



Antonio Mario Leal Martins Costa

**Síntese, Controle Morfológico e Caracterização de
Titanatos Nanoestruturados Produzidos a partir de Areia
Ilmenítica**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Sidnei Paciornik
Co-orientador: Prof. Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro

Maio de 2013



Antonio Mario Leal Martins Costa

**Síntese, Controle Morfológico e Caracterização de
Titanatos Nanoestruturados Produzidos a partir de Areia
Ilmenítica**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Sidnei Paciornik

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. Bojan Marinkovic

Co-Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Dr. Marcos Henrique de Pinho Mauricio

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Dr. Edison Morgado Junior

Centro de Pesq. e Desenv. Leopoldo Américo Miguêz de Mello - CENPES

Dra. Lidija Mancic

Institute of Technical Sciences of Serbian Academy of Sciences and Arts

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 10 de maio de 2013.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Antonio Mario Leal Martins Costa

Graduou-se em Física na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em 2007, e concluiu Mestrado em Engenharia de Reatores no Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) em 2009.

Ficha Catalográfica

Costa, Antonio Mario Leal Martins

Síntese, controle morfológico e caracterização de titanatos nanoestruturados produzidos a partir de areia ilmenítica / Antonio Mario Leal Martins Costa ; orientadores: Sidney Paciornik , Bojan Marinkovic. – 2013.

95 f: il. (color.); 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2013.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Titanato nanoestruturado. 3. Areia ilmenítica. 4. Síntese hidrotérmica alcalina. 5. Microscopia eletrônica de transmissão. 6. Espectroscopia Mössbauer. 7. Controle morfológico. I. Paciornik, Sidney. II. Marinkovic, Bojan III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Aos meus orientadores Sidnei Paciornik e Bojan Marinkovic pelo apoio e paciência para a execução desse trabalho.

À CAPES, ao CNPq, à FAPERJ e à PUC-Rio pelos auxílios e recursos necessários concedidos para a realização do trabalho.

Aos Professores e funcionários da PUC pelos ensinamentos e suporte para a realização das discussões teóricas e dos experimentos.

Aos laboratórios do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF): Laboratório de Nanociências e Nanotecnologia (LabNano) por propiciar o treinamento e permitir o uso do microscópio eletrônico de transmissão, ao laboratório de espectroscopia Mössbauer pela realização das análises e ao laboratório de cristalografia pelas análises de difração de raios X (DRX). Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelas análises de área superficial por adsorção de nitrogênio e espectroscopia de refletância difusa, ao Centro de Tecnologia de Ferrosos da Vale pela realização da espectroscopia Mössbauer e ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas análises de DRX.

Aos meus colegas que participaram da minha jornada apoiando e discutindo sobre as teorias relacionadas ao assunto da tese.

Em especial aos meus familiares que me deram tanto o suporte emocional quanto intelectual, sem os quais não seria possível a realização desse trabalho.

Resumo

Costa, Antonio Mario Leal Martins; Paciornik, Sidnei; Marinkovic, Bojan. **Síntese, Controle Morfológico e Caracterização de Titanatos Nanoestruturados Produzidos a partir de Areia Ilmenítica.** Rio de Janeiro, 2013. 95p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Titanatos nanoestruturados contendo Fe em sua estrutura foram produzidos a partir do tratamento hidrotérmico alcalino de areia ilmenítica. Os parâmetros de síntese - concentração da solução de NaOH e temperatura - foram variados com o intuito de explorar as possibilidades morfológicas. Os produtos foram caracterizados via microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, adsorção de nitrogênio, espectroscopia por energia dispersiva de raios X, Mössbauer e de refletância difusa no UV-Visível. Foram observadas a formação de partículas, folhas e fitas, de acordo com os parâmetros de síntese. Estes resultados foram organizados em um diagrama relacionando a morfologia com os parâmetros de síntese, possibilitando a descrição de um controle morfológico. O Fe se apresentou de duas formas após a síntese: uma como partículas de hematita anexadas às folhas e fitas e a outra na forma de íons Fe^{3+} dentro das estruturas das folhas ocupando sítios de Ti. Isto teve influência direta sobre as propriedades óticas dos produtos, uma vez que os produtos contendo apenas folhas apresentaram uma alta absorção de fótons, enquanto uma diminuição gradativa foi observada com a formação de fitas e segregação do Fe da estrutura. A área superficial específica dos produtos diminui na medida em que as folhas se tornam fitas, fato que associado com os resultados obtidos para as propriedades óticas, tornam as folhas muito atrativas para aplicação como fotocatalisadores.

Palavras-chave

Titanato nanoestruturado; areia ilmenítica; síntese hidrotérmica alcalina; microscopia eletrônica de transmissão; espectroscopia Mössbauer; controle morfológico.

Abstract

Costa, Antonio Mario Leal Martins; Paciornik, Sidnei (Advisor); Marinkovic, Bojan (Co-advisor). **Synthesis, Morphological Control and Characterization of Nanostructured Titanates Produced from Ilmenite Sand.** Rio de Janeiro, 2013. 95p. Doctoral Thesis – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nanostructured Fe-titanates were produced via alkaline hydrothermal treatment of ilmenite sand. The synthesis parameters – NaOH solution concentration and temperature – were varied with the aim of exploring the possible morphologies. The produced titanates were characterized via scanning and transmission electron microscopy, nitrogen adsorption, energy dispersive X-ray spectroscopy, Mössbauer and diffuse reflectance spectroscopy. Particles, sheets and ribbons were formed, depending on the synthesis parameters. The results were assembled in a morphological diagram linking the morphology with the synthesis parameters revealing the possibility of morphological control. Iron appeared in two different forms, after synthesis: either as hematite particles attached to sheets and ribbons or as Fe^{3+} ions within the structure of the sheets, occupying Ti sites. This fact has direct influence in the product optical properties since the sheets have shown high photon absorption while a gradual decrease was observed with the ribbons formation. The specific surface area of products decreased when the sheets become ribbons. This fact, associated with the results obtained for the optical properties, makes the sheets very attractive as photocatalysts.

Keywords

Nanostructured titanate; ilmenite sand; alkaline hydrothermal synthesis; transmission electron microscopy; Mössbauer spectroscopy; morphological control.

Sumário

1 Introdução	14
2 Revisão Bibliográfica	16
2.1. Titanatos de fórmula geral $A_2Ti_nO_{2n+1}$	16
2.2. Métodos de síntese	16
2.3. Síntese hidrotérmica alcalina e tipos de precursores	18
2.4. Tipos de morfologia e estrutura cristalina	22
2.4.1. Morfologia	22
2.4.2. Estrutura cristalina	22
2.5. Trocas iônicas	24
2.6. Controle da morfologia através dos parâmetros de síntese	25
2.7. Processos fotoinduzidos	27
2.7.1. Conversão de energia	29
2.7.2. Fotocatálise	32
2.8. O papel da incorporação de Fe	34
3 Motivação /Objetivo	38
4 Materiais e métodos	39
4.1. Precursor	39
4.2. Preparação do precursor	39
4.3. Rota de síntese	39
4.4. Técnicas de caracterização utilizadas	41
4.4.1. Difração de raios X (DRX)	41
4.4.2. Medição de tamanho de partículas	41
4.4.3. Caracterização microestrutural	41
4.4.3.1. Microscopia ótica	41
4.4.3.2. Microscopia eletrônica	42
4.4.4. Análise de área superficial específica	43

4.4.5. Espectroscopia Mössbauer	43
4.4.6. Espectroscopia de refletância difusa	44
5 Resultados e Discussão	45
5.1. Caracterização do precursor	45
5.2. Caracterização dos produtos de síntese	51
5.2.1. Caracterização por DRX	51
5.2.2. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica	55
5.2.3. Caracterização textural	70
5.2.4. O papel do Fe após a síntese	74
5.2.5. Fases portadoras de Fe	78
5.2.6. Análise das propriedades óticas	81
6 Conclusões	85
7 Sugestões para trabalhos futuros	87
Referências Bibliográficas	89
Anexo I	92
Anexo II	93

Lista de figuras

Figura 1: Processo de síntese de nanoestruturas (em azul) usando moldes (em verde).	17
Figura 2: Processo de dissolução/cristalização para formação de titanato nanoestruturado.	19
Figura 3: Estruturas cristalinas de (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita [11].	19
Figura 4: Modelo da estrutura cristalina da ilmenita [13].	21
Figura 5: Modelos de nanoestruturas a) folhas, b) tubo e c) fita.	22
Figura 6: Modelos de estrutura de (a) trititanato $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e de (b) lepidocrocita [19].	23
Figura 7: Teorias de formação de nanotubos por: (a) enrolamento de uma folha, onde as esferas representam átomos de: sódio = amarela, oxigênio = cinza e hidrogênio = branca, e (b) encurvamento de uma ou mais folhas.	27
Figura 8: Semicondutor irradiado por fótons ($h\nu$) com energia suficiente para formar o par elétron-buraco (e^-/h^+).	28
Figura 9: Formação da junção p-n, onde (a) semicondutores antes da junção (b) região de depleção originada com a junção e formação do par e^-/h^+ devido ao fóton ($h\nu$) (c) circuito externo para realização de trabalho.	30
Figura 10: Esquema de funcionamento das células solares orgânicas, onde o corante é excitado pela absorção de fótons, com a promoção de elétrons para o nível do LUMO. Esses elétrons são transferidos para a BC do semicondutor e drenados para um circuito externo para a realização de trabalho e retornam ao sistema. Os corantes oxidados são reduzidos pelo eletrólito.	31
Figura 11: Banda proibida de alguns semicondutores e alguns potenciais de pares redox [39].	32
Figura 12: Processo de redução e oxidação de espécies adsorvidas na superfície de um semicondutor excitado por um fóton.	33
Figura 13: Esquema experimental utilizado para produção dos titanatos.	40
Figura 14: Mosaico mostrando uma grande variedade de minerais na areia.	46

Figura 15: Areia ilmenítica observada no MO com aumento de 200x mostrando partículas minerais que variam de 100 a 400 μm em sua maior dimensão.	47
Figura 16: Areia moída observada no MO com aumento de 200x indicando que o tamanho de partícula não pode ser medido com esta técnica.	47
Figura 17: Difratoograma da areia, como recebida, e análise das fases presentes.	48
Figura 18: Comparação entre os difratogramas da areia como recebida (CR) e moída (I60) utilizando tubo de Cu.	48
Figura 19: (a) amostra embutida com área delimitada para análise observada no (b) MO com magnificação de 50x e (c) MEV com 30x.	49
Figura 20: Comparação entre (a) MO e (b) MEV onde as setas vermelhas indicam regiões de análise pontual. Foi realizado um mapa de elementos presentes indicando a presença predominante de (c) Fe e (d) Ti.	50
Figura 21: A seta vermelha indica o mineral a base de Ca através de (a) MO e (b) MEV.	51
Figura 22: Imagem comparativa de (a) MO e (b) MEV, onde a seta vermelha indica um mineral a base de Fe com presença de Mg, Si e Al e a seta verde um material a base de Fe e Ti .	51
Figura 23: DRX da amostra D10-110 utilizando (a) tubo de Cu, (b) tubo de Co, identificando os picos pertencentes ao titanato (T) e a areia (A).	52
Figura 24: Organização dos difratogramas (utilizando tubo de Co) em grupos de acordo com a concentração de NaOH do tratamento (a)5M, (b)7,5M e (c)10M.	53
Figura 25: Difratoogramas (utilizando tubo de Co) sobrepostos do precursor moído e D10-110.	54
Figura 26: Nanofolhas com até centenas de nanômetros formadas depois de tratamento com 5M NaOH a 110°C.	55
Figura 27: Folhas de titanato (amostra D5-150) com padrão de difração mostrando que essas são monocristalinas.	56
Figura 28: (a) Nanofolhas monocristalinas (amostra D10-150), (b) Transformada rápida de Fourier (FFT), (c) Máscara com as famílias de planos selecionadas (d) Realce da estrutura periódica dentro do retângulo	

vermelho assinado em (a).	56
Figura 29: Nanofolhas (amostra D5-130°C) sobrepostas com pequenas folhas anexadas. (a) BF/STEM e (b) HAADF/STEM.	57
Figura 30: (a) Aglomerado de folhas e partículas (amostra D5-190) e (b) imagem em campo escuro destacando a presença das partículas.	57
Figura 31: (a) Área selecionada das folhas formadas na amostra D10-130 e (b) anéis de difração da área selecionada (SAD).	58
Figura 32: (a) Folha da amostra D10-130 selecionada para análise (b) Ampliação da região selecionada (c) Dano causado pelo feixe de elétrons depois de 2min de exposição.	59
Figura 33: Fitas e folhas formadas na amostra D7,5-170.	59
Figura 34: (a) Padrão de difração das fitas de titanato aglomeradas, (b) Esquema ilustrativo da formação do padrão de textura, figura adaptada de Williams e Carter (2009) [71].	60
Figura 35: (a) Aglomerado de fitas formadas na amostra D10-170 e (b) DP da área selecionada e tabela das distâncias das linhas de textura.	61
Figura 36: Partículas facetadas anexada às fitas da amostra D7,5-190.	62
Figura 37: (a) Fitas com partículas anexadas da amostra D10-190. (b) Partícula selecionada (c) HREM da partícula selecionada com medição das franjas de interferência e perfil das franjas.	63
Figura 38: Amostra D7,5-190 onde uma partícula se encontra anexada a um aglomerado de fitas analisada no modo (a)BF/STEM com a realização de mapas dos elementos (b) Ti e (c) Fe.	64
Figura 39: (a) Fitas folhas e partículas formadas na amostra D7,5-190, (b) ADF/STEM a seta vermelha evidencia curvamento das fitas e (c) a seta vermelha indica a região de menor contraste massa-espessura.	65
Figura 40: (a) Nanofitas curvadas, nanofolhas e nanopartículas formadas na amostra D7,5-190, (b) ampliação da área selecionada em (a) com a seta vermelhas indicando o curvamento da fita e (c) HAADF/STEM com a seta azul indicando as partículas anexadas às fitas.	65
Figura 41: Diagrama de predominância morfológica indicando as condições para a formação de partículas, folhas e fitas. A baixas temperaturas são formadas folhas e partículas. À medida que a temperatura	

e concentração de NaOH aumentam inicia-se a formação de fitas, que é a estrutura predominante à altas temperaturas. 66

Figura 42: Amostra D10-1150 onde podem ser observados (a) aglomerados com dezenas de micrômetros (aumento de 1000X), (b) Aumento de 10.000X da área selecionada em azul da imagem (a) enquanto em (c) pode ser notado que se tratam de aglomerados de nanofolhas, em um aumento de 30.000X da área selecionada em azul da imagem (b). 68

Figura 43: Amostra D10-190 contendo (a) Aglomerados e nanofitas separadas em aumento de 1.000X. (b) Aumento de 10.000X evidenciando fitas com dezenas de micrômetros de comprimento e (c) aumento de 40.000X evidenciando que se tratam de conjuntos de fitas. 69

Figura 44: Amostra D10-190 contendo aglomerado de folhas e pequenas fitas juntamente com fitas longas. 70

Figura 45: Sequencia da evolução morfológica e o valor da área superficial específica para cada posição do diagrama de predominância morfológica da Figura 41. 71

Figura 46: Comportamento da área superficial específica dos produtos de síntese de acordo com a concentração de NaOH e a temperatura da síntese. 73

Figura 47: Nanofolhas aglomeradas (amostra D10-150) em (a) e (d) e seus respectivos mapas apresentando os íons presentes de Ti em (b) e (e) e íons de Fe em (c) e (f). 74

Figura 48: (a) Fitas e folhas (amostra D10-190), (c) mapa do Fe (em amarelo) e do (c) Ti (em verde) sobrepostos e (d) água de descarte após a lavagem do produto de síntese. 75

Figura 49: Linha de varredura (linha azul) realizada em folhas e partículas anexadas (amostra D7,5-190). O perfil da varredura mostra que quando a linha passa pelas partículas o nível de Fe (linha verde) se torna maior que o de Ti (linha vermelha). 76

Figura 50: (a) Produto contendo partículas, folhas e fitas (amostra D7,5-190). Perfil feito por varredura em linha nas (b) partículas e (c) fitas. (Ferro – linha verde, Titânio – linha vermelha). 76

Figura 51: (a) Fitas e fio (amostra D7,5-190), (b) ADF/STEM diferenciando as fitas do fio devido ao contraste e (c) esquema

representando as formas de acordo com o perfil da linha de varredura.	77
Figura 52: (a) e (c) imagens antes das varreduras (STEM), enquanto as setas vermelhas nas imagens (b) e (d) mostram os pontos onde ocorreram as deposições de carbono nas amostras.	78
Figura 53: Similaridade dos espectros Mössbauer das amostras D10-130 e D10-190.	79
Figura 54: Espectro Mössbauer do precursor mostrando as fases portadoras de Fe.	80
Figura 55: Espectros de absorção dos produtos das sínteses sobrepostos.	82
Figura 56: Espectros correspondentes às morfologias de (a) folhas e (b) fitas.	83
Figura 57: Evolução do espectro de absorção com relação à temperatura para concentração de tratamento de (a) 5M, (b) 7,5M e (c) 10M NaOH.	84

1

Introdução

Titanatos produzidos por síntese hidrotérmica alcalina são cerâmicos semicondutores de alta banda proibida e com grandes áreas superficiais. Sua estrutura consiste de camadas corrugadas, negativamente carregadas, de octaedros de TiO_6 unidas por arestas e vértices com cátions de metais alcalinos entre as camadas para neutralização da carga. Devido a essa estrutura apresentam como uma de suas principais características a possibilidade de troca iônica que pode melhorar suas propriedades óticas, magnéticas e fotocatalíticas, as quais têm sido estudadas intensamente para aplicações em processos de foto-oxidação, células solares, células combustíveis, sensores de hidrogênio, dentre outras.

A síntese hidrotérmica alcalina foi desenvolvida por Kasuga e colaboradores [1] em 1998. Essa rota consiste no tratamento hidrotérmico de um precursor a base de TiO_2 com uma solução concentrada de NaOH em temperaturas relativamente baixas, tornando o processo viável para qualquer laboratório. Usando esse procedimento Kasuga sintetizou nanotubos de titanato espontaneamente, sem a necessidade do uso de moldes, o que resultou em um menor custo quando comparado aos métodos anteriores para a preparação de nanotubos a base de TiO_2 . Após seu trabalho inúmeros pesquisadores utilizaram essa rota de síntese para os mais variados propósitos desde a investigação dos mecanismos responsáveis pelas diversas morfologias dos produtos nanoestruturados, visando maior controle desta rota, até a avaliação das propriedades físico-químicas dos produtos para uma determinada aplicação.

Dentre as diversas aplicações potenciais para os titanatos, a que mais se destaca é a para processos fotoinduzidos, devido ao caráter sustentável de utilizar radiação solar para a geração de energia ou fotodegradação de poluentes. Esses processos são baseados no uso de um semicondutor, que ao ser atingido por fótons com energia igual ou superior a sua banda de energia proibida (*band gap*), tem o salto de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução deixando um buraco (h^+) na banda de valência. A energia gerada pela formação do par e^-/h^+

pode ser convertida em energia elétrica (células solares) ou usada para promover reações químicas (fotocatálise).

Contudo, a banda proibida desses semicondutores é grande (em torno de 3,5 eV para nanotubos) e limita a absorção de energia solar à faixa do ultravioleta, uma parcela muito pequena do espectro luminoso (aproximadamente 4%). Para aumentar a faixa de absorção e melhorar o aproveitamento da radiação solar, diversos trabalhos têm focado na redução da banda proibida dos titanatos através da troca iônica ou dopagem com metais de transição. Reduções significativas foram observadas com a incorporação de íons de Fe. Este procedimento aumenta a faixa de absorção para incluir a região da luz visível. Em geral, os titanatos são produzidos utilizando como precursor polimorfos de TiO_2 (anatásio, rutilo ou brookita) e a incorporação de Fe pode ser realizada durante ou após a síntese. O primeiro procedimento citado, a incorporação durante a síntese, consiste em submeter à síntese hidrotérmica uma mistura de precursor de TiO_2 com uma solução rica em Fe, enquanto no segundo método a incorporação é realizada após o titanato já ter sido produzido.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a produção de titanatos nanoestruturados incorporados com Fe durante a síntese. Para a produção desse material foi sugerido um modo alternativo de incorporação pelo uso de um precursor que já contenha Fe na sua estrutura. A areia ilmenítica foi escolhida como precursor. Esta é rica no mineral ilmenita (FeTiO_3), principal fonte de obtenção de TiO_2 , e possui baixo custo devido a sua abundância no Brasil.

Desta forma, esta tese está estruturada da seguinte maneira:

No Capítulo 2 apresenta-se a Revisão Bibliográfica dedicando atenção às possíveis morfologias assim como à teoria de processos fotoinduzidos e a influência do Fe na diminuição da banda de energia proibida.

A Motivação e os Objetivos do trabalho são apresentados no Capítulo 3.

No Capítulo 4 são apresentados os Materiais e Métodos Experimentais utilizados na síntese e na caracterização dos titanatos nanoestruturados.

Os Resultados são apresentados e discutidos no Capítulo 5. Finalmente o Capítulo 6 apresenta as Conclusões, seguidas por Sugestões para continuação desta pesquisa.

2

Revisão Bibliográfica

2.1.

Titanatos de fórmula geral $A_2Ti_nO_{2n+1}$

Estes titanatos são formados por reações no estado sólido ou fusão entre dióxido de titânio (TiO_2) e um carbonato de metal alcalino, ou através de uma rota química de síntese de baixa temperatura (“chimie douce”) partindo de um precursor de dióxido de titânio (anatásio, rutilo ou brookita) [2]. De acordo com a atual tendência tecnológica na exploração de nanomateriais, as rotas químicas de baixa temperatura se tornam mais interessantes pelo fato das reações de estado sólido ou fusão ocorrerem em temperaturas acima de $1000^\circ C$ e formarem sólidos maciços (*bulk*) de titanato, enquanto pela rota química de baixa temperatura - geralmente abaixo de $200^\circ C$ - são produzidos titanatos nanoestruturados. A principal vantagem dos titanatos nanoestruturados sobre o *bulk* é que os primeiros são muito mais reativos devido ao aumento de suas áreas superficiais. Isto tem estimulado a pesquisa da otimização das propriedades desses nanomateriais através do controle de suas estruturas cristalinas e morfologia, objetivando melhorar uma determinada propriedade para uma aplicação específica.

As rotas químicas de baixa temperatura geralmente consistem no tratamento de TiO_2 com ácidos fortes formando os sais de titânio como, por exemplo, o tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) e o oxissulfato de titânio (IV) ($TiOSO_4$), ou bases fortes tais como NaOH ou KOH, gerando os sais com fórmula $A_2Ti_nO_{2n+1}.H_2O$ (onde A é um cátion de metal alcalino e n é um número inteiro)[2]. O tratamento mais comum na literatura é realizado com NaOH, gerando o composto $Na_2Ti_3O_7$.

2.2.

Métodos de síntese

Os métodos de síntese para a produção de titanatos nanoestruturados com uma determinada morfologia consistem predominantemente em dois tipos de

procedimento, com ou sem molde (*template*). Os métodos que utilizam moldes foram muito explorados durante a última década pela possibilidade de produzir inúmeros materiais com morfologias regulares e uniformes. Para isto, um material de conhecida morfologia é utilizado como molde para formar materiais com a morfologia desejada. Após a escolha do molde, o primeiro estágio é a deposição do material nanoestruturado de interesse na superfície do molde, a qual pode ser realizada por diversos processos tais como precipitação de materiais sintetizados por sol-gel na superfície do molde, deposição atômica em camadas (*atomic layer deposition-ALD*), deposição de vapor químico (*chemical vapour deposition-CVD*), eletrodeposição, fotodeposição, entre outras. Depois da perfeita adesão do material ao molde, esse pode ser removido por pirólise, dissolução ou ataque seletivo [2], permanecendo somente a sua forma, como mostrado na figura 1. As desvantagens desse tipo de procedimento são que o tamanho da nanoestrutura formada é dependente do tamanho do molde que necessita ser eliminado, o que gera um aumento de custo na produção.

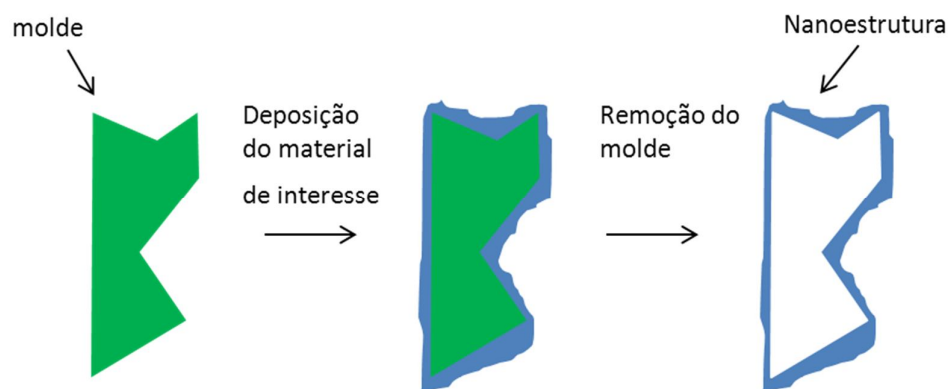


Figura 1: Processo de síntese de nanoestruturas (em azul) usando moldes (em verde).

Uma rota alternativa de síntese foi proposta por Kasuga e colaboradores (1998) [1], que relataram a produção de nanotubos de titanato via rota hidrotérmica alcalina. Esse novo método é de fácil tratamento químico e dispensa o uso de moldes, o que diminui o custo do processo. Através desse método, conseguiram sintetizar nanotubos de titanato com diâmetro externo de 8 nm, enquanto o diâmetro conseguido por moldes estavam entre 70 e 100 nm [3,4], pois neste último a dimensão dos nanotubos é controlada pela dimensão dos poros

do molde. Os nanotubos obtidos por Kassuga possuíam uma grande área superficial entre 200 e 400 m²g⁻¹ tornando este material interessante para a utilização como catalisadores, adsorventes ou desodorantes [1].

A rota de Kasuga consistiu na mistura de 0,5 g de TiO₂ (na fase anatásio), formada por partículas de aproximadamente 6 nm, com 20 ml de solução aquosa a 10M de NaOH. Em seguida esta mistura foi transferida para um recipiente de Teflon, dentro de uma autoclave de aço inoxidável. Depois de hermeticamente fechada, a mistura foi mantida por 20h à temperatura de 110°C. Após este procedimento o produto foi separado por filtragem e em seguida lavado com uma solução aquosa de 0,1 N HCl e água destilada, sempre centrifugando as misturas para separar o produto da síntese da solução de lavagem, até chegar a uma solução de pH<7.

Após a proposta dessa nova rota para síntese de nanotubos de titanato, vários pesquisadores têm desfrutado de sua simplicidade e baixo custo com diversos propósitos de estudo [5-8]. Entre os estudos mais interessantes podemos citar o de Uchida e colaboradores (2003), que sintetizaram nanotubos de titanato para estudo de suas propriedades fotovoltaicas para aplicação em células solares [7], assim como o de Sun e colaboradores (2003), que demonstraram a possibilidade de trocas iônicas com metais de transição no intuito de modificar suas propriedades óticas e magnéticas [8].

2.3.

Síntese hidrotérmica alcalina e tipos de precursores

A síntese hidrotérmica alcalina é uma rota química de baixa temperatura baseada no processo de dissolução e cristalização, como descrito por Bavykin [2]. Nesse processo, o precursor (geralmente TiO₂) é submetido a um tratamento térmico com uma solução alcalina forte (NaOH ou KOH) para a sua total dissociação. Durante a síntese ocorre uma combinação dos elementos dissociados para a cristalização do produto, como esquematizado na Figura 2.

Processo de síntese

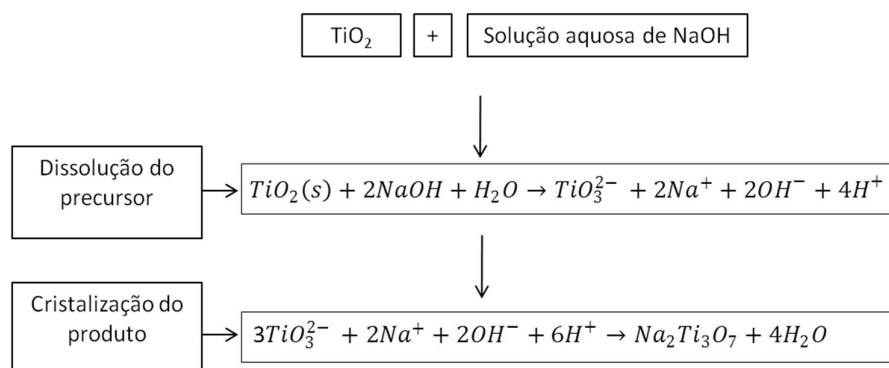


Figura 2: Processo de dissolução/cristalização para formação de titanato nanoestruturado.

Essa síntese tem sido muito utilizada para produção de nanotitanatos por possuir um baixo custo e utilizar baixas temperaturas, tornando o processo fácil e reprodutível em qualquer laboratório. Essa rota geralmente é realizada partindo do TiO₂, que possui três polimorfos, anatásio, rutilo, e brookita. O rutilo é a forma mais estável e possui estrutura cristalina tetragonal assim como o anatásio, enquanto a brookita pertence ao sistema romboédrico como mostrado na Figura 3. Diversos trabalhos têm demonstrado que todos os polimorfos de TiO₂ (anatásio [1,8], rutilo [9], brookita [10]) podem ser transformados em titanatos nanoestruturados através dessa rota de síntese.

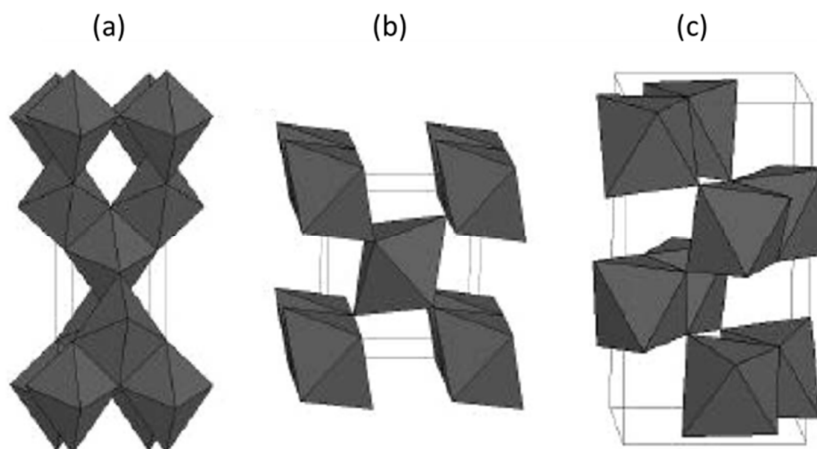


Figura 3: Estruturas cristalinas de (a) anatásio, (b) rutilo e (c) brookita [11].

O tipo de estrutura do precursor usado na síntese pode ocasionar algumas diferenças nos produtos. Como mencionado anteriormente, Kassuga e colaboradores (1998) sintetizaram nanotubos com 8 nm de diâmetro externo e uma grande área superficial de aproximadamente $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ partindo de anatásio com 6 nm de tamanho de partícula [1]. Por outro lado, Uchida e colaboradores (2003) realizaram o mesmo procedimento, porém partindo de uma mistura de 30% rutilo e 70% anatásio (TiO_2 comercial P-25, Nippon Aerosil Co., Ltd) com tamanho de partículas de 30 nm e produziram uma morfologia tubular de diâmetros entre 8 e 10 nm e área superficial de $270 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [7]. Sun e colaboradores em 2003 relataram a produção de tubos de titanatos com diâmetros internos quase uniformes de 5 nm usando como precursor TiO_2 na fase anatásio [8].

Jardim e colaboradores (2011) inovaram ao produzir nanoestruturas de titanato por esta rota partindo da areia ilmenítica, um precursor de baixo custo que até então não havia sido usado para tal fim. Nesse trabalho foi relatada a produção de nanofolhas de titanato com estruturas tipo lepidocrocita em camadas [12]. A ilmenita (FeTiO_3) é um mineral de Fe-Ti e principal fonte de extração de TiO_2 . A sua estrutura é descrita como uma rede hexagonal compacta de oxigênio com dois terços de seus sítios octaédricos ocupados pelos metais Fe e Ti. Cada octaedro compartilha três arestas com um octaedro dentro da camada, uma face com um octaedro do segundo tipo de cátion na camada adjacente e a face oposta com uma vacância (va) no sítio octaédrico [13]. Em outras palavras, camadas alternadas de Fe e Ti na ordem Ti-Fe-va-Fe-Ti ao longo do eixo c como mostra a Figura 4. Essa estrutura possibilita uma transferência de carga, ao longo do eixo c, quando uma pressão externa é aplicada [13]. Isso foi confirmado por Seda e colaboradores (2004) que também identificaram uma transferência de carga de Fe^{2+} Ti^{4+} para Fe^{3+} Ti^{3+} sob alta pressão, por espectroscopia Mössbauer *in situ* [14].

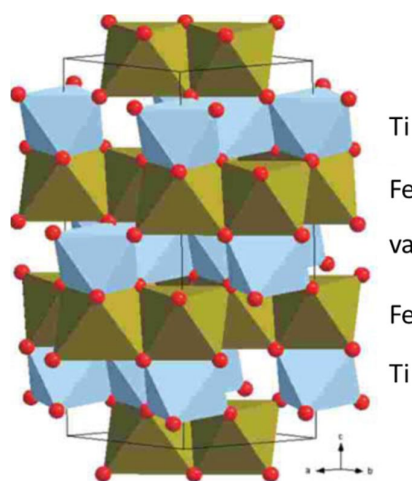
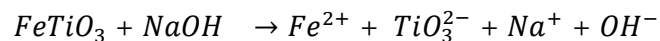


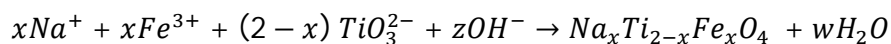
Figura 4: Modelo da estrutura cristalina da ilmenita [13].

Jardim e colaboradores (2011) usando a rota hidrotérmica alcalina produziram titanatos partindo do tratamento de areia ilmenítica com uma solução de 10M NaOH a 130°C por 72h [12]. Os autores propõem que o processo de transformação da areia ilmenítica em titanatos ocorre da seguinte forma:

Dissolução da $FeTiO_3$:



Cristalização do produto:



onde $w=2+z-3x$.

A dissolução de $FeTiO_3$ promove o aparecimento do par Fe^{2+}/Ti^{4+} , onde íon Fe^{2+} se oxida espontaneamente à Fe^{3+} (sua forma mais estável) em solução alcalina devido a presença do oxigênio. Este fato associado à similaridade dos raios iônicos do Fe^{3+} e Ti^{4+} propiciou a ideia de que parte dos sítios ocupados pelo Ti^{4+} na estrutura poderia ser ocupada por Fe^{3+} dando origem ao titanato com fórmula $Na_xTi_{2-x}Fe_xO_4$. O produto da síntese foi submetido a várias lavagens para a remoção do NaOH não reagido. Os autores relatam ainda que, devido à lavagem, ocorre uma substituição parcial de Na^+ por H^+ tendo H_2O incorporado entre as camadas, dando origem ao produto final na forma de nanofolhas de titanato com a estrutura tipo lepidocrocita em camadas descrita pela fórmula $Na_{x-y}H_yTi_{2-x}Fe_xO_4.nH_2O$.

2.4. Tipos de morfologia e estrutura cristalina

2.4.1. Morfologia

As principais e mais interessantes morfologias descritas para os titanatos formados através dessa síntese são folhas, tubos e fitas. As folhas consistem de camadas de planos (100) de titanatos (Figura 5a). O número de camadas, geralmente, varia entre 2 e 10. Durante a cristalização, dependendo da oscilação local de concentração de íons de Ti, as folhas podem se curvar formando tubos multicamadas com centenas de nanômetros de comprimento (Figura 5b), ou engrossar formando fitas, as quais são morfologias longas e sólidas com uma seção transversal retangular (Figura 5c). O comprimento das fitas pode ser de dezenas de micrômetros, com largura tipicamente na faixa de 10-200nm[2].

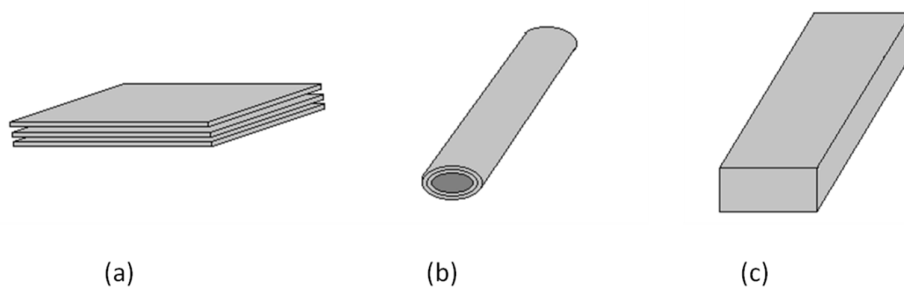


Figura 5: Modelos de nanoestruturas a) folhas, b) tubo e c) fita.

2.4.2. Estrutura cristalina

Existem vários postulados com relação à estrutura dos titanatos produzidos via síntese hidrotérmica alcalina dando origem a morfologias preferenciais. As duas estruturas mais aceitas são o titanato de metal alcalino e o tipo lepidocrocita. Contudo, é consensual que esses são formados por octaedros de TiO_6 dando origem a camadas negativamente carregadas, com a presença de cátions entre elas para a neutralização da carga.

Os titanatos de metal alcalino ($A_2Ti_nO_{2n+1}$) [15-19, 2] (onde A representa os cátions entre as camadas) são estruturas monoclinicas formada por camadas onduladas (corrugadas) de octaedros de TiO_6 . Estas camadas onduladas consistem em grupos de n octaedros compartilhando arestas, sendo estes grupos conectados entre si através de vértices em forma de degraus. Entre estas camadas carregadas negativamente ($Ti_3O_7^{2-}$) se encontram os cátions de compensação de carga como Na^+ e H^+ , podendo ser acompanhados por moléculas de água [20] (Figura 6a). A ordem do titanato é dada pelo número n de octaedros de arestas compartilhadas dentro das camadas, enquanto o comprimento dos degraus é determinado de acordo com a razão entre A^+ e Ti^{4+} [21]. Um exemplo muito comum desse tipo de estrutura são os trititanatos de sódio que possuem $n=3$, cuja fórmula é dada por $Na_2Ti_3O_7$.

O titanato tipo lepidocrocita ($A_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$) [22-24], (onde A representa os cátions entre as camadas e \square representa vacâncias) possuem estrutura ortorrômbica com a mesma base de octaedros de TiO_6 , mas organizados de forma diferente. Nessa estrutura, os octaedros compartilham somente arestas formando camadas contínuas e não em degraus como mostra a Figura 6b.

Apesar da diferença estrutural, as duas estruturas descritas acima possibilitam a mobilidade dos cátions entre as camadas, o que permite a troca dos cátions. Desse modo pode-se transformar um trititanato de sódio em um trititanato de hidrogênio em solução de um ácido diluído, por exemplo, uma solução aquosa de 1N HCl [1].

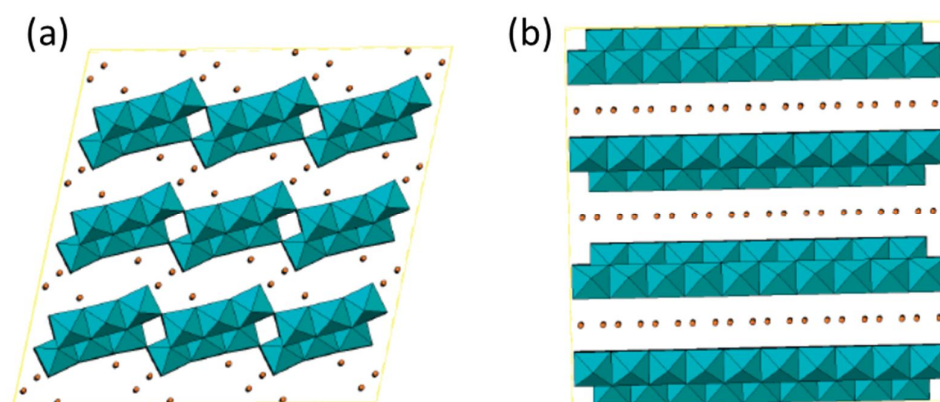


Figura 6: Modelos de estrutura de (a) trititanato $H_2Ti_3O_7$ e de (b) lepidocrocita [19].

De um modo geral as principais discussões estruturais giram em torno da síntese de nanotubos de titanatos. Isso porque os nanotubos são as estruturas de maior interesse uma vez que se apresentam como semicondutores com as maiores áreas superficiais específicas comparadas com as das demais morfologias. Em 2002, Chen e colaboradores obtiveram nanotubos pelo tratamento de TiO_2 com 10M NaOH a 130°C por 24h e descreveram que se tratavam de trititanatos ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) com estrutura monoclinica, através de Difração de Raios X (DRX), análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e simulação computacional da estrutura via MSI *software* CERIUS [19].

Morgado e colaboradores (2006) usando TiO_2 (anatásio) como precursor tratado com 10M NaOH a 120°C por 30h confirmaram essa estrutura apresentando a fórmula geral $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $0 < x < 2$ e n é a quantidade de água entre as camadas [25]. Entretanto Ma e colaboradores (2003) sugeriram que os nanotubos eram formados de folhas de lepidocrocita $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ ($x \sim 7$) [23]. Esse resultado foi obtido analisando por DRX e MET o produto do tratamento de anatásio com 10M NaOH a 150°C por 48h. Atualmente o modelo apresentado por Ma tem sido gradualmente desconsiderado, pois Pradhan e colaboradores (2007) demonstraram, através de difração de raios X e função de distribuição de pares atômicos, que a configuração cristalina desses nanotubos é a estrutura de trititanatos [26] (Figura 6a acima).

2.5. Trocas iônicas

Sun e Li (2003) demonstraram pela primeira vez a capacidade de troca iônica em nanotubos de titanato, usando os metais Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ag^+ [8]. As reações de troca iônica foram realizadas em solução aquosa de amônia com os íons citados devido à estabilidade desses nanotubos em solução básica. Eles relataram um aumento da área superficial dos nanotubos gerado pelas trocas iônicas, o que seria vantajoso para sua aplicação como catalisadores [8]. A facilidade de troca iônica se deve a sua estrutura cristalina em camadas, como foi exposto na seção 2.4.2.

A troca iônica é um método eficaz não só para aplicações catalíticas, mas também para a introdução de íons funcionais, o que é extremamente atrativo para

o desenvolvimento de novos dispositivos multifuncionais para a optoeletrônica e armazenamento de informações [27, 28]. A dopagem da rede hospedeira com íons magnéticos para formar semicondutores magnéticos, os quais fazem uso de spin para transformar informações de leitura e escrita, tem sido realizada por metais de transição em TiO_2 [27]. A introdução de íons de metais de transição em nanotitanatos também modifica suas propriedades óticas, as quais podem ser verificadas através de espectroscopia na região do ultravioleta e luz visível (UV-Vis). Com a introdução dos íons Co^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} os nanotubos apresentaram uma redução da banda proibida, além de uma ampla absorção na faixa da luz visível, o que não ocorre para os nanotubos puros. Este segundo fato é atribuído às transições d-d destes íons de metais de transição, situados dentro da faixa da energia proibida deste semicondutor [8].

2.6.

Controle da morfologia através dos parâmetros de síntese

As variações nos parâmetros de síntese podem proporcionar modificações nas morfologias do produto final. Assim, muitos trabalhos procuram otimizar o rendimento da conversão na morfologia desejada estudando o limiar da transformação. Chang e colaboradores (2011) estudaram os efeitos morfológicos de diferentes condições de preparação, tais como concentração de NaOH, massa de TiO_2 , tipo e volume de solvente orgânico inerte, na formação de titanatos nanoestruturados. Através de síntese hidrotérmica alcalina, o precursor (TiO_2) foi misturado a soluções aquosas de 5M, 8M e 10M de NaOH e submetido à temperatura de 140°C por 48h. Com esse procedimento, obtiveram folhas de titanato a partir de soluções com alcalinidade até 8M de NaOH e tubos de titanato em 10M de NaOH, mostrando assim que a alcalinidade é fator dominante no controle da morfologia do produto final da síntese [29].

Algumas peculiaridades ocorrem durante a formação e encurvamento de folhas multicamadas que determinam se irão se formar tubos ou fitas, sendo as condições de síntese críticas. Para explorar tais peculiaridades, Bavykin e colaboradores (2010) fizeram uma análise sistemática dos efeitos da composição e temperatura de uma solução aquosa binária NaOH/KOH nas propriedades morfológicas de titanatos nanoestruturados formados através da síntese

hidrotérmica alcalina. Eles mapearam as composições (de puro NaOH até puro KOH) e temperaturas (de 50 a 100°C) para a formação das nanoestruturas de folhas, tubos e fitas. Foi relatado que as folhas podem ser convertidas em fitas, ao invés de tubos, em temperaturas acima de 170°C, substituindo NaOH por KOH ou misturando os dois compostos, o que aumenta a taxa de dissolução de TiO₂ durante a síntese [30]. A explicação para esse efeito é que o aumento na concentração local de Ti⁴⁺ pode resultar em uma taxa mais rápida de crescimento de folhas resultando em folhas mais grossas, dificultando e/ou inibindo o enrolamento das mesmas. Neste caso, se a taxa de cristalização é grande o suficiente, a espessura das folhas pode exceder um valor crítico a partir do qual elas tornam rígidas demais para dobrar antes que o encurvamento possa ocorrer. Isso resultará na formação de fitas ao invés de tubos [2].

O processo pelo qual se formam nanotubos ainda é muito discutido por diversos pesquisadores. Inicialmente, Kasuga e colaboradores [9] e alguns outros pesquisadores [8] consideraram que nanotubos se formam com o procedimento de lavagem ácida. Mas foi verificado por Chen (2002) e Zhang (2004), através de lavagem de amostras com etanol e acetona, que a formação de nanotubos ocorre durante o processo hidrotérmico alcalino [31,32].

Atualmente, as teorias mais aceitas para a formação de nanotubos de titanato são descritas por Zhang e colaboradores (2003) [33] e Bavykin e colaboradores (2004) [34]. Zhang considera que uma única camada pode experimentar um ambiente químico assimétrico dando origem ao excesso de energia superficial, resultando em um encurvamento de uma única folha [33] como mostrado na Figura 7a. O processo ocorre durante a síntese, onde as folhas formadas estão em contato direto com uma solução de íons Na⁺ e OH⁻. Esse contato promove a remoção de H⁺ da superfície da folha mais externa do grupo por radicais hidroxila (OH⁻) formando H₂O. Quando a quantidade de H⁺ na superfície atinge um valor crítico a energia superficial se torna tão grande que a sua minimização exige uma deformação que supera a ligação entre essa folha e a da camada mais abaixo, gerando o enrolamento para formação de tubo.

A outra teoria é descrita por Bavykin que sugere que o mecanismo para a formação de nanotubos se baseia em encurvamento de nanofolhas de titanato multicamadas e que a força motriz para este fenômeno é a tensão mecânica que surge na cristalização-dissolução durante o tratamento hidrotérmico alcalino [34]

como mostrado na Figura 7b. Durante o processo de cristalização (Figura 7b(1)), uma camada pode experimentar um crescimento mais acelerado que as demais (Figura 7b (2)), o que gera um aumento na energia superficial dessa camada. Na tentativa de minimizar esta energia, a camada se movimenta em relação às demais. Entretanto, como existe uma ligação entre a camada que cresceu e as demais, o movimento fica restrito e a folha é obrigada a se curvar, promovendo o encurvamento das demais (Figura 7b (3)), formando assim o tubo.

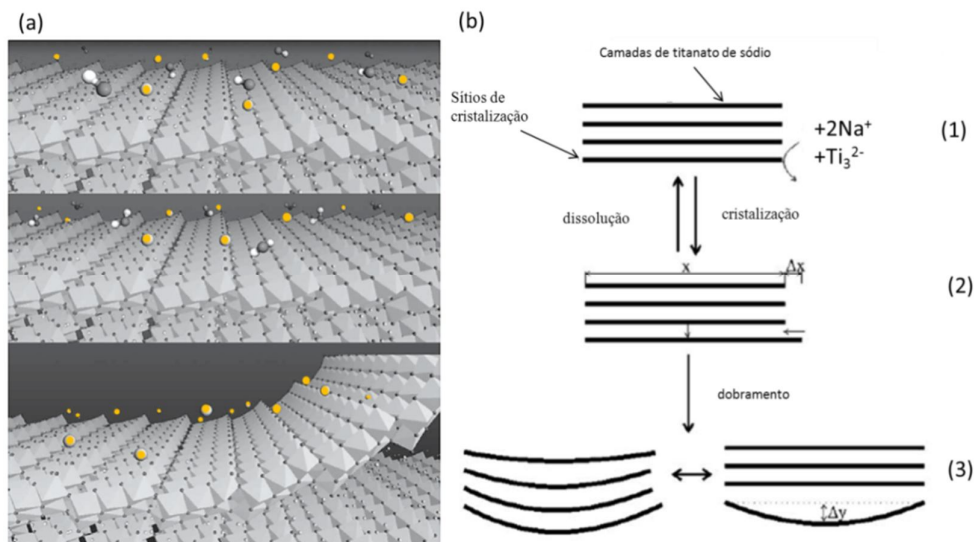


Figura 7: Teorias de formação de nanotubos por: (a) enrolamento de uma folha, onde as esferas representam átomos de: sódio = amarela, oxigênio = cinza e hidrogênio = branca, e (b) encurvamento de uma ou mais folhas.

2.7. Processos fotoinduzidos

O desenvolvimento humano está diretamente ligado ao consumo energético. Para suprir a crescente demanda ainda se faz uso de hidrocarbonetos (óleo e gás) devido ao baixo custo e facilidade de acesso. Esse tipo de prática gera resíduos tóxicos que põem em risco o meio ambiente e a saúde, tornando necessária a descontaminação ambiental. Atualmente pesquisas buscam o desenvolvimento de energias alternativas, não poluentes, visando a sustentabilidade com o aproveitamento de recursos renováveis como fonte de energia para a realização de tais feitos. A fonte não poluente mais interessante tem

sido o uso da radiação solar em processos fotoinduzidos devido à vasta superfície de iluminação que temos disponível.

O processo fotoinduzido consiste na formação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) devido à excitação de um semicondutor por radiação solar. A energia originada pela formação desses pares pode ser utilizada eletricamente (células solares) ou quimicamente (catálise fotoquímica). O processo basicamente consiste na excitação de semicondutores por fótons com energia igual ou superior a sua banda de energia proibida (*band gap*). Quando esses fótons atingem o semicondutor são absorvidos gerando um desequilíbrio energético com o consequente salto de um elétron (e^-) excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando um buraco (h^+) na BV (Figura 8). O modo como o par formado é usado indica qual é o processo dominante, ou seja, se os elétrons são usados em um circuito externo para realizar trabalho ocorre conversão de energia, enquanto se são dirigidos para degradar ou transformar compostos o processo dominante é de fotocatalise.

Um dos principais fatores de controle da eficiência de um dispositivo baseado no processo fotoinduzido é o tempo de recombinação, que é o tempo necessário para que o e^- promovido para a BC retorne a BV e se recombinem com o h^+ da BV, minimizando a energia do sistema anulando o par gerado devido à absorção do fóton. O tempo de recombinação é muito curto e por esse motivo diversos trabalhos se dedicam a dopagem desses semicondutores visando aumentar este tempo, como será explicado na seção 2.8.

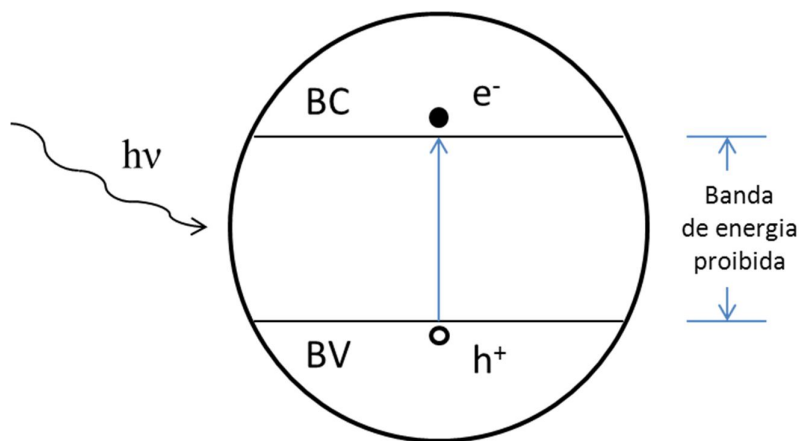


Figura 8: Semicondutor irradiado por fótons ($h\nu$) com energia suficiente para formar o par elétron-buraco (e^-/h^+).

2.7.1. Conversão de energia

A conversão de energia solar em elétrica tem sido motivo de vários estudos há várias décadas. Os dispositivos capazes de realizar essa conversão de energia se baseiam em semicondutores conectados a um circuito externo para a remoção dos elétrons gerados. As células fotovoltaicas são dispositivos que apresentam o melhor desempenho na conversão e se baseiam na junção p-n.

Geralmente essas células são produzidas utilizando silício de alta pureza dopado com elementos trivalentes (3 elétrons na última camada) gerando uma dopagem do tipo p (receptores de carga) e com elementos pentavalentes (5 elétrons na última camada) gerando o tipo n (doadores de carga). Quando ocorre a junção desses dois tipos os níveis de Fermi tendem a se igualar criando um fluxo de elétrons do semicondutor do tipo n para combinar com os buracos existentes no do tipo p. A combinação e^-/h^+ gera uma região na interface da junção chamada de região de depleção, onde não existem cargas livres. Essa camada cresce até que não haja mais como ocorrer combinação, assim o fluxo de elétrons cessa com a presença agora de um campo elétrico interno.

Neste material, se um par e^-/h^+ é criado na região de depleção ou em uma região próxima o suficiente para difundir para ela, os e^- gerados migram para o lado do tipo p, enquanto os h^+ para o do tipo n. Para a utilização dos elétrons gerados é anexado um circuito externo de modo a conduzir os elétrons para a realização de trabalho, como mostrado na Figura 9. As células baseadas em silício apresentam um rendimento teórico de 31%, mas apresentam desvantagens quanto a sua produção, pois necessitam de silício de extrema pureza e encapsulamento para prevenir oxidação com o ar. Isso faz com que essa energia seja 5 vezes mais cara que a obtida por combustíveis fósseis.[11]

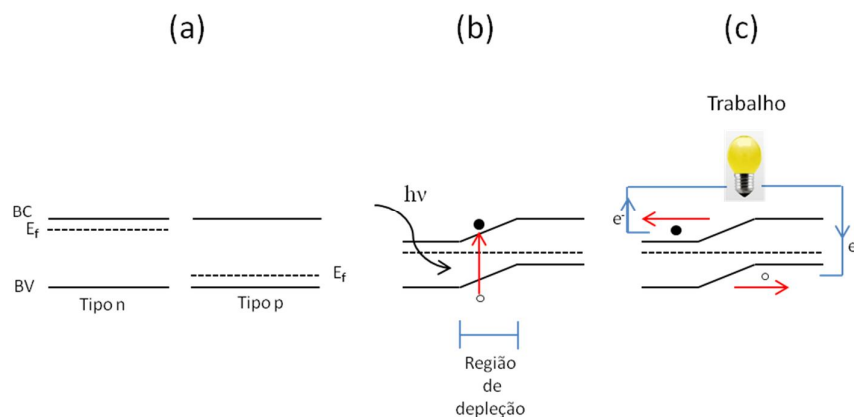


Figura 9: Formação da junção p-n, onde (a) semicondutores antes da junção (b) região de depleção originada com a junção e formação do par e^-/h^+ devido ao fóton ($h\nu$) (c) circuito externo para realização de trabalho.

Uma alternativa mais barata é a fabricação de células solares híbridas ou orgânicas. Essas se baseiam na mistura de um semicondutor com corantes absorvedores de luz (cromóforos) em meio a um eletrólito líquido. Quando essas células são iluminadas, os corantes absorvem os fótons incidentes, ocasionando saltos de elétrons dos mais altos orbitais ocupados (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) para orbitais mais baixos não ocupados (LUMO, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*). Para reestabelecer o equilíbrio energético o corante excitado injeta elétrons na BC do semicondutor que é associado a um circuito externo capaz de drenar esses elétrons para realização de trabalho. As moléculas de corante oxidadas (devido à perda de e^- para o semicondutor) são reduzidas ganhando elétrons do eletrólito líquido (solvente orgânico com um par redox) (Figura10).

Esse tipo de dispositivo é chamado de célula solar sensibilizada por corantes (*dye-sensitized solar cell-DSSC*). O'Regan e Grätzel (1991) reportaram uma eficiência de 8% ao utilizar TiO_2 como semicondutor com um complexo de rutênio (corante orgânico) [35]. Com o intuito de aumentar a eficiência, diversos autores têm estudado nanotubos [36,37] e nanofitas [38] de titanatos devido a sua grande área superficial (muito maior que a do TiO_2), o que teoricamente deve promover mais reações de superfície. Contudo, nenhuma pesquisa usando titanato

nanoestruturado apresentou melhor eficiência que a apresentada por O'Regan [35].

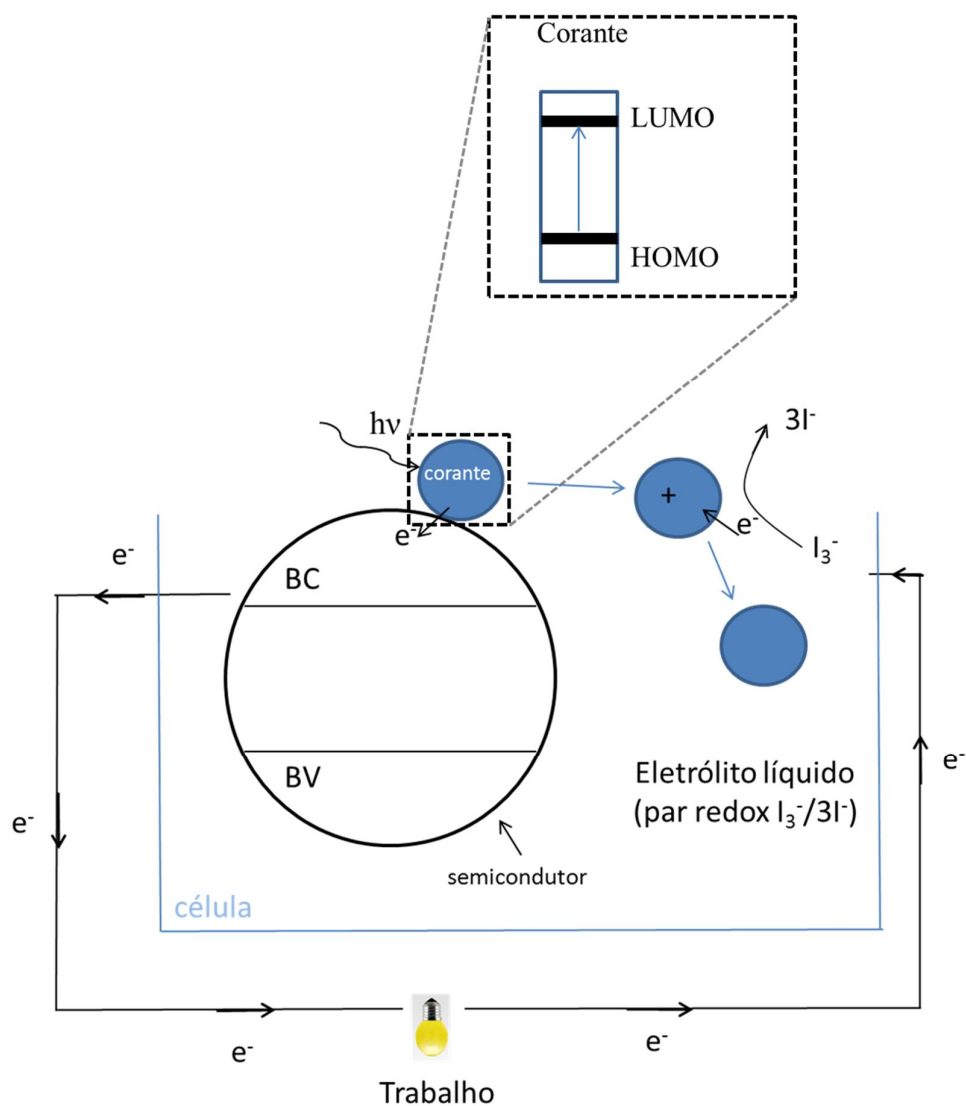


Figura 10: Esquema de funcionamento das células solares orgânicas, onde o corante é excitado pela absorção de fótons, com a promoção de elétrons para o nível do LUMO. Esses elétrons são transferidos para a BC do semicondutor e drenados para um circuito externo para a realização de trabalho e retornam ao sistema. Os corantes oxidados são reduzidos pelo eletrólito.

2.7.2. Fotocatálise

A fotocatálise consiste em reações de redox de espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador (um semiconductor) promovidas por elétrons e buracos que são gerados quando este absorve fótons com energia igual ou maior que a da sua banda proibida. Como exposto na seção 2.7, a absorção de fótons incidentes no semiconductor promove elétrons da BV para a BC deixando um buraco em seu lugar. Com isso espécies podem ser reduzidas por elétrons da BC ou oxidadas por buracos na BV, dependendo do potencial redox das espécies adsorvidas e das posições das bandas de energia do semiconductor.

Na Figura 11 são mostradas as bandas proibidas de alguns semicondutores e alguns potenciais de pares redox, onde o nível de energia mais baixo é o da BV, o mais alto é o da BC, e a diferença dos dois é a banda proibida. Pares de espécies adsorvidos na superfície do semiconductor podem ser reduzidos por elétrons na BC se tem potencial redox mais positivo que a BC e podem ser oxidados por buracos se tem potencial redox mais negativo que a BV como esquematizado na Figura 12.

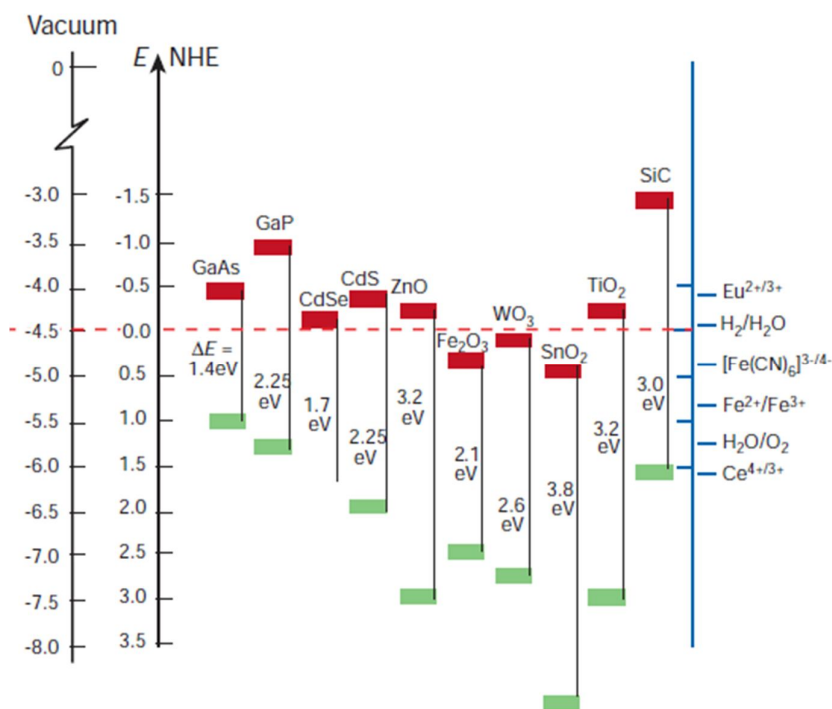


Figura 11: Banda proibida de alguns semicondutores e alguns potenciais de pares redox [39].

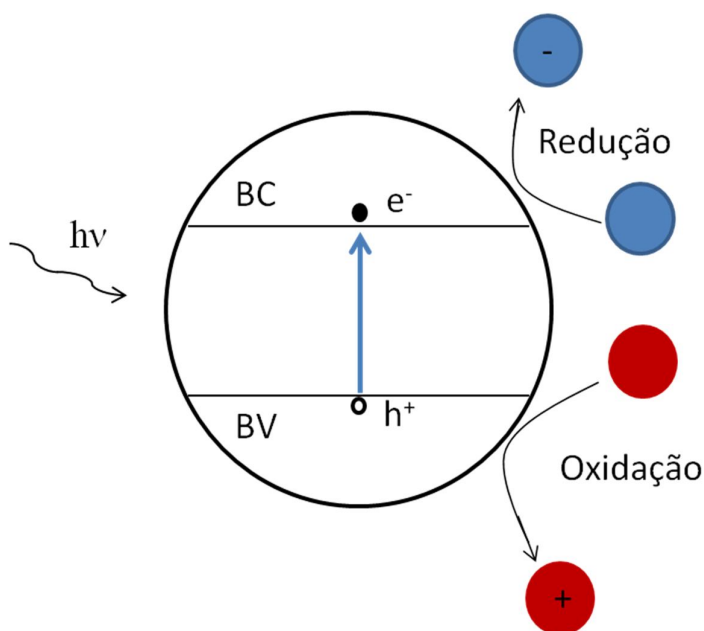


Figura 12: Processo de redução e oxidação de espécies adsorvidas na superfície de um semicondutor excitado por um fóton.

Algumas das características para um semicondutor fotocatalítico ideal são: ser química e biologicamente inerte, fotocataliticamente estável, eficientemente ativado por radiação solar, capaz de realizar reações eficientes de catálise, barato e não apresentar riscos ao meio ambiente e aos humanos.

As titânias apresentam a maioria dessas exigências exceto pela ativação por radiação solar, atendendo apenas à restrita faixa do ultravioleta devido a sua banda proibida (em torno de 3,0eV). Fujishima e Honda em 1972 promoveram a primeira decomposição da água usando eletrodo de TiO_2 irradiado [40] e a partir desse trabalho as titânias com e sem dopagem têm sido exaustivamente testadas para a redução e oxidação de gases poluentes tais como o NO_x [41,42] e CO [43,44], degradação de poluentes orgânicos [45] e fotodegradação de corantes comerciais tais como laranja de metila [46], azul de metileno [47] e rodamina B [48,49]. A dopagem de titânias tem se mostrado muito efetiva não só para a diminuição da banda proibida, promovendo aumento na faixa de absorção espectral, mas também para a diminuição da taxa de recombinação dos pares elétron-buraco gerados por absorção de fótons [50-53, 45].

As reações de fotocatalise são essencialmente reações que ocorrem na superfície e com isso uma das possibilidades de melhorar a atividade catalítica de

um fotocatalisador é o aumento de sua área superficial. Nesse contexto, os titanatos nanoestruturados produzidos via rota hidrotérmica alcalina têm sido muito estudados por apresentam grandes áreas superficiais, na faixa de 200 a 400 m²g⁻¹ para nanotubos e em torno de 50 m²g⁻¹ para nanofitas [2]. Entretanto, apesar da expectativa exposta por Kasuga em 2006 com relação aos nanotubos de titanatos como fotocatalisadores[54], não houve um ganho significativo em reações de fotocatalise comparado com o uso de anatásio, rutilo ou misturas comerciais tais como o P25 Degusa (80% anatásio, 20% rutilo) [55-57]. Os melhores resultados apresentados pelos titanatos nanoestruturados na área da catálise têm sido como suporte para catalisadores, tais como o uso de nanotubos como suporte para Au capazes de oxidação de CO e redução de CO₂ em baixas temperaturas [58,59], ou Pd para hidrogenação de fenol para produção de ciclohexanona necessária na produção de nylon [60].

2.8.

O papel da incorporação de Fe

Os titanatos se mostram semicondutores bastante atrativos por apresentarem banda de energia proibida na faixa de 3,38 a 3,87 eV [25,61] sendo eficientes na região do ultravioleta, o que propicia sua utilização em processos fotoinduzidos. Contudo, essa faixa espectral corresponde apenas a 4% da radiação solar [62]. Com o propósito de aumentar a faixa de absorção desses semicondutores, é comum a incorporação de vários íons de metais de transição que formam níveis de energia dentro da banda proibida dos titanatos (*intraband gaps*) [51], reduzindo a energia necessária para a ocorrência do fenômeno.

Diversos estudos têm apresentado bons resultados na diminuição da banda proibida de TiO₂ e titanatos usando o Fe como dopante [63-69]. A inserção de Fe na estrutura pode ser feita durante ou após a síntese pela mistura com diferentes soluções de sais de Fe tais como Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃, FeCl₃[66,67] ou usando um cadinho de Fe [68].

Ding e colaboradores (2006) produziram titanatos com Fe durante a síntese, partindo de anatásio comercial misturado com três diferentes sais, Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃ ou FeCl₃ [66]. Independente do tipo de sal usado os nanotubos foram obtidos com a mesma estrutura formada pela síntese convencional (H₂Ti₃O₇), mas

com Fe incorporado na estrutura, verificado pela análise dos picos de difração. Neste trabalho foi relatada uma alta eficiência na absorção de fótons comparando com os nanotubos de titanato puros [66]. Seguindo o mesmo procedimento, Xu e colaboradores (2006) produziram trititanatos com Fe intercalado na estrutura e estudaram suas propriedades elétricas, óticas e magnéticas. Esses autores propuseram um modelo em que o íon Fe^{3+} oriundo do $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ocupa posições entre as camadas, substituindo o H^+ no $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e formando uma estrutura com a fórmula $\text{HFeTi}_6\text{O}_{14}$ [67].

Outro tipo de procedimento foi proposto por Han e colaboradores (2007) que realizaram uma dopagem durante a síntese usando um cadinho de Fe como fonte de íons Fe para aplicação como catalisador em reações de produção de hidrogênio [68]. A principal vantagem do uso do cadinho de Fe é que o produto obtido é livre de contaminação de sais. Usando esse método foi relatada uma diminuição da banda proibida de 3,4 para 3.05eV.

Outro método de dopagem foi seguido por Morgado e colaboradores (2011) que produziram trititanatos com Fe pela modificação química de trititanatos de sódio depois da síntese, com uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Neste trabalho também descreveram uma alta absorção na região da luz visível pela diminuição da banda proibida de 3,5 para 2,4eV, estimada pela extrapolação do gráfico gerado pela função Kubelka-Munk [69].

O lugar ocupado pelo íon Fe no material ainda não é totalmente explicado. Alguns pesquisadores especulam sobre a possibilidade de íons Fe^{3+} ocupando os sítios de Ti^{4+} dentro da estrutura dos titanatos devido à similaridade de seus raios iônicos - Fe^{+3} (0,785Å) e Ti^{+4} (0,745 Å) - ambos em coordenação octaédrica. Outra hipótese é o posicionamento do Fe intercalado na estrutura substituindo os cátions (Na^+ ou H^+) existentes entre as camadas de $(\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-})$ e ainda existe a possibilidade da formação de óxidos de Fe se anexando na superfície das estruturas.

Parece claro que o lugar ocupado pelo Fe é determinado pelo tipo de procedimento realizado. Quando realizado após a síntese com uma solução rica em Fe o mais aceitável energeticamente é que este se encontre entre as camadas dos titanatos apenas como uma troca iônica parcial de cátions (Na^+ ou H^+ por Fe^{3+}) como proposto por Xu e colaboradores (2006) [67], pois a estrutura dos titanatos em camadas possibilita esse tipo de troca. Contudo, quando realizado

durante a síntese existe a possibilidade de cristalização da estrutura com o Fe sendo incorporado a ela, e devido à similaridade dos raios iônicos entre Fe^{3+} e Ti^{4+} não haveria uma grande distorção da rede se o Fe ocupasse sítios de Ti. Durante a síntese, o Fe que não entra na estrutura pode formar um óxido (por exemplo, hematita ou magnetita) como pode ser visto em alguns trabalhos [70].

Todos os trabalhos citados descrevem um aumento da eficiência na absorção de fótons por titanatos com Fe. Contudo, somente o aumento na faixa de absorção do material não o torna um bom fotocatalisador. Khan e colaboradores (2008) mostram que existe um limite benéfico para a dopagem de Fe^{3+} . Nesse trabalho eles doparam TiO_2 com Fe^{3+} através da agitação da titânia com uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e cloridrato de lauril-amina submetidos a uma temperatura de 110°C por 10h sob constante agitação para a estabilização do Fe^{3+} na matriz de TiO_2 [53]. Este procedimento gerou dopagem substitucional do Fe^{3+} ocupando sítios de Ti^{4+} devido à mobilidade atômica provida pela temperatura e a similaridade dos raios iônicos. O propósito da pesquisa de Khan foi a aplicação desse material como fotocatalisadores para decomposição da água visando a produção de hidrogênio sob radiação solar. Os autores relataram que aumentando a quantidade de Fe^{3+} na dopagem existiu um máximo para a taxa de produção de H_2 em 1,0 % em peso de Fe/TiO_2 . A partir desse valor a taxa de produção decresce com o aumento da quantidade de Fe^{3+} no material. A diminuição foi atribuída a sítios de recombinação devido ao excesso de Fe^{3+} na estrutura [53].

A taxa de recombinação é um dos parâmetros mais críticos para a eficiência de um fotocatalisador. K. Nagaveni e colaboradores (2004) mostram que os níveis de energia criados devido à dopagem substitucional com metais agem como centros de aprisionamento e^-/h^+ [51]. Com o referido propósito, os autores realizaram medidas de fotoluminescência em TiO_2 dopado com Zr, Ce, V, W, Cu e Fe produzidos pelo método de combustão com $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NO}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, NH_4VO_3 , H_2WO_4 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)\text{Cu}(\text{OH})_2$, e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Todas as amostras dopadas apresentaram um ganho na absorção comparado com TiO_2 puro, mas em compensação a fotodegradação de 4-nitrofenol usando TiO_2 puro foi superior [51]. A explicação para este resultado foi atribuída aos níveis de energia do dopante se localizarem ou logo abaixo da BC ou logo acima da BV. No primeiro caso, os níveis de energia do dopante agem capturando os elétrons excitados antes desses atingirem a BC do semiconductor. No segundo caso, quando

situados logo acima da BV, elétrons no orbital d do dopante podem eliminar buracos por recombinação indireta antes que eles possam se difundir para a superfície. Como conclusão afirmam que os íons de metais substitucionais atuam como centros de recombinação ao invés de impedir a recombinação elétron-buraco, o que influencia de modo prejudicial a fotoatividade do fotocatalisador. Por outro lado, partículas de metal depositadas em TiO_2 aumentam a atividade fotocatalítica pela separação do par gerado no semicondutor [51].

3 Motivação /Objetivo

Dadas as diversas possibilidades de aplicação de titanatos nanoestruturados e sua grande variedade de morfologias, em sua grande maioria utilizando polimorfos de TiO_2 como precursores, este trabalho tem como motivação a produção de titanatos nanoestruturados com incorporação de Fe à estrutura durante a síntese partindo de uma areia ilmenítica. Esta areia, à base de Fe-Ti, tem baixo custo (menos de 80 dólares por tonelada) e é abundante no Brasil. A incorporação do Fe visa à redução da banda proibida para aumentar o intervalo de absorção de energia, estendendo-o à região do visível. Apesar do seu grande potencial, este material foi pouco explorado neste contexto.

Deste modo, a combinação de uma rota simples de síntese, realizada a baixas temperaturas, com as vantagens de um precursor acessível, torna o processo ainda mais efetivo economicamente.

O trabalho tem como objetivos:

- A produção de titanatos nanoestruturados via síntese hidrotérmica alcalina usando como precursor a areia ilmenítica;
- A exploração de todas as morfologias possíveis para esse tipo de rota química em função dos parâmetros de síntese;
- A criação de um diagrama relacionando as morfologias com os parâmetros utilizados: temperatura e concentração da solução de NaOH;
- Caracterizar o modo de incorporação do Fe nos produtos;
- Analisar as áreas superficiais e propriedades óticas dos produtos formados.

4

Materiais e métodos

4.1.

Precursor

Como matéria prima para as sínteses dos titanatos foi usada a areia ilmenítica adquirida das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) - Unidade de Minerais Pesados localizada em Buena no Município de São Francisco de Itabapoana-RJ.

4.2.

Preparação do precursor

Com o propósito de aumentar a eficiência na dissolução do precursor, a areia foi submetida a uma redução do tamanho das partículas pela utilização de um moinho de bolas de carbeto de tungstênio. Foram realizados testes de moagem para encontrar os parâmetros adequados de tempo e quantidade de material por batelada, nos quais foi estabelecida a quantidade de 4g por 60min. O moinho foi colocado em um agitador SPEX 8000-115 Mixer Mill por 60min.

4.3.

Rota de síntese

As sínteses foram realizadas via rota hidrotérmica alcalina no reator de aço inox High Preactor BR-300 (Berghof), com recipiente de teflon com capacidade nominal de 500 ml e agitação mecânica da solução. O reator possui controles de pressão, temperatura e velocidade de agitação.

A síntese foi realizada misturando 6g da areia ilmenítica moída com 240 ml de solução aquosa de NaOH dentro do recipiente de teflon. As soluções utilizadas para tratamento foram de 10, 7,5 e 5 mol.L⁻¹ e as temperaturas de 110, 130, 150, 170 e 190°C. O recipiente de teflon contendo a mistura foi colocado dentro do

reator, o qual foi selado, e a mistura submetida a constante agitação, com uma velocidade de 320 rpm. O tempo de síntese foi de 70h.

Terminada a síntese o produto foi removido do reator e disperso em um Becker de plástico contendo 2L de água destilada. Os produtos apresentaram pH de aproximadamente 13, por isso foram submetidos a exaustivas lavagens com água destilada e centrifugações até que atingiu um pH próximo de 7. O produto com aspecto de uma lama marrom foi despejado em uma placa de Petri e colocado para secar em estufa por 5h a temperatura de 80°C. O produto seco foi raspado e colocado em potes dentro de um dessecador para evitar absorção excessiva de umidade pela amostra. O esquema do procedimento experimental utilizado é apresentado na Figura 13.

O procedimento descrito foi realizado para todos os produtos de síntese e, para facilitar a identificação, estes foram nomeados com a letra D, seguida pela concentração (x) e temperatura de tratamento (T), da forma Dx-T. Assim, por exemplo, o produto submetido à concentração de 10M NaOH e a temperatura de 110°C foi identificado como D10-110.

Síntese

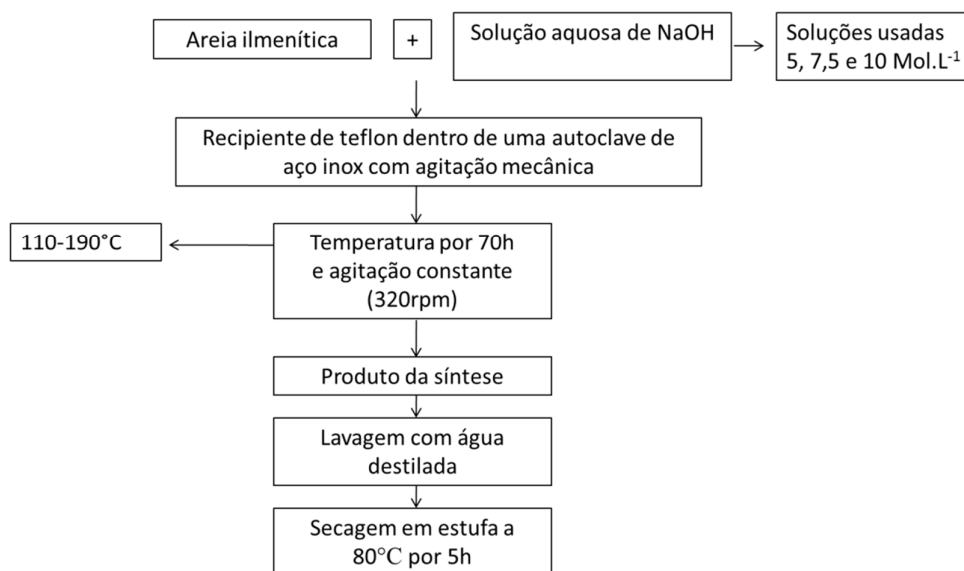


Figura 13: Esquema experimental utilizado para produção dos titanatos.

4.4.

Técnicas de caracterização utilizadas

4.4.1.

Difração de raios X (DRX)

A análise das fases cristalinas presentes no precursor e nos produtos das sínteses foi realizada pela utilização da técnica de difração de raios X nas amostras em pó. Para a identificação dos picos foi usado o software EVA e sua base de dados. As difrações de raios X foram realizadas nos equipamentos X'Pert PRO (Philips, Panalytical) com radiação $\text{CuK}\alpha$ e Bruker-ADX D4 Endeavor com radiação $\text{Co K}\alpha$. A varredura 2θ foi realizada de 5 a 80° com passos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 50s por passo.

4.4.2.

Medição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho das partículas após a moagem foi determinada pelo equipamento Mastersizer 2000 com uma fonte de laser de hélio-neônio, associado ao Hydro 2000MU, ambos fabricados pela Malvern Instruments. Este equipamento realiza a medição por meio do espalhamento que o laser sofre ao incidir nas partículas dispersas em água. A faixa de medição é de 0,02 a $2000\text{ }\mu\text{m}$. A dispersão do material em meio aquoso é realizada em um Becker contendo água deionizada.

4.4.3.

Caracterização microestrutural

Para a completa análise tanto do precursor quanto dos produtos sintetizados, estes foram submetidos a análises através de microscópio ótico (MO), microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscópio eletrônico de transmissão (MET).

4.4.3.1.

Microscopia ótica

Para uma análise visual do precursor foi utilizado o microscópio ótico Carl Zeiss Axioplan2 com deslocamento motorizado do porta amostras e câmera CCD

AxioCam HRc acoplada. A aquisição, tratamento e medições das imagens foram realizadas no software AxioVision 4.8.2.

4.4.3.2.

Microscopia eletrônica

Para a determinação dos elementos químicos presentes no precursor via EDS e obter uma visão geral do tipo de morfologia obtida depois da síntese, foi realizada uma análise via MEV no equipamento JEOL JSM-6510 de vácuo variável, utilizando elétrons secundários e operando a tensão de aceleração de 20 kV (Laboratório de Microscopia Eletrônica – PUC-Rio). Para essa análise uma quantidade do material foi colada em uma fita condutora de carbono. Devido ao microscópio operar em vácuo variável não houve a necessidade de metalizar as amostras.

Devido à escala nanométrica das morfologias geradas pela síntese hidrotérmica alcalina, a ferramenta mais indicada para a análise morfológica e microanalítica é o microscópio eletrônico de transmissão (MET). As análises foram realizadas utilizando os equipamentos JEOL JEM 2010 (LEM PUC-Rio), JEOL JEM 2100F (Labnano CBPF-) operando a 200kV e JEOL 4000EX (Arizona State University) operando a 400kV.

Os modos de operação utilizados foram microscopia eletrônica de transmissão convencional (*TEM*) e difração de área selecionada (*SAD*), alta resolução (*HRTEM*) por contraste de fase, microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura (*STEM*) nos modos campo claro (*BF/STEM*), campo escuro anular (*ADF/STEM*) e campo escuro anular de alto ângulo (*HAADF*) e microanálise utilizando espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*EDX*) com feixe nanométrico no modo STEM para análise química.

A preparação das amostras para a análise via MET foi realizada dispersando uma pequena porção de pó em álcool iso-propílico em banho ultrassônico durante 10min. Uma pequena gota da solução foi então pingada em uma grade de Cu com filme de C, própria para MET.

4.4.4.

Análise de área superficial específica

A medida de área superficial das amostras foi realizada via adsorção de N_2 . A amostra, na forma de pó, foi inicialmente submetida à etapa de degaseificação para a limpeza dos poros em condições de vácuo durante 1 h a $100^\circ C$. O equipamento utilizado foi o NOVA 1000e da empresa Quantachrome Instruments, que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície do sólido, através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

4.4.5.

Espectroscopia Mössbauer

A formação dos titanatos via rota hidrotérmica alcalina baseia-se no processo de dissolução do precursor e cristalização do produto de modo que o fato do precursor possuir Fe em sua estrutura tem influência direta na formação dos titanatos. Por este motivo, torna-se necessário conhecer o comportamento do Fe durante o processo e sua posição com relação à estrutura dos titanatos formados. Para a identificação e quantificação das fases portadoras de ferro, presentes nas amostras (precursor e produtos de síntese), estas foram submetidas à espectroscopia Mössbauer.

Os espectros Mössbauer foram coletados a temperatura ambiente (298 K) com um espectrômetro operando em modo de aceleração constante com sinais de referência triangulares usando-se uma fonte de ^{57}Co difundida em uma folha de Rh. A acumulação dos dados foi feita com um analisador multicanal com 1024 canais e intervalo de velocidade de -11 a +11 mm/s. A calibração do espectrômetro foi feita pela coleta do espectro do ferro metálico a temperatura ambiente.

Os ajustes dos espectros obtidos foram realizados computacionalmente usando linhas Lorentzianas. Os resultados numéricos dos ajustes são reportados como os parâmetros hiperfinos, os quais são o campo magnético hiperfino (B_{hf}), o percentual da área subespectral relativa (RA), o desdobramento quadrupolar ($2\epsilon_Q$, ΔE_Q) e desvio isomérico (δ).

4.4.6. Espectroscopia de refletância difusa

Para a análise das propriedades óticas do material sintetizado foram obtidos espectros de absorção na região espectral do ultravioleta (UV) e visível (Vis) na faixa de comprimento de onda de 200 a 800nm. Foi usado o espectrofotômetro CARY 500 SCAN UV-Vis-NIR (VARIAN), utilizando como padrão de refletância a alfa-alumina. Para a análise as amostras, em pó, foram colocadas em uma estufa à 100°C por 24h e esfriadas em dessecador.

5

Resultados e Discussão

5.1.

Caracterização do precursor

A produção de nanoestruturas via rota hidrotérmica alcalina depende fortemente do tipo de precursor utilizado, pois o processo se divide em dois passos, a dissolução do precursor e a cristalização do novo material. Por esse motivo, com o intuito de explicar o processo de formação dos nanotitanatos dopados com Fe sintetizados a partir da areia ilmenítica, foram realizadas análises morfológica, cristalográfica e química deste precursor.

As análises morfológicas se basearam na caracterização do tamanho das partículas da areia, onde antes da moagem foi utilizada microscopia ótica (MO) e após, foi utilizado MO e espalhamento de laser.

A caracterização inicial do precursor foi realizada através de análise visual no microscópio ótico. Uma quantidade de areia foi dispersa em uma fita e levada ao MO. A Figura 14 mostra um mosaico de 25 ladrilhos, cada um com aumento aproximado de 200x (lente objetiva de 20x – 0,53 $\mu\text{m}/\text{pixel}$) totalizando uma imagem de 12,68 mm x 10,03 mm, onde pode ser observada a presença de uma grande variedade de minerais com formas e cores características de cada fase presente.

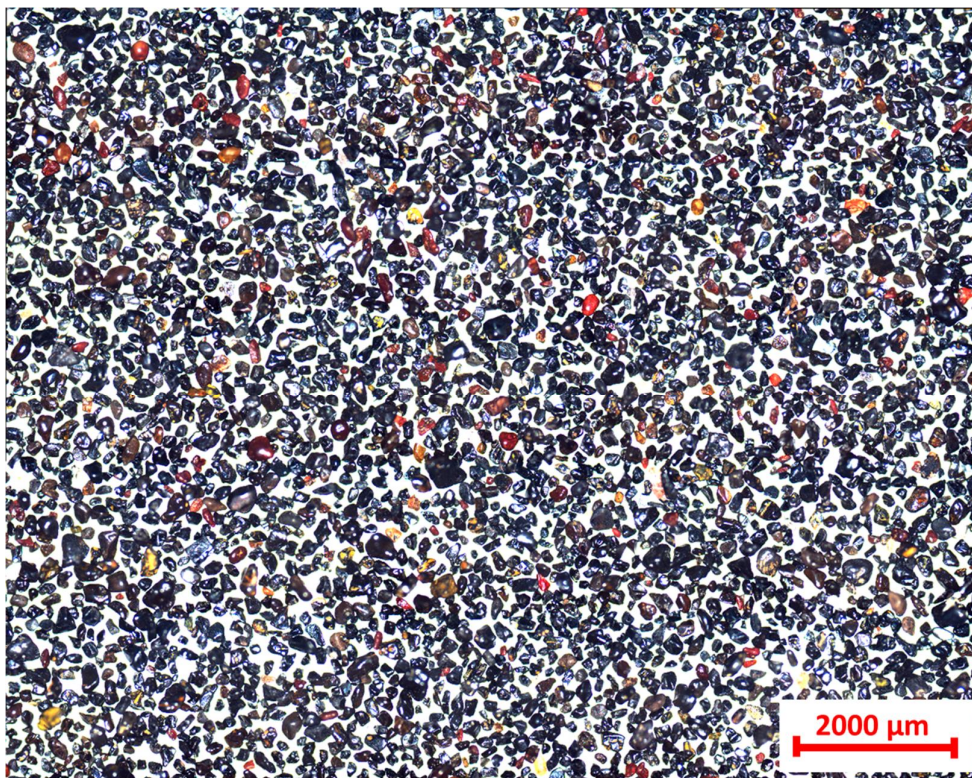


Figura 14: Mosaico mostrando uma grande variedade de minerais na areia.

A análise de cada ladrilho permitiu verificar que o tamanho das partículas estava aproximadamente entre 100 e 400 μm como mostrado na Figura 15. Uma medição mais acurada da distribuição de tamanho das partículas da areia como recebida não foi realizada, pois como mencionado na seção 4.2, para aumentar a eficiência na dissolução do precursor, a areia necessita ser moída para aumentar sua área de contato. De fato, a moagem reduziu significativamente o tamanho de partícula do precursor como mostra a Figura 16, onde pode ser observado que fica impraticável medir o tamanho por MO. Neste caso a distribuição de tamanho foi obtida por meio de espalhamento de laser, obtendo-se uma distribuição entre 0,57 e 1,08 μm .

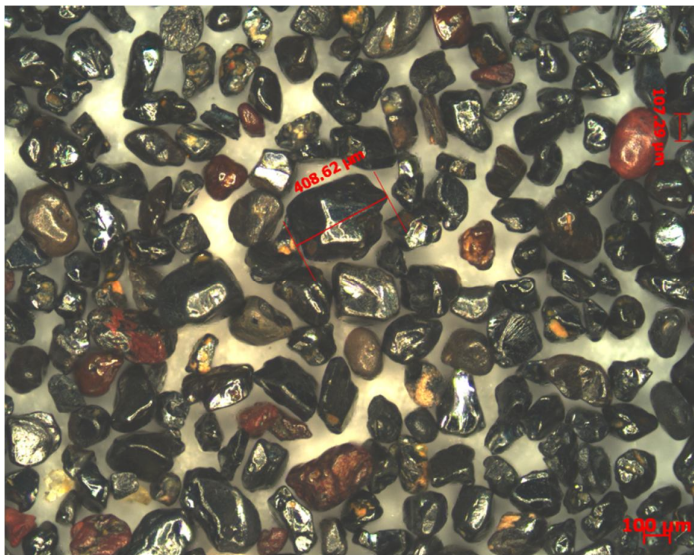


Figura 15: Areia ilmenítica observada no MO com aumento de 200x mostrando partículas minerais que variam de 100 a 400 μm em sua maior dimensão.



Figura 16: Areia moída observada no MO com aumento de 200x indicando que o tamanho de partícula não pode ser medido com esta técnica.

As amostras de areia como recebida (CR) e moída (I60) foram submetidas à análise por DRX para verificar a influência da moagem nas fases presentes. No difratograma da areia como recebida (Figura 17) identificaram-se as seguintes fases: pseudorutilo ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), ilmenita (FeTiO_3), hematita (Fe_2O_3), rutilo (TiO_2), quartzo (SiO_2) e siliceto de titânio (TiSi_2). Comparando este difratograma com o da areia moída (Figura 18) podemos notar que houve um

alargamento dos picos, indicando uma redução no tamanho das partículas. Não houve alteração ou surgimento de picos no difratograma, indicando que a moagem não gerou novas fases.

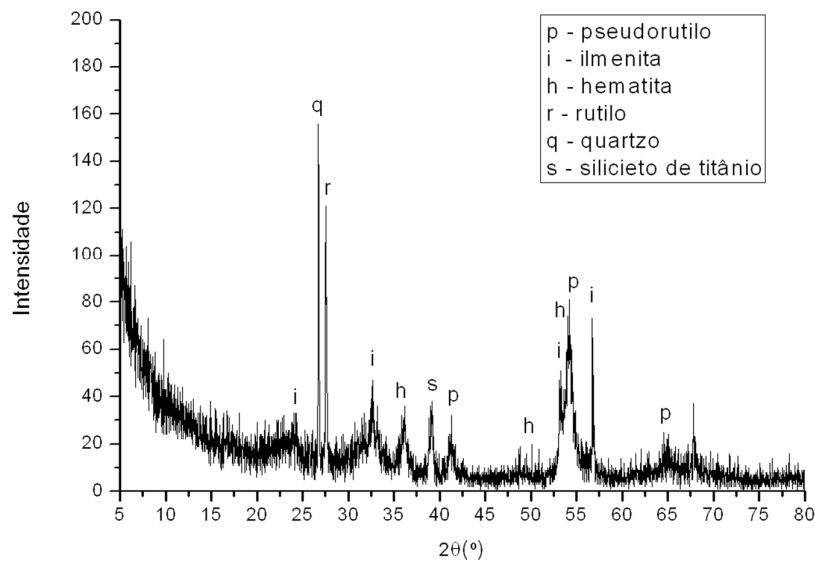


Figura 17: Difratograma da areia, como recebida, e análise das fases presentes.

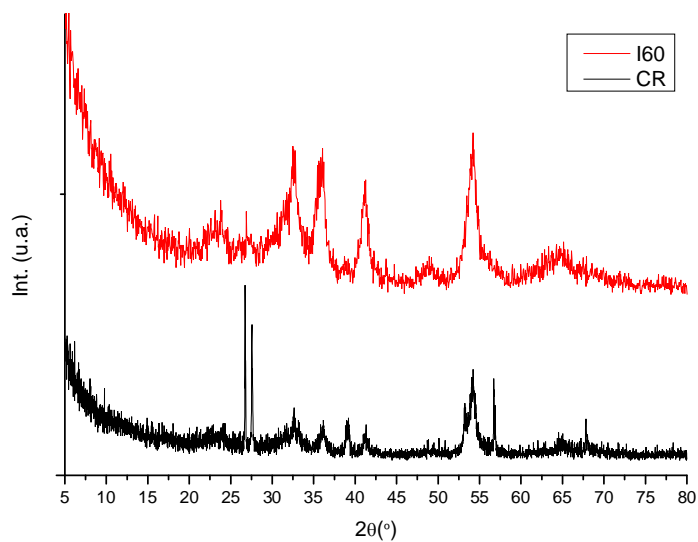


Figura 18: Comparação entre os difratogramas da areia como recebida (CR) e moída (I60) utilizando tubo de Cu.

A identificação dos elementos presentes no precursor após a moagem foi realizada por Fluorescência de raios X com energia dispersiva (*EDXRF*) e microscopia eletrônica de varredura.

A análise semi-quantitativa por *EDXRF* revelou Fe e Ti como principais elementos, como mostrado na Tabela 1. O espectro é apresentado nos anexo I.

Tabela 1: Análise semi-quantitativa da areia ilmenítica via *EDXFR*.

Elemento	Percentual
Ti	50,9
Fe	45,6
Mn	1,4
Si	1,2
Zr	0,4
Ca	0,2
Nb	0,1

Com o intuito de associar os elementos químicos encontrados via *EDXRF* aos minerais observados por MO na areia como recebida, foi realizada uma análise comparativa entre o MO e EDS/MEV. Para isso, uma quantidade de areia foi embutida, polida, e uma região foi delimitada para garantir que a mesma área seria observada em ambos os equipamentos (MO e MEV), como mostrado na Figura 19.

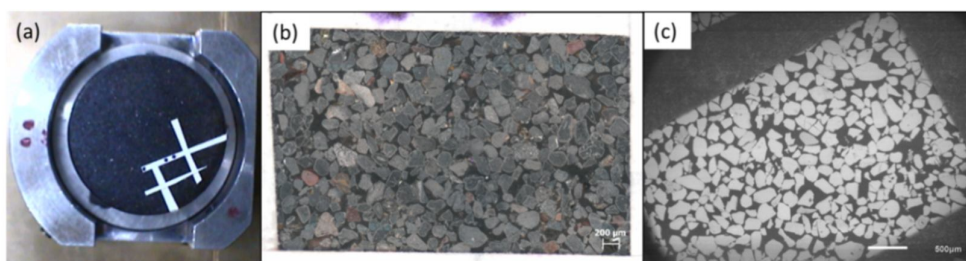


Figura 19: (a) amostra embutida com área delimitada para análise observada no (b) MO com magnificação de 50x e (c) MEV com 30x.

De acordo com a análise realizada por EDS/MEV os minerais constituintes da areia são na grande maioria formados de Fe-Ti. A Figura 20 ilustra essa afirmação por meio do mapa de elementos químicos, que mostra a presença predominante de Fe e Ti (Figuras 20c e d respectivamente). As setas vermelhas na Figura 20b indicam os pontos onde foram realizadas análises pontuais.

O ponto 1 acusou a presença de C, o que pode ter sido causado pelo fato da amostra ter sido embutida com um material a base de C, que pode ter sido arrastado e depositado nesta região durante o polimento.

O ponto 2 (região cinza claro) apresentou predominantemente Zr.

O ponto 3 foi analisado em uma mancha clara de um mineral a base de Fe mostrando a presença de inclusão de Al.

Continuando a análise também foi observada a presença de outros elementos tais como Ca, indicado na Figura 21 pela seta vermelha, além de Al, Mg e Si como mostrado na Figura 22. Por se tratar de uma areia natural sem tratamento é natural que sejam encontrados silicatos e contaminações nos minerais.

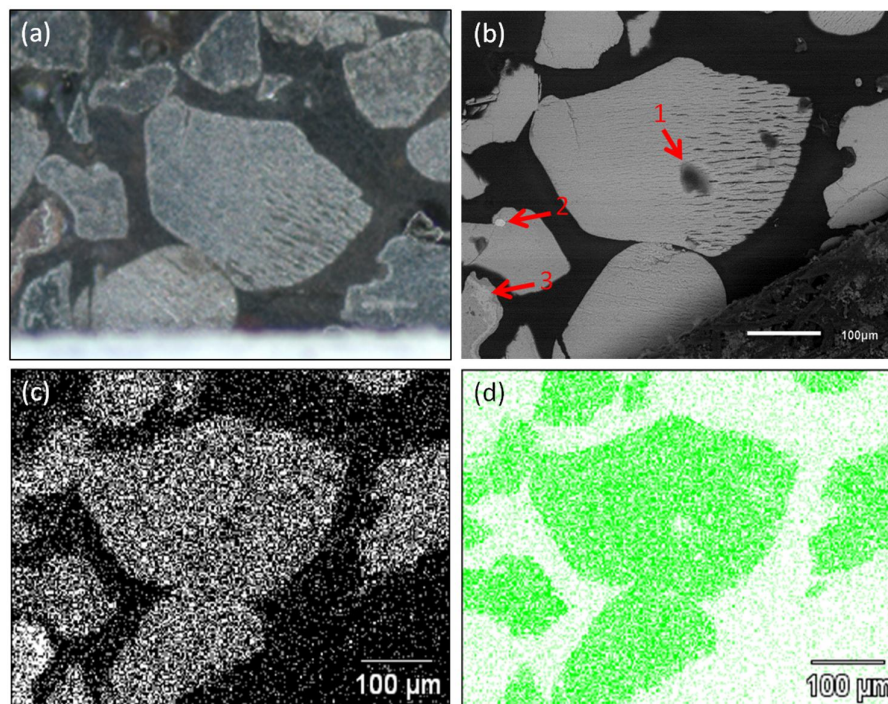


Figura 20: Comparação entre (a) MO e (b) MEV onde as setas vermelhas indicam regiões de análise pontual. Foi realizado um mapa de elementos presentes indicando a presença predominante de (c) Fe e (d) Ti.

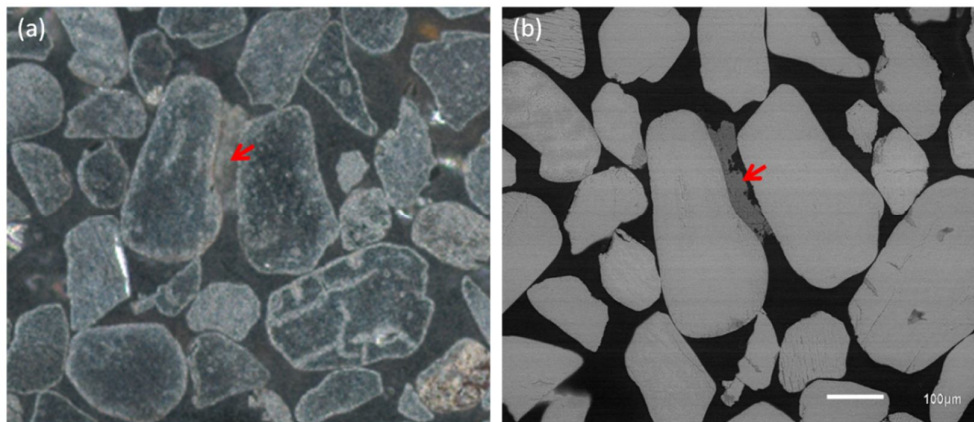


Figura 21: A seta vermelha indica o mineral a base de Ca através de (a) MO e (b) MEV.

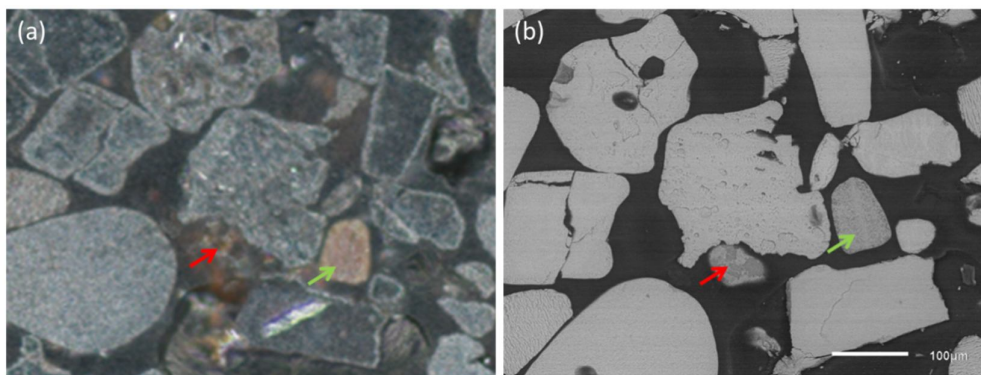


Figura 22: Imagem comparativa de (a) MO e (b) MEV, onde a seta vermelha indica um mineral a base de Fe com presença de Mg, Si e Al e a seta verde um material a base de Fe e Ti .

5.2. Caracterização dos produtos de síntese

5.2.1. Caracterização por DRX

Com o propósito de verificar as fases formadas depois da síntese e a taxa de conversão do precursor em titanato de acordo com os parâmetros de síntese, foram realizadas análises por DRX. Em todas as amostras sintetizadas, independente da concentração de NaOH e temperatura de síntese, pode-se verificar a conversão da areia em titanato graças à presença dos picos característicos em $2\theta = 10, 24, 28, 34, 38, 48$ e 60° descritos na literatura [2]. O

material sintetizado apresenta morfologias nanométricas e, conseqüentemente, os picos de difração apresentam-se bem largos, gerando dificuldade na identificação das fases. Outro fator que dificultou essa análise foi a fluorescência causada no material devido ao uso do tubo de Cu, o que mascarava a presença de alguns picos. Este problema foi resolvido utilizando um tubo de Co, como pode ser verificado pela comparação dos espectros das Figuras 23a e 23b.

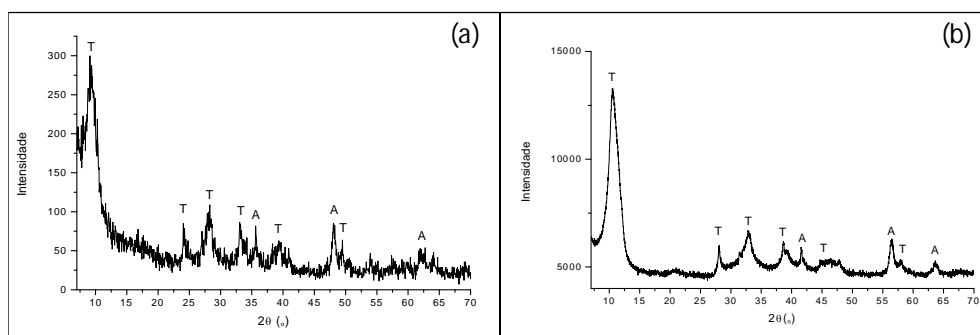


Figura 23: DRX da amostra D10-110 utilizando (a) tubo de Cu, (b) tubo de Co, identificando os picos pertencentes ao titanato (T) e a areia (A).

Para verificar a influência dos parâmetros de síntese na conversão da areia em titanato foram comparadas as difrações dos produtos de síntese com a do precursor moído. Para essa análise os difratogramas foram organizados em 3 grupos de acordo com a concentração de NaOH usada, como mostrado na Figura 24, onde (a) corresponde a 5M, (b) a 7,5 e (c) a 10M NaOH. Pela análise comparativa (na Figura 24) entre o difratograma do precursor e dos produtos (ambos realizados com tubo de Co) com relação ao desaparecimento dos picos característicos da areia ($2\theta = 38, 42, 48$ e 64°) pode ser observado que a conversão total do precursor só foi possível a uma temperatura de 170°C para 5M NaOH, 150°C para 7,5M e 110°C para 10M.

A Figura 25 mostra a sobreposição dos difratogramas do precursor moído e da amostra D10-110, mostrando a conversão total da areia já à temperatura de 110°C para a concentração de 10M NaOH. Todos os produtos de síntese apresentaram hematita, que na Figura 25 está indicada pelas linhas verdes verticais na base do difratograma. Não foi possível determinar se a hematita encontrada é remanescente da areia ou se foi formada durante a síntese.

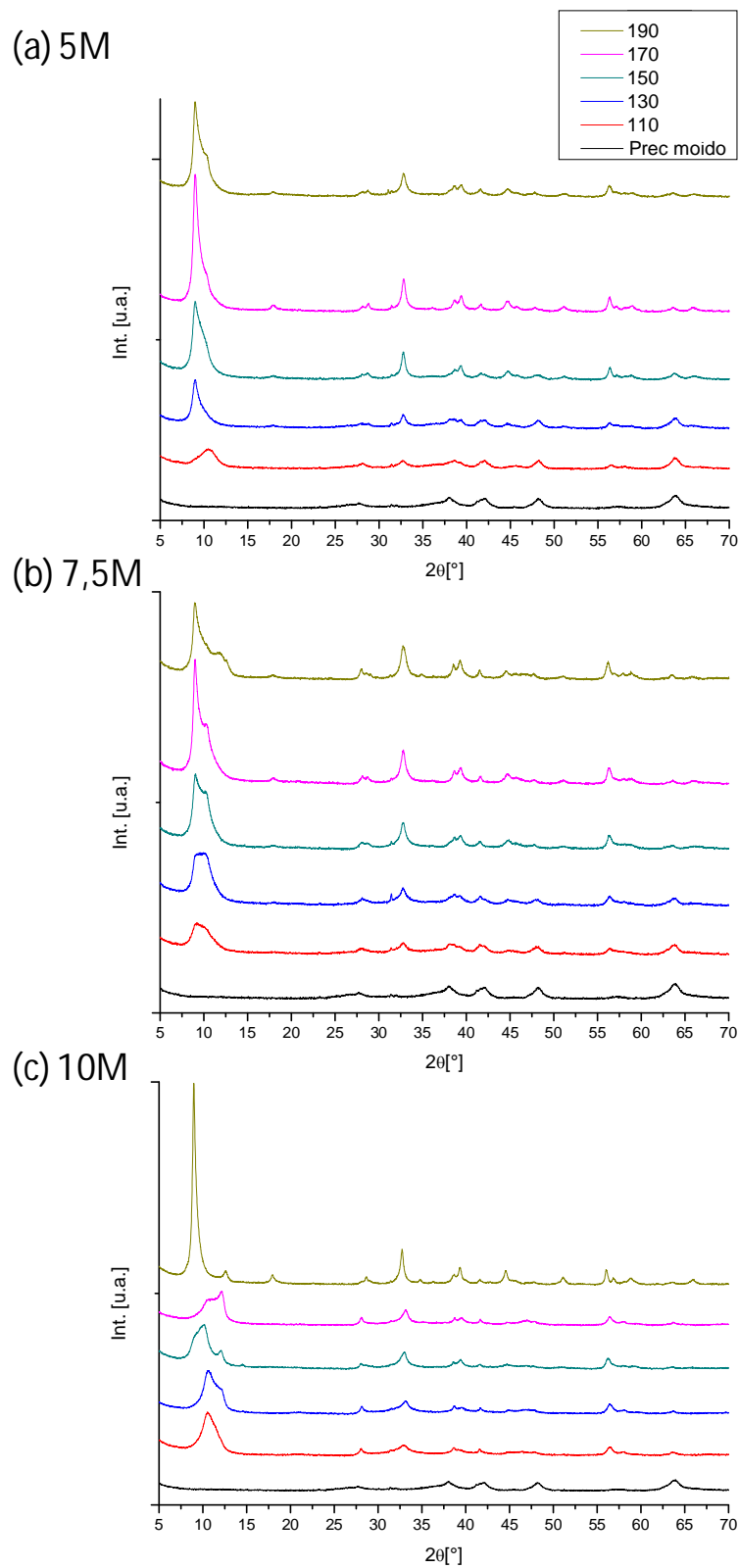


Figura 24: Organização dos difratogramas (utilizando tubo de Co) em grupos de acordo com a concentração de NaOH do tratamento (a)5M, (b)7,5M e (c)10M.

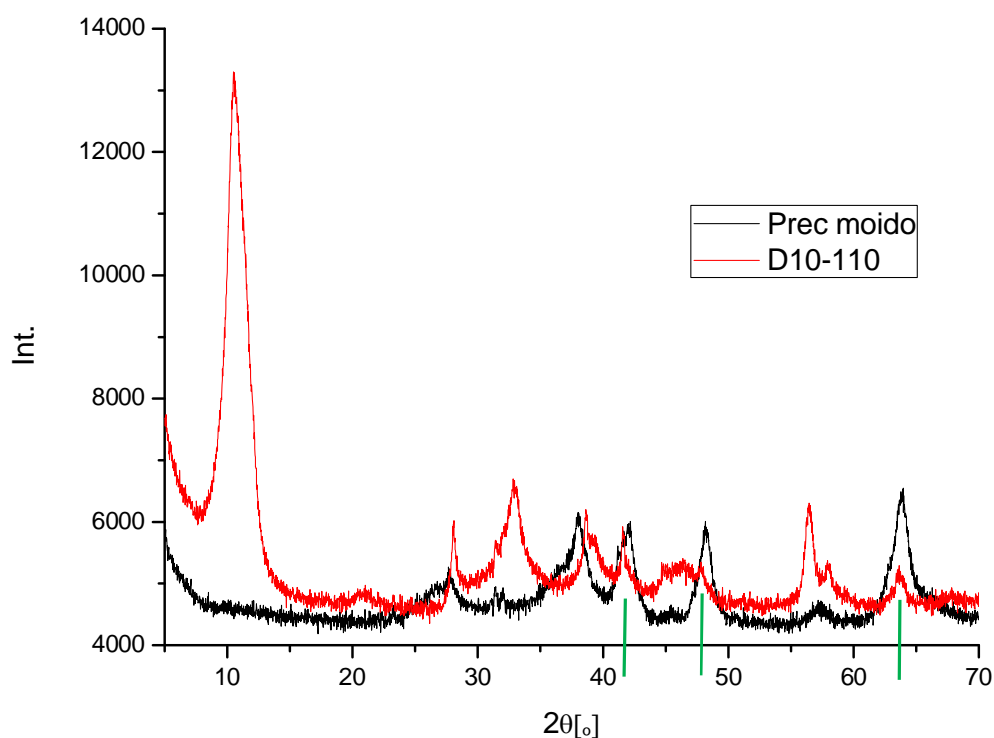


Figura 25: Difratomogramas (utilizando tubo de Co) sobrepostos do precursor moído e D10-110.

Com base nestes dados, pode-se notar que a concentração da solução de NaOH e a temperatura são igualmente importantes no processo de formação dos titanatos. Este fato já era esperado, pois como os minerais de Fe-Ti são estáveis quimicamente e o processo de formação do produto para essa rota de síntese se baseia na dissolução do precursor, necessita-se de um ambiente muito agressivo para que ocorra a total dissolução dessa matéria prima.

Como foi mencionado, o fato dos picos serem muito largos devido à natureza nanométrica das amostras tornou muito difícil a identificação dos titanatos presentes. Usando as Bases de dados do software EVA e do *Crystallography open database*, foram identificados 2 tipos de titanatos possíveis além da fase hematita. Os titanatos identificados foram o trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) e o penta titanato de hidrogênio hidratado ($\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

5.2.2.

Caracterização morfológica por microscopia eletrônica

Para avaliar a evolução morfológica dos nanotitanatos produzidos em função da concentração de NaOH e da temperatura de síntese, foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão (MET). Apesar de ser um método muito poderoso, indicado para a análise de nanoestruturas, possui um espaço amostral muito pequeno. Desse modo foi realizada uma análise complementar usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma avaliação global da fração de cada tipo de morfologia obtido.

As análises por MET mostraram três tipos de morfologias predominantes: partículas, folhas e fitas. Em algumas grades foi possível identificar alguns fios e bastões, mas em quantidades desprezíveis.

A conversão da areia em titanato foi muito efetiva, mostrando que mesmo nas condições mais amenas de síntese (5M NaOH a 110°C) já foi possível encontrar folhas de titanato que podem atingir centenas de nanômetros, como mostrado na Figura 26.

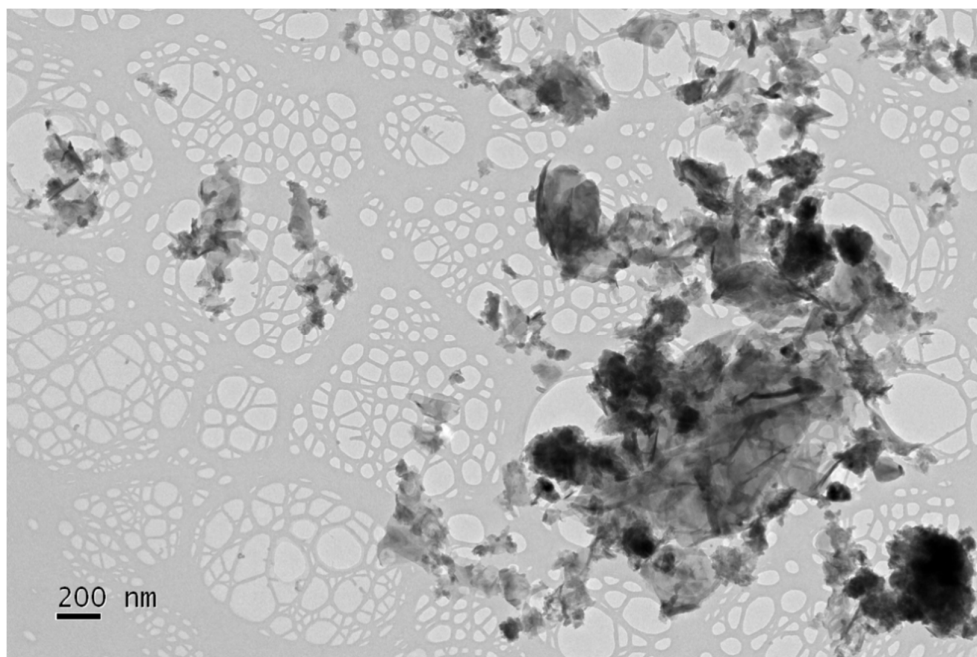


Figura 26: Nanofolhas com até centenas de nanômetros formadas depois de tratamento com 5M NaOH a 110°C.

A Figura 27 evidencia através do padrão de difração que se trata de folhas monocristalinas e a Figura 28 mostra imagens de *HRTEM*. Na Figura 28a podemos observar franjas de interferência indicando que são monocristais. Para a melhor visualização foi selecionada uma região de modo a individualizar uma única folha. Na sequência, foi realizada uma transformada rápida de Fourier (*FFT*) dando origem ao difratograma digital referente à área selecionada (Figura 28b) e foram selecionados os pontos referentes aos planos de interesse para realçar a estrutura periódica daquela região da amostra. De acordo com essas análises confirmou-se que as folhas são monocristalinas.

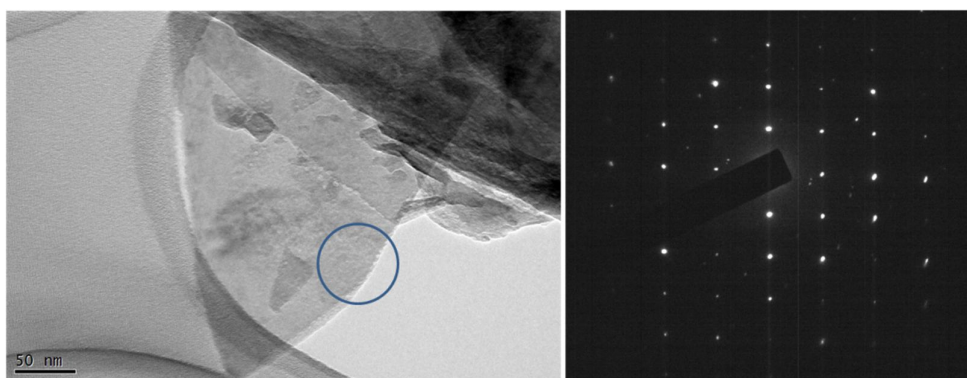


Figura 27: Folhas de titanato (amostra D5-150) com padrão de difração mostrando que essas são monocristalinas.

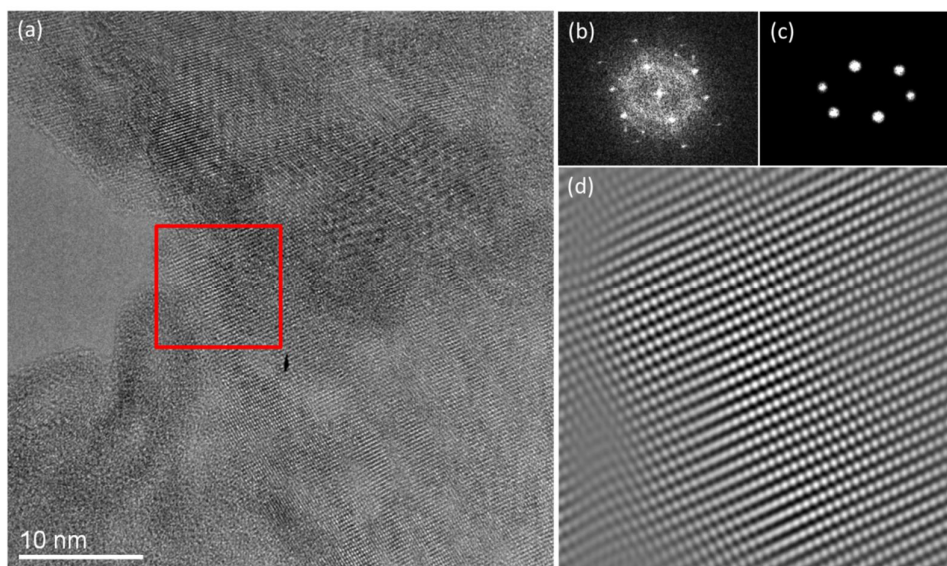


Figura 28: (a) Nanofolhas monocristalinas (amostra D10-150), (b) Transformada rápida de Fourier (FFT), (c) Máscara com as famílias de planos selecionadas (d) Realce da estrutura periódica dentro do retângulo vermelho assinado em (a).

As folhas sintetizadas (Figura 29a) se mostraram muito finas, e esse fato fica evidente pelo contraste massa-espessura ao utilizar o detector de campo escuro anular (ADF/STEM) na Figura 29b. Nessa figura também pode ser observada a presença de várias folhas com comprimentos que variam de poucos nanômetros até centenas de nanômetros. Algumas partículas também foram encontradas anexadas às folhas, como mostrado na imagem em campo escuro (Figura 30b).

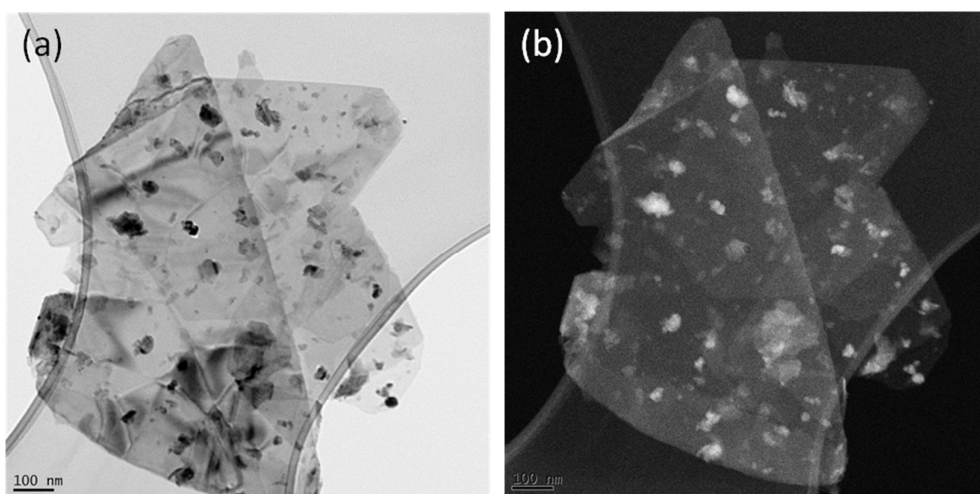


Figura 29: Nanofolhas (amostra D5-130°C) sobrepostas com pequenas folhas anexadas. (a) BF/STEM e (b) HAADF/STEM.

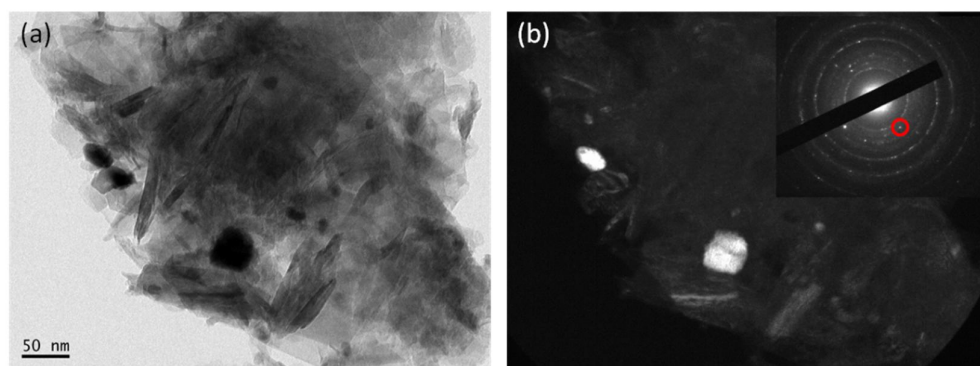


Figura 30: (a) Aglomerado de folhas e partículas (amostra D5-190) e (b) imagem em campo escuro destacando a presença das partículas.

De acordo com as análises por difração de área selecionada todas as folhas formadas apresentaram os mesmos parâmetros de rede, independente da concentração e da temperatura da síntese. A Figura 31 mostra a seleção de uma área onde temos uma quantidade de folhas suficientes para a formação de anéis de difração. Este procedimento foi adotado para facilitar as medições, pois como as folhas são muito finas e possuem uma alta energia superficial, é muito difícil encontrá-las isoladas. Outra razão para não usar uma única folha é a pequena espessura, o que leva a poucos elétrons difratados, gerando um padrão de baixa nitidez que não pode ser capturado com qualidade pela câmera.

A distância interplanar foi medida e está apresentada na tabela anexada na Figura 31. Comparando com os resultados de Jardim e colaboradores (2011)[12] os parâmetros medidos se assemelham muito com a estrutura de lepidocrocita descrita por esses autores.

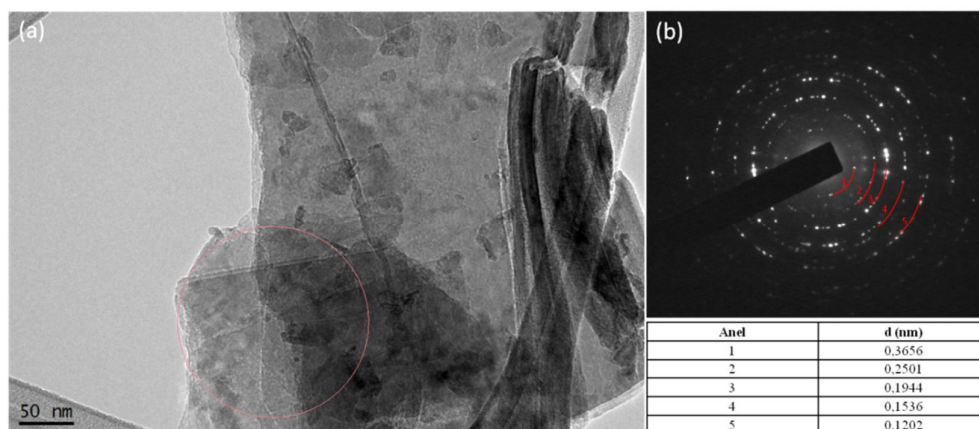


Figura 31: (a) Área selecionada das folhas formadas na amostra D10-130 e (b) anéis de difração da área selecionada (SAD).

As folhas se mostraram sensíveis ao feixe de elétrons. Este fato foi comprovado ao observar o dano causado pela interação. As Figuras 32a e b mostram uma folha exposta ao feixe de elétrons e após 2 minutos de interação ela começa a se curvar e encolher (Figura 32c).

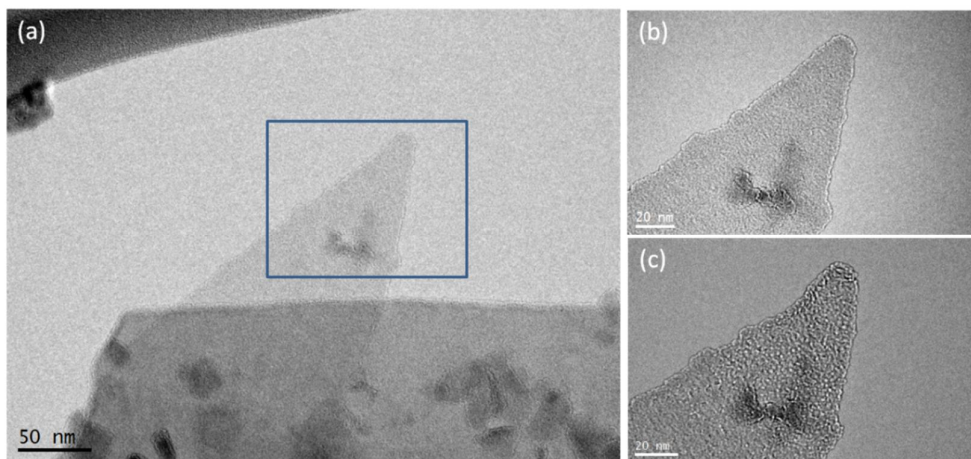


Figura 32: (a) Folha da amostra D10-130 selecionada para análise (b) Ampliação da região selecionada (c) Dano causado pelo feixe de elétrons depois de 2min de exposição.

Nas amostras sintetizadas a 7,5 e 10M NaOH a 170 e 190°C foram observadas predominantemente fitas, mas ainda com a presença de folhas, como mostra a Figura 33.

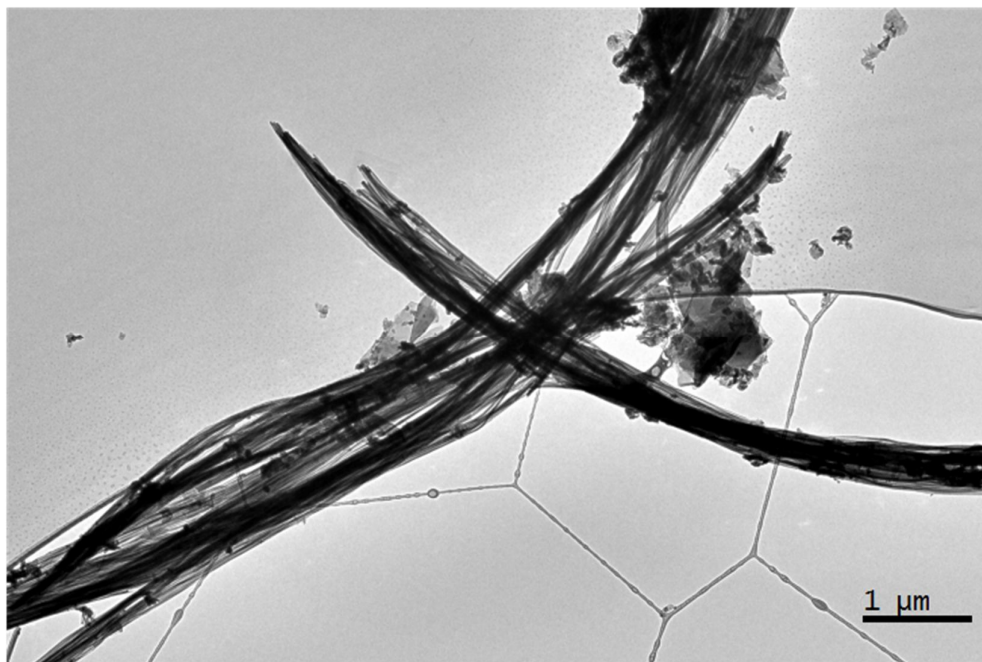


Figura 33: Fitas e folhas formadas na amostra D7,5-170.

A difração de área selecionada das fitas apresentou um padrão característico de textura, como ilustrado na Figura 34a. Ao contrário dos padrões de anéis, característicos de policristais, quando um material apresenta uma direção cristalina preferencial temos a formação de linhas. Estas linhas são formadas devido à inclinação do feixe incidente em relação à rede recíproca quando a esfera de Ewald intercepta este mesmo plano em diferentes zonas de Laue, como esquematizado na Figura 34b. Apesar de a indexação ser um tanto complicada devido à complexidade do material, podemos concluir que as fitas são estruturas monocristalinas e que estas crescem em uma mesma direção pois somente deste modo fitas sobrepostas apresentariam um padrão de textura.

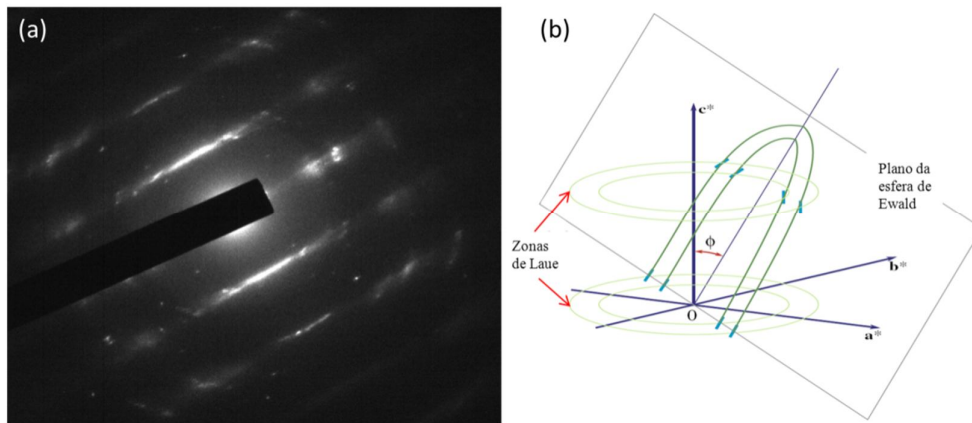


Figura 34: (a) Padrão de difração das fitas de titanato aglomeradas, (b) Esquema ilustrativo da formação do padrão de textura, figura adaptada de Williams e Carter (2009) [71].

A Figura 35 mostra aglomerados de fitas e o padrão de difração obtido para a área selecionada em azul (Figura 35b).

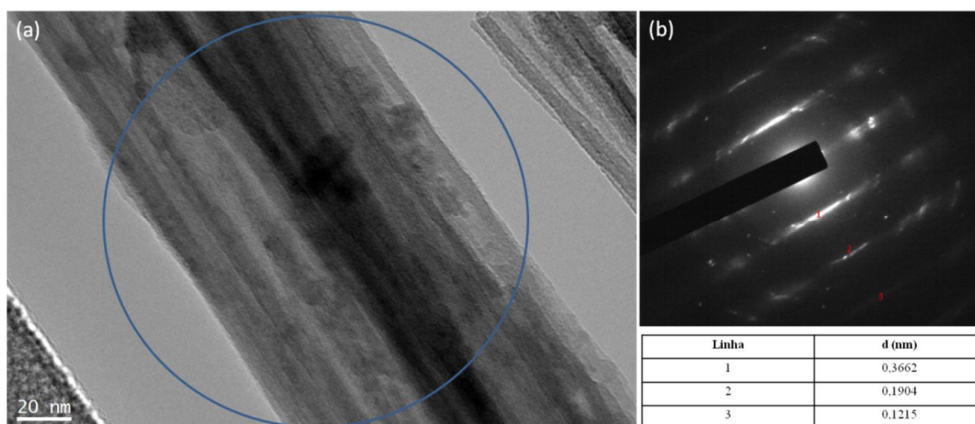


Figura 35: (a) Aglomerado de fitas formadas na amostra D10-170 e (b) DP da área selecionada e tabela das distâncias das linhas de textura.

Na formação de fitas a 170 e 190°C houve simultaneamente a formação de partículas facetadas, geralmente anexadas, para as concentrações de 7,5 e 10M NaOH (Figuras 36 e 37). Pode ser observado na Figura 36c, graças ao contraste massa-espessura, que as partículas são facilmente identificadas por apresentarem maior volume que as folhas. Em uma análise utilizando o modo HRTEM, foi possível identificar as franjas da rede de uma partícula, medindo-se um espaçamento de 1,639 Å (Figura 37). Como análises por EDX indicam que estas partículas são basicamente compostas por ferro (Figura 38), e esse valor é similar ao espaçamento do plano (211) da hematita (1,6324 Å), acreditamos que estas sejam partículas de hematita provenientes da segregação do ferro na transição morfológica folha-fita.

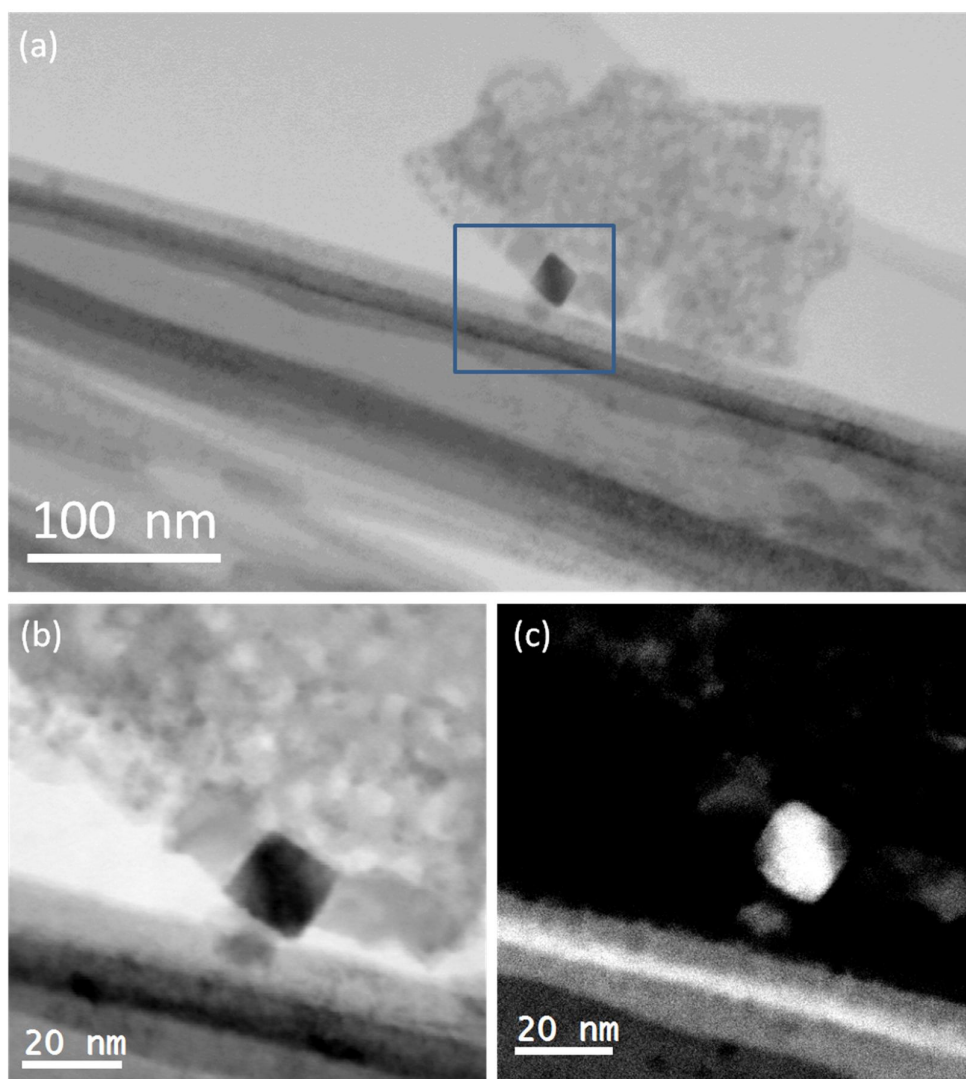


Figura 36: Partículas facetadas anexada às fitas da amostra D7,5-190.

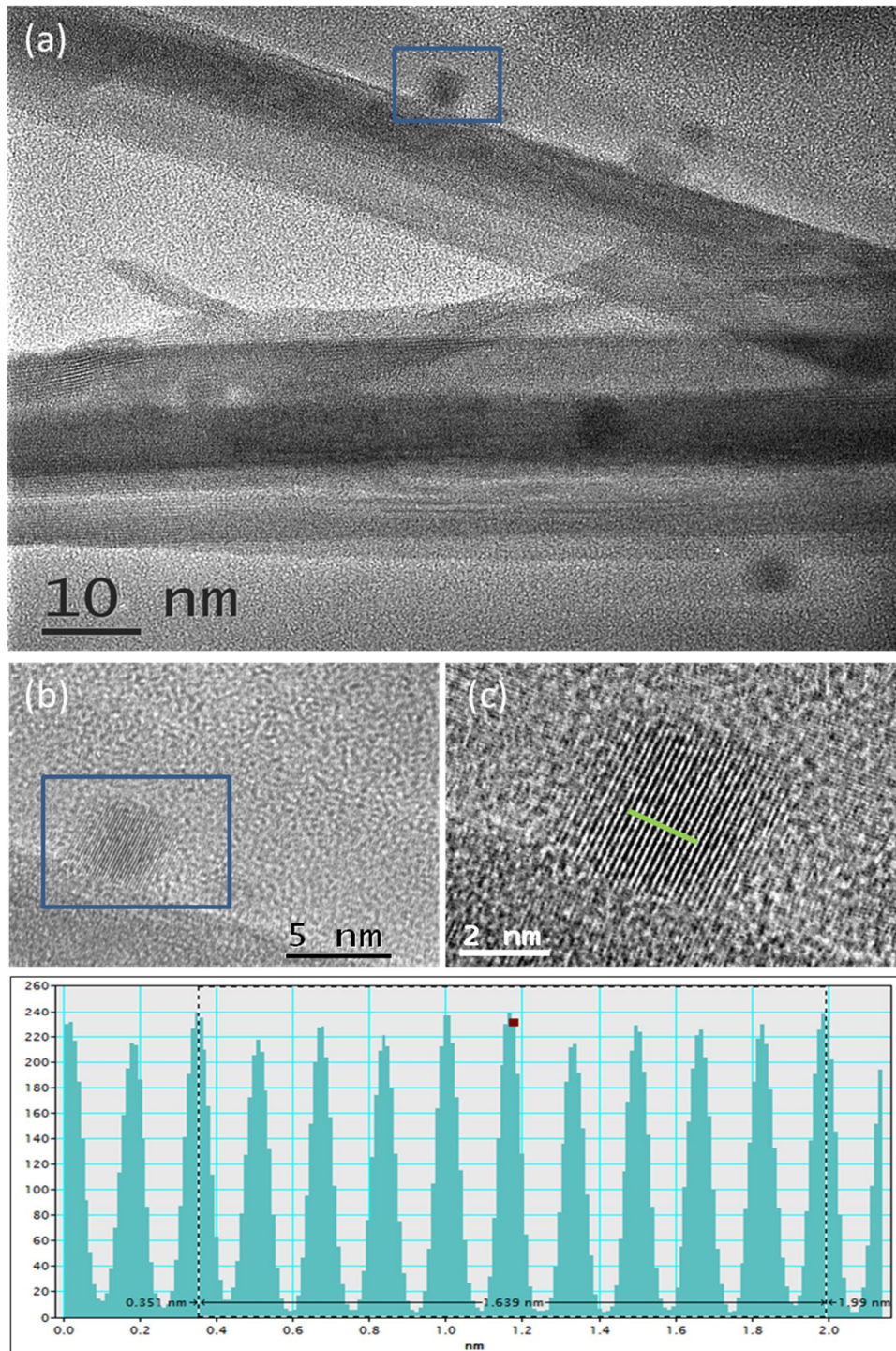


Figura 37: (a) Fitas com partículas anexadas da amostra D10-190. (b) Partícula selecionada (c) HREM da partícula selecionada com medição das franjas de interferência e perfil das franjas.

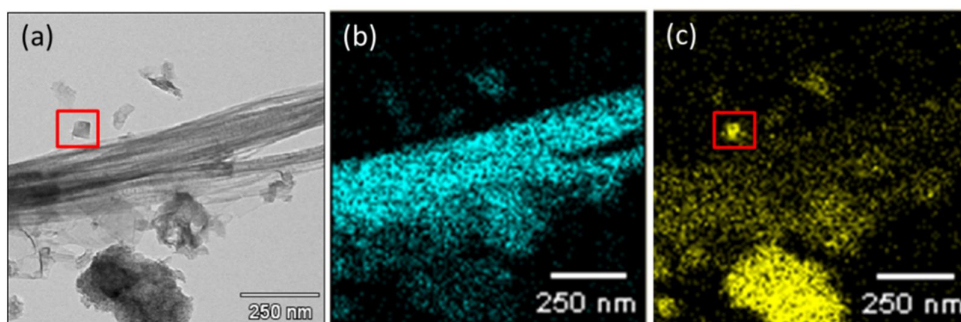


Figura 38: Amostra D7,5-190 onde uma partícula se encontra anexada a um aglomerado de fitas analisada no modo (a)BF/STEM com a realização de mapas dos elementos (b) Ti e (c) Fe.

Em todas as condições de síntese utilizadas não foi verificada a formação de nanotubos. Porém, na amostra sintetizada a 7,5M NaOH a 190°C foram observadas algumas fitas que curvaram quase formando tubos, como mostrado na Figura 39. A análise dessa amostra foi realizada usando o modo ADF/STEM onde a seta vermelha indica o curvamento da fita, enquanto em uma maior magnificação (Figura 39c) a seta vermelha indica que pelo menor contraste massa-espessura do centro podemos afirmar que realmente essa fita se encontra curvada. Este resultado parece indicar que se a temperatura fosse aumentada nessa concentração, seria possível chegar à situação de formação de nanotubos. O curvamento das fitas não foi um fato isolado, mas sim uma característica da amostra e pode ser comprovado pela análise de outra grade como observado na Figura 40. A Figura 40a mostra aglomerados de fitas curvadas, algumas partículas anexadas às fitas e algumas folhas. Em uma maior magnificação foi possível observar mais fitas sendo curvadas, como indicado pela seta vermelha na Figura 40b. Ao realizar uma análise no modo HAADF/STEM nesta região (Figura 40c) foi possível observar não só o curvamento das fitas mas também partículas de hematita anexadas às fitas, indicadas pela seta azul.

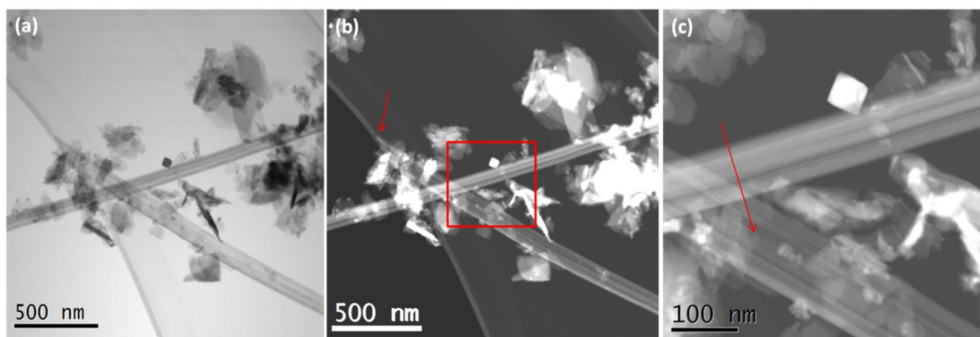


Figura 39: (a) Fitas folhas e partículas formadas na amostra D7,5-190, (b) ADF/STEM a seta vermelha evidencia curvamento das fitas e (c) a seta vermelha indica a região de menor contraste massa-espessura.

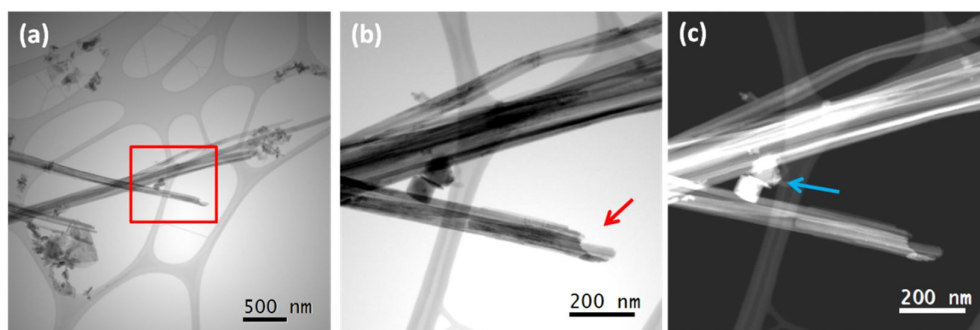


Figura 40: (a) Nanofitas curvadas, nanofolhas e nanopartículas formadas na amostra D7,5-190, (b) ampliação da área selecionada em (a) com a seta vermelhas indicando o curvamento da fita e (c) HAADF/STEM com a seta azul indicando as partículas anexadas às fitas.

Para facilitar a visualização das morfologias obtidas para cada condição de síntese, os resultados estão esquematizados em um diagrama de predominância morfológica, apresentado na Figura 41.

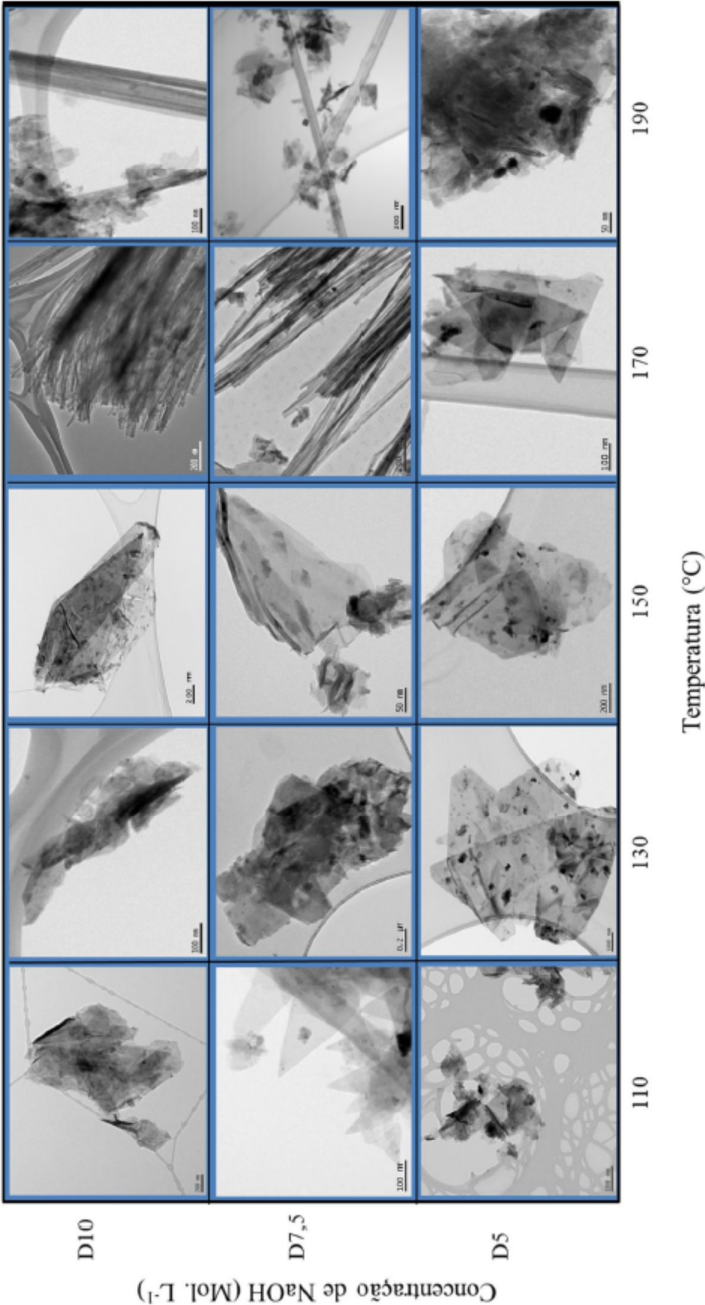


Figura 41: Diagrama de predominância morfológica indicando as condições para a formação de partículas, folhas e fitas. A baixas temperaturas são formadas folhas e partículas. À medida que a temperatura e concentração de NaOH aumentam inicia-se a formação de fitas, que é a estrutura predominante à altas temperaturas.

De acordo com o diagrama, pode-se verificar que para a concentração de 5M houve a formação de folhas para todas as temperaturas. Uma característica que deve ser levada em consideração é que uma grande quantidade de areia não reagida foi separada do produto para fins de análise por microscopia eletrônica de transmissão.

A 7,5M formaram-se apenas folhas até a temperatura de 150°C. A 170°C já se pode verificar a presença de fitas finas, com largura da ordem de 20nm, formando grandes aglomerados. Ainda a 7,5M, mas a 190°C, as fitas apresentam largura da ordem de 100nm. À 10M a transição de folhas para fitas também ocorre à 170°C, com fitas de 50nm de largura.

Com o intuito de realizar uma análise global do tipo de morfologia obtida, foram realizadas análises de MEV de uma amostra contendo apenas folhas e de outra contendo folhas e fitas. Devido ao tamanho nanométrico dos titanatos produzidos, estes possuem uma grande energia superficial. Para a minimização da energia, normalmente esses se juntam e formam grandes aglomerados.

Na figura 42 é observada a amostra D10-150 onde podemos ver vários desses aglomerados que podem atingir várias centenas de micrômetros. Esses conjuntos são grandes o suficiente e visíveis mesmo em baixos aumentos (1.000X) como mostrado na Figura 42a. Em maiores aumentos foi possível verificar que esses aglomerados realmente se tratam de conjuntos de nanofolhas (Figuras 42b e c).

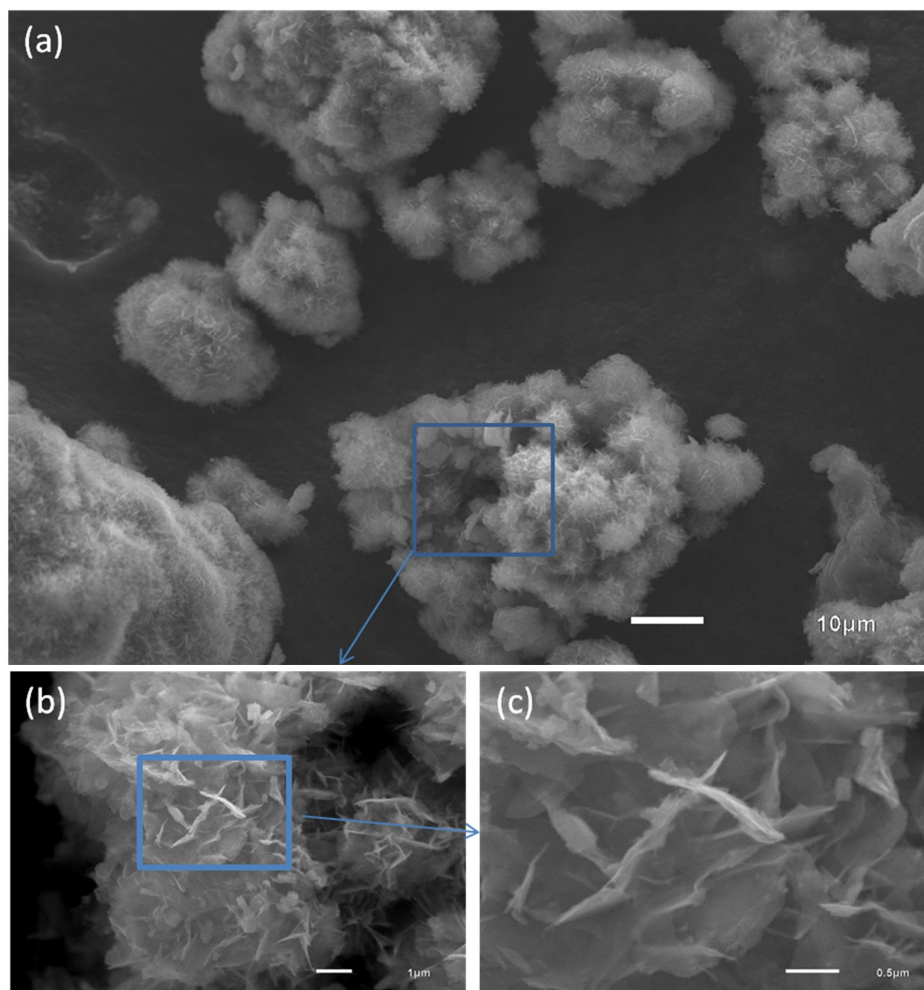


Figura 42: Amostra D10-1150 onde podem ser observados (a) aglomerados com dezenas de micrômetros (aumento de 1000X), (b) Aumento de 10.000X da área selecionada em azul da imagem (a) enquanto em (c) pode ser notado que se tratam de aglomerados de nanofolhas, em um aumento de 30.000X da área selecionada em azul da imagem (b).

A Figura 43 mostra imagens obtidas da amostra D10-190 que também apresentou vários aglomerados de nanoestruturas, mas juntamente com a presença de longas nanofitas com várias dezenas de micrômetros (Figura 43a). Em aumentos maiores (Figura 43b e c) pode ser observado que as folhas se juntam com pequenas fitas formando os aglomerados grandes, enquanto as fitas muito longas se separam formando outros conjuntos, mas não foi encontrada nenhuma estrutura isolada nesta amostra, quer folha quer fita.

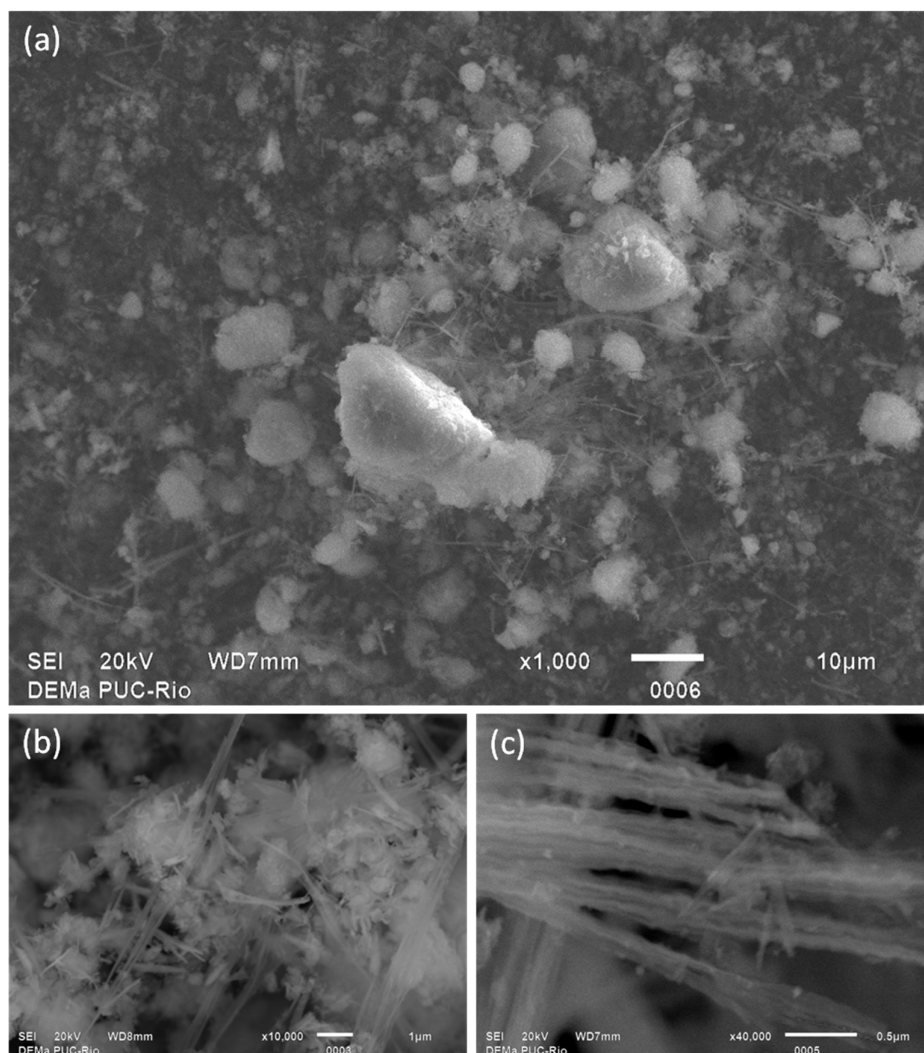


Figura 43: Amostra D10-190 contendo (a) Aglomerados e nanofitas separadas em aumento de 1.000X. (b) Aumento de 10.000X evidenciando fitas com dezenas de micrômetros de comprimento e (c) aumento de 40.000X evidenciando que se tratam de conjuntos de fitas.

Nas concentrações de 7,5 e 10M de NaOH nas temperaturas de 170 e 190°C foram observadas predominantemente fitas, mas sempre acompanhadas de aglomerados de folhas e fitas pequenas como pode ser visto na Figura 44.

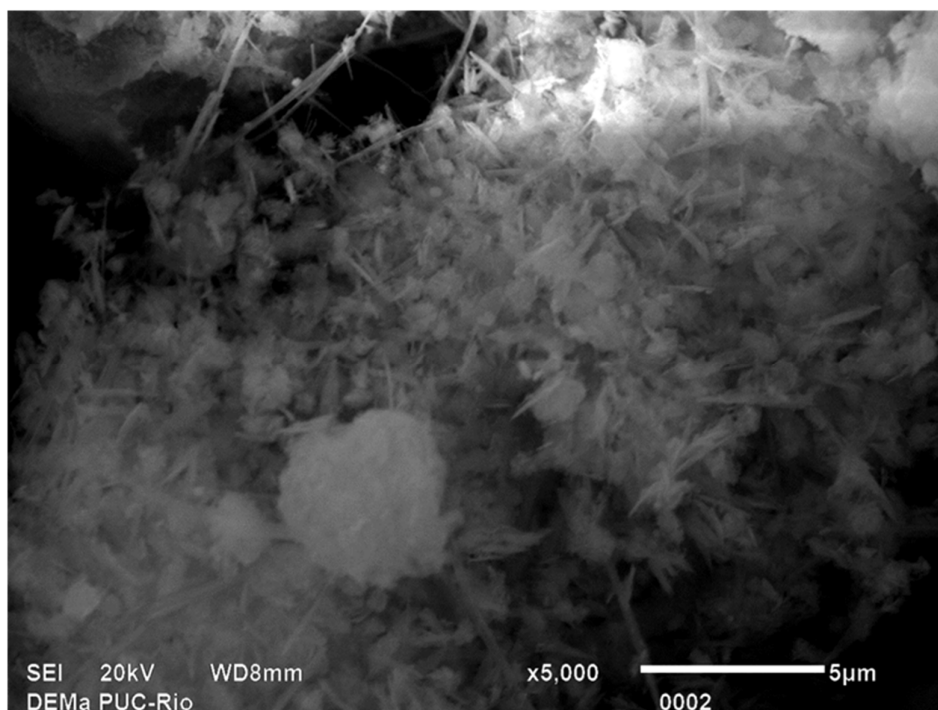


Figura 44: Amostra D10-190 contendo aglomerado de folhas e pequenas fitas juntamente com fitas longas.

5.2.3. Caracterização textural

Com o propósito de avaliar a área superficial dos titanatos sintetizados foram realizadas análises via adsorção de N_2 usando o método BET e foi observado que as áreas variaram de 49 (predominância de fitas) a $81 \text{ m}^2/\text{g}$ (predominância de folhas). A fim de comparar a diferença entre as áreas superficiais antes e depois das sínteses o precursor moído também foi submetido a essa análise mostrando como resultado uma área de $18 \text{ m}^2/\text{g}$. Estes resultados mostram um aumento significativo na área superficial, fator essencial para uma aplicação em processos de reação na superfície.

De acordo com as análises de DRX, MET e área superficial, sugerimos uma sequência para a evolução da morfologia de acordo com a Figura 45, onde os valores obtidos para as áreas superficiais são mostrados dentro de um diagrama equivalente ao da análise morfológica.

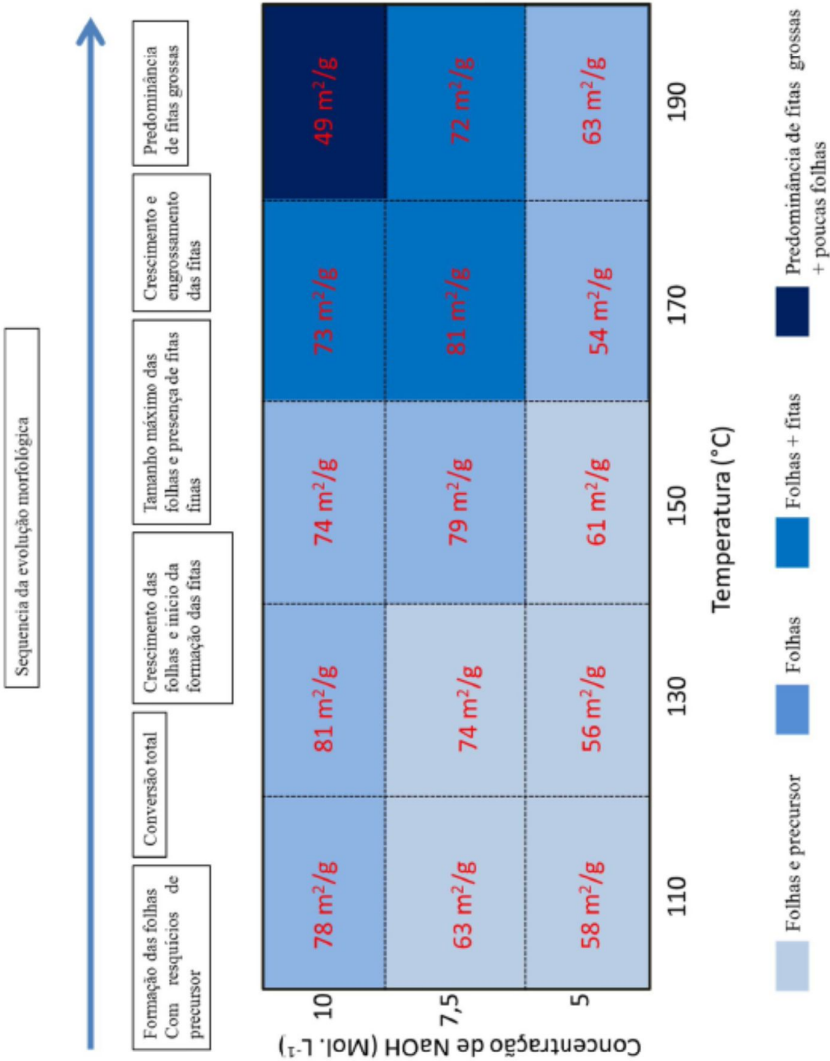


Figura 45: Sequencia da evolução morfológica e o valor da área superficial específica para cada posição do diagrama de predominância morfológica da Figura 41.

As amostras tratadas a 5M NaOH mostraram conversão total para 170°C, mas somente atingiram a máxima área superficial a 190°C, muito parecido com o obtido para a amostra D7,5-110. Entretanto a conversão total do precursor para 7,5M foi encontrada apenas a partir de 150°C, enquanto em 170°C já aparecem fitas. Este fato sugere que a concentração de 7,5M, mesmo na menor temperatura, é mais efetiva do que a de 5M, possibilitando a formação de fitas e produtos com área superficial muito superior.

A maior área encontrada para 7,5M foi à 170°C, onde já se nota a presença de fitas. As fitas possuem menor área superficial específica do que as folhas devido a sua maior espessura. Contudo, nessas condições de síntese existe uma maior quantidade de folhas e as fitas são muito finas, apresentando uma mistura com área maior do que a amostra que apresentou somente folhas. A essa mesma concentração de NaOH, mas a temperatura de 190°C a quantidade de íons dissociados é maior e dependendo da concentração local de íons Ti^{4+} pode propiciar o engrossamento das fitas, o que diminui a área específica. Esse fato está de acordo com o resultado apresentado pela queda do valor da área superficial específica ao passar de 170 para 190°C.

A conversão total para 10M NaOH foi notada já na temperatura mais baixa (110°C), mostrando que essa concentração é a que melhor dissocia a areia ilmenítica. A área superficial máxima para 10M foi notada para a temperatura de 130°C ($81m^2/g$), onde foram observadas por MET apenas folhas. Esse valor é muito parecido com o obtida para a amostra D7,5-170. Na amostra D10-150 foi observada uma pequena queda no valor da área superficial específica até que a 190°C essa se torna abrupta, como mostrado no gráfico da Figura 46.

Durante a análise por MET da amostra D10-150 foi possível identificar apenas folhas, mas a queda no valor da área superficial pode indicar o início da formação de fitas, que foram posteriormente observadas nas amostras D10-170 com uma área um pouco menor, e passaram despercebidas devido a baixa representatividade das análises de MET. Como mencionado anteriormente, o aumento na temperatura propicia o engrossamento das fitas e consequentemente a diminuição da área superficial específica, deixando evidente na análise que a amostra D10-190 apresenta a predominância de fitas grossas. O produto D10-190 é comparável ao encontrado para fitas na literatura ($50m^2/g$) [2].

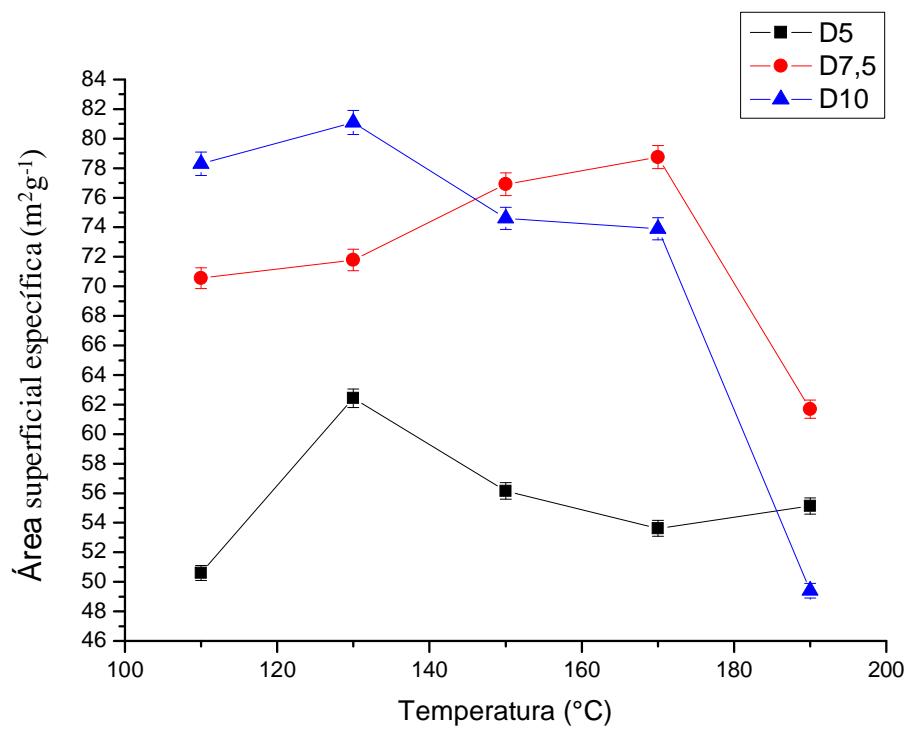


Figura 46: Comportamento da área superficial específica dos produtos de síntese de acordo com a concentração de NaOH e a temperatura da síntese.

5.2.4.

O papel do Fe após a síntese

Para a análise do comportamento do Fe na morfologia dos titanatos produzidos, foram realizados mapas dos elementos presentes nas amostras via EDS/STEM. Foi possível observar que nas folhas o Fe se apresenta bem distribuído por toda estrutura (Figura 47), independente das condições de síntese. As figuras 47b e 47c mostram os mapas do Ti e Fe, respectivamente nas folhas da Figura 47a. As Figuras 47e e f também mostram mapas dos elementos para as folhas em maior aumento da Figura 47d.

Com o aumento da concentração de NaOH da solução de tratamento e da temperatura de síntese ocorre a formação de fitas e o Fe é segregado da estrutura como mostrado na Figura 48. O Fe segregado fica disperso na solução de tratamento e é removido juntamente com a água de descarte quando é realizada a lavagem, como mostrado na Figura 48d.

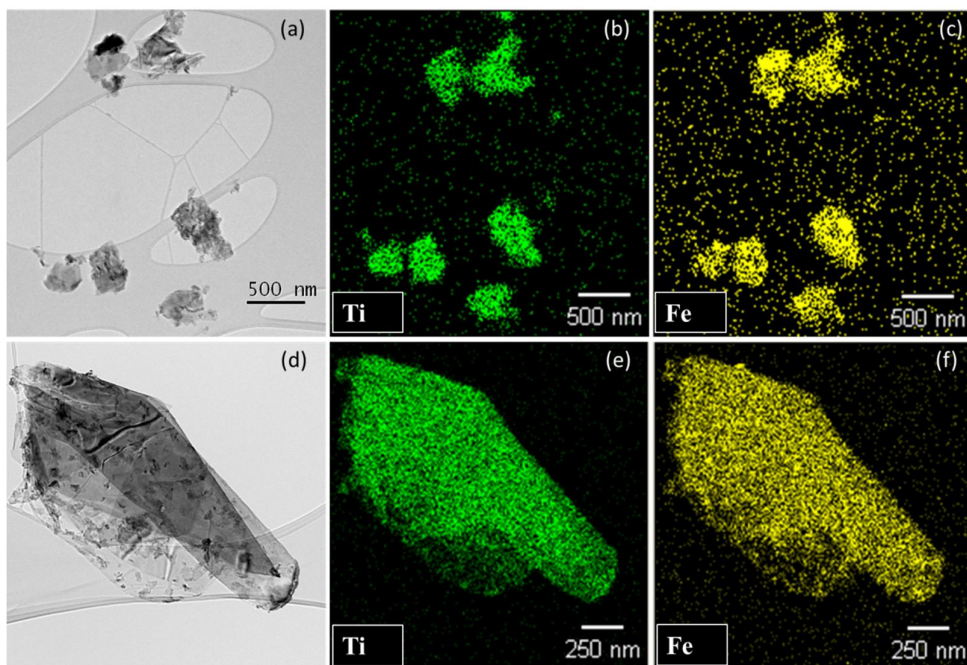


Figura 47: Nanofolhas aglomeradas (amostra D10-150) em (a) e (d) e seus respectivos mapas apresentando os íons presentes de Ti em (b) e (e) e íons de Fe em (c) e (f).

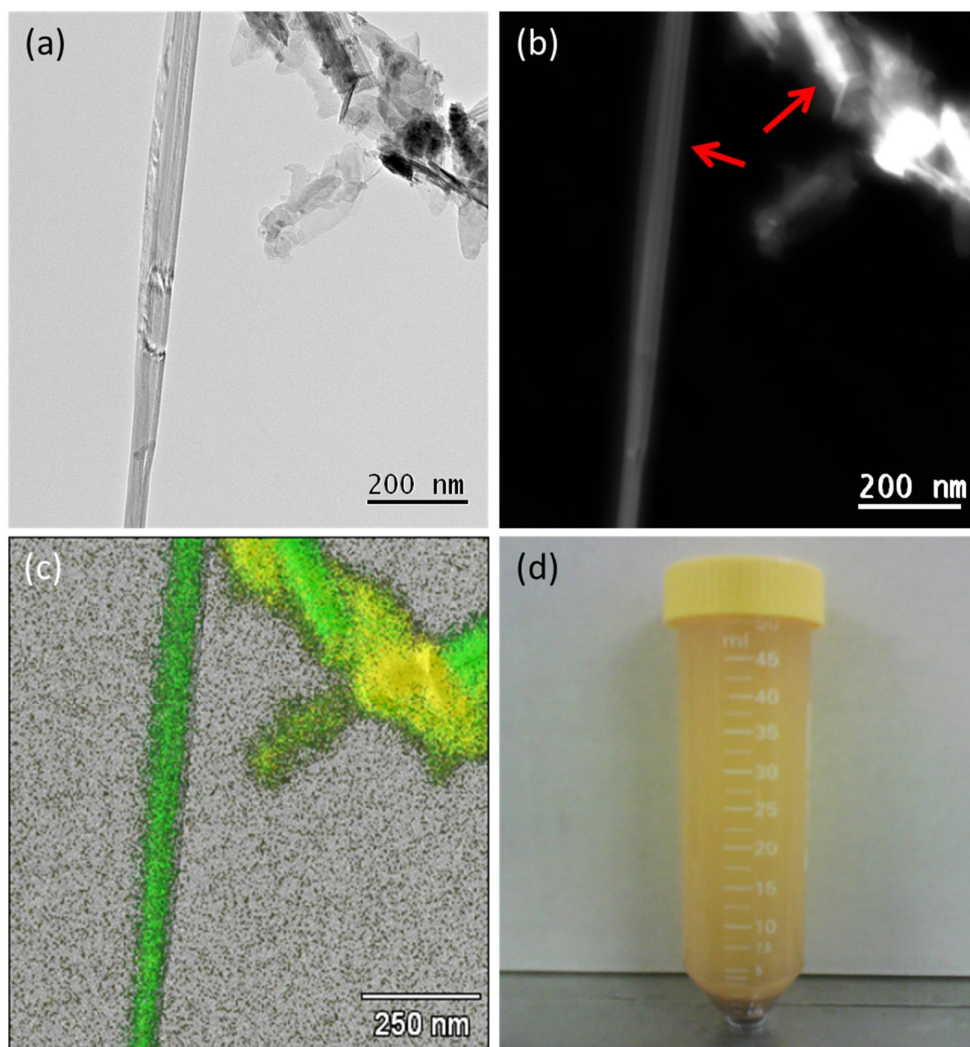


Figura 48: (a) Fitas e folhas (amostra D10-190), (c) mapa do Fe (em amarelo) e do (c) Ti (em verde) sobrepostos e (d) água de descarte após a lavagem do produto de síntese.

Como previamente mencionado foram observadas partículas de hematita anexadas às fitas de titanatos. Para comprovar que as partículas são formadas somente de Fe, as folhas de Fe+Ti e as fitas apenas de Ti, foi realizada uma linha de varredura para análise por EDS/STEM como mostrado nas Figuras 49 e 50.

A Figura 49 mostra uma linha de varredura (linha azul) nas folhas que passa por duas partículas, uma no início e outra no meio do aglomerado. O perfil da varredura revela que a quantidade de Fe (linha verde) passa por um máximo nesses dois pontos.

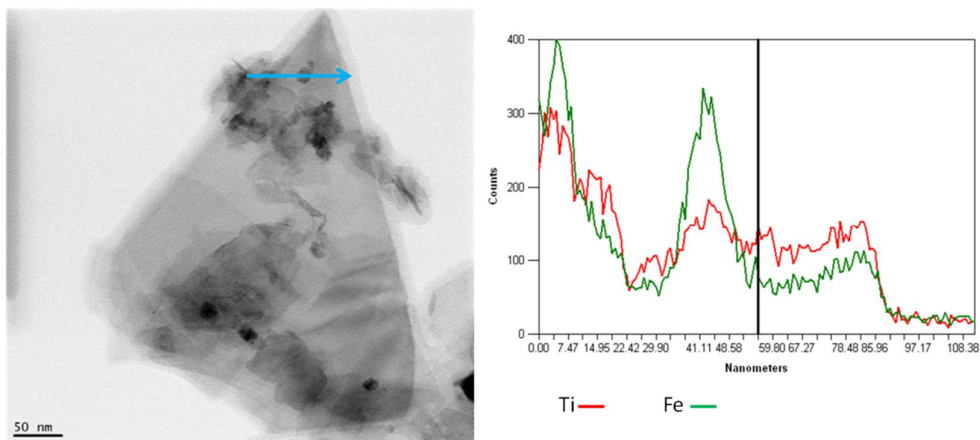


Figura 49: Linha de varredura (linha azul) realizada em folhas e partículas anexadas (amostra D7,5-190). O perfil da varredura mostra que quando a linha passa pelas partículas o nível de Fe (linha verde) se torna maior que o de Ti (linha vermelha).

Na Figura 50 foram realizadas 2 linhas de varredura, uma cortando uma partícula (linha azul) e outra cortando as fitas (linha laranja). Os perfis gerados na Figura 50b e 50c são relativos às linhas azul e laranja, respectivamente. De acordo com esses perfis se pode concluir que as partículas são unicamente de Fe e as fitas de Ti.

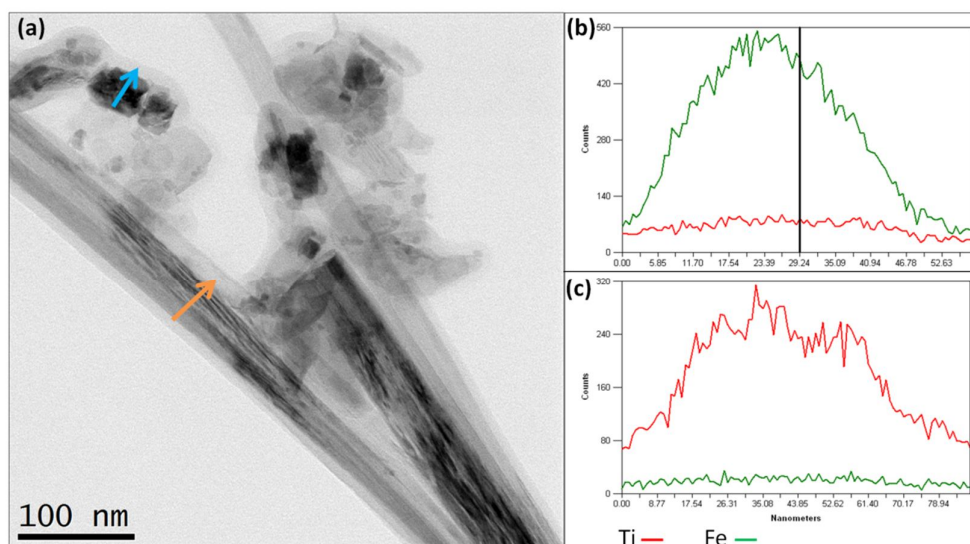


Figura 50: (a) Produto contendo partículas, folhas e fitas (amostra D7,5-190). Perfil feito por varredura em linha nas (b) partículas e (c) fitas. (Ferro – linha verde, Titânio – linha vermelha).

Como mencionado na seção 5.2.1, alguns nanofios foram observados e a Figura 51 mostra um desses fios junto a um conjunto de fitas. Para verificar se existe Fe em sua estrutura foi realizada uma linha de varredura atravessando o fio e as fitas (Figura 51a). Pode ser observado que tanto o fio quanto as fitas são formados unicamente de Ti. Comparando esse perfil com um esquema da morfologia (Figura 51c) fica evidente que o comportamento da varredura descreve a morfologia cilíndrica de um fio. Outro fato que comprova esta afirmativa é o contraste obtido por ADF/STEM na Figura 51b, onde o fio se mostra bem mais claro que as fitas.

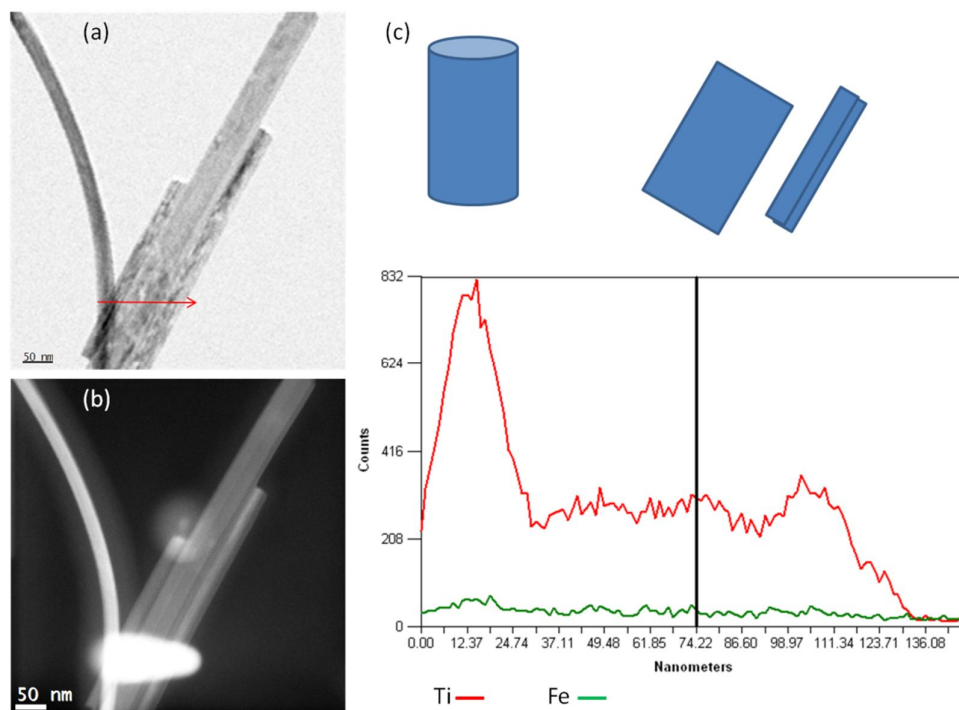


Figura 51: (a) Fitas e fio (amostra D7,5-190), (b) ADF/STEM diferenciando as fitas do fio devido ao contraste e (c) esquema representando as formas de acordo com o perfil da linha de varredura.

Nas Figuras 49, 50 e 51b aparecem sombras e manchas nas amostras. Este fato se deve à deposição de carbono devido às condições do microscópio durante a realização das análises no modo STEM. Um exemplo disso pode ser visto nas imagens da Figura 52, onde as áreas indicadas pelas setas vermelhas nas Figuras 52b e d apontam as áreas de deposição. Na Figura 52d este fato fica evidente

devido ao contraste massa-espessura (no modo ADF/STEM) devido ao intenso brilho na região de varredura, onde foi depositado mais carbono.

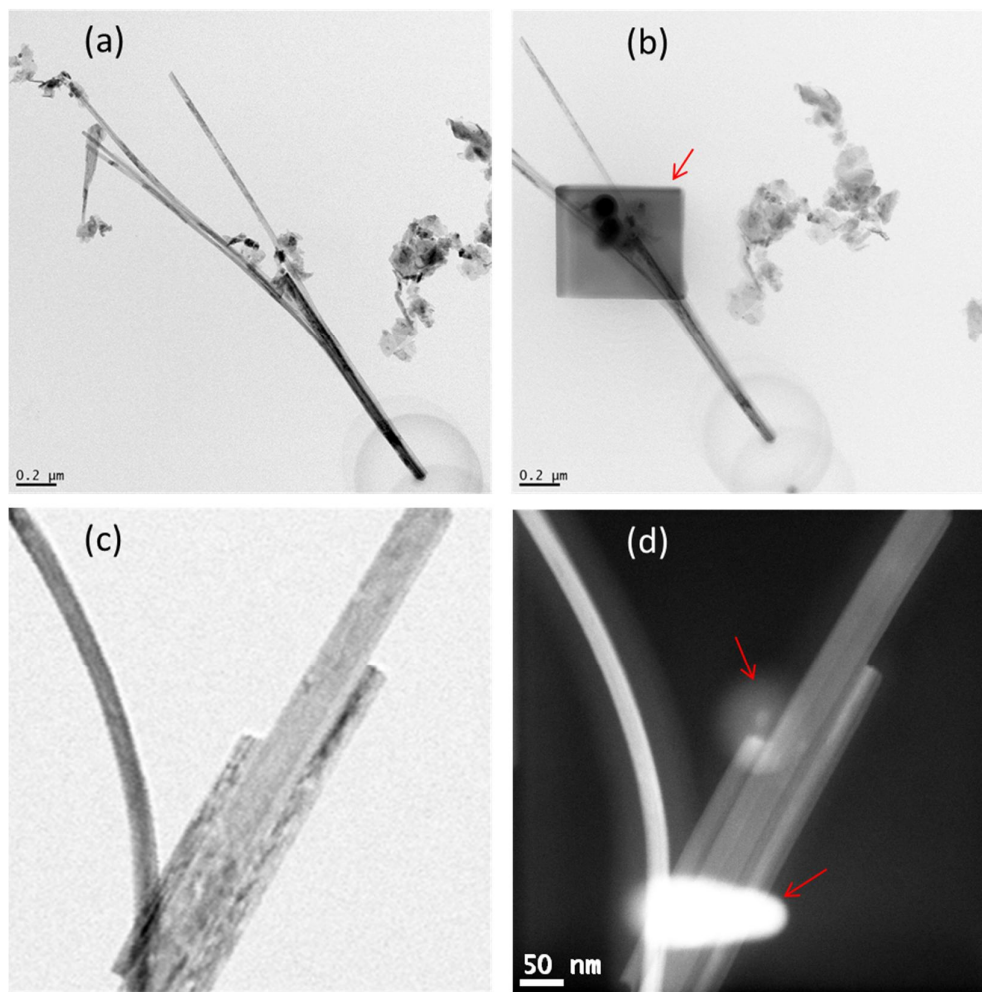


Figura 52: (a) e (c) imagens antes das varreduras (STEM), enquanto as setas vermelhas nas imagens (b) e (d) mostram os pontos onde ocorreram as deposições de carbono nas amostras.

5.2.5. Fases portadoras de Fe

Para avaliar como o Fe se comporta na estrutura do titatato sintetizado foi realizada a espectroscopia Mössbauer em todas as amostras. Os espectros foram similares para todos os produtos que apresentaram somente duas fases constituintes: um sexteto e um dubleto (Figura 53). Como os espectros foram

similares, para facilitar a compreensão apenas 2 espectros foram expostos na Figura 53, um de uma amostra contendo somente folhas e partículas (D10-130) e a outra predominantemente fitas (D10-190). Todos os espectros estão no Anexo II.

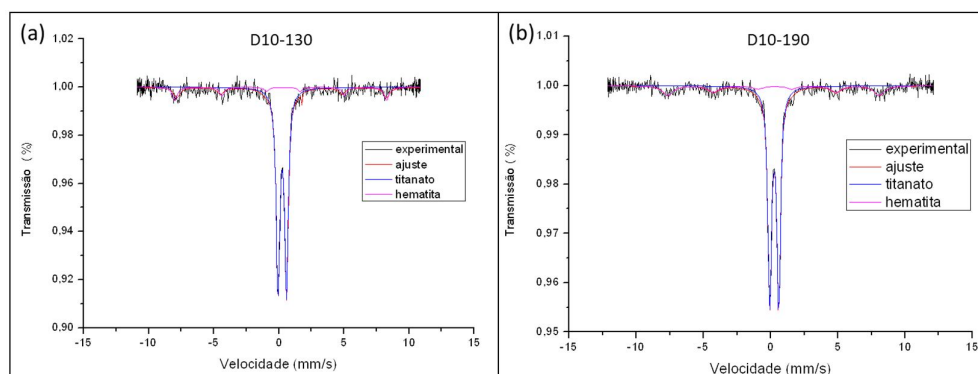


Figura 53: Similaridade dos espectros Mössbauer das amostras D10-130 e D10-190.

De acordo com o ajuste dos espectros para os parâmetros hiperfinos de campo magnético hiperfino (B_{hf}), deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) foi possível classificar o sexteto como hematita com parâmetros $\delta = 0,37 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0,21 \text{ mm/s}$ e $B_{hf} = 50,3 \text{ T}$. A contribuição da hematita no espectro total é baixa comparada com a fase dubleto, pois a área espectral relativa variou entre 6,5 e 12,3%. O dubleto não foi identificado, mas o Fe presente no composto apresentou $\delta = 0,36 \text{ mm/s}$ e $\Delta E_Q = 0,66 \text{ mm/s}$. Levando em consideração que estes dois parâmetros hiperfinos são influenciados pelo número de coordenação e pela simetria ao redor do átomo de Fe, em um dubleto o Fe^{3+} é caracterizado por um δ entre 0,2 e 0,6 mm/s, enquanto o Fe^{2+} se encontra entre 0,7 e 1,2 mm/s [72]. Com relação ao ΔE_Q , posições octaédricas podem ser distinguidas das tetraédricas com base no desvio isomérico mais baixo, de forma que os valores acima de 0,3 mm/s correspondem ao Fe^{3+} em coordenação octaédrica [72]. Com base nestas informações podemos supor que o Fe responsável pelo dubleto é Fe^{3+} ocupando posições octaédricas.

Com o intuito de verificar quais fases portadoras de Fe presentes no precursor participam da transformação em titanato, foi realizada a espectroscopia

Mössbauer também no precursor. A Figura 54 mostra o resultado e de acordo com o ajuste do espectro para os parâmetros hiperfinos foram identificadas 3 fases, sendo um sexteto classificado como hematita ($\delta = 0,39\text{mm/s}$, $\Delta E_Q = 0,25\text{mm/s}$ e $B_{\text{hf}} = 50,1\text{T}$) e dois dubletos classificados como pseudorutilo ($\delta = 0,36\text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0,67\text{ mm/s}$) e ilmenita ($\delta = 1,07\text{ mm/s}$ e $\Delta E_Q = 0,69\text{ mm/s}$). Os parâmetros hiperfinos usados como referência juntamente com os obtidos pela análise estão apresentados na tabela 2.

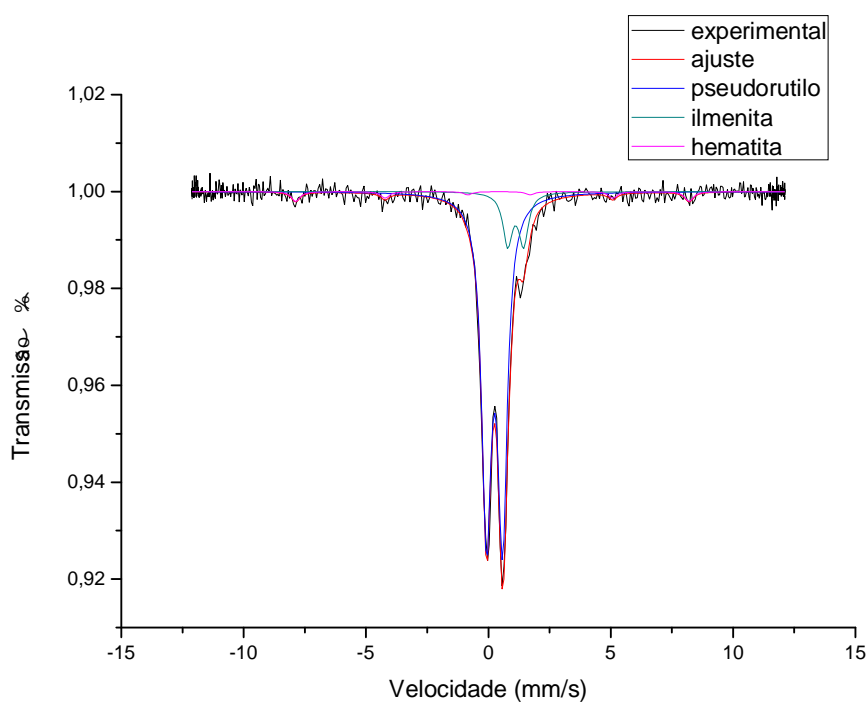


Figura 54: Espectro Mössbauer do precursor mostrando as fases portadoras de Fe.

Tabela 2: Parâmetros hiperfinos das fases presentes com suas respectivas referências.

Fase	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Referência
ilmenita (FeTiO ₃)	1,07	0,70	-	Ref 73
	1,07	0,69	-	areia
pseudorutilo (Fe ₂ Ti ₃ O ₉)	0,38	0,69	-	Ref 73
	0,36	0,67	-	areia
hematita (Fe ₂ O ₃)	0,39	0,24	51,5	Ref 72
	0,39	0,25	50,1	areia
hematita (Fe ₂ O ₃) sintetizada	0,37	0,21	50,3	Produto da síntese
Titanato dopado com Fe	0,36	0,66	-	produto da síntese

De acordo com as análises morfológicas via MET e STEM, associadas à espectroscopia Mössbauer e análises químicas por EDS/STEM pode-se concluir que o Fe presente nas amostras se encontra em duas formas, uma dentro da estrutura das folhas de titanatos na forma de Fe³⁺ ocupando sítios octaédricos e a outra como partículas de hematita anexadas às estruturas.

5.2.6. Análise das propriedades óticas

Um dos objetivos do trabalho é a viabilização dos titanatos sintetizados para a aplicação em processos foto-induzidos visando à sustentabilidade. Com esse propósito, primeiramente necessitamos conhecer a faixa de absorção a que este material responde positivamente, por esse motivo foi realizada uma análise das propriedades óticas dos nanotitanatos com Fe utilizando espectrometria de refletância difusa. Esta técnica de espectroscopia se baseia na reflexão da luz na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e possibilita o estudo de transições eletrônicas e a determinação da energia da banda proibida (bandgap) para semicondutores.

Os espectros de absorção dos produtos das sínteses foram normalizados (dividindo os valores pelo máximo da curva) e sobrepostos para uma comparação entre as amostras, como mostrado na Figura 55. Todas as amostras mostraram como resultado uma alta absorção na região do UV e visível como mostra a Figura 55.

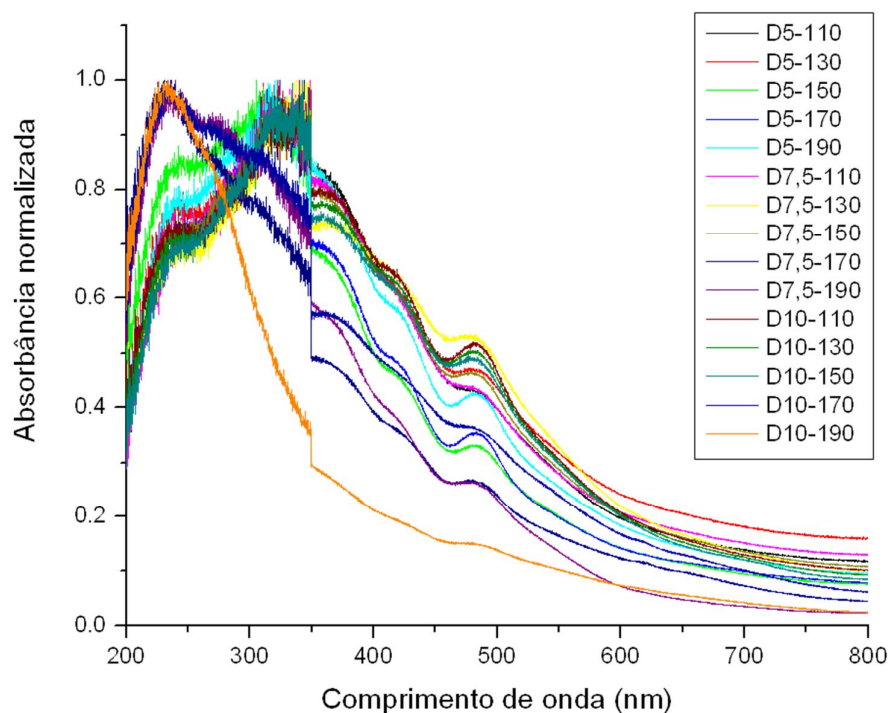


Figura 55: Espectros de absorção dos produtos das sínteses sobrepostos.

A análise da Figura 55 ainda permite verificar que todos os produtos de síntese apresentaram uma característica em comum que é a presença de um pico na região entre aproximadamente 460nm ($\sim 2,70\text{eV}$) e 515($\sim 2,40\text{eV}$), com um máximo em 485nm ($\sim 2,55\text{eV}$). Segundo a literatura, já é bem estabelecido que metais de transição, tais como Cu^{2+} e Fe^{3+} , usados como dopantes, mostram transições d-d (transições eletrônicas dentro do orbital d devido ao seu desdobramento de energia) na faixa do visível [51]. Com isso o pico mencionado no espectro pode ser atribuído a transições d-d do Fe na rede do titanato[69].

Comparando os espectros das amostras (Figura 55) foram observados dois grupos de perfis de absorção, os quais foram organizados como mostrado na

Figura 56. Ao associar os espectros às morfologias é possível notar que esses se tornam bem característicos para descrever folhas (Figura 56a) e fitas (Figura 56b).

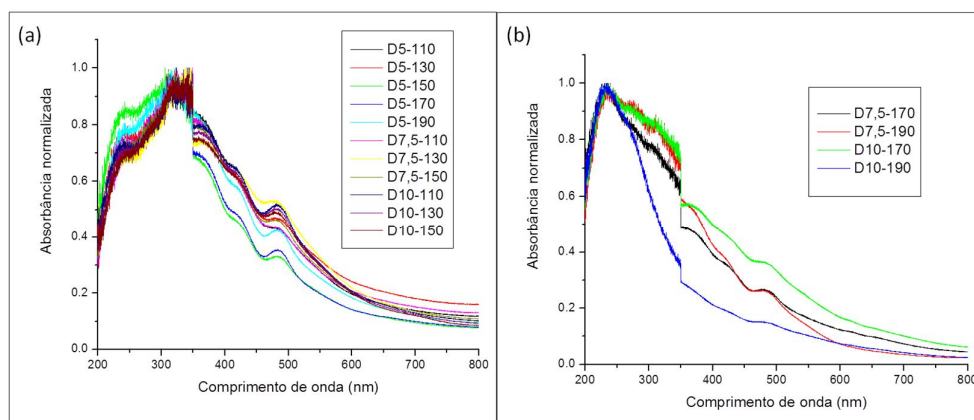


Figura 56: Espectros correspondentes às morfologias de (a) folhas e (b) fitas.

A Figura 57 mostra a evolução do espectro de absorção com relação à temperatura para cada concentração de NaOH. A análise dos espectros dos titanatos sintetizados a 7,5 e 10M NaOH deixa evidente que ao aumentar a temperatura da síntese, a banda de absorção se desloca em direção à região do UV. Associando este resultado com os mapas de elementos presentes via BF/STEM/EDS pode ser observado que o deslocamento da banda de absorção está diretamente ligado à morfologia e a quantidade de Fe presente dentro da estrutura, pois à medida que as folhas estão se tornando fitas, o Fe vai deixando a estrutura até que se chegue a fitas espessas de titanato livres de Fe (amostra D10-190 na Figura 57c). Esse fato não se aplica aos produtos sintetizados usando 5M NaOH, pois segundo análises por MET eles só apresentaram folhas.

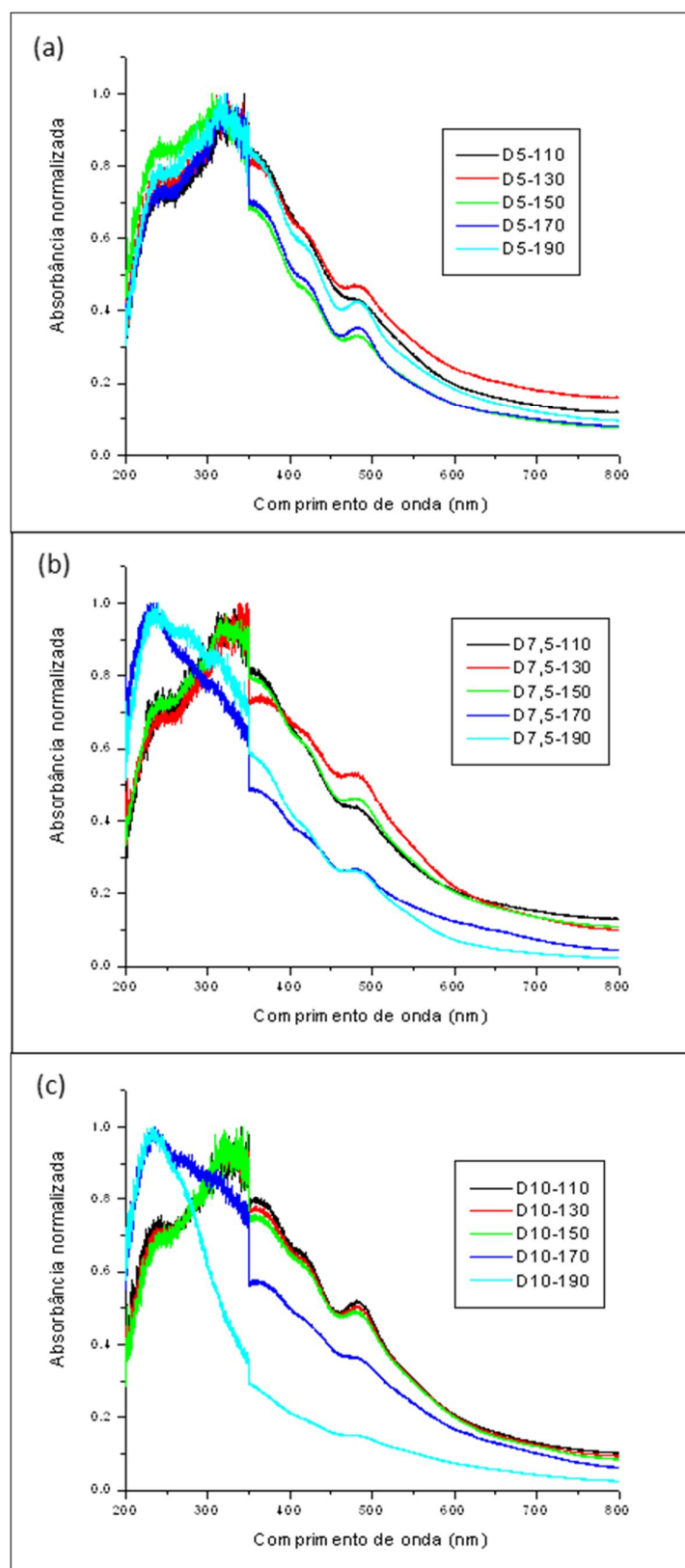


Figura 57: Evolução do espectro de absorção com relação à temperatura para concentração de tratamento de (a) 5M, (b) 7,5M e (c) 10M NaOH.

6 Conclusões

Nesta pesquisa titanatos nanoestruturados incorporados com Fe foram sintetizados por rota hidrotérmica alcalina partindo da areia ilmenítica. As sínteses foram realizadas variando os parâmetros de síntese - concentração da solução de NaOH (5, 7,5 e 10Mol.L⁻¹) e temperatura (110, 130, 150, 170 e 190°C) - a fim de explorar as possibilidades morfológicas para esse precursor. De acordo com as análises realizadas foi possível concluir que:

1. A conversão total da areia ilmenítica em titanato nanoestruturado ocorreu em diferentes temperaturas de acordo com a concentração da solução de NaOH, ocorrendo a 170°C para 5M, 150°C para 7,5M e a 110°C para 10M NaOH.
2. As variações nos parâmetros de síntese possibilitaram a formação das morfologias de partícula, folhas e fitas. Os resultados foram expostos em um diagrama de predominância morfológica, possibilitando que futuros pesquisadores possam sintetizar a morfologia desejada para uma aplicação específica pelo controle da concentração da solução de NaOH e temperatura da síntese.
3. As partículas formadas se apresentaram anexadas às folhas e fitas e apresentaram comprimentos entre 5 e 50nm. Essas se mostraram ricas em Fe e foram identificadas como hematita de acordo com as análises de MET convencional e em alta resolução associadas à análise química via EDX.
4. As folhas de titanato obtidas variaram de poucas dezenas a várias centenas de nanômetros e apresentaram Fe distribuído por toda a estrutura. O Fe presente foi caracterizado como Fe³⁺ em posições octaédricas.
5. Nos produtos sintetizados usando as concentrações de 7,5 e 10M NaOH a temperaturas de 170 e 190°C, foram obtidas fitas com larguras que variaram

entre 10 e 100nm com comprimentos que atingiram vários micrômetros. Com o aumento da temperatura de síntese foi observado que o Fe começa a ser segregado da estrutura e nas condições extremas da síntese (10M NaOH a 190°C) foram observadas fitas totalmente livres de Fe.

6. As análises de áreas superficiais específicas apresentaram o valor máximo de 81 m²/g para folhas de titanato com Fe nas condições de síntese de 10M NaOH a 130°C, enquanto que para a predominância de fitas obteve-se o valor mínimo de 49 m²/g nas condições de 10M NaOH a 190°C.
7. As propriedades óticas foram analisadas por DRS UV-Vis e mostraram uma evolução de acordo com a morfologia dos produtos de síntese. Todas apresentaram absorção na região do UV e visível do espectro eletromagnético. As folhas apresentaram melhor absorção na região do visível. À medida que estas foram convertidas em fitas, foi observada uma diminuição gradual da absorção na região do visível (devido à segregação do Fe da estrutura), até atingir um valor mínimo (comparado às demais) correspondente ao estágio no qual fitas grossas livres de Fe tornam-se as estruturas predominantes.

7

Sugestões para trabalhos futuros

- O processo de formação dos titanatos através do tratamento hidrotérmico alcalino da areia ilmenítica ainda não está totalmente claro, sendo interessante uma abordagem termodinâmica para descrever com mais detalhes por que se formam essas morfologias. Este estudo pode ser realizado retirando material durante a síntese.
- Devido à estrutura complexa é necessário um estudo cristalográfico mais aprofundado.
- Realizar síntese hidrotérmica alcalina partindo de ilmenita pura para uma análise comparativa entre seus produtos e os obtidos partindo da areia ilmenítica, pois devido ao uso de uma areia como precursor não se pode afirmar com certeza todos os elementos que influenciaram ou não no processo de formação morfológica dos titanatos.
- Realizar uma troca iônica de Na por H nos titanatos como produzidos e caracterizar suas propriedades óticas e fotocatalíticas a fim de observar a influência do teor de Na nessas propriedades.
- Seria interessante aumentar de alguma forma a taxa de resfriamento, a fim de verificar sua influência na morfologia desses titanatos. As sínteses foram realizadas em um reator de aço inox que foi resfriado à temperatura ambiente, o que resultou em um resfriamento lento de até 7h (queda de temperatura de 190 para 23°C).
- Realizar sínteses usando uma solução de 7,5M NaOH a temperaturas mais altas que 190°C para explorar a possibilidade da formação de nanotubos, pois foi verificada a formação de fitas curvadas usando essa concentração de solução de NaOH a temperatura de 190°C, o que parece possibilitar a formação de tubos em condições moderadas de dissolução do precursor.
- Seria interessante um estudo para formação de titanatos isentos de Fe partindo de areia ilmenítica e verificar a possibilidade de sua aplicação como reforço para nanocompósitos, uma vez que foi verificada a formação

de fitas e fios extensos sem a presença de Fe nas condições de 10M NaOH e 190°C.

- Análise da taxa de recombinação dos pares elétron-buraco para avaliar a viabilidade da aplicação em processos fotoinduzidos. Esta análise é necessária, pois apesar de as propriedades óticas favorecerem a alta absorção na faixa que vai desde o UV até o visível, esse fato não garante sua eficiência em processos fotoinduzidos.

Referências Bibliográficas

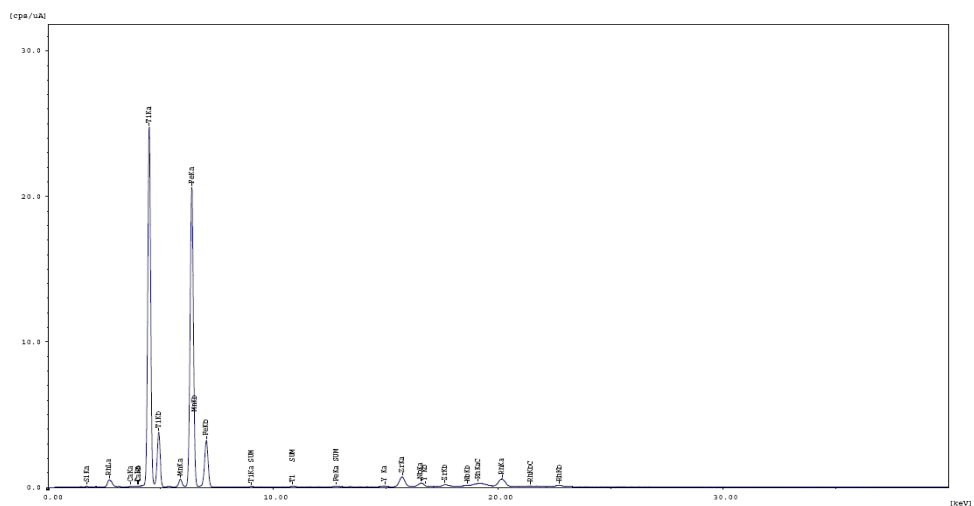
- [1] T. Kasuga, et al. *Langmuir* 14 (1998) 3160.
- [2] D. V. Bavykin, F. C. Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*; Royal Society of Chemistry, Nanoscience and Nanotechnology: Cambridge, U.K., 2010.
- [3] H. Nakamura, Y. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2651.
- [4] P. Hoyer, *Langmuir* 12 (1996) 1411.
- [5] H.-H. Ou, S.-L. Lo, *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 179.
- [6] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2807.
- [7] S. Uchida, et al. *Stu. Sur. Sci.Cat.* 146 (2003) 791.
- [8] X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 2229.
- [9] T. Kasuga, et al. *Adv. Mater.* 11 (1999) 307.
- [10] X. D. Meng, et al. *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2163.
- [11] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33.
- [12] P. M. Jardim, et al. *Cent. Eur. J. Chem.* 3 (2011) 415.
- [13] X. Wu, et al. *Phys. Rev. B* 79 (2009) 094106.
- [14] T. Seda, G. R. Hearne, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 2707.
- [15] Z. Y. Yuan, B. L. Su, *Colloids Surf. A* 241 (2004) 173.
- [16] H. G. Yang, H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 270.
- [17] X. D. Meng, et al. *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2163.
- [18] X. Sun, X. Chen, Y. Li, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4996.
- [19] Q. Chen, et al. *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 587.
- [20] E. Morgado Jr, et al. *Chem. Mater.* 19 (2007) 665.
- [21] D. L. Morgan, *Alkaline Hydrothermal Treatment of Titanate Nanostructures*, 2010.
- [22] T. Sasaki, et al. *Chem. Mater.* 7 (1995) 1001.
- [23] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* 380 (2003) 577.
- [24] F. A. Ramirez, Y. R. Morales, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2947.
- [25] E. Morgado Jr, et al. *Solid State Sciences* 8 (2006) 888.

- [26] S. K. Pradhan, et al. *Chem. Mater.* 19 (2007) 6180.
- [27] Y. Matsumoto, et al. *Science* 291 (2001) 854.
- [28] H. R. Heulings, et al. *NanoLett.* 1 (2001) 521.
- [29] Z. Chang, et al. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 277.
- [30] D. V. Bavykin, A. N. Kulak, F. C. Walsh, *Crystal Growth & Design* 10 (2010) 4421.
- [31] Q. Chen, et al. *Adv. Mater.* 14 (2002) 1208.
- [32] M. Zhang, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 217 (2004) 203.
- [33] S. Zhang, et al. *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 256103.
- [34] D. V. Bavykin, et al. *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3370.
- [35] B. O'Regan, M. Grätzel. *Nature* 353 (1991) 737.
- [36] Y. Ohsaki, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 4157.
- [37] I. C. Flores, et al. *J. Photochem. Photob. A Chem.* 189 (2007) 153.
- [38] W. Wang, et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 628.
- [39] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338.
- [40] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [41] J. N. Armor, *Appl Catal B Env.* 1 (1992) 221.
- [42] M. D. Amridis, R. V. Duevel, J. E. Wachs, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 111.
- [43] M. Bollinger, M. A. Vannice, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 417.
- [44] L. Fan, et al. *Appl. Catal. A* 246 (2003) 87.
- [45] Y. Wu, et al. *Appl. Catal. B* 88 (2009) 525.
- [46] M. Huang, et al. *Dyes and Pigments* 77 (2008) 327.
- [47] J. Moon, et al. *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 949.
- [48] F. Chen, J. Zhao, H. Hidaka, *Int. J. Photoenergy* 5 (2003) 209.
- [49] Y. Fan, et al. *Int. J. Photoenergy* 2012 (2012) 1.
- [50] C.Y. Wang, et al. *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2322.
- [51] K. Nagaveni, M. S. Hegde, G. Madrs, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 20204.
- [52] B. Xin, et al. *Appl. Surf. Sci* 253 (2007) 4390.
- [53] M. A. Khan, S. I. Woo, O. B. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5345.
- [54] T. Kasuga, *Thin Solid Films* 496 (2006) 141.
- [55] R. I. Bickley, et al. *Solid State chem.* 92 (1991) 178.
- [56] T. Ohno, et al. *J. Catal.* 203 (2001) 82.
- [57] Q. Zhang, L. Gao, J. Guo, *Appl. Catal. B Env.* 26 (2000) 207.

- [58] B. Zhu, et al. J. Mol. Catal A Chem. 249 (2006) 211.
- [59] S. H. Chien, Y. C. Liou, M. C. Kuo, Synth. Met. 152 (2005) 333.
- [60] L. M. Sikhivihilu, et al. Appl. Catal. A Gen. 324 (2007) 52.
- [61] D. V. Bavykin, et al. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8565.
- [62] M. Ni, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11 (2007) 401.
- [63] C. A. C. López, A. Centeno, S. A. Giraldo, Catal. Today 157 (2010) 119.
- [64] M. I. Litter, J. A. Navío, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 98 (1996) 171.
- [65] S. Liu, Y. Chen, Catal. Commun. 10 (2009) 894.
- [66] X. Ding, et al. Nanotechnology 17 (2006) 5423.
- [67] X. G. Xu, et al. Physical Review B 73 (2006) 165403.
- [68] W. Q. Han, et al. J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14339.
- [69] E. Morgado Jr., et al. Materials Chemistry and Physics 126 (2011) 118.
- [70] B. A. Marinkovic, et al. Solid State Commun. 145 (2008) 346.
- [71] D. B. Williams, C. B. Carter *Transmission Electron Microscopy*. Springer 2009.
- [72] E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vértes, Pure Appl. Chem. 75 (2003) 801.
- [73] B. Saensunon, G. A. Stewart, R. Pax, Int. J. Miner. Process. 86 (2008) 26.

Anexo I

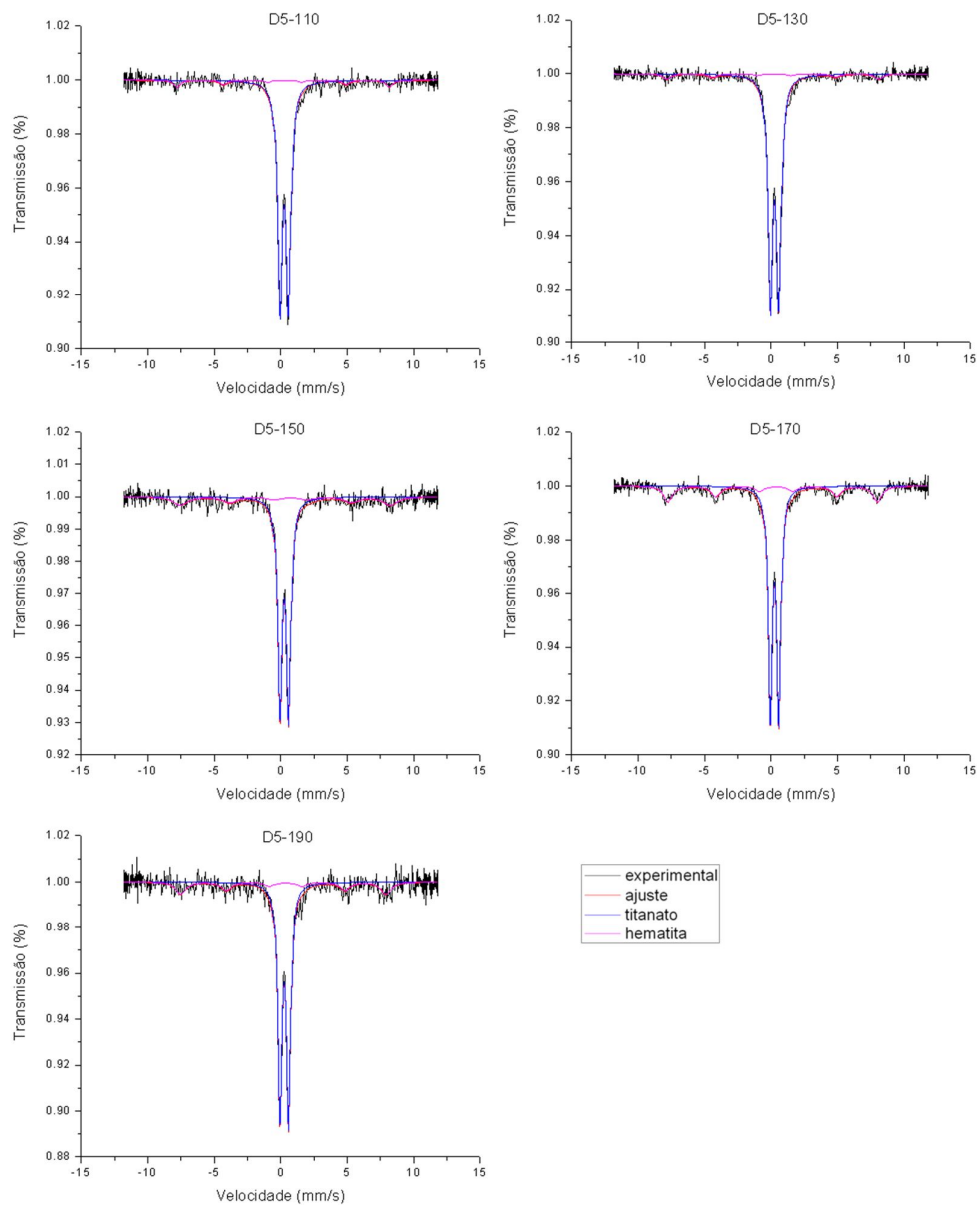
Espectro da análise semi-quantitativa por fluorescência de raios X dos elementos presentes na areia ilmenítica.



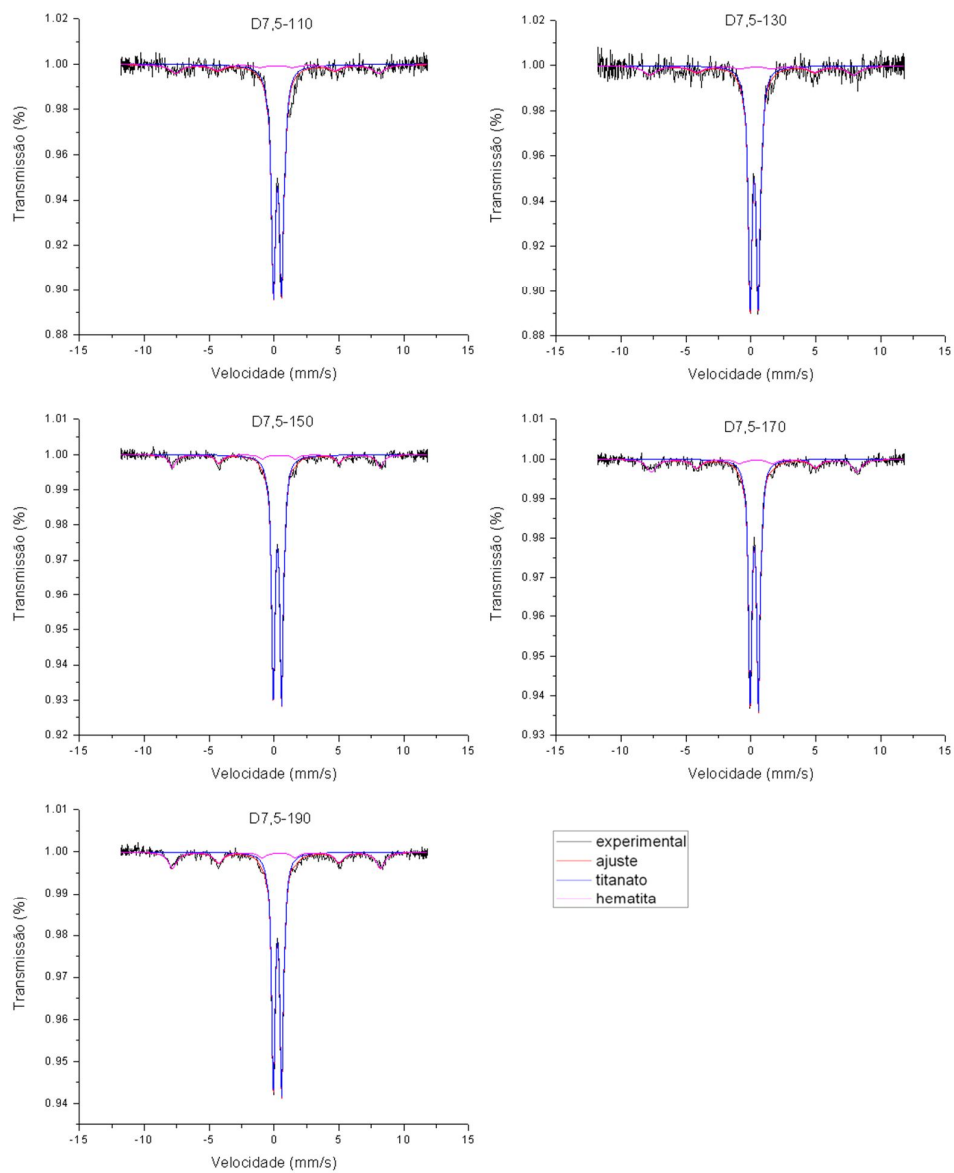
Anexo II

Espectro Mössbauer dos titanatos incorporados com Fe produzidos através da síntese hidrotérmica alcalina usando areia ilmenítica como precursor. Os espectros foram separados em grupos de acordo com a concentração da solução de NaOH utilizada.

Concentração de 5M NaOH:



Concentração de 7,5M NaOH:



Concentração de 10M NaOH:

