base nas condições apresentadas na literatura (MANFROI 2014; LORENÇON 2012), esperava-se que as duas amostras formassem estruturas de nanotubos completas, no entanto as estruturas observadas apresentam aspecto aglomerado. Seu tamanho também é dimensionalmente incompatível com

nanomateriais, sendo que o diâmetro de todas as estruturas representadas é superior à 100 nm.

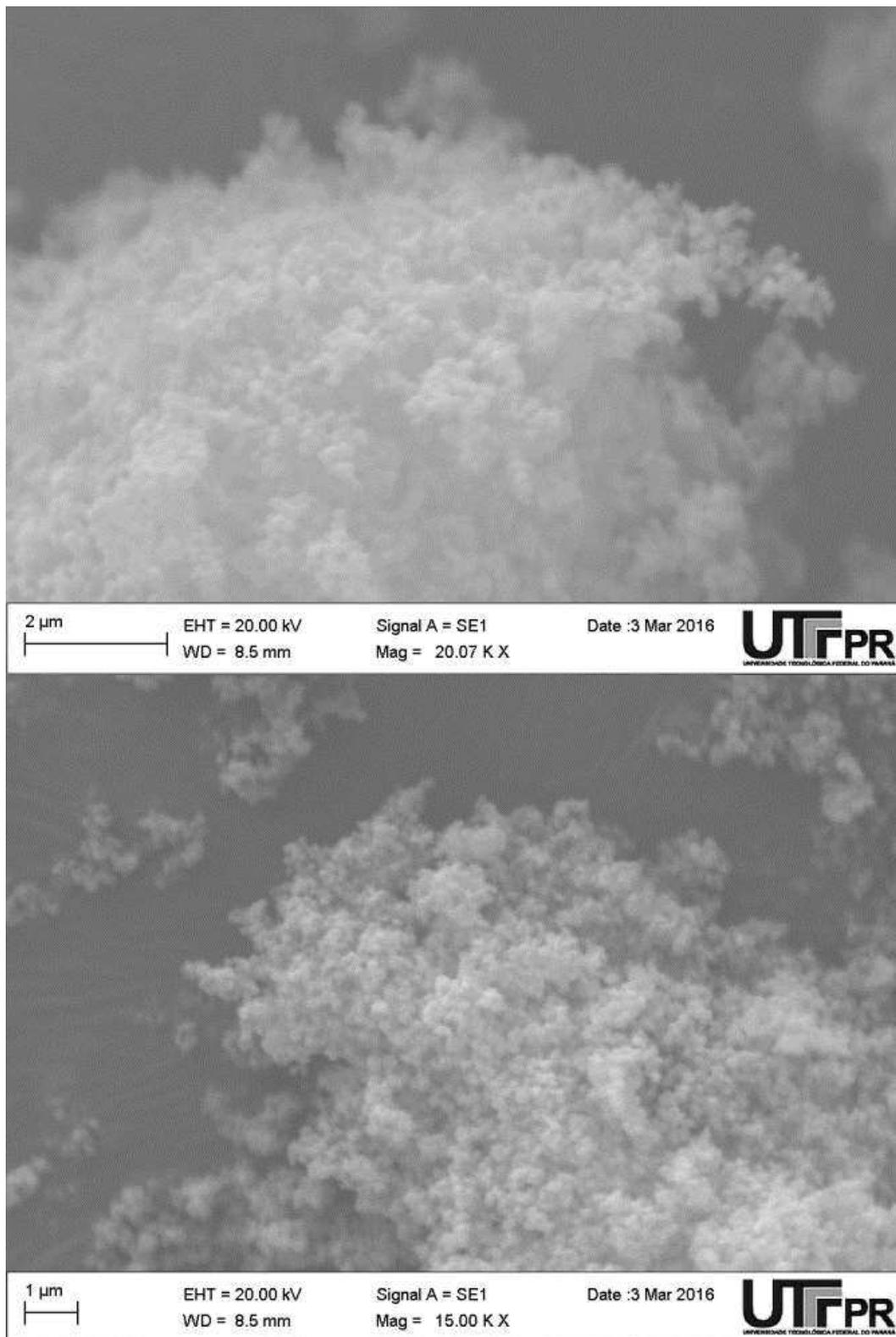


**Figura 5: Amostra TiCl<sub>2</sub> em aumento de 1000x, mostrando formação de estruturas não nanométricas, com resultado similar à amostra seca em dessecador**

Devido à similaridade das estruturas observadas, estimou-se que a secagem em estufa, quando necessária, poderia ser utilizada para acelerar a secagem do produto final da lavagem, ou ao menos para remover a água excessiva antes de colocar o béquer com a amostra em dessecador.

#### 6.1.2 Ensaio de variação de temperatura

A Figura 5 apresenta as micrografias das amostras do teste de variação de temperatura, sendo a amostra TiCl<sub>3</sub> feita a 160° C, e a amostra TiCl<sub>4</sub> a 180° C. As temperaturas escolhidas foram com base em dados apresentados na literatura.



**Figura 6:** Amostras TiCl<sub>3</sub> e TiCl<sub>4</sub>, sintetizadas à 160 e 180 °C respectivamente, sob aumento de 20.000x. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sem formação de pré-estruturas observadas nas figuras 4 e 5.

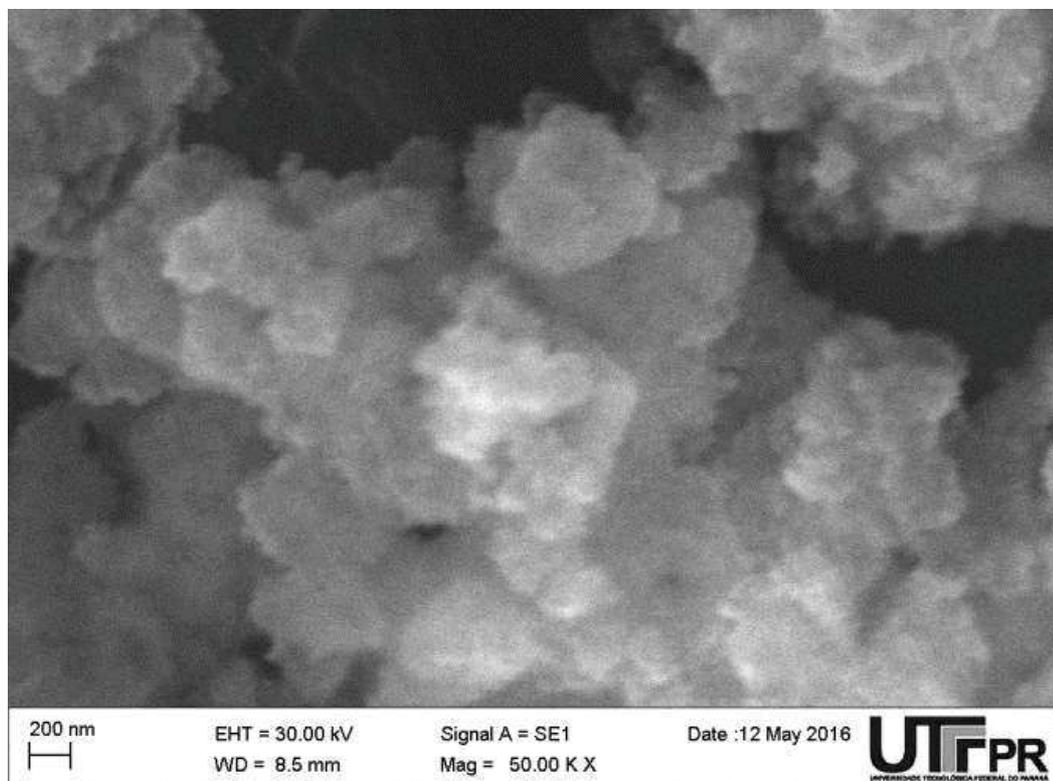
Como observado, não houve a formação de nanotubos nas amostras submetidas às temperaturas de 160 °C e 180 °C. O resultado parece estar em concordância com os dados observados no trabalho de MANFROI (2014), no qual o

uso da temperatura de 150° C por uma hora resultou na formação de nanotubos de óxido de titânio, enquanto que na elevação deste tempo para 5 h observa-se que os nanotubos adquirem paredes mais grossas e sofrem falhas em sua estrutura. A autora esclarece que o tempo de reação decai significativamente quando é utilizada uma temperatura mais elevada.

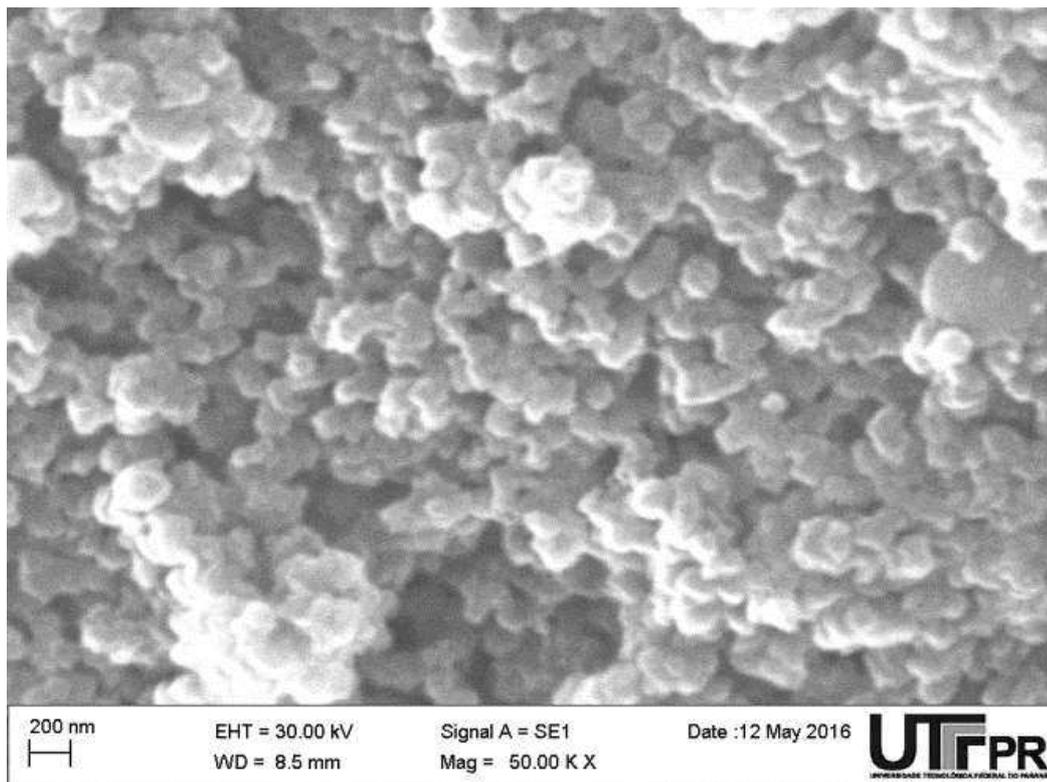
É possível, por este fator, que os nanotubos de dióxido de titânio possam ser sintetizados à 160° C e 180° C, no entanto deveria ser feito um estudo específico sobre o tempo de reação nas demais condições utilizadas, para que possa ser avaliado se este foi o fator determinante na falha destas reações.

Foi escolhida a temperatura de 140° C como base para as amostras futuras, devido ao fato de que no tempo de reação escolhido, a temperatura é a mais adequada para a realização da síntese.

Em seguida foram testadas técnicas de lavagens usando compostos alternativos. As amostras TiCl5 e TiEt1 têm seus resultados mostrados nas figuras 7 e 8 respectivamente.



**Figura 7:** Amostra TiCl5 sob aumento de 50.000x, sintetizada à 140 °C e lavada com HCl 0,5 mol/L, mostrando estruturas bidimensionais.

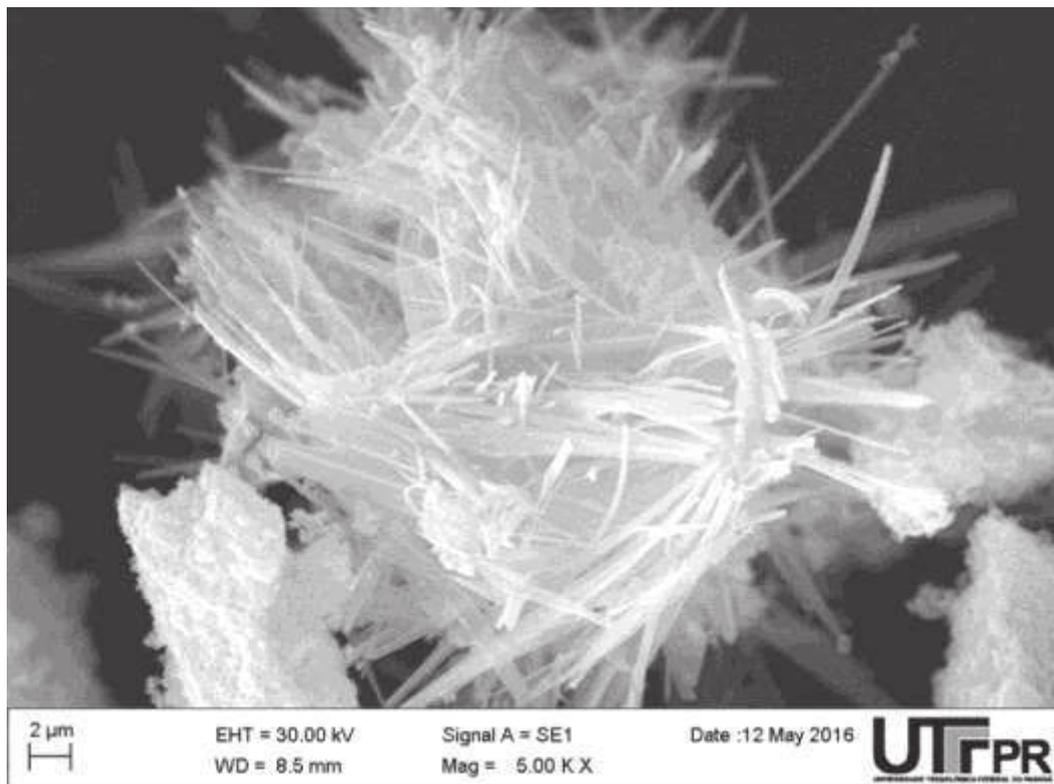


**Figura 8:** Amostra TiEt1 sob aumento de 50.000x, nanopartículas sem formação de pré-estruturas de nanotubos e sem formação de estruturas bidimensionais

As amostras não tiveram indicativos de formação de nanotubos. Na amostra TiEt1, lavada com Etanol ao invés o ácido clorídrico, as nanopartículas de dióxido de titânio parecem ter mantido sua forma original, ainda dispersas, mas sem indicativo de estruturas bidimensionais.

A amostra TiCl5 parece ter sido modificada para um formato bidimensional aglomerado, perdendo a forma de nanopartículas, mas não houveram indicativos de que poderiam ter formações de estruturas de nanotubos na amostra. O uso da centrífuga pode ter limitado o contato completo entre a solução de lavagem e a amostra, também sendo possível que o ácido mais concentrado faça a remoção dos íons de sódio muito rapidamente, não permitindo a dobra preferencial do material lavado em etapas lentas que forma a estrutura tubular.

Também foram encontradas nas imagens de microscopia da amostra TiEt1 a formação de cristais diferentes do esperado para este tipo de material, com estrutura mostrada na Figura 9.



**Figura 9: Amostra TiEt1 sob aumento de 5.000x, estrutura cristalina observada**

Para avaliar a composição dos cristais foi realizada uma análise por EDS da amostra, revelando que sua composição era de um composto derivado de sódio, cristalizado sobre pequenas quantidades de óxido de titânio.

Em seguida, foi realizado um teste com uma concentração de hidróxido de 10 mol/L, na amostra TiCl10M, lavada com HCl 0,1 mol/L, expressos na Figura 10, para avaliar se o impedimento da formação das nanoestruturas esperadas havia sido a concentração mais baixa de hidróxido escolhida. Usando-se então a concentração de hidróxido mais comum na literatura, esperava-se observar os nanotubos prontos, ou ao menos alguma das estruturas incompletas de experimentos prévios.

Não foram observadas mudanças no precursor no processo com hidróxido mais concentrado, utilizando o processo de lavagem com HCl, então o experimento seguinte utilizou a lavagem com ácido nítrico 0,4 mol/L, para avaliar se o limitante seria a atividade do ácido, e não a concentração de base, utilizando a concentração de base de 8,5 mol/L, expresso na Figura 11.

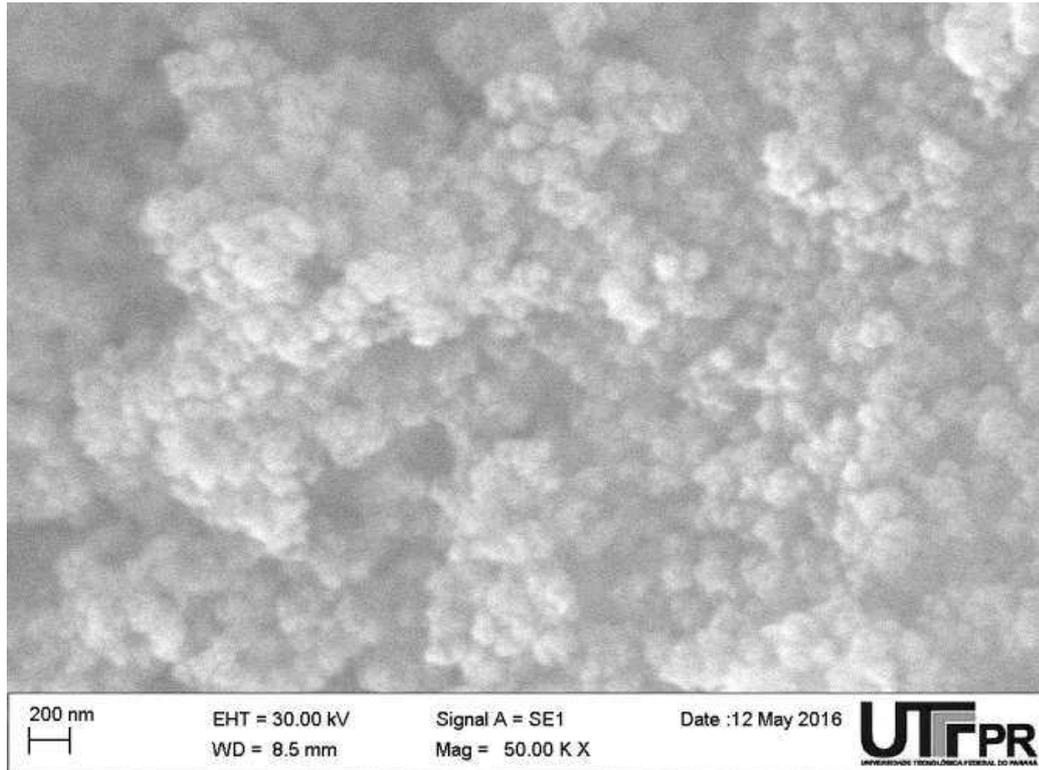


Figura 10: Amostra TiCl<sub>10</sub>M sob aumento de 50.000x, sintetizada com NaOH 10 mol/L e lavada com HCl 0,1 mol/L, sem formação de nanotubos ou quaisquer alterações no material precursor

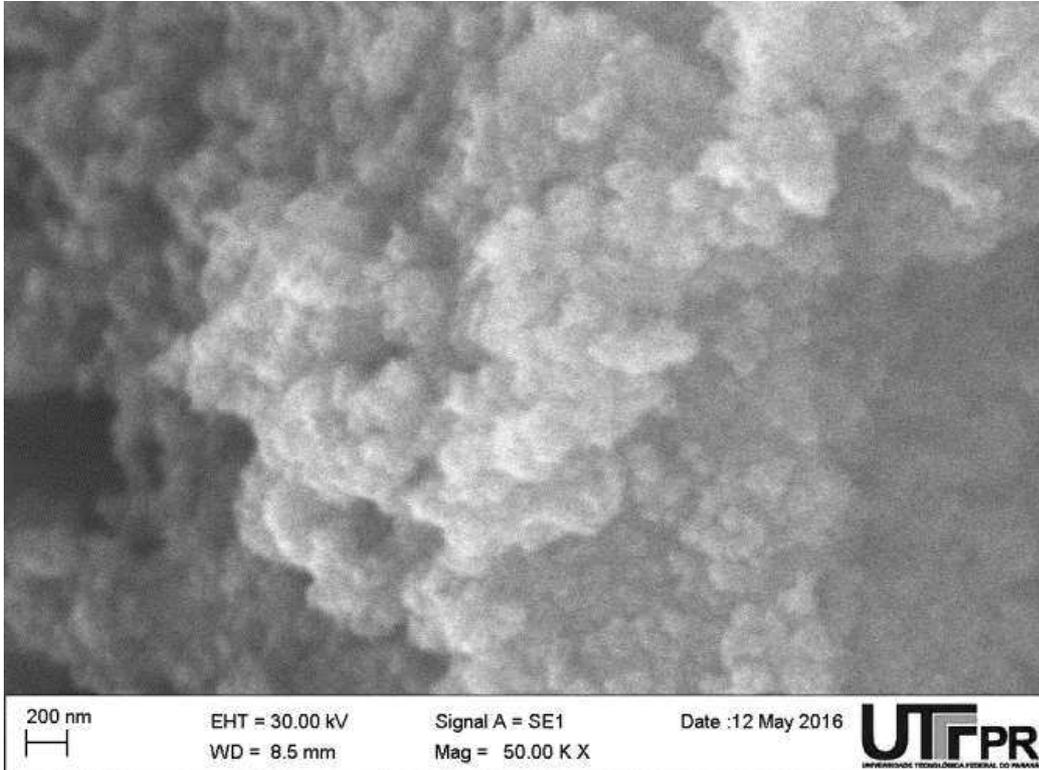


Figura 11: Amostra TiHNO sob aumento de 50.000x, sintetizada com NaOH 8,5 mol/L e lavada com HNO<sub>3</sub> 0,4 mol/L, amostras finais lavadas em centrífuga, sem formação de nanotubos

Com base nas amostras realizadas até este ponto, os diferentes resultados e as condições utilizadas pareceram indicar que a lavagem utilizando a centrífuga como meio de separação dos sólidos e da solução de lavagem estava sendo ineficiente.

Como observado por Li (et al., 2007), o processo de lavagem do sólido é a etapa essencial na formação dos nanotubos por esta rota sintética, pois, diferente de outros métodos, a formação dos nanotubos por esta via hidrotérmica se dá ao longo dos estágios de lavagem.

Considerando os resultados parciais, foi teorizado que o uso da centrífuga estava interrompendo o contato da solução de lavagem com as estruturas formadas durante o estágio anterior, dificultando também o contato de parte do sólido com a solução ácida uma vez que parte deste se aglomera durante a centrifugação, causando parte das amostras a manterem sua estrutura de nanopartículas inicial.

Também é de interesse a discussão sobre as estruturas bidimensionais e estruturas micrométricas observadas. Antes da formação das estruturas tubulares, como tratado no trabalho de Li (et al., 2007), são formadas estruturas bidimensionais chamadas nanolâminas. Para que a amostra seja interrompida neste estágio, é possível que os compostos utilizados para a lavagem tivessem concentração muito elevada e tenham removido muito rapidamente os íons  $\text{Na}^+$ , impedindo o dobramento preferencial, ou que o contato com a solução de lavagem a partir deste ponto tenha sido limitada ao ponto de interromper o processo.

Estas folhas nanométricas, sob a pressão exercida pela centrífuga, podem ter apresentado a tendência a e ligar por forças intermoleculares fracas ao longo dos ciclos, aproximando os planos resultantes em cada ciclo de lavagem, formando as estruturas micrométricas observadas. A cada vez que uma camada de íons de sódio foi retirada, as estruturas foram novamente pressionadas e as “folhas” bidimensionais lentamente se aglomeraram e se converteram em estruturas sem qualquer dimensão em escala nanométrica.

Sendo assim, após as amostras iniciais serem caracterizadas, foi modificado o método de lavagem de forma a tentar estabilizar as estruturas intermediárias de formação dos nanotubos, substituindo a centrífuga pelo uso da decantação natural do composto. A lavagem a partir deste ponto foi realizada por decantação simples do material.

### 6.1.3 Processo modificado de lavagem

Utilizando-se o processo de lavagem modificada, foi sintetizada a amostra TiDec1, mostrada na Figura 12, com ciclo hidrotérmico à temperatura de 140 °C e lavagem com HCl 0,1 mol/L.

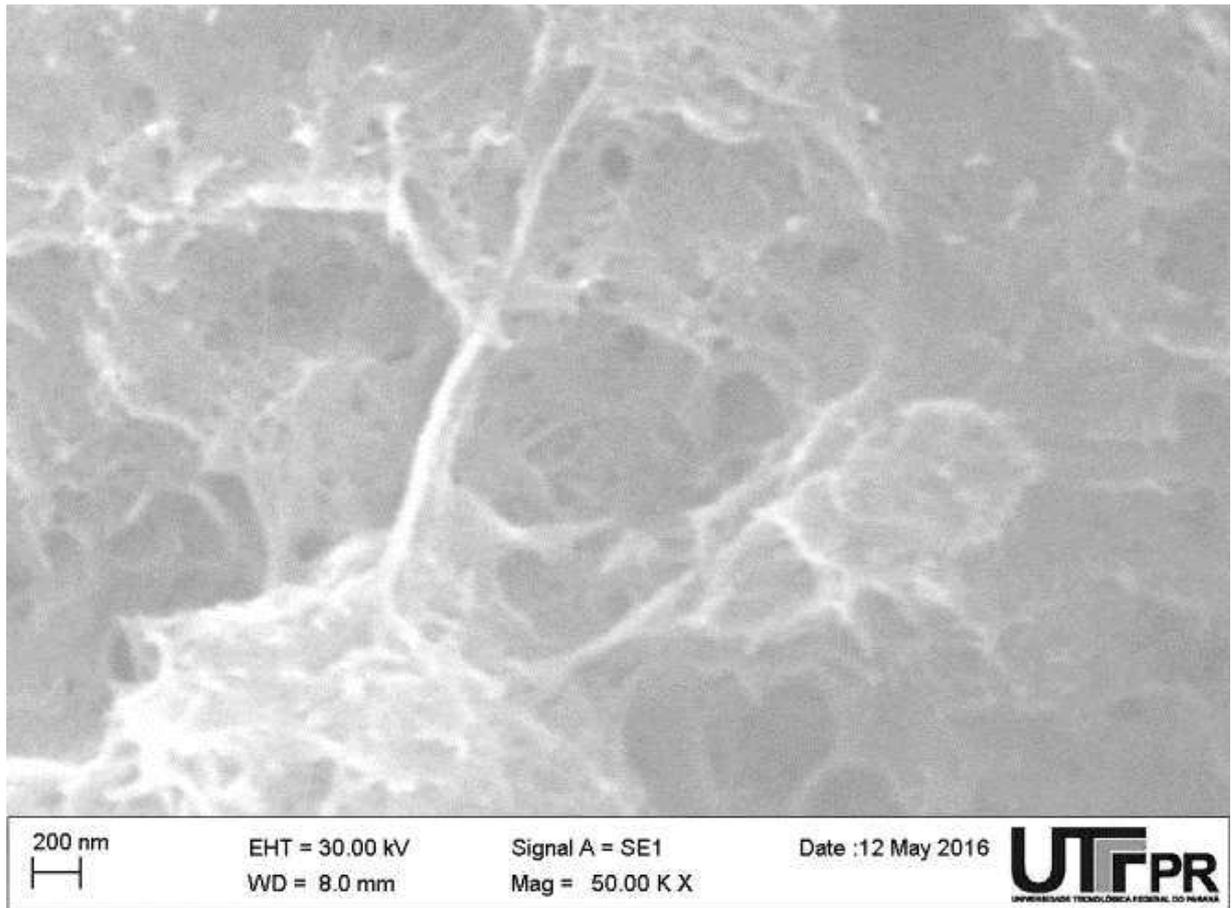


Figura 12: Imagem de MEV da amostra TiDec1 sob aumento de 50.000x, sintetizada à 140 °C e lavada com HCl 0,1 mol/L, mostrando significativa diferença das amostras anteriores, e possível formação de nanotubos

As estruturas observadas nesta primeira lavagem segundo o novo método, mostram uma estrutura completamente diferente do aglomerado de nanopartículas observado antes. Podem ser vistos nanotubos formados, e a maior parte da amostra foi convertida, indicando que a nova metodologia de lavagem é bastante promissora.

A amostra realizada a seguir seguiu a metodologia de LORENÇON (2012), com a concentração mais elevada de NaOH preparada, 10 mol/L, e em proporção maior em relação à quantia de dióxido de titânio sólido inicial.

As quantidades utilizadas nos experimentos anteriores era de 0,75 g de  $\text{TiO}_2$  para 50 mL de NaOH, e nos experimentos seguintes a proporção foi aumentada, utilizando-se 0,50 g de  $\text{TiO}_2$  e 100 mL de NaOH. Os resultados da amostra TiDec2 descrita podem ser observados na figura 13. A lavagem foi feita usando a metodologia aqui referida apenas como o “método de decantação”.

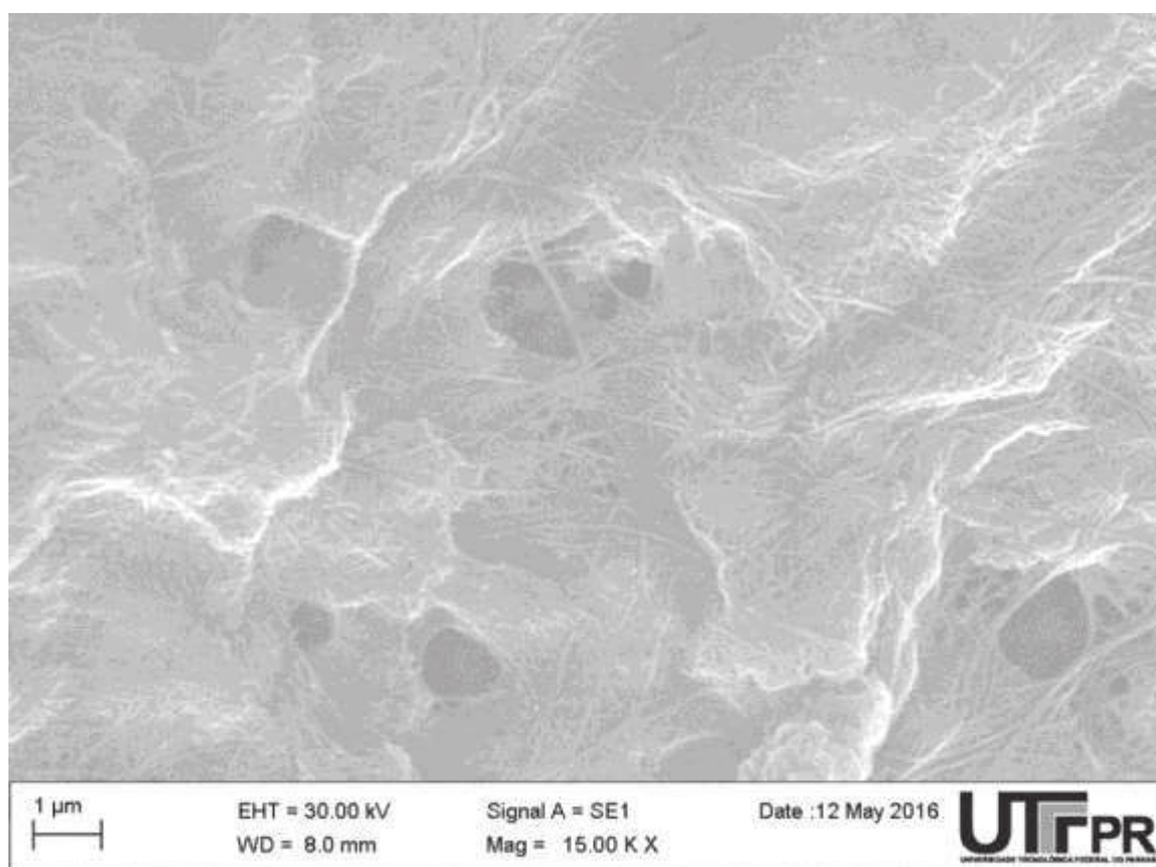


Figura 13: Amostra TiDec2 em imagem de MEV com aumento de 15.000x, para observação da extensão da formação de nanotubos. Amostra preparada com NaOH 10 mol/L e lavada com HCl 0,1 mol/L em processo de decantação simples

Como mostrado na Figura 13, a amostra foi predominantemente convertida em nanotubos, formados pelo método simplificado de lavagem com a concentração de base mais alta. Não foram observadas falhas estruturais sistêmicas através da amostra, indicando um bom processo de formação. Os resultados são bastante similares aos nanotubos sintetizados a 130 °C por Mafroi (2014), como mostra a Figura 14.

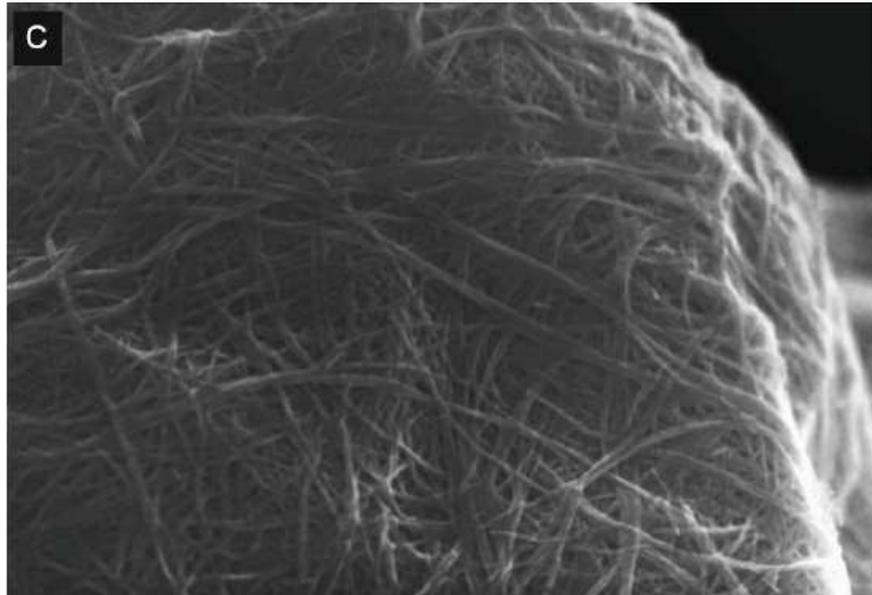


Figura 14: Amostra do trabalho de Manfroi (2014), em imagem de MEV com aumento de 30.000x mostrando estrutura de nanotubos sintetizados à 130 °C com aquecimento por micro-ondas em 4 h

O diâmetro da amostra foi medido durante a análise de microscopia em diversos pontos, e foram encontrados valores bastante próximos, com média calculada em aproximadamente 64,49 nm. Uma das medidas mostra a o valor médio aproximado de diâmetro dos nanotubos da amostra TiDec2, expressa na Figura 14.

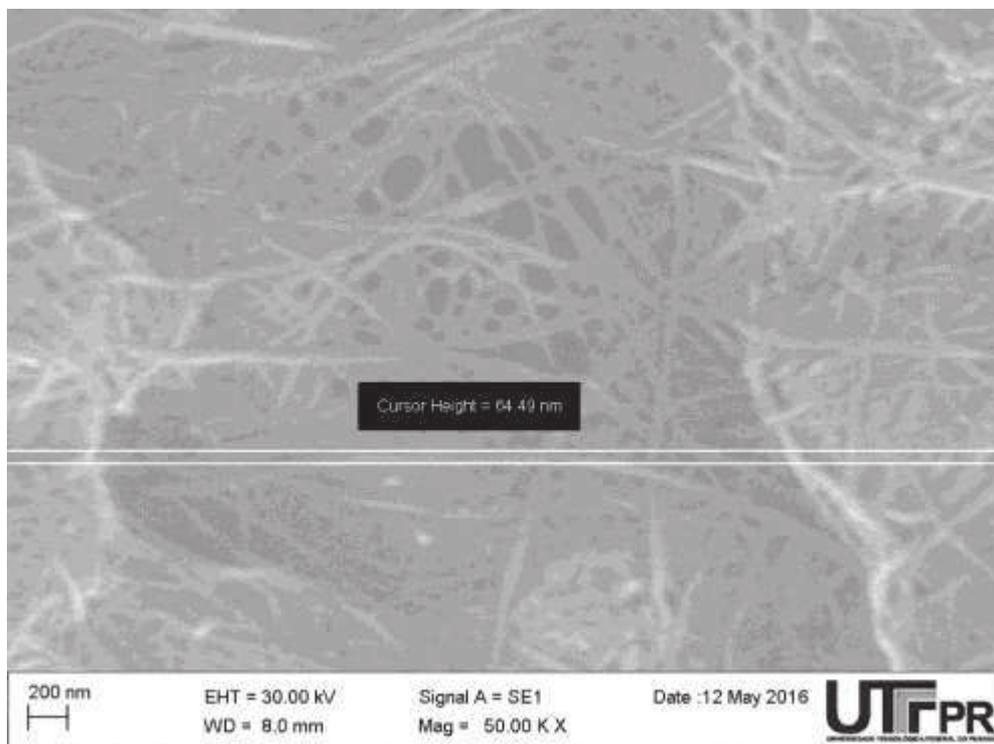


Figura 15: Diâmetro médio dos nanotubos de dióxido de titânio da amostra TiDec2, mostrado em imagem de MEV sob aumento de 50.000x

A partir das condições desta amostra, foram posteriormente realizadas duas outras amostras (TiDec4 e TiDec5) de forma a realizar uma triplicata do procedimento de síntese destes nanotubos. As imagens de MEV expressas nas figuras 16 e 17 mostram os resultados desta análise em triplicata.

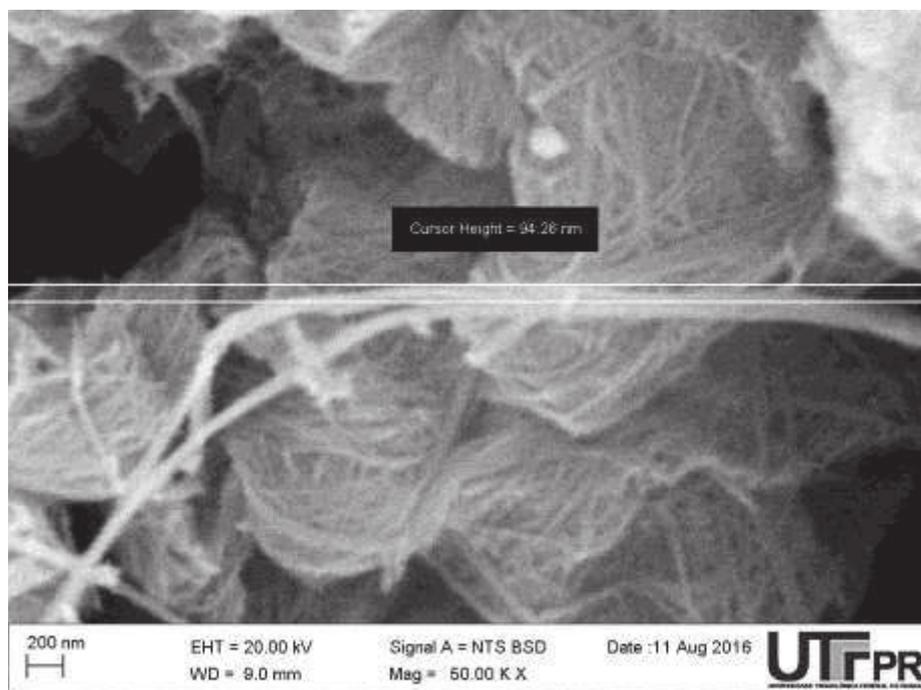


Figura 16: Imagem de MEV com aumento de 50.000x da amostra TiDec4, réplica da amostra TiDec2, mostrando formação de nanotubos, com diâmetro médio de 60 nm

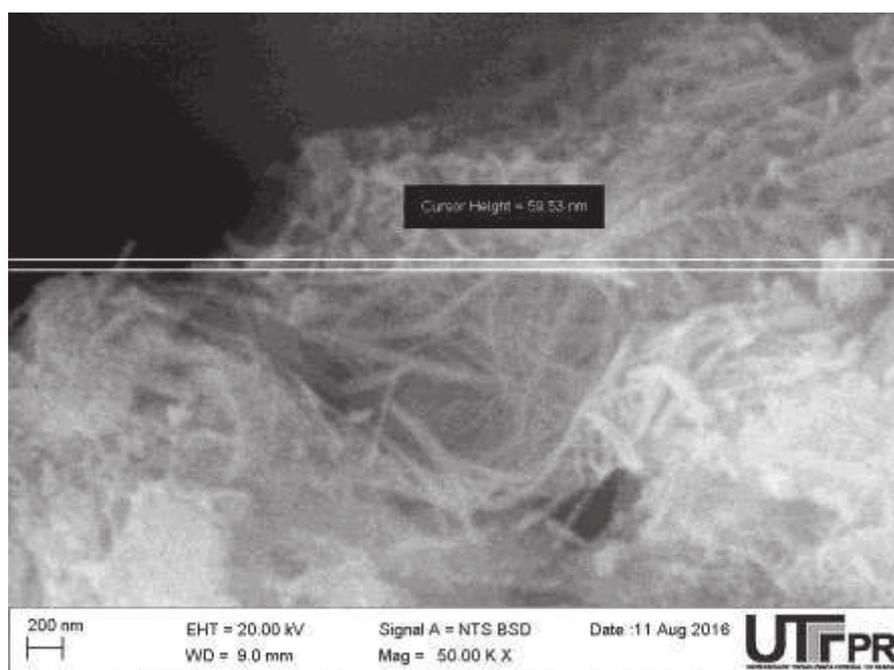


Figura 17: Imagem de MEV com aumento de 50.000x da amostra TiDec5, réplica da amostra TiDec2, mostrando formação de nanotubos, com diâmetro médio de 59,5 nm

Observou-se então pela formação de nanotubos nas réplicas das condições utilizadas na amostra TiDec2 que a temperatura de 140°C em 24h, com lavagem por HCl 0,1mol/L e com o processo de lavagem feito por decantação, é possível fazer de forma reprodutível a síntese de nanotubos de dióxido de titânio.

A amostra TiDec3 seguiu as proporções de  $\text{TiO}_2/\text{NaOH}$  da amostra TiDec2, alterando-se no entanto a concentração de hidróxido de sódio utilizada, de 10 mol/L para 8,5 mol/L, para avaliar a concentração aplicada anteriormente, e entender se uma concentração de base mais baixa poderia ser benéfica para a síntese. Os resultados da amostra TiDec3 podem ser observados na Figura 18.

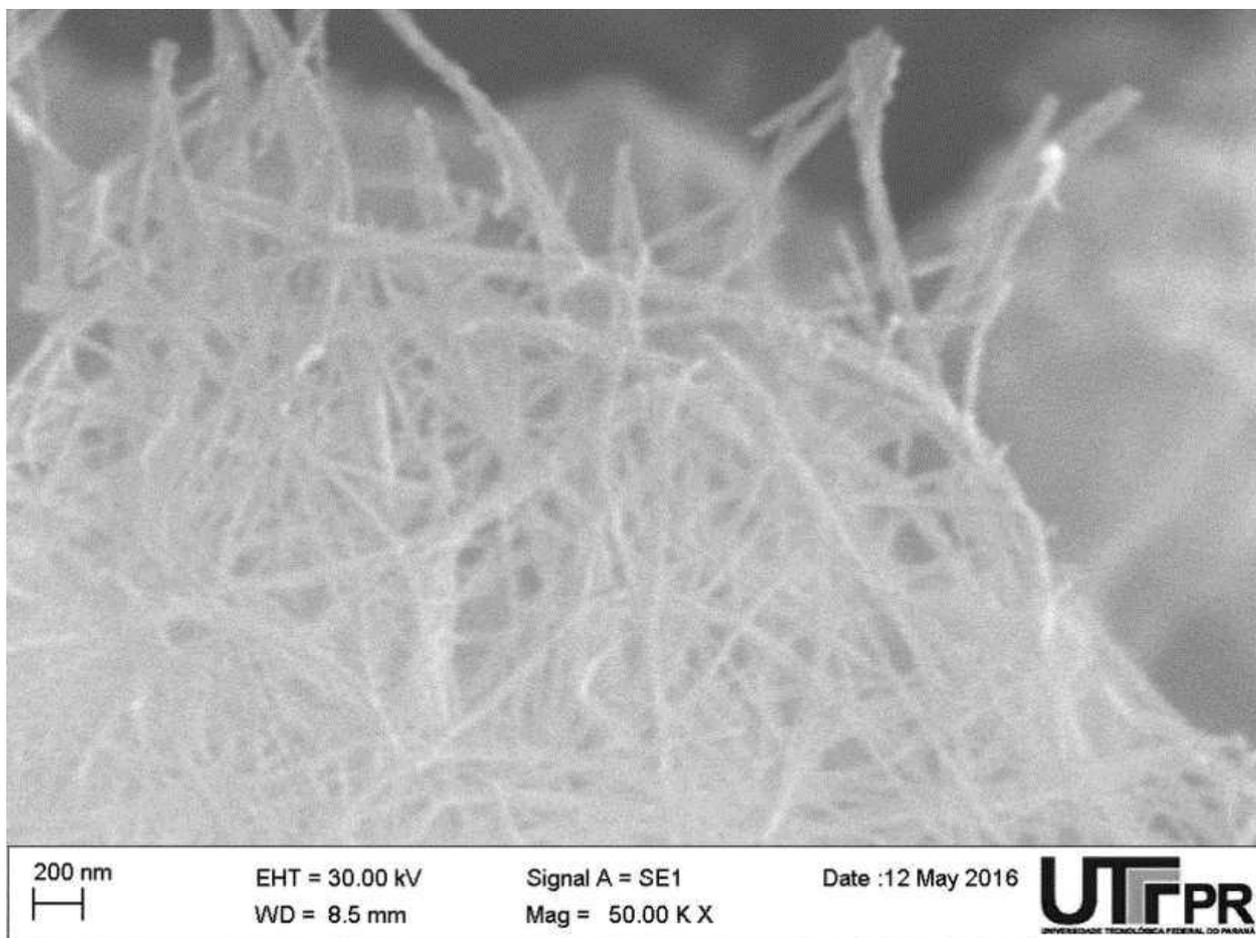
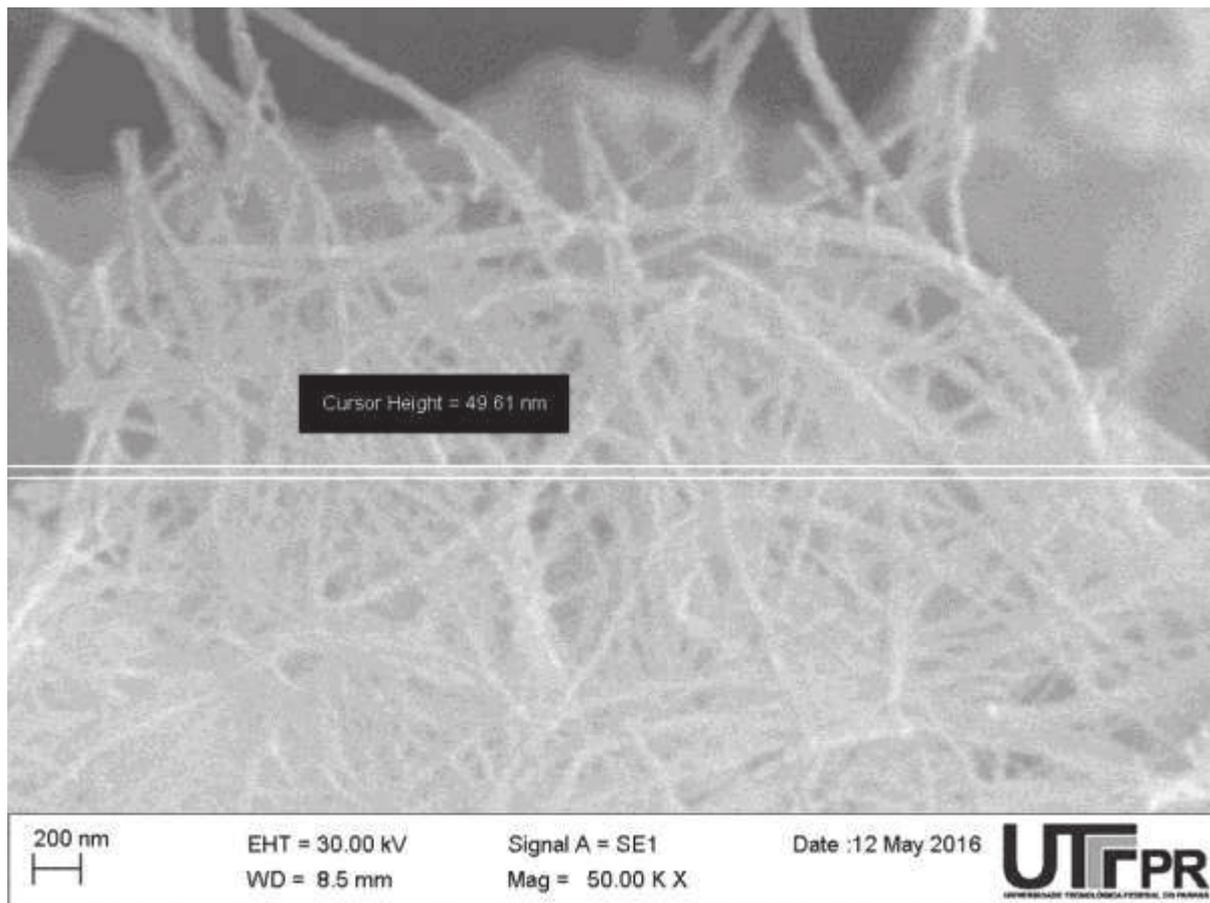


Figura 18: Nanotubos de óxido de titânio da amostra TiDec3, em imagem de MEV com aumento de 50.000x. Ciclo hidrotérmico a 140 °C por 24 h, lavada com HCl 0,1 mol/L por método de decantação simples

Como observado, houve novamente formação de nanotubos em grande quantidade. O diâmetro foi novamente medido em diferentes pontos da amostra com valor médio aproximado de 49,50 nm. Uma das medidas de diâmetro está representada na figura 19.



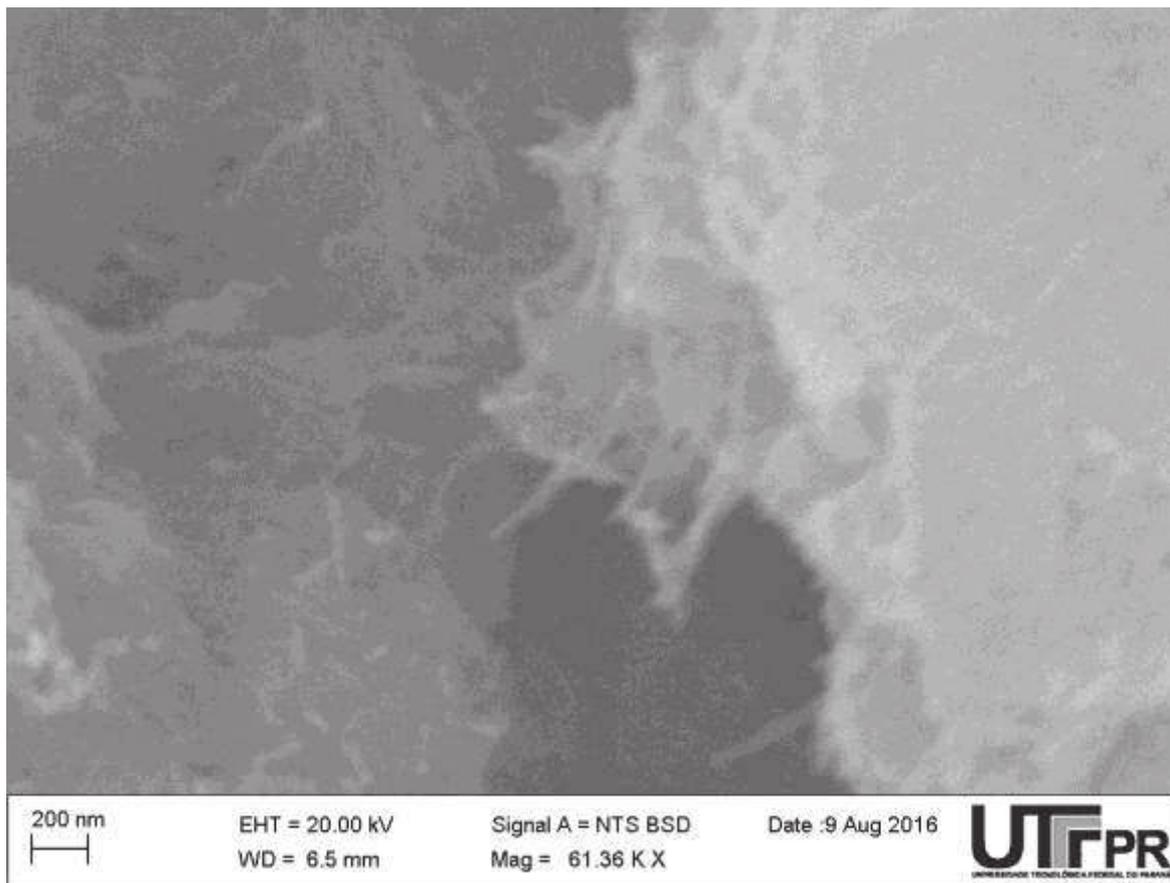
**Figura 19:** Diâmetro dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  da amostra TiDec3, por imagem de MEV em aumento de 50.000x

O diâmetro médio foi inferior ao observado na amostra TiDec2, no entanto os nanotubos aparentam ter mais falhas estruturais sistêmicas, principalmente na terminação de sua estrutura. Isto pode se dar pela concentração inferior de base utilizada. Em contraste com a conclusão que o senso comum poderia indicar, a de que as falhas estruturais tornariam este material necessariamente pior, certas aplicações em catálise fazem uso destas falhas, pois esta cria sítios reacionais muito ativos para catalisadores heterogêneos.

O método de síntese e lavagem utilizados foi então capaz não só de formar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de forma repetitiva, mas também o fez utilizando uma concentração de NaOH inferior a muitos trabalhos observados na literatura (LORENÇON, 2012; MANFROI, 2014; SCHEFFER, 2011). Espera-se que isto possa indicar que, a pesar da simplicidade da técnica, esta seja bastante robusta.

Outra informação notável sobre os nanotubos sintetizados é que com base no diâmetro observado, é que os nanotubos possuem paredes simples, como indicado por Lorençon (2012).

Este experimento também foi repetido duas outras vezes, nas amostras denominadas TiDec6 e TiDec7. Os resultados da microscopia eletrônica de varredura destas amostras encontram-se nas figuras 20 e 21.



**Figura 20:** Imagem de MEV com aumento de 61.360x da amostra TiDec6, réplica da amostra TiDec3, mostrando formação de nanotubos. Amostra sintetizada com ciclo hidrotérmico a 140 °C, com concentração de NaOH de 10 mol/L, lavada por método de decantação simples com HCl 0,1 mol/L

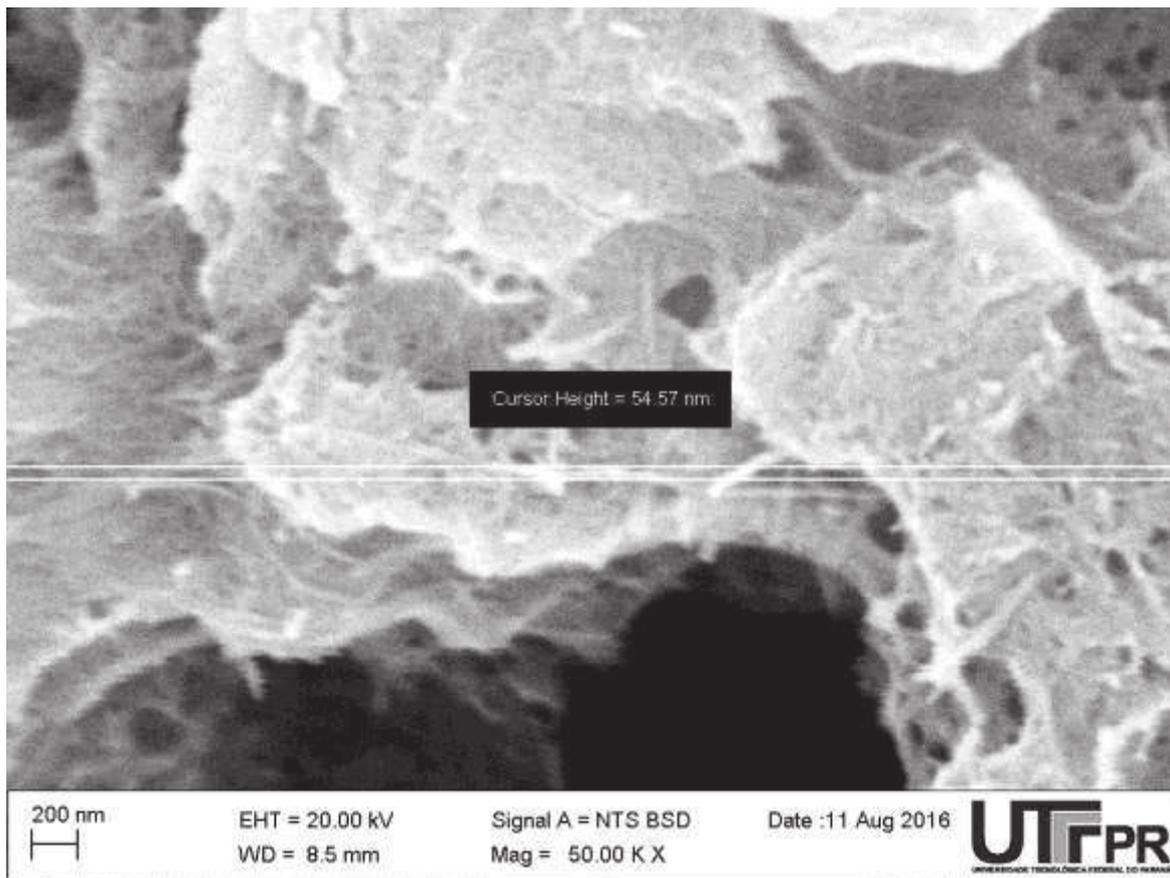


Figura 21: Imagem de MEV com aumento de 50.000x da amostra TiDec7, réplica da amostra TiDec3, mostrando formação de nanotubos de diâmetro médio de 54,50 nm.

Foram observadas dificuldades instrumentais em conseguir imagens nítidas no caso da amostra TiDec6, devido à instrumentação utilizada. As réplicas em questão, sintetizadas com concentração de NaOH 8,5 mol/L, mostraram formação de nanotubos de diâmetros próximos aos da amostra original.

Ao final dos experimentos apresentados, decidiu-se pela realização de um teste adicional, substituindo o óxido utilizado na síntese hidrotérmica pelo  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Foram escolhidas as condições de proporção de 0,50 g de óxido de nióbio diluídos em 100 mL de NaOH 10 mol/L, em ciclo único de 24 h, com lavagem por decantação simples utilizando HCl 0,1 mol/L, com resultado expresso na Figura 22.

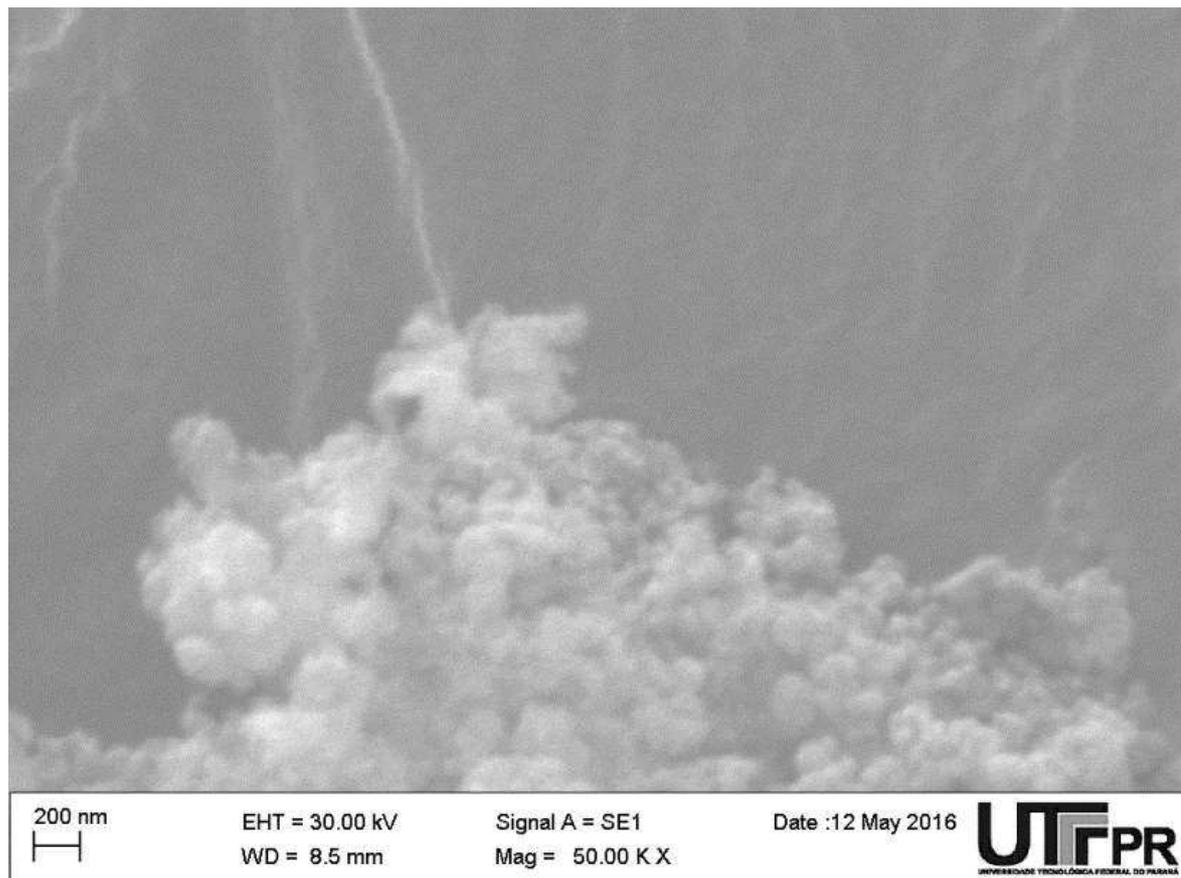


Figura 22: Nanopartículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  observadas por MEV, utilizando-se aumento de 50.000x, com diâmetro médio de partícula estimado em 90 nm.

Como observado, têm se que parte do óxido de nióbio anteriormente micrométrico, assumiu a forma de nanopartículas ao ser submetido a um primeiro ciclo do processo de síntese proposto, com diâmetro médio estimado em 90 nm.

Foram realizadas duas outras amostras sob as mesmas condições de síntese, chamadas NbDec2 e NbDec3. Os resultados das réplicas apresentaram dados diferenciados, com a amostra NbDec3 mostrando formação de nanopartículas ainda menores, como pode ser observado na Figura 23, e a amostra NbDec2 apresentou formação de possíveis nanotubos além das nanopartículas, como mostrado na Figura 24.

A formação de nanotubos pode ser viável por este método, como observado, bem como a geração de outras estruturas nanométricas primárias à formação dos nanotubos. Dentro do que os trabalhos de Liu (2011) e Kobayashi (2007) apresentam, as estruturas observadas podem também ser nanobastões ou pergaminhos, sendo que estas estruturas podem ser posteriormente convertidas em nanotubos em subseqüentes ciclos hidrotérmicos.

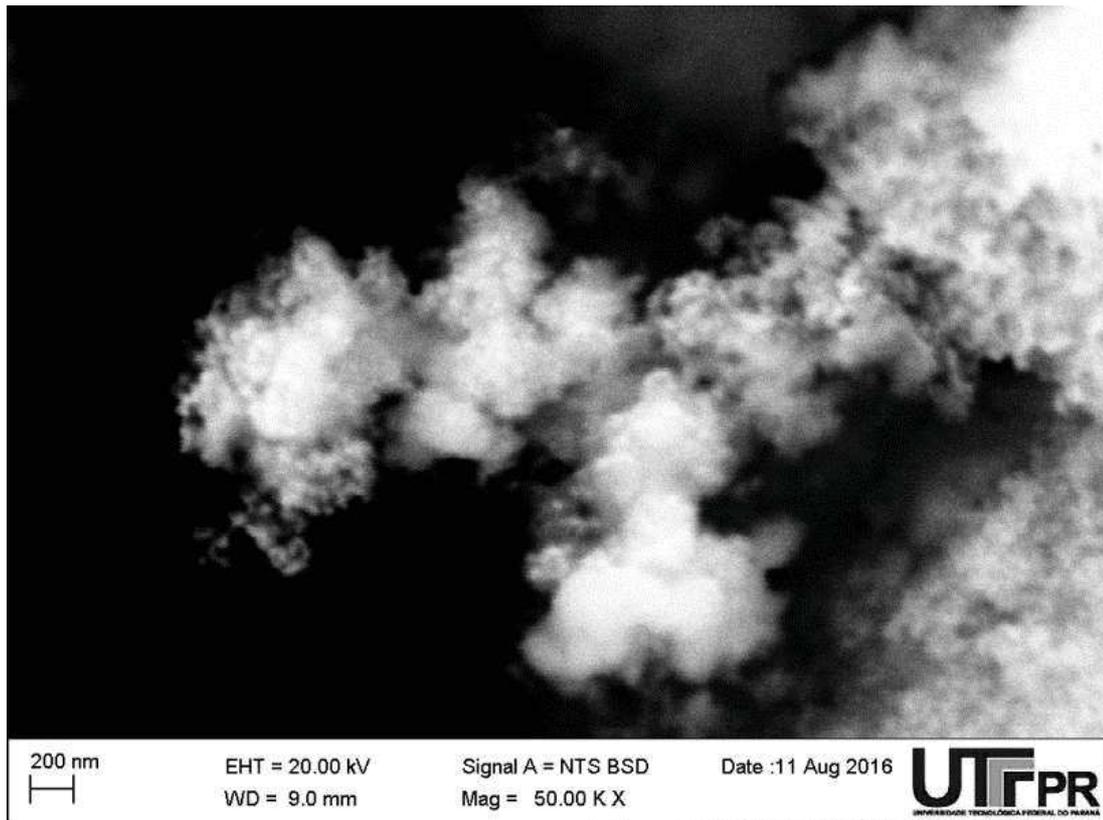


Figura 23: Imagem de MEV com aumento de 50.000x da amostra NbDec3, mostrando formação de nanopartículas de aproximadamente 60 nm de diâmetro

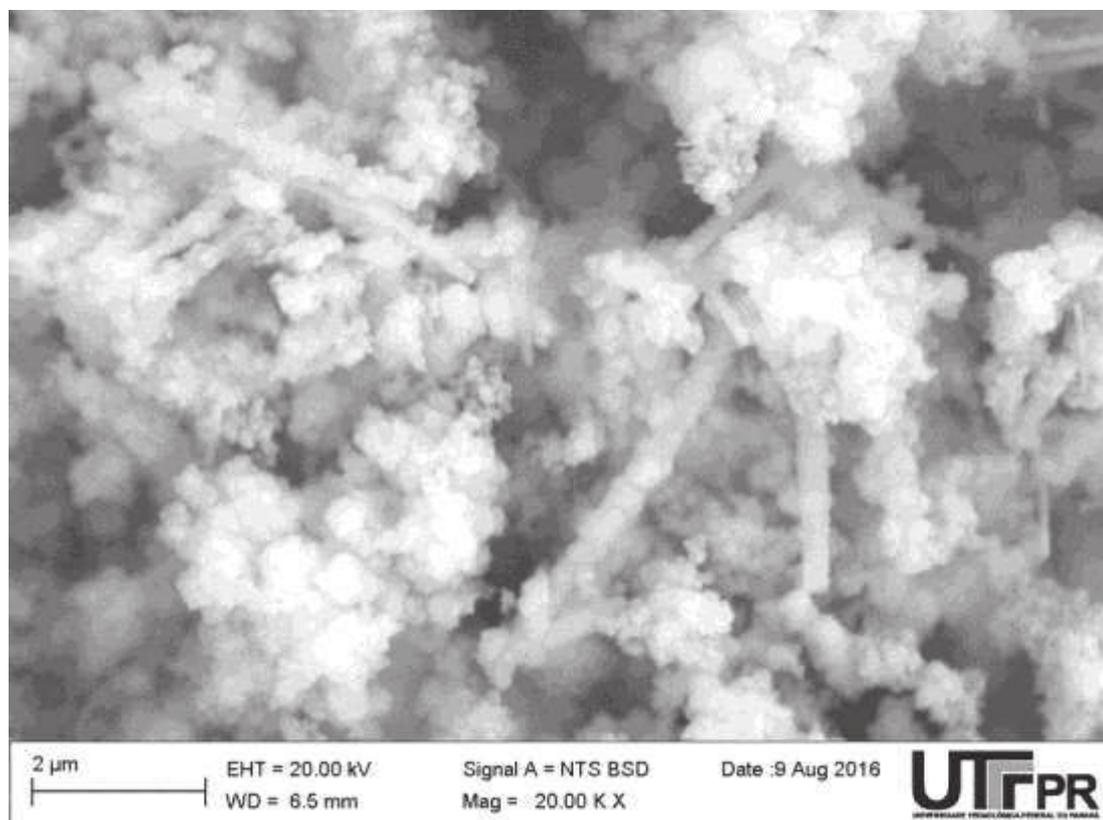
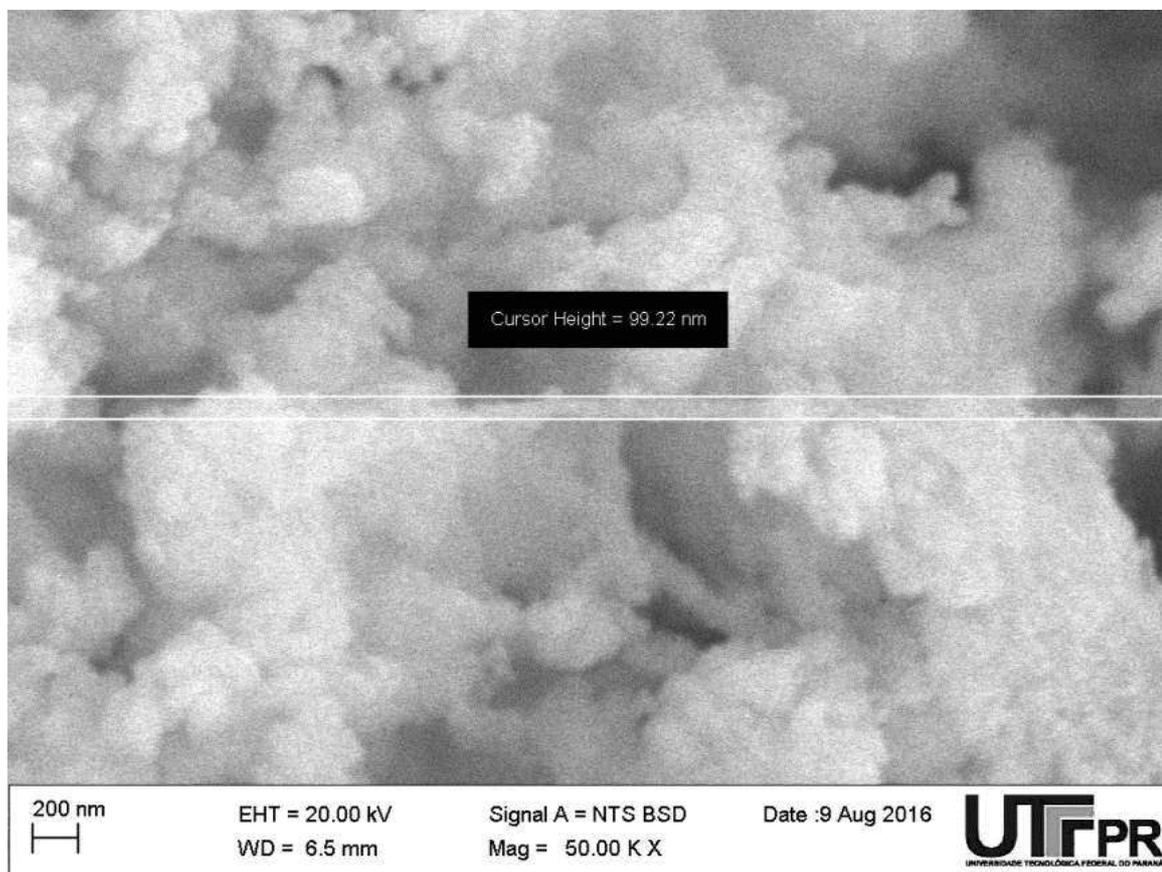


Figura 24: Imagem de MEV com aumento de 20.000x da amostra NbDec2, mostrando de forma mais ampla o material sintetizado e a formação de nanopartículas e nanotubos

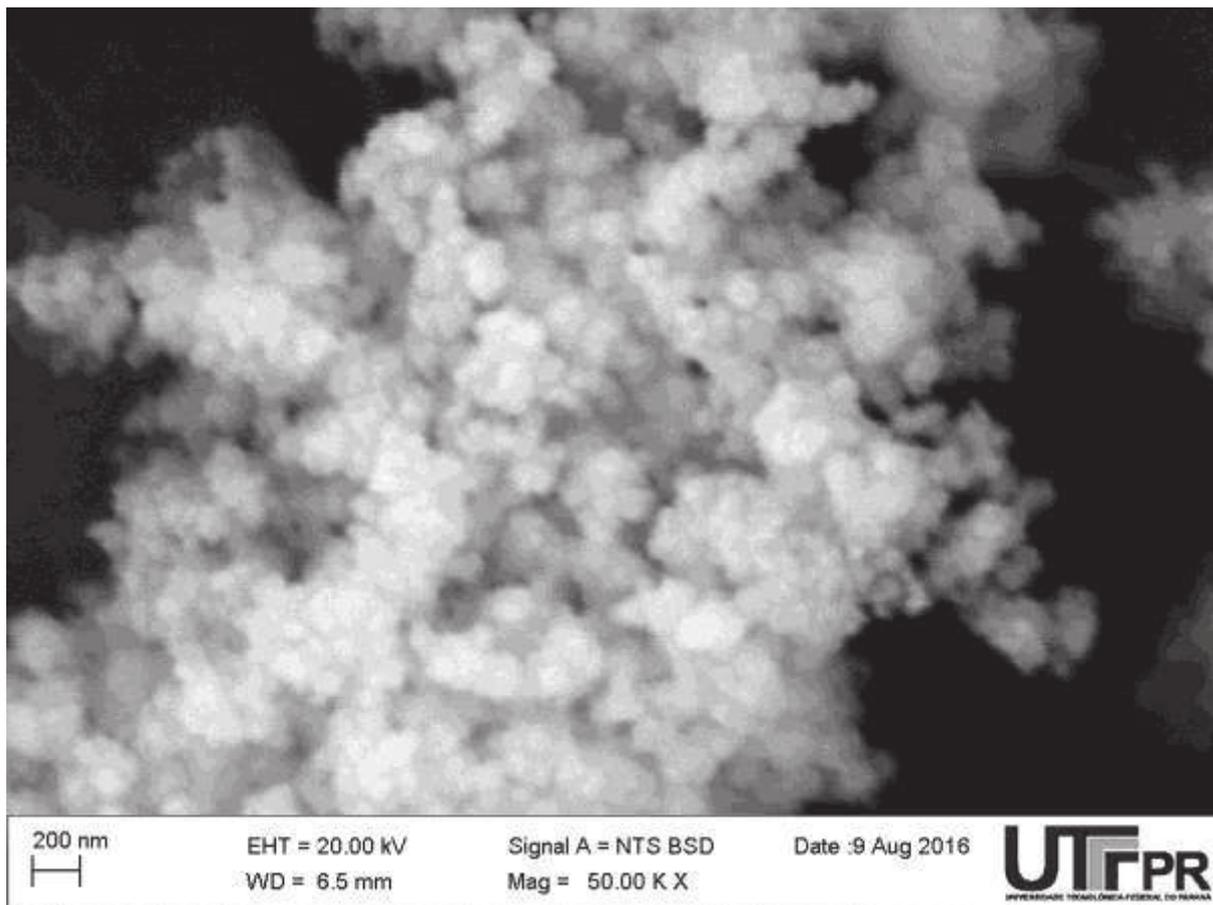
Uma imagem realizada subsequentemente a um aumento superior permitiu estimar o diâmetro das estruturas tubulares da amostra NbDec2, como mostra a Figura 25. O valor médio aproximado foi de 95 nm de diâmetro, embora seja possível que nanopartículas depositadas na superfície dos tubos façam este valor ser maior do que o real.



**Figura 25: Imagem de MEV com aumento de 50.000x da amostra NbDec2, mostrando estimativa do diâmetro de um dos nanotubos observados**

Existe precedente na literatura para o observado, como por exemplo no trabalho de Liu (2011). Neste, um primeiro ciclo hidrotérmico foi usado como preparo de amostra, gerando nanobastões e nanopartículas, e em um segundo ciclo de condições similares, houve formação de nanotubos.

Um segundo ciclo hidrotérmico foi realizado com a amostra, e esta então foi chamada de NbCic1, e a imagem de MEV do produto da reação está expresso na Figura 26.



**Figura 25:** Imagem de MEV com aumento de 50.000x da amostra NbCic1, mostrando apenas nanopartículas. Amostra sintetizada com dois ciclos hidrotérmicos idênticos subsequentes, com NaOH 10 mol/L a 140 °C, lavada após cada ciclo com HCl 0,1 mol/L por método de decantação simples

Como indica a Figura 25, não foram obtidos nanotubos na síntese com dois ciclos hidrotérmicos, no entanto a obtenção de nanomateriais de nióbio por via hidrotérmica ainda permanece como um resultado promissor, e posteriores experimentos podem chegar às condições necessárias para sua conversão em nanotubos utilizando os dados encontrados como base.

## 6.2 Análise de cristalinidade por DRX

Foi avaliado o perfil de difração de raios X de todas as amostras, excluindo-se as amostras TiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub> e TiCl<sub>4</sub>, pois os resultados da microscopia e as condições utilizadas na síntese não indicaram que seu resultado seria relevante para o trabalho, seja pela observação da não formação de quaisquer estruturas, ou pela

formação de estruturas similares outra amostra sob as mesmas condições (como foi o caso da amostra TiCl<sub>2</sub>).

Nos demais casos foi observado um sinal baixo e com bastante ruído, o que dificultou a interpretação dos dados obtidos, mas era esperado de compostos nanométricos. Os dados apresentaram-se similares, e sendo assim, foram escolhidas três amostras para serem comparados com a literatura, visto que apresentaram as estruturas de interesse para o trabalho, e duas para serem analisadas utilizando-se o programa Match!, para detectar e delimitar a presença de picos característicos presentes. A figura 18 mostra difratograma com os dados de DRX obtidos para as amostras TiDec2, TiDec3 e NbDec1.

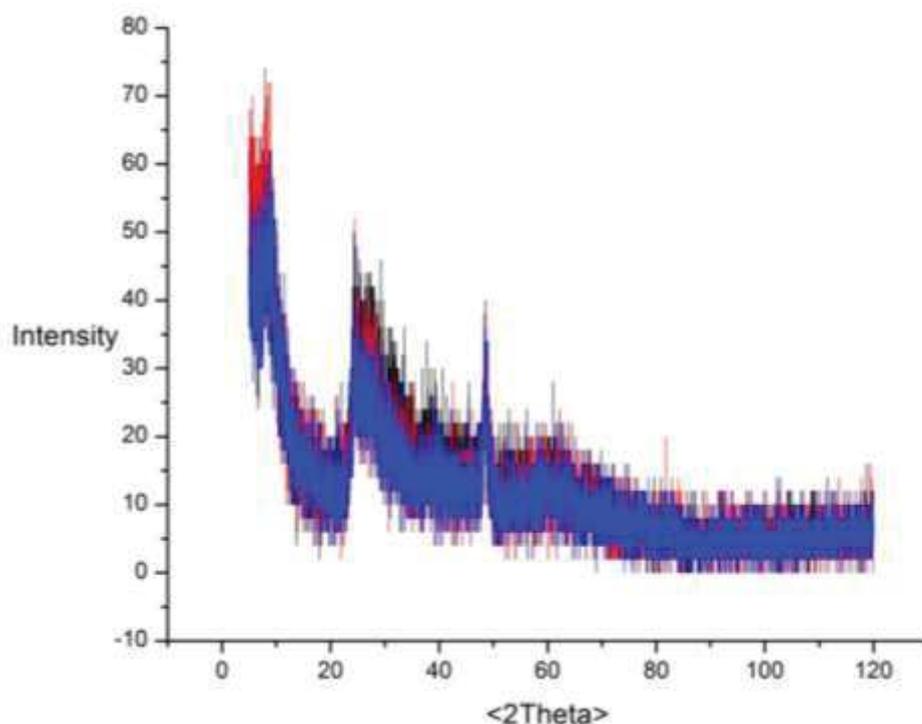


Figura 26: Comparação do difratograma indicando similaridades entre as amostras TiDec2, TiDec3 e NbDec1.

Os difratogramas das amostras TiDec2, TiDec3 e NbDec1 foram condizente com exemplos da literatura (SCHEFFER, 2011), que indicam que a falta de cristalinidade dos nanotubos de TiO<sub>2</sub>, muitas vezes faz com que os picos deste tipo de material sejam de baixa intensidade.

O difratograma obtido por SCHEFFER (2011) para amostras não tratadas termicamente de nanotubos de óxido de titânio, mostrado na figura 27, apresenta

forma similar à observada nas amostras que tiveram formação de nanotubos na figura 26.

O pico em aproximadamente  $10^\circ$ , segundo Lorençon (2012), indica a distância interplanar dos nanotubos, chamado plano (200). Nos trabalhos de Lorençon (2012) e Scheffer (2011), são observados os mesmos picos característicos de óxido de titânio em aproximadamente  $25^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $50^\circ$ , chamados (110), (211) e (020) respectivamente, como mostrado nas figuras 28 e 29.

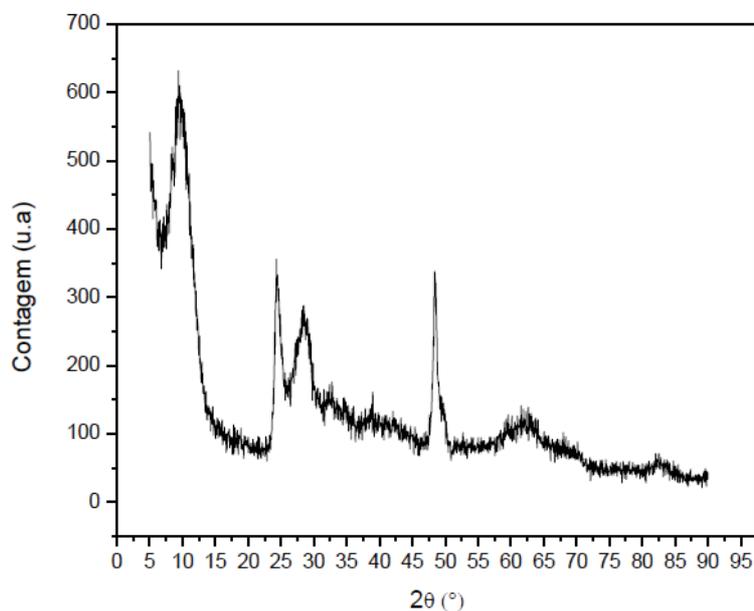


Figura 28: Difratograma de Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de SCHEFFER (2011), mostrando picos característicos de nanotubos em geral em  $10^\circ$ , bem como picos de óxido de titânio em  $25^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $50^\circ$

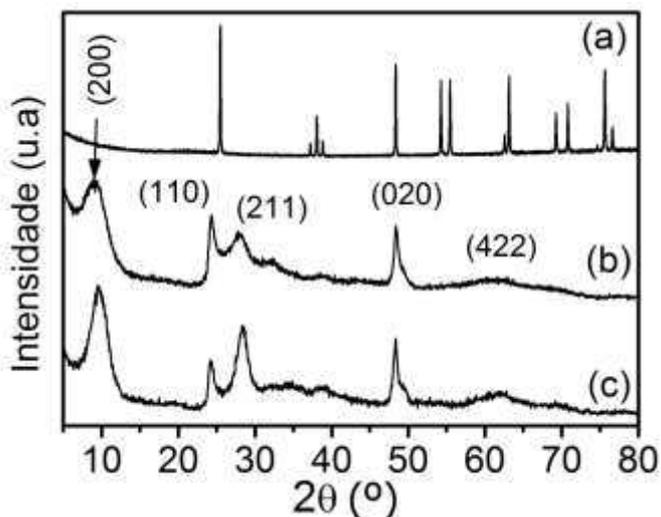
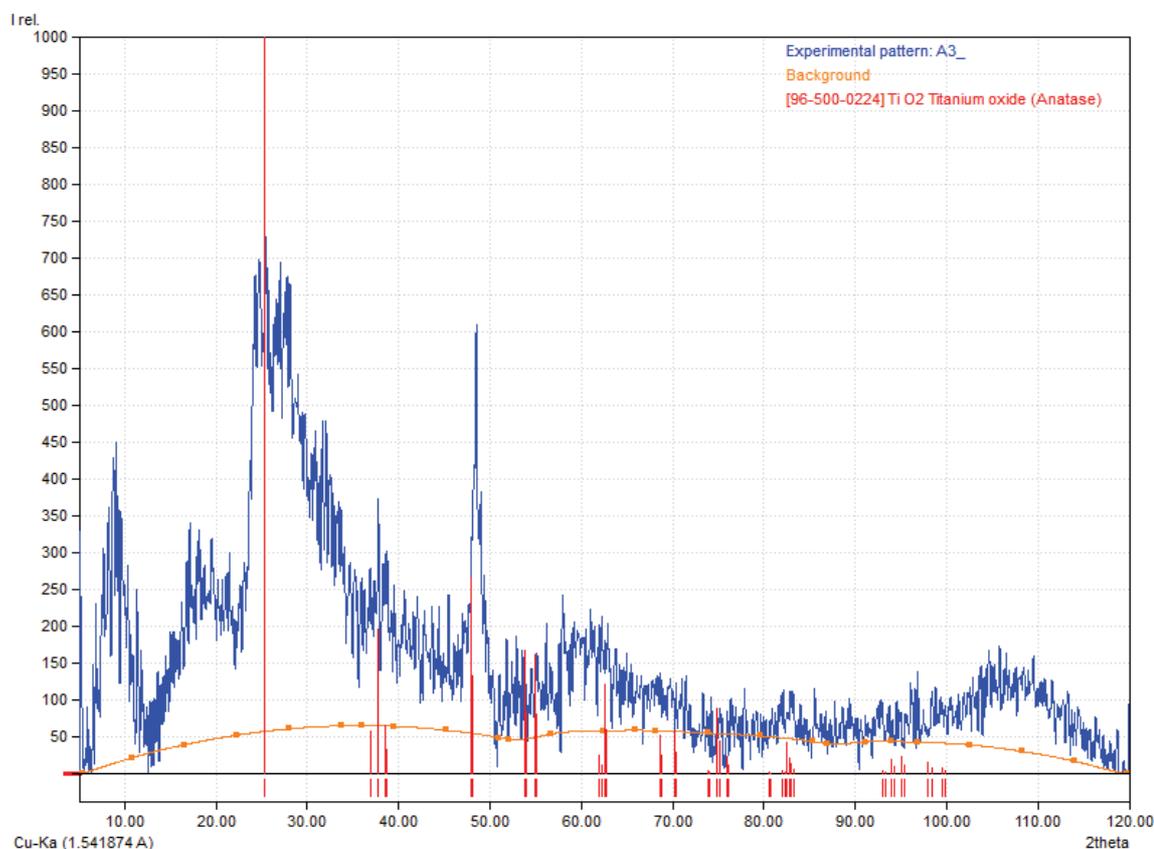


Figura 29: Difratogramas de Lorençon (2011):  $\text{TiO}_2$  precursor (a), Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  preparados com água (b) e com hidróxido (c). Picos característico observáveis em  $10^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $50^\circ$

Quando foi comparado com as amostras anteriores, à exemplo da amostra TiCl<sub>5</sub>, onde não houve formação de quaisquer estruturas, os picos encontram-se todos deslocados, quando não ausentes, mostrando que existe uma clara distinção entre os materiais.

O difratograma da amostra TiDec2 foi então refinado e analisado segundo os picos programados no software Match! para o TiO<sub>2</sub>, e o padrão apresenta as similaridades esperadas, como mostrado na Figura 30.



**Figura 30: Análise do padrão de DRX da amostra TiDec2, pelo software Match! mostrando picos característicos de TiO<sub>2</sub> segundo banco de dados do próprio software**

Os picos marcados são indicativos do óxido de titânio, e o pico observado em 10° pode ser visto claramente, como esperado. Para comparação, observa-se o padrão da amostra TiCl<sub>5</sub> na figura , de forma a mostrar as diferenças entre a formação e a não formação de nanotubos, como mostra a Figura 31.

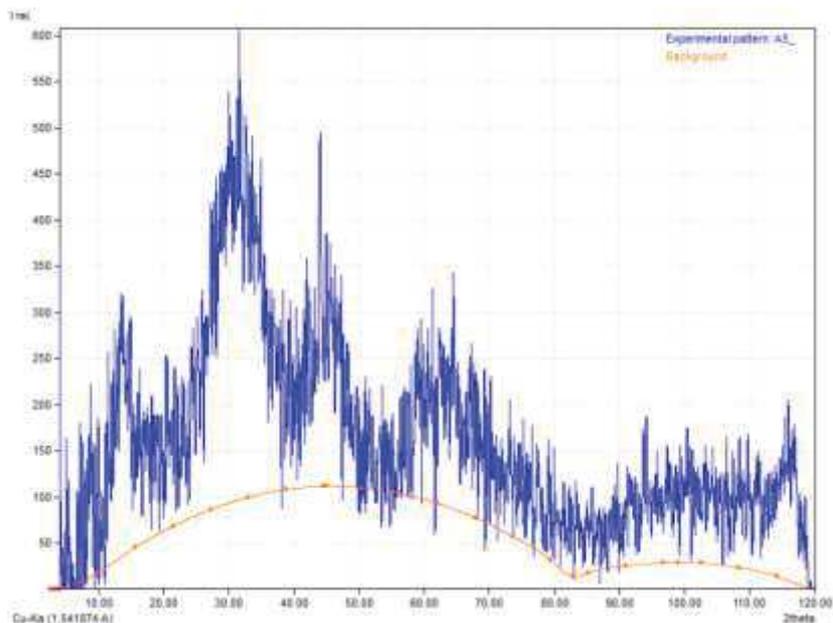


Figura 31: Análise do difratograma da amostra TiCl<sub>5</sub>, com correção de *background* pelo software Match!, mostrando deslocamento dos picos característicos de nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Pode-se observar que o pico em 10° não está presente, vendo-se ao invés dele um pico entre 15° e 20°, bem como deslocamento dos picos previamente observados, indicando uma organização cristalina diferente do TiO<sub>2</sub> de amostras sem formação de nanotubos.

Por fim, também foi observado o difratograma da amostra NbDec1 de nanopartículas de óxido de nióbio, como pode ser observado na figura 32.

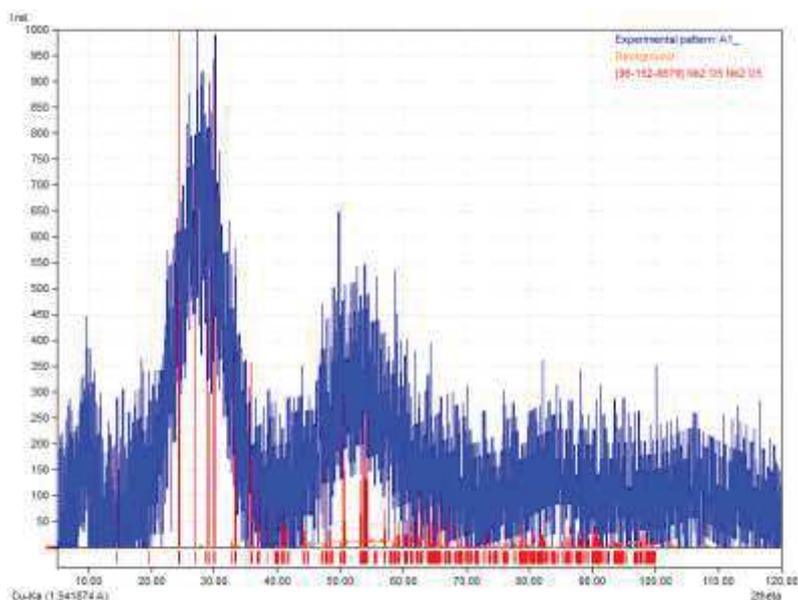


Figura 32: Análise do difratograma da amostra NbDec1 no software Match!, sem correção de *background*. Observa-se pico em 10°, podendo indicar alguma formação de nanotubos, e demais picos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> segundo banco de dados do software

O difratograma é condizente com os picos esperados para óxido de nióbio. Foi observado um pico no ponto de  $10^\circ$ , característico de nanotubos, o que indica que mesmo não tendo sido observada sua estrutura no MEV, estima-se que podem ter se formado algumas estruturas, como observado na réplica NbDec2 desta amostra.

### 6.3 Análise de porosidade por BET

Foram analisadas as amostras TiDec5 e TiDec7, triplicatas das amostras TiDec2 e TiDec3 respectivamente, por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, e os resultados observados encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3: Estudo de BET com dados de área superficial e de porosidade das amostras.**

Amostra	TiDec5	TiDec7
Área Superficial Específica	280,6 m <sup>2</sup> /g	315,9 m <sup>2</sup> /g
Área Superficial Externa	280,6 m <sup>2</sup> /g	315,9 m <sup>2</sup> /g
Volume Total de Poros	0,7049 cm <sup>3</sup> /g	0,8912 cm <sup>3</sup> /g
Volume de Microporos	0,1120 cm <sup>3</sup> /g	0,1229 cm <sup>3</sup> /g
Diâmetro médio de Poros	25,1 Å	28,2 Å

Comparando os valores com os nanotubos sintetizados por LORENÇON (2012), observa-se uma área superficial superior em ambas as amostras, bem como maior volume de microporos e volume de poros total. Pode-se observar os dados do trabalho de Lorençon na Tabela 4.

**Tabela 4: Dados de comparação observados no trabalho de Lorençon (2012).**

Amostra	$A_{BET}^{(bet)}$	$A_{microporos}^{(t)}$	$V_{microporos}^{(t)}$	$V_{total}^{(p.u)}$
Na-TiNT	237 m <sup>2</sup> /g	0,40 m <sup>2</sup> /g	0,035 mL/g	0,56 mL/g
H-TiNT	168 m <sup>2</sup> /g	0 m <sup>2</sup> /g	0 mL/g	0,33 mL/g

Notas: <sup>(bet)</sup> Área superficial calculada pelo método BET

<sup>(t)</sup> Parâmetros calculados pelo método t, usando a espessura estatística de de Boer.

<sup>(p.u)</sup> Calculado pelo método do ponto único em poros menores que 150 nm.

Também é possível uma comparação com os dados dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtidos por SCHEFFER (2011). Primeiramente pode-se observar os resultados reportados para estes materiais no Quadro 1.

**Quadro 1:** Dados de isoterma de adsorção/dessorção de SCHEFFER (2011)

Catalisador	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	Volume do poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>b</sup>	Diâmetro do poro ( $\text{Å}$ ) <sup>c</sup>
P25	40,9511	0,117657	120,1468
NT sem TT	312,7448	0,993167	145,7335
NF sem TT	18,5941	0,044367	82,1196

Observa-se que a maior parte dos dados para os nanotubos apresentam-se bastante similares aos encontrados no presente trabalho. A amostra TiDec5 apresentou menor área superficial, enquanto TiDec7 possui praticamente a mesma área superficial. O volume do poro de ambas as amostras sintetizadas foi inferior ao volume do poro das amostras de Scheffer, e o mesmo pode ser dito do diâmetro do poro, embora este dado tenha apresentado valores com a maior disparidade.

Considerando o ganho de área superficial, que é o parâmetro mais importante de um composto nanoestruturado para aplicações na área de catálise, foco do trabalho desenvolvido, considera-se que o material sintetizado foi plenamente satisfatório, apresentando uma área superficial superior ao apresentado na literatura utilizada como base para o experimento, com um procedimento de síntese simples e de boa repetitividade.

## 7 CONCLUSÃO

O método hidrotérmico provou-se eficaz como metodologia simples e acessível para produção de nanotubos de dióxido de titânio.

Foi observado que o uso de centrífuga na lavagem dos nanotubos tende a danificar sua formação e procedimento de lavagem, sendo necessários métodos menos agressivos para que a solução possa ficar mais estacionária durante a formação das nanoestruturas desejadas.

Os nanotubos observados possuem diâmetros controláveis segundo os parâmetros variados nos experimentos, e foram formados em grandes quantidades, mesmo em concentração de hidróxido mais baixa do que mostrado na literatura.

A cristalinidade do material é baixa, como observado pelo sinal igualmente baixo durante as análises de DRX realizadas, mas os picos observados são compatíveis com o descrito na literatura para estruturas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

As características estudadas por BET das amostras de nanotubos sintetizados indicam que o material é altamente poroso e possui alta área superficial, mesmo quando comparado com materiais similares da literatura.

É possível afirmar que foram estabelecidas condições simples para síntese de nanotubos de dióxido de titânio. A formação de nanopartículas e nanotubos de óxido de nióbio também indicam que o método possui atividade sobre este material, sendo que na continuação deste trabalho será possível o estudo de um processo sintético mais simples que o proposto até então na literatura, variando-se os parâmetros estudados para ajustá-los a esse material.

**REFERÊNCIAS**

BAHNEMANN, D. **Ultrasmall metal oxide particles: Preparation, photophysical characterisation, and photocatalytic properties**. Israel Journal of Chemistry, v. 33, p. 115–136, 1993.

BRAMMER, K. S.; FRANSEN, C. J.; JIN, S. **TiO<sub>2</sub> nanotubes for bone regeneration**. Trends in Biotechnology, v. 30, p. 315–322, 2012.

HEALTH CANADA. **Policy Statement on Health Canada's Working Definition for Nanomaterial**. 2011. Health Canada Nanomaterial Statement. Disponível em: <<http://www.hc-sc.gc.ca/sr-sr/pubs/nano/pol-eng.php>>. Acesso em: 15 fev. 2015.

KOBAYASHI, Y. et al. **Scrolled sheet precursor route to niobium and tantalum oxide nanotubes**. Nano Lett., Vol. 7, No. 7, p. 2142–2145, 2007.

KOKUBO, T. **How useful is sbf in predicting in vivo bone bioactivity**. Biomaterials, v. 27, p. 2907–2915, 2006.

KUMAR, J.; BANSAL, A. **Photocatalysis by nanoparticles of titanium dioxide for drinking water purification: A conceptual and state-of-art review**. Materials Science Forum, v. 764, p. 130–150, 2013.

LI, W. et al. **The multi-staged formation process of titanium oxide nanotubes and its thermal stability**. Materials Letters, v. 61, p. 730–735, 2007.

LIU, J.; XUE, D.; LI, K. **Single-crystalline nanoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanotubes**. Nanoscale Research Letters, v. 6, p. 138, 2011.

LIZ-MARZÁN, L. M. **Nanometals: Formation and color**. Materials Today, v. 7, p. 26–31, 2004.

LORENÇON, Eudes. **Estudos de Nanotubos de Carbono e de Titanatos e Suas Aplicações em Reações de Oxidação**. Dissertação (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MANFROI, D. C. et al. **Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: Photocatalytic and structural properties**. Ceramics International, v. 40, p. 14483–14491, 2014.

MARIN, L. M. et al. **Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials**. Catal. Sci. Technol., v. 4, p. 3044, 2014.

MINAGAR, S. et al. **A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces**. Acta Biomaterialia, v. 8, p. 2875–2888, 2012.

NUNES, A. P. B. **Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> nanoestruturados**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

OZIN, A.; CADEMARTIRI. **Nanochemistry; A Chemical Approach to Nanomaterials**. [S.I.]: RSC Publishing - Cambridge UK, 2009.

PITARKE V.M. SILKIN, E. C. J.; ECHENIQUE, P. **Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons**. Reports on progress in physics, v. 70, p. 1–87, 2007.

QAMAR, M. et al. **The effect of synthesis conditions on the formation of titanate nanotubes**. Journal of the Korean Physical Society, v. 49, p. 1493–1496, 2006.

SANTOS, L. S. **Obtenção e caracterização morfológica, estrutural, mecânica e de mobilidade e molhabilidade de nanotubos de TiO<sub>2</sub> para aplicação em biomateriais**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SCHEFFER, F. R. **Nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>: Síntese, Caracterização e Aplicação**. Dissertação (Trabalho de conclusão de curso) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SOUZA, D. C. de. **Desenvolvimento de Compósitos PEUAPM/Apatitas para Substituição e Regeneração Óssea**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

WANG, W. et al. A study on the growth and structure of titania nanotubes. Journal of Materials Research, v. 19, p. 417, 2004.

ZHAO, Y. et al. **Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts**. Nano Reviews, v. 3, p. 17631, 2012