

2 Revisão bibliográfica

2.1. Nanotubos inorgânicos

Os primeiros nanotubos inorgânicos foram formados na crosta terrestre num processo geológico envolvendo alteração hidrotérmica de minerais como feldspatos ou olivina originais de rochas vulcânicas. Estes minerais como halloysita e chrysotila pertencem às argilas dos grupos do caulim e da serpentina, respectivamente, tendo como sua base estrutural lamelas do tipo gibsita (ou brucita) e de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. Halloysita, por exemplo, forma nanotubos com diâmetros entre 40-80nm e comprimentos de até 1.2 μm [34]. Estes nanotubos naturais estão sendo visados para diversas aplicações em cerâmica avançada, recobrimentos e armazenamento de hidrogênio, para mencionar algumas das aplicações.

Em 1991 foram sintetizados nanotubos de carbono [35] ao enrolar monocamadas do grafite. Nos anos seguintes foi demonstrado [36] que estas nanoestruturas 1-D podem possuir propriedades eletrônicas, óticas ou mecânicas completamente novas. Em seguida foram sintetizados outros nanotubos [37] de materiais calcogenetos (MoS_2 , WS_2 , NbSe_2 , etc.) com estrutura cristalina lamelar, semelhante à do grafite. Entre os halogenetos, nanotubos de NiCl_2 foram sintetizados [38].

Nos anos seguintes foram obtidos nanotubos de diferentes óxidos [39,40] TiO_2 , $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$, V_2O_5 (estrutura do tipo $\text{BaV}_7\text{O}_{16} \cdot x \text{nH}_2\text{O}$), $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 .

Todos esses nanotubos podem ser classificados em quatro grupos de acordo com tipo de costura, tipo de cristalinidade e uso de agente direcionador de estrutura:

- 1) Nanotubos costurados, monocristalinos (carbono, calcogenetos, halogenetos).
- 2) Nanotubos não costurados, tipo pergaminho, monocristalinos ($\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_{4-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{17}$)

- 3) Nanotubos não costurados, tipo pergaminho, monocristalinos sintetizados com um agente direcionador de estrutura (V_2O_5)
- 4) Nanotubos policristalinos ou amorfos (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , SiO_2)

Ao analisar a estrutura cristalina das fases que formam nanotubos dos grupos 1-3 conclui-se que todas estas fases possuem uma estrutura cristalina lamelar. Portanto, estrutura cristalina lamelar pode ser identificada como um importante pré-requisito para a formação de nanotubos monocristalinos. O método hidrotérmico de síntese destes nanotubos, sem uso de um agente direcionador, é o método economicamente mais viável para a produção em escala industrial [19]. Outros métodos como sulfurização (ZnS , MoS_2 , WS_2), síntese direta a partir de uma fase gasosa (MoS_2 , WS_2) ou decomposição de precursor (NbS_2 , TaS_2) embora produzam em geral nanotubos de alta qualidade (especialmente os primeiros dois métodos) são complicados e caros. Por outro lado, os nanotubos de titanatos ($Na_{2-x}H_xTi_3O_7$) [20,41-44] e niobatos ($K_{4-x}H_xNb_6O_{17}$) [29] lamelares são produzidos pelo método hidrotérmico sem necessidade de se usar um agente direcionador.

2.2. Síntese hidrotérmica

2.2.1. A síntese pioneira de Kasuga

Foi o primeiro a usar o tratamento hidrotérmico e obteve através deste método um produto nanoestruturado com morfologia tubular.

Em seu trabalho pioneiro Kasuga utilizou dois tipos de materiais como precursor [20]: uma mistura de TiO_2 e SiO_2 em uma razão de 80:20 (TiO_2/SiO_2) e TiO_2 comercial (Degussa P-25) [45] formado por uma mistura de anatásio e rutilo. A mistura de TiO_2 e SiO_2 sofreu um preparo para ser utilizada como precursor. Este preparo consiste em uma síntese feita pelo método sol-gel seguida por calcinação de $600^\circ C$ por 2h que deu origem a nanocristais de anatásio com área superficial de aproximadamente $150m^2/g$. Quando comparado o tamanho médio dos cristais dos dois precursores utilizados é verificado que o tamanho do Degussa P-25 é muito superior ao do sintetizado.

Os dois precursores foram submetidos ao tratamento hidrotérmico a temperatura de 110°C por 20h em solução aquosa 10M NaOH, tendo como resultado a formação de nanotubos. Foi verificado que a área superficial do produto teve um aumento superior a 200% quando comparado a do precursor.

Observou que para a formação de nanotubos seriam necessários os seguintes parâmetros de síntese: temperatura mínima de 60°C e concentração mínima de 5moles/L de NaOH. Foi observado também que a presença de SiO₂ em um dos precursores utilizados não interferia na formação dos nanotubos.

No ano seguinte Kasuga publicou um artigo mostrando resultados com o uso do rutilo como precursor [21]. Usou os mesmos parâmetros de síntese (110°C, 20h e 10M NaOH), mas após o tratamento hidrotérmico foram feitas lavagens de vários tipos. E neste mesmo trabalho foi proposto que durante o tratamento hidrotérmico era formado um material amorfo e somente durante a lavagem ácida os nanotubos eram formados, mas esta teoria seria posteriormente derrubada.

2.2.2. Efeito dos parâmetros de síntese

As principais vantagens da síntese hidrotérmica são: o baixo custo, a velocidade da reação aumenta com um pequeno aumento da temperatura de síntese, pode ser formado novo produto metaestável, a síntese ocorre em um sistema fechado diminuindo a poluição e os reagentes podem ser reaproveitados [46].

No caso da síntese hidrotérmica utilizada no método de Kasuga os principais parâmetros de síntese são: tipo de base, molaridade da solução alcalina, temperatura, tempo, tipo de precursor, tamanho das partículas do precursor e tipo de lavagem.

Na tentativa de aperfeiçoar a síntese, Bavykin [32,33,47-49] observou que os produtos obtidos após tratamento hidrotérmico em soluções com bases diferentes, NaOH e KOH, apresentavam diferenças nas suas morfologias. Foi mostrado que KOH é mais agressivo durante o tratamento que o NaOH, pois com o uso de KOH nanotubos são formados em uma faixa de temperatura de 55°C até 115°C e nanofitas se formam a temperaturas superiores a 115°C, já

para o uso de NaOH a formação de nanotubos ocorre na faixa de 110°C até 160°C e temperaturas superiores a 160°C levaria a formação de nanofitas.

Bavykin experimentou utilizar uma mistura entre NaOH e KOH no tratamento, com a intenção de acelerar o processo de formação ou poder preparar nanotubo a uma temperatura abaixo de 110°C que permite a utilização de reatores abertos na síntese em vez de autoclaves, pois a temperatura de ebulição desta mistura está em aproximadamente 110°C. Sabendo que a concentração de titânio necessária para a formação de nanotubos é aproximadamente 2 mol dm^{-3} , essa mistura das bases tem que alcançar este valor e mantê-lo. Mas como já foi mencionado o KOH é muito mais agressivo que o NaOH, portanto somente um pouco de KOH deve ser adicionado nesta mistura. Através de experimentações chega-se a seguinte mistura das frações das bases (NaOH/KOH): $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ de KOH para $9,8 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaOH.

A molaridade da base apresenta grande influência no produto obtido. Alguns pesquisadores investigaram sobre o efeito da concentração de NaOH variando a concentração de 2,5M a 20M. Foi constatado que há maior quantidade de nanotubos no produto quando a concentração de NaOH fica em torno de 10M a 15M [20,50,51].

Morgan [52] estudou a relação entre concentração da base (NaOH) utilizada no tratamento hidrotérmico, temperatura e o produto obtido, como resultado do seu estudo apresentou um diagrama que pode ser visto da figura 1.

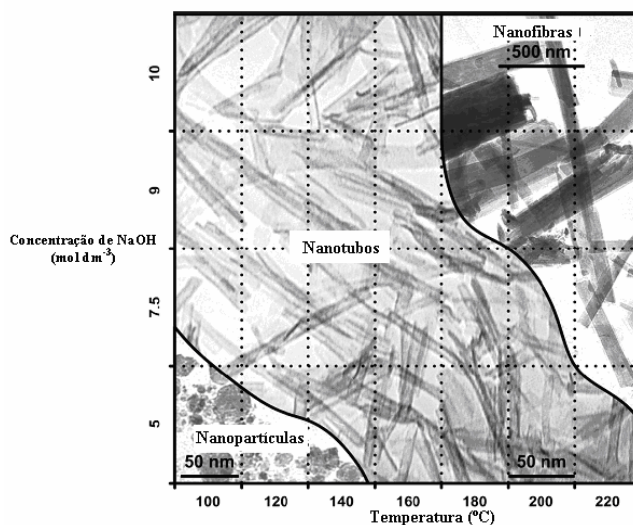


Figura 1 - Relação entre concentração da base e temperatura na formação do material nanoestruturado [52].

Temperatura e o tempo de duração são fatores importantes para a formação do produto nanoestruturado. Algumas pesquisas foram feitas e chegou-se a uma relação entre tempo, temperatura e transformação (morfologia do produto) [31,53], como mostra a figura 2. Para a construção deste gráfico que associa temperatura, tempo e transformação, foi utilizado como precursor nanopartículas de TiO_2 comercial com tamanho variando entre 50 e 400nm.

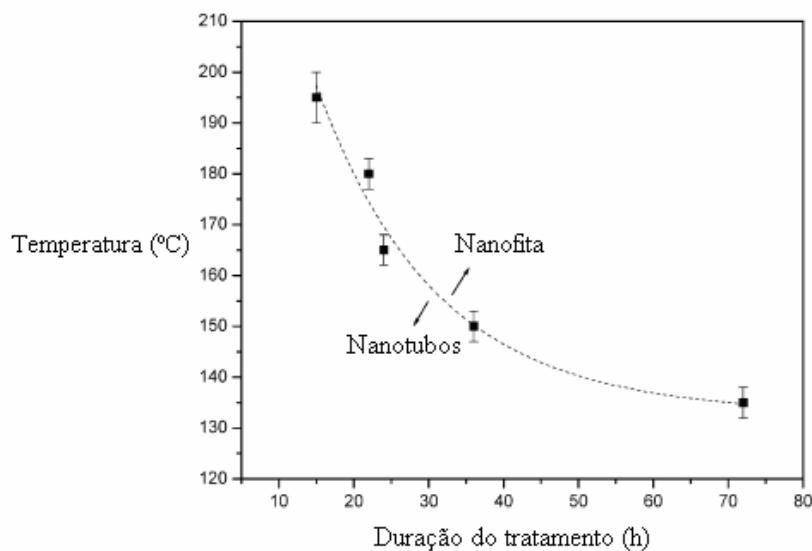


Figura 2 - Relação entre temperatura, tempo de duração e o produto obtido [53].

Armstrong et al [01,54] usaram o anatásio como precursor e concluíram que com apenas a variação da temperatura a morfologia do produto pode ser alterada. Com uma temperatura de 150°C é obtido nanotubos, mas quando esta temperatura é elevada para o valor de 170°C nanofitas são formadas. Conclui-se que o aumento da temperatura leva a formação de nanofitas, o que vai de acordo com a idéia de Bavykin [29].

Na tabela 1 foram listados os tipos de morfologia dos produtos que já foram obtidos partindo-se de diferentes precursores relatados na literatura.

Tabela 1- Relação entre o precursor e a morfologia do seu produto [01,51,55-60].

Nanotubos	Outras morfologias 1-D
TiO ₂ (Anatásio)	TiO ₂ (Anatásio)
TiO ₂ (Rutilo)	TiO ₂ (Rutilo)
P-25(mistura de anatásio e rutilo)	TiO ₂ (amorfo)
TiO ₂ (amorfo)	Ti (metálico)
Ti (metálico)	TiO
	Ti ₂ O ₃
	TiO ₂ (broquita)
	Areia de rutilo
	Na ₂ Ti ₃ O ₇
	TiF ₄
	TiOSO ₄ x H ₂ O

Como os outros parâmetros de síntese utilizados são exatamente os mesmos não se pode afirmar que um tipo de morfologia seja determinado apenas pelo precursor utilizado. O que se pode concluir é que todos estes precursores produzem um produto com morfologia 1-D.

Menzel et al [61] também associaram o tipo do precursor em relação à morfologia obtida após o tratamento hidrotérmico. A tabela 2 mostra os precursores utilizados e o tamanho médio de suas partículas.

Tabela 2 -Relação dos precursores com o tamanho de suas partículas [61].

Precursor	Média do tamanho das partículas
TiO ₂ rutilo (99,5%)	Alguns μm
TiO ₂ anatásio (>99%)	~5nm
TiO ₂ rutilo/anatásio	30-40nm

Após submeter este três precursores ao tratamento hidrotérmico foi observado produtos com morfologias diferentes. Como resultado foi obtido tanto para o rutilo quanto para o anatásio um produto formado por nanofitas ou nanofibras, já para a mistura de rutilo e anatásio o produto apresentou somente nanotubos.

Morgado et al [62] verificaram se o tamanho da partícula do precursor influenciaria na morfologia do produto. Foi utilizado anatásio com dois tamanhos de partículas diferenciados: diâmetro médio de 200nm e área superficial de $7\text{m}^2/\text{g}$ e diâmetro médio de 8nm e área superficial de $150\text{m}^2/\text{g}$. No produto produzido pelo precursor de maior diâmetro somente nanotubos estavam presentes, mas para o outro precursor (menor diâmetro) o rendimento de nanotubos produzidos foi menor e ocorreu a formação de estruturas em camadas (nanofitas). Então o grupo chega à conclusão que a diminuição do tamanho do precursor facilita o processo de dissolução e recristalização durante o tratamento hidrotérmico, por tanto se torna muito mais fácil à cristalização de nanofitas do que seu curvamento para a formação de nanotubos.

Analisando a influência da lavagem no produto, Morgado et al [43] mostraram a relação do tipo de lavagem após o tratamento hidrotérmico com a concentração de sódio no produto. A figura 3 mostra os três tipos de lavagens que foram realizadas.

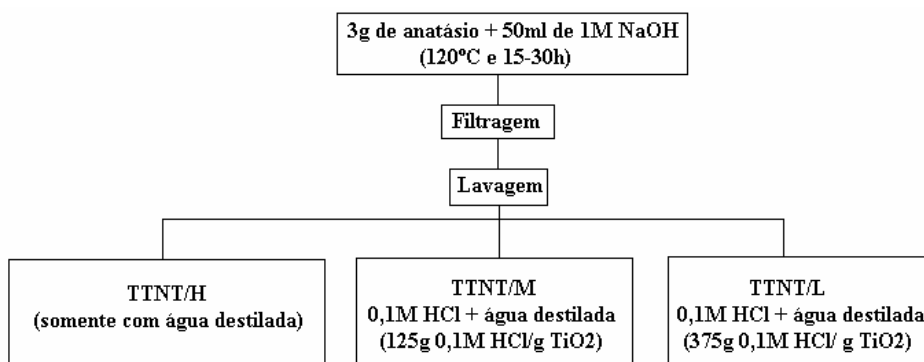


Figura 3 - Etapas do processo de preparo das amostras.

Com a lavagem ácida (HCl) é observada a retirada do sódio da composição da fase, quando ocorre o aumento da quantidade de HCl na solução mais fácil é a remoção do sódio da estrutura, a tabela 3 mostra este resultado.

Tabela 3 - Concentração de Na, composição das fases para cada amostra [43].

Amostras	Concentração de Na (%)	Composição $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
TTNT/H	9,87	$\text{Na}_{1.2}\text{H}_{0.8}\text{Ti}_3\text{O}_{7.0.8}\text{H}_2\text{O}$
TTNT/M	6,39	$\text{Na}_{0.7}\text{H}_{1.3}\text{Ti}_3\text{O}_{7.0.5}\text{H}_2\text{O}$
TTNT/L	1,22	$\text{Na}_{0.1}\text{H}_{1.9}\text{Ti}_3\text{O}_{7.0.1}\text{H}_2\text{O}$

Suzuki et al [24] era até então o único grupo a utilizar areia de rutilo como precursor. Como morfologia este grupo encontrou somente nanofitas e recentemente dentro do grupo da PUC foi descoberto que areia de rutilo submetida ao tratamento hidrotérmico gera um produto nanoestruturado com morfologia tubular, o que gerou uma patente (pedido de patente PI 0702445-2, depositado em 19/04/2007, título: “Nanomateriais de titanatos e processo para sua obtenção”. International Publication Number: WO2008/128309 A2. International Publication Date: 30/10/2008). O trabalho deste grupo foi somente exploratório e nesta dissertação esta pesquisa está sendo desenvolvida e aprofundada.

O artigo publicado por este grupo [69] utiliza a areia de rutilo como precursor e analisa a relação do tamanho da partícula do precursor com a morfologia do produto. Os resultados obtidos nesta dissertação não podem ser comparados com o deste artigo devido à diferença entre os equipamentos utilizados para a moagem.

O grupo também trabalha com areia cominuída nos seguintes tempos: 30, 60 e 90min. Quando analisado o tamanho das partículas após a moagem é verificado que em 90min partículas deixam de diminuir o seu tamanho aparentemente aumenta devido à formação de aglomerados [70,71].

Na tabela 4, é apresentada a relação entre o precursor utilizado para o tipo de produto obtido (morfologia predominante).

Tabela 4 - Precursor utilizado e tipo de produto obtido [65].

Areia de rutilo brasileira (precursor)			Produto do tratamento hidrotérmico (140°C e 70h)	
Tempo de moagem (min)	Tamanho médio da partícula medido por LPS (μm)	Tamanho do cristal medido por DRX (nm)	Tipo	Diâmetro (nm)
0	200	297	nanofibras	20-50
30	0.5	18	nanofibras	4-20
60	0.28	7.5	nanotubos	7-10
90	0.28	8.5	nanofibras	15-35

2.3. Estrutura cristalina dos titanatos

Titanatos lamelares são formados por octaedros de TiO_6 que se conectam por vértices e arestas. Esses titanatos se arranjam de várias maneiras originando polimorfos de TiO_2 e variadas formas de titanatos lamelares.

Os polimorfos de TiO_2 são: anatásio e rutilo (tetragonais), brookita (ortorrômbica) e $\text{TiO}_2(\text{B})$ (monoclínica). A figura 4 mostra a diferença entre essas estruturas cristalinas.

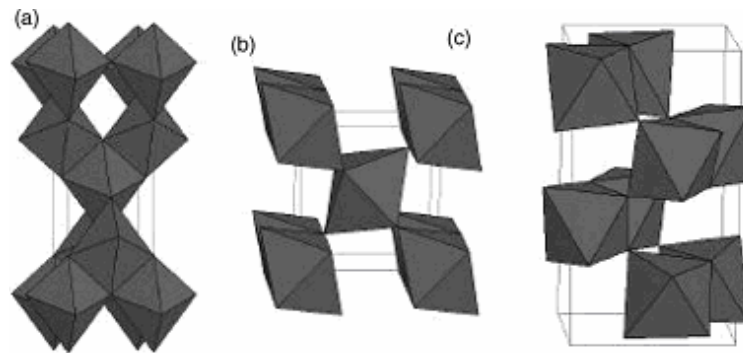


Figura 4 - Estrutura do cristal do anatásio (a), rutilo (b) e brookita (c) [66].

Rutilo é a fase termodinamicamente mais estável, mas cineticamente o anatásio é o mais provável, pois sua transformação em rutilo é muito lenta em temperatura ambiente e por isso na prática não ocorre [66]. Já a brookita é um polimorfo menos estudado e de menor aplicabilidade [67].

A maioria dos titanatos de metal alcalino pertence à série $\text{A}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$, sendo $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$. Esses titanatos são formados por redes lamelares constituídas de octaedros de TiO_6 com espaços interlamelares ocupados por cátions de metais alcalinos (A) que mantêm a neutralidade de cargas (figura 5). A estrutura cristalina destes titanatos é do tipo monoclínica.

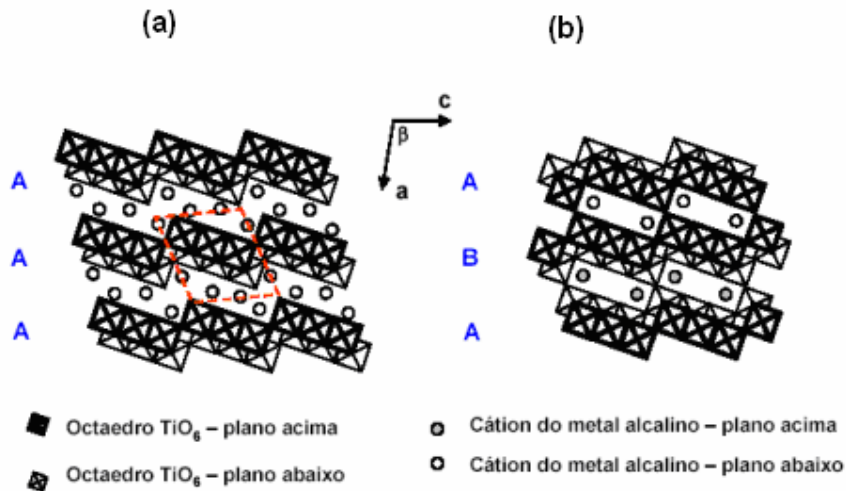


Figura 5 - Estruturas lamelares vistas na direção cristalográfica "b": (a) $Na_2Ti_3O_7$ e (b) $Na_2Ti_6O_{13}$ [06].

As redes lamelares que constituem os titanatos são formadas por tiras de unidades octaédricas compartilhadas por suas arestas em um nível abaixo e acima formando uma camada em ZIGUEZAGUE e suas camadas se unem umas as outras por suas extremidades para formar uma estrutura em degraus [68]. O tamanho destes degraus se dá pelo tipo de cátion monovalente presente no espaço interlamelar. É importante mencionar que os cátions podem ser trocados por prótons sem a perda da estrutura lamelar [69-71].

Os membros da série com a menor relação entre metal alcalino e titânio se classificam na família das estruturas cristalinas do tipo túnel, que são aquelas formadas pela conexão de octaedros de camadas opostas unindo as lamelas (figura 5) [72]. É importante mencionar que este tipo de estrutura por ser condensada, não acomoda água interlamelar e apresenta muito menor chance de troca iônica do que a das estruturas lamelares abertas. Mas tal estrutura apresenta alta capacidade isolante e estabilidade química [73].

Com relação a $TiO_2(B)$ é menos denso que as demais estruturas de TiO_2 (anatásio, brokita e rutilo), fazendo com que se torne um excelente eletrodo hospedeiro para a intercalação de íons de lítio em baterias recarregáveis [74].

2.4. Modelos da formação dos nanotubos

Kasuga foi o primeiro a obter um material nanoestruturado composto de titanatos, isso ocorreu em 1998 [20]. Kasuga utilizava anatásio como precursor e

o submetia a um tratamento hidrotérmico seguido de lavagem ácida obtendo como resultado material nanoestruturado (figura 6) [21,75]. Essa descoberta é até hoje a motivação para pesquisas, tudo isso devido ao método simples de obtenção do material nanoestruturado e a baixa temperatura que é utilizada durante o tratamento hidrotérmico.

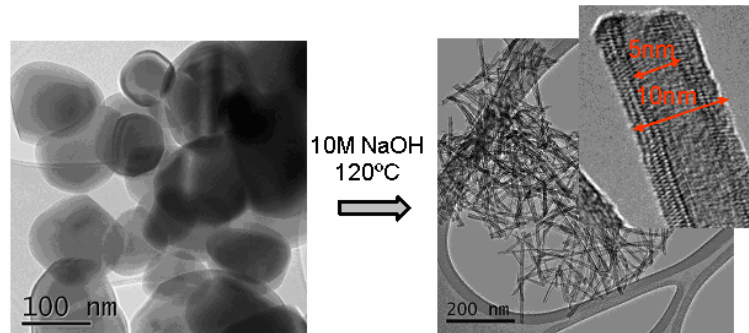


Figura 6 - Transformação do Anastásio em nanotubos de titanatos.

A proposta de Kasuga sobre a formação dos nanotubos diz que as nanoestruturas são formadas após o tratamento hidrotérmico, ocorrendo à formação do produto nanoestruturado com morfologia tubular durante a lavagem ácida que ocorre após o tratamento hidrotérmico. No entanto, várias pesquisas foram feitas posteriormente e mostraram o contrário. Como exemplo destas pesquisas pode-se citar uma [26,76] na qual, foi feita a lavagem com etanol e acetona sendo observado que o produto nanoestruturado era o mesmo do obtido após lavagem ácida.

A partir desta constatação foi preciso uma nova investigação e novas teorias foram formuladas. Essas novas teorias afirmam que a formação dos nanotubos ocorre durante o tratamento hidrotérmico.

Zhang afirmou que a formação dos nanotubos ocorre através do enrolamento de uma única nanoplaca formada durante o tratamento hidrotérmico [23-28]. Durante esse processo de tratamento ocorre a quebra das ligações de Ti e O do precursor devido à presença da base (NaOH) na mistura, esses átomos que se desprenderam de sua estrutura cristalina começam a aumentar a concentração da solução aquosa (parte líquida) até o momento em que ocorre a saturação e é formada por recristalização uma nova estrutura cristalina do tipo de titanato em camada. A figura 7 mostra esta formação.

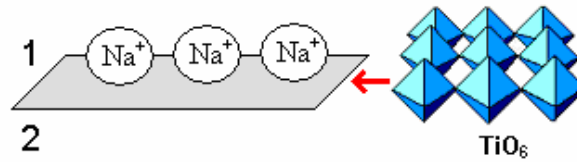


Figura 7 - Nanoplaça de titanatos.

Com a formação desta estrutura cristalina, ambientes químicos diferentes estão presentes, produzindo energia superficial diferentes. Na superfície 1 da nanoplaça ocorre a ligação com o sódio (Na^+) alcançando uma menor energia, já na superfície 2 não ocorrem as ligações e por isso não é alcançada a menor energia, portanto sua energia superficial é maior do que a da superfície 1. A diferença de energia superficial entre as superfícies 1 e 2 provoca a curvatura de um dos lados da nanoplaça. Tudo isso ocorre com o intuito de se alcançar a menor energia do sistema, já que no momento em que a curvatura acontece a superfície 2 consegue se ligar aos átomos de sódio diminuindo sua energia superficial. Neste momento começa a formação do nanotubo. A figura 8 mostra a transformação.

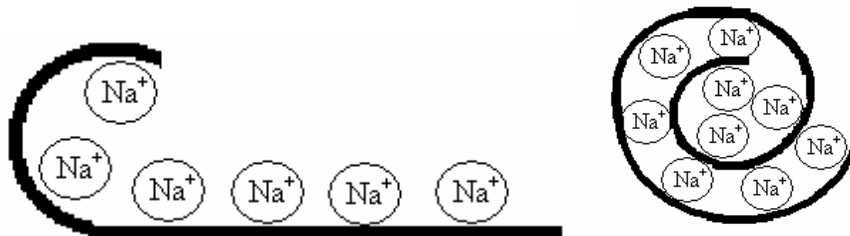


Figura 8 - Formação do material nanoestruturado.

Nesta teoria também é mencionado o surgimento de uma energia de deformação que vai se opor ao curvamento da nanoplaça, como é demonstrado na figura 9.

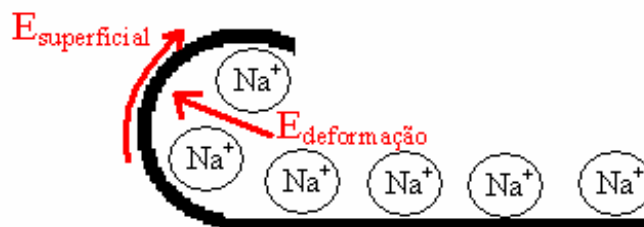


Figura 9 - Energias associadas ao processo de formação do material nanoestruturado.

Essa energia contra aparece com a deformação das ligações interatômicas durante a curvatura da nanoplaca. Zhang sugere uma relação entre essas energias de deformação e superficial:

$$E_{\text{nanoplaca}} = \frac{\alpha}{R^2} - \frac{\beta}{R}$$

A energia da nanoplaca está associada a uma combinação entre uma constante relacionada a elasticidade das nanoplacas α , uma constante relacionada a energia superficial β e o raio de curvatura R . Logo, α / R^2 está representando a energia de deformação enquanto β / R é a força motriz de curvamento proveniente da diferença de ambientes químicos dos dois lados da nanoplaca. Para que ocorra a curvatura e enrolamento da nanoplaca é preciso que a parte β / R seja maior que a outra parte.

Por outro lado, temos a proposta de Bavykin [27,29,30] que se difere da de Zhang. Bavykin sugere que as nanocamadas de titanato, durante o processo de dissolução / cristalização, são formadas com tamanhos diferentes (figura 10 (a,b)) e para alcançar a energia mínima ocorre a curvatura das nanocamadas (figura 10 (c)). Essa curvatura é provocada pela diferença de energia superficial que ocorre entre as camadas, já que os átomos da camada maior (com maior comprimento) não estão completamente ligados e a partir deste momento começa ocorrer a acomodação das camadas por meio de curvamento. Com todas essas deformações temos como resultado o surgimento de tensões mecânicas no sistema. Outra idéia do Bavykin que diverge da proposta de Zhang é a formação de várias nanocamadas durante o processo hidrotérmico.

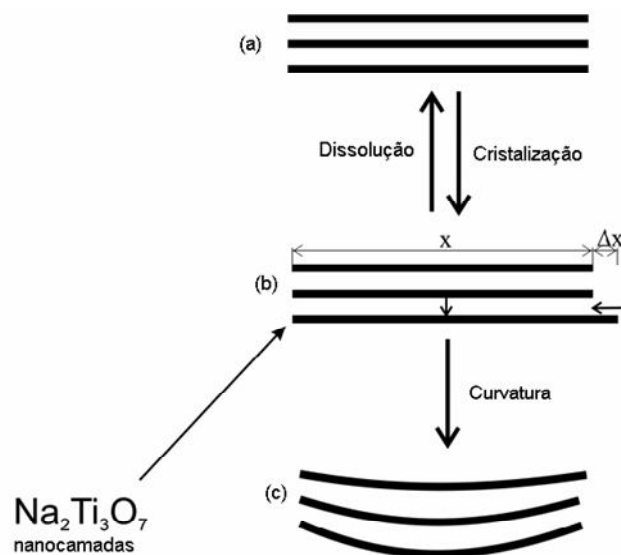


Figura 10 - Teoria de Bavykin. (a) nanocamadas, (b) nanocamadas formadas com tamanhos diferentes, (c) acomodação das nanocamadas para obter a menor energia [29].

E como estímulo a compreensão da formação dos nanotubos, Bavykin afirmou que somente controlando a morfologia do produto que as aplicações dos nanotubos serão possíveis [29].

Para alguns pesquisadores, os modelos de Zhang e Bavykin estão equivocados. Segundo o modelo de Kukovecz [77] a sequência proposta: formação de nanoplacas e enrolamento (Zhang) ou curvamento (Bavykin) está errada.

Ao estabelecer seu modelo de formação ele utiliza o anatásio como precursor submetendo-o ao tratamento hidrotérmico. É observado que após uma hora de tratamento começa a formação de nano-objetos curvos na superfície das partículas do precursor, depois de três horas é nítida a presença de emaranhados denominados de nanolaços, esses nanolaços são pequenos espirais de pequeno comprimento e, após 72 horas, os nanolaços desaparecem, sendo predominante a presença de nanotubos é predominante. Através desta observação, Kukovecz chega à conclusão de que a dissolução de titânio e oxigênio durante o tratamento hidrotérmico alcalino dá origem aos nanolaços que depois crescem de forma unidimensional dando origem aos nanotubos. Em resumo: a formação dos nanotubos não possui relação com encurvamento das nanoplacas, mas se mantém associada à formação de nanolaços que com o passar do tempo de tratamento hidrotérmico passam por crescimento direcionado dando origem aos nanotubos, mostrado pela figura 11.

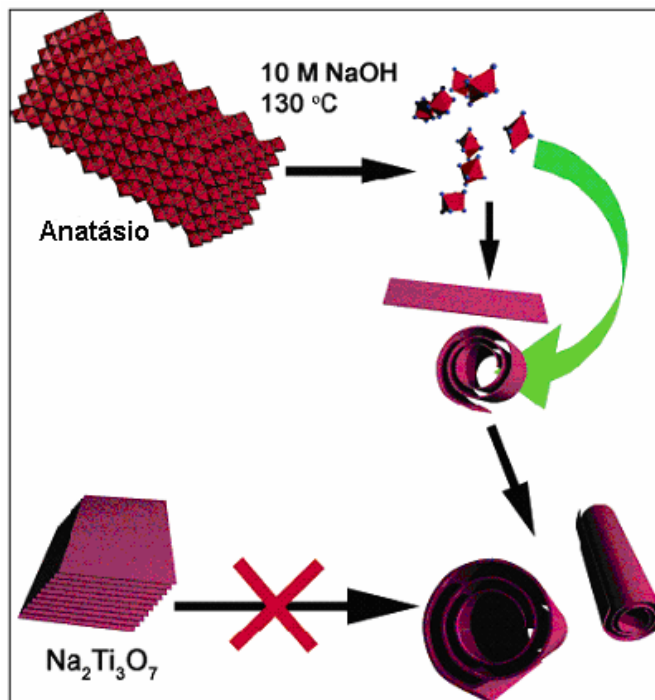


Figura 11 - O modelo de Kukovecz [77].

2.5. Vantagens do uso da areia de rutilo

Um dos estímulos ao uso da areia de rutilo como precursor é a diferença do seu valor comercial com relação ao TiO₂(pigmento). A tabela 5 demonstra esta diferença de preço.

Tabela 5 - Diferença entre o valor comercial da areia de Rutilo e TiO₂ (pigmento) [78].

Precursor	Preço por tonelada
Areia de Rutilo (95-96% de TiO ₂)	U\$\$ 420,00
TiO ₂ (pigmento – 99% de TiO ₂)	U\$\$ 2000,00

Alguns países produzem esta areia: Austrália, África do Sul, Estados Unidos, Noruega, Canadá, Brasil entre outros.

Os processos utilizados para a purificação do óxido de titânio são consumidores excessivos de energia e poluidores do meio ambiente. A primeira etapa é o beneficiamento físico, como mostra a figura 12.

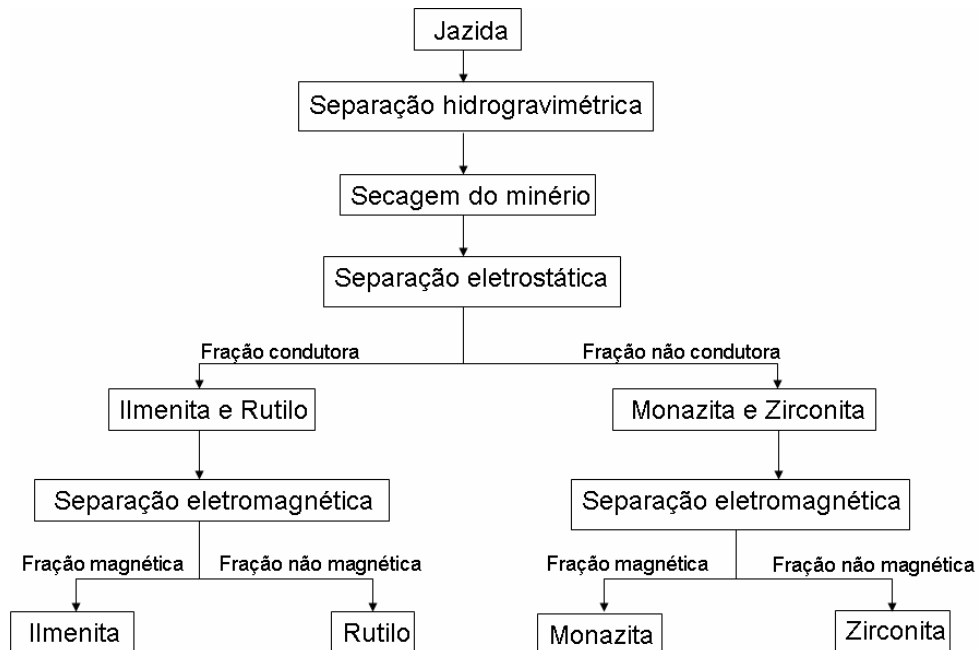


Figura 12 - Processo de purificação com consumo excessivo de energia.

Como pode ser visto na etapa da separação eletrostática os materiais condutores são separados dos materiais não condutores e neste estágio o rutilo e ilmenita por serem condutores são separados do Zirconita e da monazita. E através da segunda etapa (separação eletromagnética) a Ilmenita já pode ser separado do rutilo, pois o elemento ferro é presente em sua composição (FeTiO_3) a tornando magnética.

A etapa posterior ao beneficiamento físico é o beneficiamento químico. Neste caso dois métodos são utilizados: sulfetação (ou do sulfeto) e cloração (ou do cloreto). O fluxograma do método da cloração pode ser visto na figura 13.

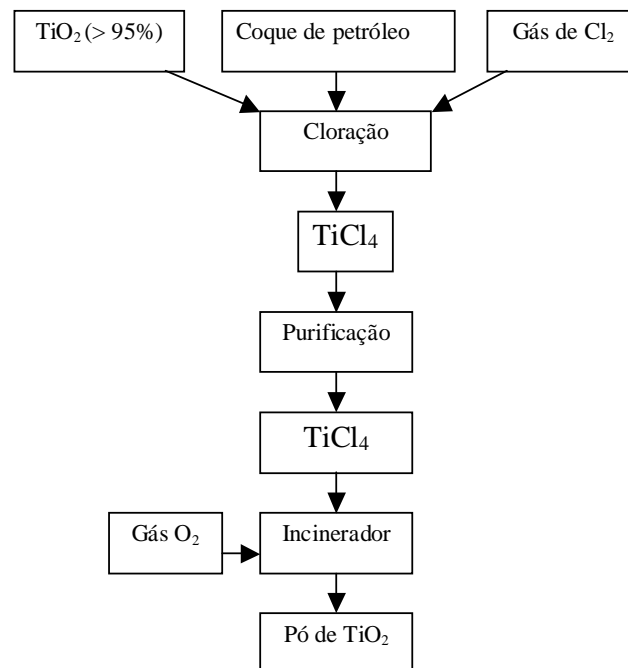


Figura 13 - Processo de purificação com uso de cloro.

Neste processo o titânio do rutilo é separado com a presença do cloro formando um cloreto e após é adicionado o oxigênio e retirado o cloro, formando assim o óxido de titânio comercial. A figura 14 mostra a diferença entre este processo e o tratamento hidrotérmico, sendo o tratamento hidrotérmico um processo direto para a produção do material nanoestrurado e o método da cloração além de consumir mais energia necessita de equipamentos muito caros.

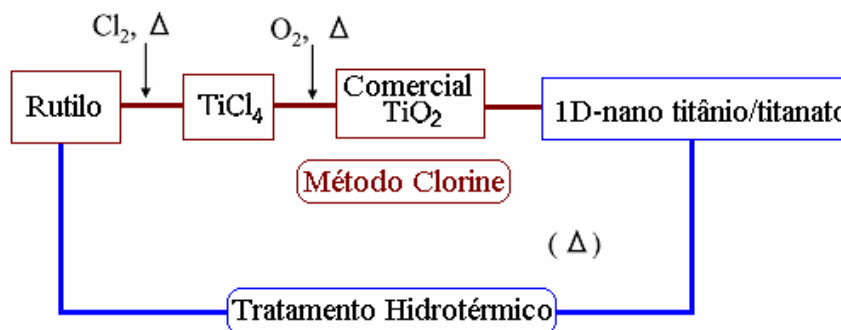


Figura 14 - Comparação entre os métodos: cloração e tratamento hidrotérmico [22,79].

O outro tipo de processo é a sulfetação que através da ilmenita é produzido o pó de TiO₂, como mostra a figura 15.

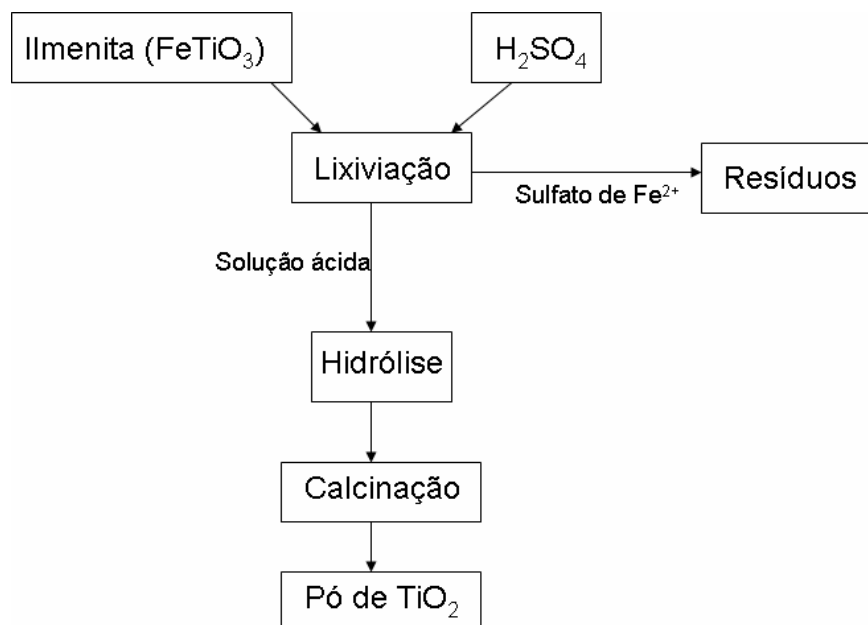


Figura 15 - Processo de produção com uso de sulfetação.

O tratamento hidrotérmico além de produzir material em nanoescala, consegue aumentar a purificação do precursor. Quando utilizamos a areia de rutilo como precursor em tratamento hidrotérmico temos como resultado um produto nanoestruturado de cor branca, isso mostra que ocorreu a purificação já que a areia em seu estado original apresenta um tom amarronzado. Além disso, essa purificação foi confirmada utilizando fluorescência de raios-X.

2.6. Propriedades e potenciais aplicações

Os pioneiros no estudo das propriedades dos titanatos foram Ushida et al [02] e Sun et al [03]. Eles verificaram que este material apresentava propriedades fotovoltaicas, óticas e magnéticas, além de suas potenciais aplicações.

Com relação à fotoluminescência, Sun et al [03] verificou que titanatos com composição $\text{Na}_{0,75}\text{H}_{1,25}\text{Ti}_3\text{O}_7$ apresentavam tal característica em temperatura ambiente, enquanto que os titanatos com outras composições não possuíam esta característica [04].

Desde os nanotubos de carbono a propriedade de condutividade elétrica foi muito estudada. Nos nanotubos de titanatos (protonizados) a existência de

prótons móveis na região interlamelar permite que este material apresente condutividade elétrica [01].

Como alternativa à tecnologia do silício, células solares que mimetizam o funcionamento do sistema de fotossíntese das plantas vêm sendo estudadas e desenvolvidas com resultados promissores. Em 1988 o professor Michael Grätzel da Escola Politécnica Federal de Lausanne mostrou que a nanotecnologia podia tornar esse tipo de célula solar viável economicamente. Grätzel criou uma célula formada por nanopartículas de TiO_2 cobertas com uma fina camada de pigmento. Essas novas células solares são chamadas de DSSC (*dye-sensitized solar cells*), em português, células solares sensibilizadas por corantes. As melhores DSSC possuem eficiência de 11%, apresentando um melhor desempenho que as células baseadas na tecnologia do Si, em condições de baixa irradiação, sendo mais estáveis em temperaturas altas. A previsão de custo em escala industrial das DSSC é cerca de 50% menor do que de uma célula de silício. Vários grupos de pesquisa no Brasil e no mundo vêm procurando aumentar a eficiência de conversão energética das DSSC, utilizando novos materiais e soluções inovadoras para montagem dessas células. Em 2007, um grupo brasileiro mostrou numa publicação científica que a substituição das nanopartículas de TiO_2 por nanotubos baseados em TiO_2 aumentava muito a eficiência das DSSC [05].

A limitação da bateria de lítio (vida útil e taxa de carga/descarga) está associada à difusão do íon lítio no eletrodo sólido. A utilização de eletrodos nanoestruturados que permitam reduzir a distância de difusão do lítio no corpo sólido é muito estudada atualmente. Os titanatos nanoestruturados unidimensionais tem atraído a atenção, pois à distância de difusão dos íons lítio ficaria restrita a direção radial (dezenas de nanômetros). Além de apresentar alta capacidade de carga/descarga devido sua habilidade de troca iônica, estrutura mesoporosa (baixa densidade) com alta área específica [06,07].

Outra aplicação dos titanatos seria o transporte e estocagem de hidrogênio, já que desperta grande interesse devido sua potencial aplicação como combustível e vetor magnético no futuro. Grupos mostraram que a capacidade de estocagem dos nanotubos de titanatos em temperatura ambiente era de até 2% do peso de H_2 para pressão de 60bar e de até 4% a temperatura de 196°C para pressões baixas (1 - 6bar), além de este processo ser reversível [06,08,09].

Os titanatos por apresentarem uma estrutura mesoporosa com alta área superficial e alta capacidade de troca iônica são atraentes para o uso em

processos catalíticos. Mas sua baixa estabilidade térmica restringe seu uso neste tipo de aplicação [06,10-14].

As características que levam os titanatos a serem usados como catalisadores associadas a suas propriedades condutivas, servem como incentivo ao estudo do seu uso como em processos eletrocatalíticos [06,15].

Já as propriedades semicondutoras dos titanatos aliadas a suas características morfológicas e estruturais sugerem sua aplicação em fotocatalise [06,16,17].

Humar et al sugerem o uso de titanatos para reforçar compósitos poliméricos, devido às propriedades elásticas [06,18].

2.7.

Estabilidade da nanoestrutura em meio ácido

A estabilidade da nanoestrutura obtida em diferentes meios (ácidos, básicos e neutros) é de grande importância para sua aplicação. Bavykin [80] em suas pesquisas mostrou que nanotubos são estáveis quando colocados em água ou em soluções básicas, mas quando colocados em meio ácido (0,1M H₂SO₄) os nanotubos se transformam em nanopartículas de rutilo.

A figura 16 mostra o que ocorre com a morfologia de um material nanoestruturado quando submetido a um meio ácido, como também suas respectivas transformações com o passar do tempo. Comparando a imagem (a) com a imagem (b) é possível visualizar a transformação da estrutura multilamelar para uma estrutura compacta na parede do nanotubo. Por outro lado em (c) a formação de aglomerados destas nanopartículas e rutilo e em (d) observa-se a perda total da morfologia do nanotubo e a formação de nanopartículas de rutilo alongadas.

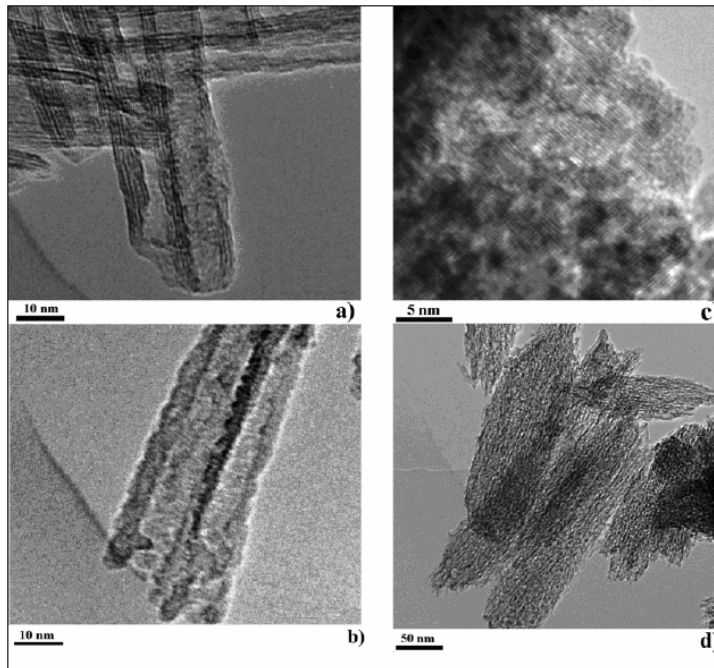


Figura 16 - Imagem de NET: (a) nanotubos, (b) nanotubos corroídos após 5 dias, e (c) e (d) nanotubos transformados para nanopartículas de rutilo após 2 meses [80].