

3 Materiais e métodos

3.1. Procedimentos de síntese

3.1.1. Moagem

A primeira etapa do procedimento de síntese é a moagem do precursor. O precursor utilizado é a areia de rutilo que foi obtida pela Millenium Chemical Inc. Essa etapa tem por objetivo analisar a influência do tamanho das partículas de areia de rutilo na formação do material nanoestruturado.

O moinho utilizado é da marca Fritsch Pulverisette e modelo P-5 (figura 17) e funciona com velocidades de rotação associadas, sendo a velocidade do prato igual a 340rpm e da cápsula igual a 475rpm. A proporção utilizada na moagem entre areia e bolas de zircônia é de 1 para 40, por exemplo, se é utilizado 100g de areia é necessário 400g de bolas de zircônia. Tais parâmetros foram utilizados com base na patente obtida pelo grupo da PUC (PI 0702445-2).

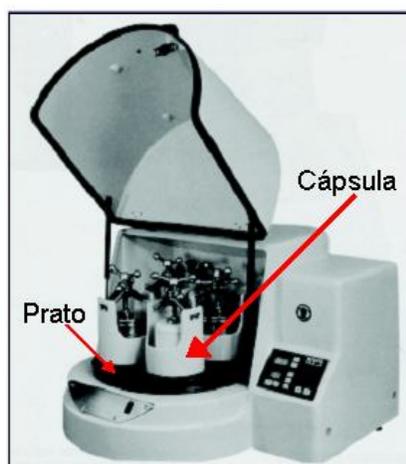


Figura 1 - Moinho (Fritsch Pulverisette P-5).

Após a moagem foram padronizados nomes para o precursor moído, como mostra a tabela 6.

Tabela 1 - Nome dado ao precursor moído

Tempo de moagem (min)	Nomenclatura utilizada para o precursor
0	R0
15	R15
30	R30
45	R45
60	R60
90	R90

3.1.2. Autoclave e tratamento hidrotérmico

Nesta etapa pesa-se o precursor e a base (hidróxido de sódio) utilizada no tratamento, que formam as partes sólida e líquida da mistura que será levada para o tratamento hidrotérmico. A balança utilizada é da marca AND e modelo HM-202. Esses valores de pesagem são fixos, sendo 0,5g de precursor e 10g de NaOH (hidróxido de sódio). Sabendo que é necessário 400g de NaOH (10M NaOH) para ser misturado em 1000ml de água e que o teflon que compõem a autoclave tem volume de 25ml, chega-se à conclusão que a quantidade de NaOH utilizado é de 10g.

A autoclave é o local onde acontece o tratamento hidrotérmico. O tratamento proposto ocorre na faixa demarcada em azul (subcrítica) do diagrama de fases da água (figura 18), onde há presença de gás e líquido dentro da autoclave. Os parâmetros deste tratamento são: pressão, temperatura e tempo de duração; sendo a pressão autógena com valor próximo de 20atm.

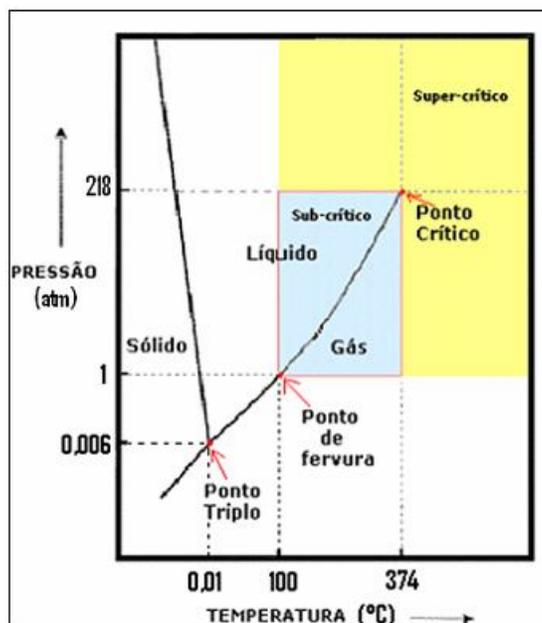


Figura 2 - Diagrama de fases da água.

Como já foi dito, os parâmetros utilizados são fixos: temperatura de 140°C, duração de síntese de 70h sendo adicionado mais duas horas para que a temperatura seja alcançada e agitação magnética com rotação de 150rpm. Todos os parâmetros utilizados neste trabalho têm como base a patente do grupo da PUC (PI 0702445-2).

As partes líquida e sólida são misturadas e colocadas no recipiente de teflon junto com a pastilha magnética, como mostra a figura 19.



Figura 3 - Partes que compõem a autoclave.

A base utilizada tem pH igual a 12 e apresenta grande importância para o tratamento, pois é ela que quebra as ligações de Ti e O que compõem o precursor provocando a dissolução destes elementos químicos na solução. A concentração de Ti e O aumenta na solução até que provoca a saturação e ligações interatômicas são feitas provocando a formação de uma nova estrutura cristalina. Com o passar do tempo de tratamento hidrotérmico essa estrutura cristalina formada dá origem ao produto que é nanoestruturado (nanotubo, nanofita, nanofibra e nanofio).

3.1.3. Lavagem

Esta parte do processo ocorre após o tratamento hidrotérmico, pois durante o tratamento uma nova estrutura cristalina de titanatos é formada e cátions de sódio (Na^+) ficam ligados a essa estrutura por ligações físicas de atração não fazendo parte da estrutura cristalina do produto, como mostra a figura 20. Durante a lavagem esses cátions são removidos.

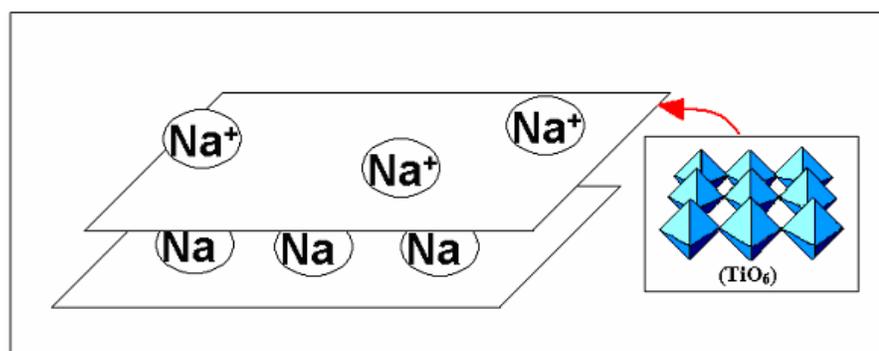


Figura 4 - Estrutura cristalina formada com o tratamento hidrotérmico.

O produto obtido é retirado do recipiente de teflon e colocado em tubos para serem levados a centrífuga. A centrífuga utilizada é da marca Presvac. A cada final de ciclo é removida a parte líquida e adicionado água destilada e este processo é repetido até que o pH da parte líquida seja sete, ponto em que ocorre a remoção total dos cátions de sódio que não fazem parte da estrutura cristalina. Para a medição do pH foi utilizado um medidor de pH da marca Digimed do modelo DM-22.

Quando o pH da parte líquida é igual a sete, o produto obtido já está pronto e a filtragem é utilizada para a eliminação da parte líquida da solução.

3.1.4. Separação

No momento em que a parte líquida é retirada na etapa de filtragem é preciso o processo de separação da parte convertida (material nanoestruturado) e da parte não convertida (material não reagido). Essa separação é feita por uma ultrassom e são feitos ciclos de vinte minutos até que o produto seja totalmente separado, a ultrassom utilizada é da marca UNIQUE e modelo 1400A. A parte não convertida é mais escura que a parte convertida tornando fácil sua separação. Após a separação é feita uma nova filtragem do material para que toda parte líquida seja removida.

3.1.5. Secagem

O produto convertido que foi filtrado é levado à estufa para ser retirada qualquer umidade existente, essa etapa dura cinco horas.

Após todas essas etapas as amostras nanoestruturadas receberam nomes, como mostra a tabela 7.

Tabela 2 - Nomes dados aos produtos.

Tempo de moagem do precursor (min)	Nomenclatura utilizada para o produto
0	HT-R0
15	HT-R15
30	HT-R30
45	HT-R45
60	HT-R60
90	HT-R90
60	HT-R60 (30h) (30h de tratamento hidrotérmico)
60	HT-R60 (200h) (200h de tratamento hidrotérmico)
60	HT-R60 (200h) envelhecimento ácido (200h de tratamento hidrotérmico)
60	HT-R60 (200h) reautoclavagem

3.2. Técnicas de caracterização

3.2.1. Determinação da Área Superficial Específica

A análise da área superficial específica (BET) é de grande valia para identificação do tipo de produto obtido após o tratamento hidrotérmico. Como também, para constatar se há diminuição das partículas da areia de rutilo após moagem.

A caracterização foi realizada em um equipamento ASAP 2010 da Micromeritics. No próprio recipiente de análise, as amostras foram tratadas sob vácuo ($P < 50$ Torr) a 400°C . As análises de adsorção com nitrogênio foram realizadas na temperatura do N_2 líquido para minimizar adsorções químicas na superfície. Foi utilizada a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de 0,06 a 0,21 para o cálculo de área específica.

Tem-se que a equação de BET é descrita da seguinte forma:

$$(P/V \cdot (P_0 - P)) = (1/C \cdot V_m) + ((C-1)/C \cdot V_m) \cdot (P/P_0),$$

Onde: V_m = volume de N_2 necessário para cobrir o adsorbato com uma monocamada;

C = constante na qual intervém a energia de condensação;

V = volume de N_2 adsorvido à pressão parcial P/P_0 ;

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;

P = pressão de gás.

3.2.2.

DRX – Difração de Raio-X

Com essa técnica é possível a identificação das fases presentes na areia de rutilo em estado natural ou moída e no material nanoestruturado obtido após tratamento hidrotérmico.

O equipamento utilizado para esta análise é da marca Siemens e modelo D-5000, com anodo do tubo de raio-X de cobre. A faixa de varredura de 2θ foi de 5° até 55° , sendo um passo correspondendo a $0,02^\circ$ com o tempo de exposição de 16s. A tensão utilizada foi de 40kV e intensidade de corrente elétrica igual a 30mA.

A análise é feita com radiação monocromática ($Cu K\alpha$), produzida por um tubo de raio-x e selecionado por um monocromador de cobre. Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s) pode demonstrar a distância dos átomos no cristal e conseqüentemente, a estrutura cristalina.

3.2.3

Análise da Distribuição de Tamanho de Partículas

A técnica de LPS é necessária para a verificação da variação dos tamanhos das partículas do precursor antes e após a moagem.

Para esta análise foi utilizado um equipamento da marca CILAS e modelo 1064, com capacidade de mensuração de 0.04 a $500\mu m$.

Esta técnica consiste na passagem das partículas de uma amostra por um alargado feixe de laser. A amostra ao passar pelo feixe produz um espalhamento da luz, esta luz espalhada incide em lentes, tais lentes focam a luz em um detector. Uma distribuição de tamanho de partículas (DTP) é feita a partir dos dados recolhidos da luz difratada. Esta técnica depende da alta resolução das medidas da luz difratada para assegurar a completa caracterização da amostra.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As formas de detecção do MEV para caracterizar essas amostras foram: elétrons retroespalhados e EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X). Os elétrons retroespalhados servem para verificar a diferença de número atômico dos elementos presentes na amostra. Quanto maior o número atômico da região, mais clara ela será. Com essa diferenciação de contraste é possível visualizar as várias composições da areia de rutilo. Já a detecção de EDS possibilita o reconhecimento dos elementos químicos que constituem a amostra observada. Essa técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons que atinge a amostra, fazendo com que os elétrons dos átomos que estão posicionados na superfície fiquem excitados e mudem de nível energético. Quando retornam a sua posição inicial, liberam a energia que foi adquirida em forma de raio-X e o detector que fica na câmara de vácuo mede essa energia liberada pelos elétrons.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado para essa análise é da marca Zeiss e modelo DSM 960. Para essa análise, foi utilizado vácuo de 10^{-5} HPa, tensão de aceleração de 20kV e recobrimento com carbono nas amostras. As imagens foram capturadas com aumento de cinquenta vezes. Para a técnica de EDS, o sistema foi o INCA 2000 e fabricado por Oxford.

O funcionamento consiste em um filamento metálico que é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica. O aquecimento arranca elétrons que são acelerados em direção ao anodo. O cilindro de Wehnelt contribui para gerar um campo elétrico que distorce as trajetórias dos elétrons, levando-os a um foco com largura d_0 e semi-ângulo de divergência α_0 . Grande parte dos elétrons atravessa o buraco central do anodo e se dirige, em alta velocidade, para a amostra.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A utilização do MET e de seus recursos é de grande importância para análise da morfologia e composição do produto obtido após o tratamento hidrotérmico. A técnica utilizada foi a de EDS (Espectroscopia de Raio-X por Dispersão de Energia) para a análise da composição das regiões desejadas da amostra.

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado para esta análise é da marca JEOL e modelo JEM-2010.

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada. O microscópio possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. As amostras utilizadas em MET devem ter as seguintes características: espessura de 500 a 5000nm.

3.2.6. Fluorescência de raio-X

A fluorescência de raios-X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de raios-X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados do átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis K ou L. Quando

o átomo se desexcita, podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.