



Juliana Mesquita de Andrade

Efeito do tamanho das partículas do precursor, areia de rutilo, na morfologia dos titanatos nanoestruturados obtidos através da síntese hidrotérmica alcalina

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Fernando Rizzo

Coorientador: Pesquisador Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro

Setembro de 2009



Juliana Mesquita de Andrade

**EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS
DO PRECURSOR, AREIA DE RUTILO, NA
MORFOLOGIA DOS TITANATOS
NANOESTRUTURADOS OBTIDOS ATRAVÉS
DA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ALCALINA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Dr. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Orientador e Presidente

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Dr. Bojan Marinkovic

Co-orientador

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Dr. Francisco José Moura

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Dra. Paula Jardim

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Dr. José Geraldo de Melo Furtado

Centro de Pesquisa de Energia Elétrica – CEPTEL

Prof. José Eugênio Leal

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

Rio de Janeiro, 14 de setembro de 2009.

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

Juliana Mesquita de Andrade

Graduou-se em Licenciatura em Física na UFRRJ (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro) pelo departamento de Física no ano de 2004. Desenvolveu junto com a PUC-Rio uma pesquisa sobre o efeito do tamanho das partículas do precursor, areia de rutilo, na morfologia dos titanatos nanoestruturados obtidos através da síntese hidrotérmica.

Ficha Catalográfica

Andrade, Juliana Mesquita de

Efeito do tamanho das partículas do precursor, areia de rutilo, na morfologia dos titanatos nanoestruturados obtidos através da síntese hidrotérmica alcalina / Juliana Mesquita de Andrade; orientador: Fernando Rizzo; co-orientador: Bojan Marinkovic – 2009.

102 f.; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Nanoturbo de titanato. 3. Síntese hidrotérmica. 4. Areia de rutilo. 5. Precursor moído. I. Rizzo, Fernando. II. Marinkovic, Bojan. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

A minha amada mãe (não estando mais entre nós) e ao meu amado pai por todo amor, educação, dedicação e esforço oferecido a mim, permitindo que realizasse todos os meus sonhos mesmo que parecessem impossíveis;

Ao meu noivo Bruno (meu eterno amor) pelo companheirismo, lealdade, incentivo e compreensão nos momentos de estresse que antecedem a data da defesa;

Ao Everton (amigo e irmão) por dedicar a mim uma amizade tão verdadeira;

A todos familiares e amigos que me incentivaram e me querem bem;

Ao Professor Dr. Fernando Rizzo (DCMM-PUC-Rio) por acreditar em minha competência me ajudando a superar a timidez e a insegurança;

Aos meus co-orientadores e Dr. Bojan Marinkovi Dra. Paula Jardim por toda dedicação e paciência;

A Dra. Lidija T. Mancic que em sua vinda ao Brasil me iniciou na vida experimental, desenvolvendo a parte prática da minha dissertação;

Aos técnicos dos laboratórios da PUC que se dedicaram a me ajudar nas análises.

Resumo

Andrade, Juliana Mesquita de; Assunção, Fernando Cosme Rizzo. **Efeito do tamanho das partículas do precursor, areia de rutilo, na morfologia dos titanatos nanoestruturados obtidos através da síntese hidrotérmica alcalina.** Rio de Janeiro, 2009. 102p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Várias formas de produção de material nanoestruturado têm sido estudadas, mas uma alternativa bastante atrativa e de baixo custo surgiu no final da década de 1990, se trata da síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos monocristalinos à base de TiO_2 (método de Kasuga). Diversos óxidos de Ti já foram empregados com sucesso como precursores para a produção de nanotubos/nanofios através do método de Kasuga. O uso de areias minerais contendo Ti como precursor é uma opção muito atrativa devido ao seu baixo custo. No presente trabalho, nanomateriais 1-D de titanatos foram produzidos através do método de Kasuga utilizando areia mineral de rutilo brasileira com 89% de TiO_2 . E o principal objetivo é verificar a relação entre o tamanho da partícula do precursor, areia de rutilo, com a morfologia nanoestruturada do produto obtido após o tratamento hidrotérmico, alcançando uma melhor compreensão do mecanismo de formação dos nanotubos/nanofios. Também foi estudado o efeito do tempo de síntese na morfologia final e a estabilidade deste material em solução aquosa ácida.

Palavras-chave

Nanotubo de titanato; síntese hidrotérmica; areia de rutilo; precursor moído.

Abstract

Andrade, Juliana Mesquita de; Assunção, Fernando Cosme Rizzo (Advisor). **Effect of particle size of precursor, rutile sand, on the morphology of nanostructured titanates obtained through alkali hydrothermal synthesis.** Rio de Janeiro, 2009. 102p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Various forms of production of nanostructured material were studied, but a attractive alternative and the low cost came in the end of the 1990 decade, it is the alkali hydrothermal synthesis of nanotubos monocrystalline formed by TiO_2 (Kasuga method). Various oxides of Ti already were used how precursors to production of nanotubes/nanowire through Kasuga method with success. The use of minerals sands containing Ti with precursor is an option so attractive due its low cost. In this present work, titanates 1-D nanomaterials were produced through Kasuga method using Brazilian rutile mineral sand with 89% of TiO_2 . And the principal objective is check the relation between the particle size of precursor, rutile sand, with the morphology nanostructured of the product obtained after hydrothermal treatment, reaching a better understanding of the mechanism of nanotubes/nanowire formation. Was studied the effect of synthesis time in the morphology and the stability this material in acid aqueous solution too.

Keywords

Titanates nanotubos; hydrothermal synthesis; rutile sand; milled precursor.

Sumário

1	Introdução	14
2	Revisão bibliográfica	17
2.1.	Nanotubos inorgânicos	17
2.2.	Síntese hidrotérmica	18
2.2.1.	A síntese pioneira de Kasuga	18
2.2.2.	Efeito dos parâmetros de síntese	19
2.3.	Estrutura cristalina dos titanato	25
2.4.	Modelos da formação dos nanotubos	26
2.5.	Vantagens do uso da areia de rutilo	31
2.6.	Propriedades e potenciais aplicações	34
2.7.	Estabilidade da nanoestrutura em meio ácido	36
3	Materiais e métodos	38
3.1.	Procedimentos de síntese	38
3.1.1.	Moagem	38
3.1.2.	Autoclave e tratamento hidrotérmico	39
3.1.3.	Lavagem	41
3.1.4.	Separação	42
3.1.5.	Secagem	42
3.2.	Técnicas de caracterização	43
3.2.1.	Determinação da Área Superficial Específica	43
3.2.2.	DRX – Difração de raio-X	44
3.2.3.	Análise da Distribuição de Tamanho de Partículas	44
3.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
3.2.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	46
3.2.6.	Fluorescência de raio-X	46
4	Análise e discussão dos resultados	48
4.1.	Caracterização do precursor	48
4.2.	Caracterização do precursor moído	52
4.3.	Caracterização do produto (sem moagem – HT- R0)	55
4.4.	Caracterização do produto (com moagem)	59
4.4.1.	Efeito do tempo de moagem	59
4.4.1.1.	HT-R15	59
4.4.1.2.	HT-R30	62

4.4.1.3. HT-R45	66
4.4.1.4. HT-R60	67
4.4.1.5. HT-R90	69
4.4.2. Efeito do tempo de síntese	74
4.4.2.1. HT-R60(30h)	74
4.4.2.2. HT-R60(200h)	78
4.4.3. Efeito do envelhecimento ácido (HT-R60(200h) envelhecimento ácido).	82
5 Conclusões e Propostas	91
5.1. Conclusões	91
5.2. Propostas de Continuidade	92
Referências bibliográficas	93

Lista de figuras

Figura 1 - Relação entre concentração da base e temperatura na formação do material nanoestruturado [52].	20
Figura 2 - Relação entre temperatura, tempo de duração e o produto obtido [53].	21
Figura 3 - Etapas do processo de preparo das amostras.	23
Figura 4 - Estrutura do cristal do anatásio (a), rutilo (b) e brookita (c) [66].	25
Figura 1 - Estruturas lamelares vistas na direção cristalográfica “b”: (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ e (b) $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [06]	26
Figura 6 - Transformação do Anastásio em nanotubos de titanatos.	27
Figura 7 - Nanoplaca de titanatos.	28
Figura 8- Formação do material nanoestruturado.	28
Figura 9 - Energias associadas ao processo de formação do material nanoestruturado.	28
Figura 10 - Teoria de Bavykin. (a) nanocamadas, (b) nanocamadas formadas com tamanhos diferentes, (c) acomodação das nanocamadas para obter a menor energia [29].	30
Figura 11 - O modelo de Kukovecz [77].	31
Figura 12 - Processo de purificação com consumo excessivo de energia.	32
Figura 13 - Processo de purificação com uso de cloro.	33
Figura 14 - Comparação entre os métodos: cloração e tratamento hidrotérmico [22,79].	33
Figura 15 - Processo de produção com uso de sulfetação.	34
Figura 16 - Imagem de NET: (a) nanotubos, (b) nanotubos corroídos após 5 dias, e (c) e (d) nanotubos transformados para nanopartículas de rutilo a pós 2 meses [80].	37
Figura 17 - Moinho (Fritsch Pulverisette P-5).	38
Figura 18 - Diagrama de fases da água.	40
Figura 19 - Partes que compõem a autoclave.	40
Figura 20 - Estrutura cristalina formada com o tratamento hidrotérmico.	41
Figura 21 - Análise de DRX da areia de rutilo.	49
Figura 22 - Imagem de MEV da amostra da areia de rutilo sem embutimento (R-0).	50
Figura 23 - Imagem de MEV com os posicionamentos das análises de EDS da	

amostra de areia de rutilo embutida em resina epóx (R-0).	50
Figura 24 - EDS de regiões da imagem da areia de rutilo embutida. (a) Spectrum 1 (fase muito clara). (b) Spectrum 2 (fase cinza clara). (c) Spectrum 3 (fase cinza). (d) Spectrum 4 (fase cinza escura).	51
Figura 25 - Análise de DTP do precursor.	52
Figura 26 - Análise de DTP para o precursor moído (15min, 30min, 45min, 60min e 90min).	53
Figura 27 - Análise de DTP (acumulativa) para o precursor moído (15min, 30min, 45min, 60min e 90min).	53
Figura 28 - Análise do produto da areia de rutilo submetido ao tratamento hidrotérmico (140°C e 70h). (a) MEV e EDS. (b) MET e EDS.	56
Figura 29 - Análise de MEV e EDS do produto da areia de rutilo submetido ao tratamento hidrotérmico (190°C e 70h).	57
Figura 30 - Análise de MET e EDS do produto da areia de rutilo submetido ao tratamento hidrotérmico (190°C e 70h). EDS 1: nanofita grande (180nm). EDS 2: nanofita menor (98nm).	57
Figura 31 - DRX de HT-R0 (140°C e 70h).	59
Figura 32 - Imagens de MET do produto HT-R15. (a) região com presença de nanofitas. (b) região com presença de nanotubos.	60
Figura 33 - EDS da região de nanofitas marcado pelo círculo vermelho na imagem de MET.	60
Figura 34 - EDS de duas regiões distintas: nanotubos e nanofitas.	61
Figura 35 - DRX do produto HT-R15.	62
Figura 36 - Imagens de MET do produto HT-R30. (a) região com nanotubos e nanofitas. (b) região de nanofitas. (c) região de nanotubos.	63
Figura 37 - Imagens de MET da amostra HT-R30, outra região com presença de nanofitas e nanotubos. (a) Presença de uma nanofita grande e nanotubos. (b) Imagem ampliada de (a).	63
Figura 38 - EDS do produto HT-R30 em regiões com nanotubos e nanofitas.	64
Figura 39 - DRX do produto HT-R30.	65
Figura 40 - Imagens de MET da amostra HT-R45. Nanofitas com tamanhos variados.	66
Figura 41 - EDS do produto HT-R45.	66
Figura 42 - DRX do produto HT-R45.	67
Figura 43 - Imagens de MET do produto HT-R60. (a) região com presença de nanotubos e nanofitas. (b) região com presenças de fitas com diâmetros	

grandes.	67
Figura 2 - EDS do produto HT-R60.	68
Figura 45 - DRX do produto HT-R60.	69
Figura 46 - Imagens de MET do produto HT-R90.	70
Figura 47 - EDS do produto HT-R90 para fitas com diâmetros diferentes.	70
Figura 48 - DRX do produto HT-R90.	72
Figura 49 - Precursor moído por tempos variados. (a) LPS e (b) tabela com o precursor moído e suas respectivas áreas superficiais específicas e produtos.	73
Figura 50 - Imagens de MET da amostra HT-R60(30h). Presença de estruturas em formação.	75
Figura 51 - Imagens de MET da amostra HT-R60(30h). (a) Região com uma grande nanofitas e emaranhados de nanotubos e nanofitas menores. (b) Região ampliada da imagem (a) com presença de nanotubos. (c) Região ampliada de (a) com presença de nanofitas.	75
Figura 52 - EDS do produto HT-R60(30h). Região com estrutura em formação sinalizada pelo círculo vermelho.	76
Figura 53 - EDS do produto HT-R60(30h). Região com nanofitas sinalizada pelo círculo vermelho.	76
Figura 54 - EDS do produto HT-R60(30h). Região com nanofita muito larga.	77
Figura 55 DRX do produto HT-R60(30h).	77
Figura 56 - Imagens de MET do produto HT-R60(200h). (a, b, c) Região com mistura de nanofitas e nanotubos. (d) Região com a presença de nanofitas grandes.	78
Figura 57 - Histograma relacionando a quantidade de nanofitas com o diâmetro.	79
Figura 58 - EDS do produto HT-R60(200h). Região com nanofitas sinalizada pelo círculo vermelho.	79
Figura 59 - DRX do produto HT-R60(200h).	80
Figura 60 - Esquema de formação de nanofitas e de nanotubos. Setas pretas indicam a direção do crescimento.	81
Figura 61 - Imagens de MET dos produtos obtidos a partir do aumento do tempo de síntese. (30h) estruturas em formação, nanotubos e nanofitas, (70h) nanotubos e nanofitas e (200h) nanotubos e nanofitas.	81
Figura 62 - Imagens de MET da amostra HT-R60(200h) com envelhecimento ácido. (a) região com a presença da mistura de nanofitas e nanopartículas. (b) imagem com aumento da região com nanofitas. (c, d) imagens com	

aumento da região com nanopartículas.	82
Figura 63 - Imagens de MET e EDS do produto HT-R60(200h) envelhecimento ácido. (a) região com nanofita. (b) região com nanopartículas.	83
Figura 64 - DRX do produto HT-R60(200h) envelhecimento ácido.	83
Figura 65 - Imagens de MET da amostra sódica (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.	84
Figura 66 - EDS da amostra sódica (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.	84
Figura 67 - Imagens de MET da amostra protonizada (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.	85
Figura 68 - EDS da amostra protonizada (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.	85
Figura 69 - Imagens de MET da amostra trocada com Fe (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.	86
Figura 70 - EDS da amostra trocada com Fe (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.	86
Figura 71 - Imagens de MET da amostra trocada com Co (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.	87
Figura 72 - EDS da amostra trocada com Co (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.	87
Figura 73 - Imagens de MET do produto HT-R60(200h)reautoclavagem.	88
Figura 74 - EDS do produto HT-R60(200h)reautoclavagem.	88
Figura 75 - DRX do produto HT-R60(200h)reautoclavagem.	89
Figura 3 - Imagens de MET do produto do envelhecimento ácido: (a)HT-R60(200h)env. ácido e (b) amostra sódica produzida pela Petrobrás.	90

Lista de tabelas

Tabela 1 - Relação entre o precursor e a morfologia do seu produto [01,51,55-60].	22
Tabela 2 - Relação dos precursores com o tamanho de suas partículas [61].	22
Tabela 3 - Concentração de Na, composição das fases para cada amostra [43].	23
Tabela 4 - Precursor utilizado e tipo de produto obtido [65].	24
Tabela 5 - Diferença entre o valor comercial da areia de Rutilo e TiO ₂ (pigmento) [78].	31
Tabela 6 - Nome dado ao precursor moído.	39
Tabela 7 - Nomes dados aos produtos.	43
Tabela 8 - Análise de Fluorescência de raio-x da areia de rutilo.	48
Tabela 9 - Análise de DTP para o precursor moído.	54
Tabela 10 - Análise de área superficial específica dos produtos da moagem.	55
Tabela 11 - Fluorescência de raio-x de HT-R0.	58
Tabela 12 - Fluorescência de raio-x do produto HT-R30.	65
Tabela 13 - Fluorescência de raio-x do produto HT-R60.	68
Tabela 14 - Fluorescência de raio-x do produto HT-R90.	71