

# 1 Introdução

Nanomateriais unidimensionais baseados em  $\text{TiO}_2$  vem atraindo especial atenção devido às suas potenciais aplicações em dispositivos semicondutores, célula fotovoltaicas, fotocatalisadores, suportes para catalisadores e em geração e armazenamento de hidrogênio entre outras [01-18].

Os primeiros relatos de síntese de nanotubos à base de  $\text{TiO}_2$ , com 70-100 nm de diâmetro interno, apareceram no ano de 1996 onde se utilizou uma elaborada técnica de replicação [19]. Em seguida, duas outras abordagens foram desenvolvidas: (i) síntese por moldagem química (direcionadores químicos) ou física (templates) e (ii) síntese eletroquímica por anodização de Ti. Estes três processos de síntese embora permitam um razoável controle morfológico dos nanotubos policristalinos são limitados do ponto de vista de aplicação industrial devido a sua complexidade e/ou ao alto custo envolvido, seja pelo uso de reagentes caros, direcionadores químicos e *templates* que não são reaproveitados, ou por requerer processos eletroquímicos baseados em equipamentos sofisticados envolvendo alto custo de manutenção e eletrólitos corrosivos. Uma alternativa bastante atrativa e de baixo custo surgiu no final da década de 1990 com a síntese hidrotérmica alcalina de nanotubos monocristalinos à base de  $\text{TiO}_2$ , reportada por Kasuga et al [20,21].

Este novo método de síntese de nanotubos à base de  $\text{TiO}_2$  dispensa o uso de direcionadores químicos, *templates* físicos ou equipamentos sofisticados e de alto custo. Além disso, as temperaturas de síntese são baixas ( $< 200^\circ\text{C}$ ) resultando num baixo custo energético para esta síntese. Portanto, o processo hidrotérmico de síntese de nanomateriais unidimensionais apresenta diversas características necessárias para sua implementação na escala industrial.

Os nanotubos e nanofios produzidos pelo método de Kasuga et al <sup>[21]</sup> apresentam uma estrutura cristalina lamelar, diferente da do  $\text{TiO}_2$  na forma de anatásio ou rutilo, e sua composição química pode variar e incluir diversos cátions alcalinos, alcalino-terrosos ou cátions de metais de transição entre as camadas. Este material é um semicondutor, apresenta alta área superficial e possui a propriedade de troca iônica devido a sua estrutura cristalina lamelar.

Diversos óxidos de Ti já foram empregados com sucesso como precursores para a produção de nanotubos/nanofios através do método de Kasuga, sendo que anatásio e rutilo sintéticos (e suas misturas) são os mais usualmente utilizados.

O uso de areias minerais contendo Ti como precursor é uma opção muito atrativa devido ao seu baixo custo. Suzuki et al [22] sintetizaram nanofibras de titanatos através de tratamento hidrotérmico utilizando areia de rutilo australiana com 96% de  $\text{TiO}_2$  como precursor. De acordo com o nosso conhecimento este é o único relato na literatura da utilização de areias minerais contendo Ti para a produção de materiais 1-D pelo método de Kasuga. No presente trabalho, nanomateriais 1-D de titanatos foram produzidos através do método de Kasuga utilizando areia mineral de rutilo brasileira com 89% de  $\text{TiO}_2$ .

Existem discussões na literatura relativas às forças motrizes que provocam o curvamento das folhas de titanatos para a formação de nanotubos assim como a respeito dos mecanismos que levam à formação de nanofios em detrimento de nanotubos quando condições específicas de tratamento hidrotérmico são utilizadas. As principais forças motrizes propostas para a curvatura de monocamadas ou multicamadas de titanatos para formação de nanotubos são: ambiente químico assimétrico [23-28] e variação na largura das camadas [27, 29,30].

Com relação à formação de nanotubos ou nanofios existem também duas propostas. A primeira considera que inicialmente sempre são formados nanotubos que em certas condições de síntese se transformam em nanofios através do mecanismo de coalescimento [31]. Outra proposta seria que em condições de síntese onde a concentração de  $\text{Ti}^{4+}$  em solução é muito alta a taxa de crescimento da espessura das folhas seria alta de forma que essas folhas muito espessas não poderiam curvar-se para a formação de nanotubos [32]. O efeito do meio alcalino utilizado (NaOH ou KOH) na concentração de  $\text{Ti}^{4+}$  em solução durante a síntese hidrotérmica e por consequência na formação de nanotubos ou nanofios já foi estudada [33]. Entretanto o efeito de outras variáveis de síntese (temperatura, tempo, tipo de precursor e tamanho de partícula do precursor) ainda precisa ser investigado detalhadamente.

Neste trabalho temos como principal objetivo verificar a relação entre o tamanho da partícula do precursor, areia de rutilo, com o a morfologia nanoestruturada do produto obtido após o tratamento hidrotérmico. Para a obtenção de precursores com granulometria variada foram utilizados diferentes tempos de moagem. Sendo também verificada a relação entre o tempo de

moagem do produto e o grau de pureza do produto obtido (aumento do percentual de  $\text{TiO}_2$ ).

Com o objetivo de melhor compreender o mecanismo de formação dos nanotubos/nanofios também foi estudado o efeito do tempo de síntese na morfologia final.

Em diversas de suas potenciais aplicações os nanomateriais 1-D de titanatos podem estar expostos a ambientes quimicamente agressivos. Portanto, no presente trabalho também foi estudado a estabilidade deste material, produzido a partir de areia de rutilo brasileira, em solução aquosa ácida. Sua estabilidade foi comparada com a de nanomateriais 1-D de titanatos, produzidos partindo de anatásio sintético como precursor, quimicamente modificados, isto é, que sofreram troca iônica com diferentes metais.