

## 4 Análise e discussão dos resultados

### 4.1. Caracterização do precursor

Na caracterização do precursor usado o primeiro passo foi obter a composição e o percentual dos componentes, a análise de fluorescência de raio-x então foi feita. O que muito interessa para este trabalho, pois um dos objetivos é remover as impurezas da areia de rutilo e ficar com o percentual máximo de  $\text{TiO}_2$ . A tabela 8 mostra os percentuais dos componentes do precursor obtidos com a técnica de fluorescência de raio-x.

Tabela 1 - Análise de Fluorescência de raio-x da areia de rutilo.

Areia de Rutilo	
Óxidos	Massa(%)
$\text{TiO}_2$	89,16
$\text{ZrO}_2$	3,66
$\text{SiO}_2$	2,17
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,99
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,30
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,92
$\text{SnO}_2$	0,43
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,10
$\text{SO}_3$	0,09
$\text{HfO}_2$	0,09
$\text{MnO}$	0,06
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,03

Como pode ser observado o  $\text{TiO}_2$  é predominante representando 89,16% da composição do precursor, mas impurezas também estão presentes principalmente o  $\text{ZrO}_2$ . Sabendo a composição química do precursor, o segundo passo é a determinação das fases cristalinas presentes no mesmo. Através da análise de difração de raio-X as fases do precursor são identificadas, como mostra a figura 21.

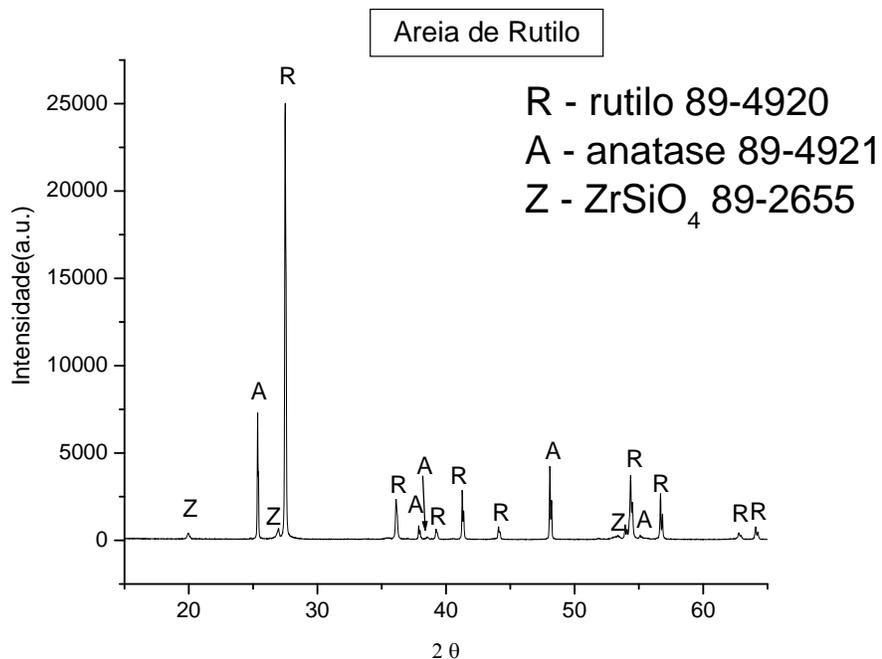


Figura 1 - Análise de DRX da areia de rutilo.

A figura 21 mostra a presença de duas formas estruturais de  $TiO_2$ : anatásio e rutilo, sendo que o rutilo aparece em maior percentagem, julgando pelas intensidades das linhas de difração das duas fases. Outra fase presente é a  $ZrSiO_4$ , sabendo que tais elementos químicos são impurezas que devem ser removidas durante o tratamento hidrotérmico.

Com a análise de MEV, através da captura de imagens com o modo BSE (elétrons retro espalhados), foi possível a visualização de quatro fases distintas: muito clara (figura 23, spectrum 1), cinza clara (figura 23, spectrum 2), cinza predominante (figura 23, spectrum 3) e cinza escura (figura 23, spectrum 4). A figura 22 mostra uma imagem sem embutimento.

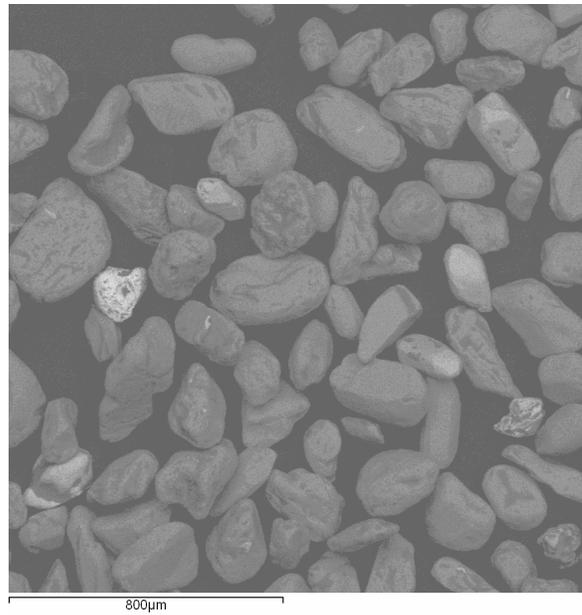


Figura 2 - Imagem de MEV da amostra da areia de rutilo sem embutimento (R-0).

O embutimento em resina da amostra foi feito para aumentar o contraste entre as fases durante a captura de imagens do MEV, pois o objetivo era segmentar as fases presentes na areia utilizando recursos do programa KS-400. A figura 23 apresenta a amostra com embutimento.

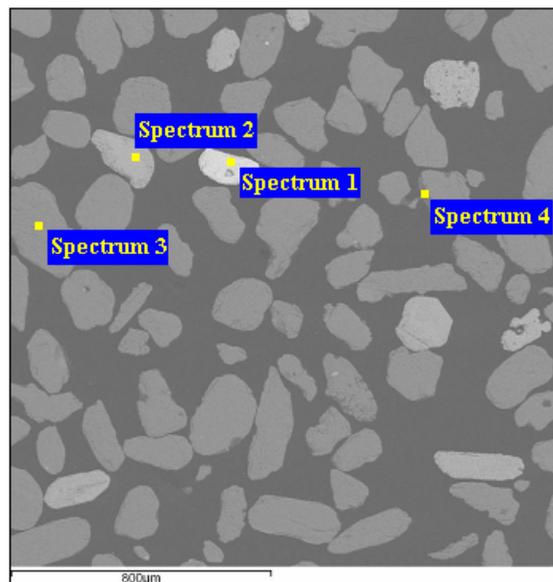


Figura 3 - Imagem de MEV com os posicionamentos das análises de EDS da amostra de areia de rutilo embutida em resina epóx (R-0).

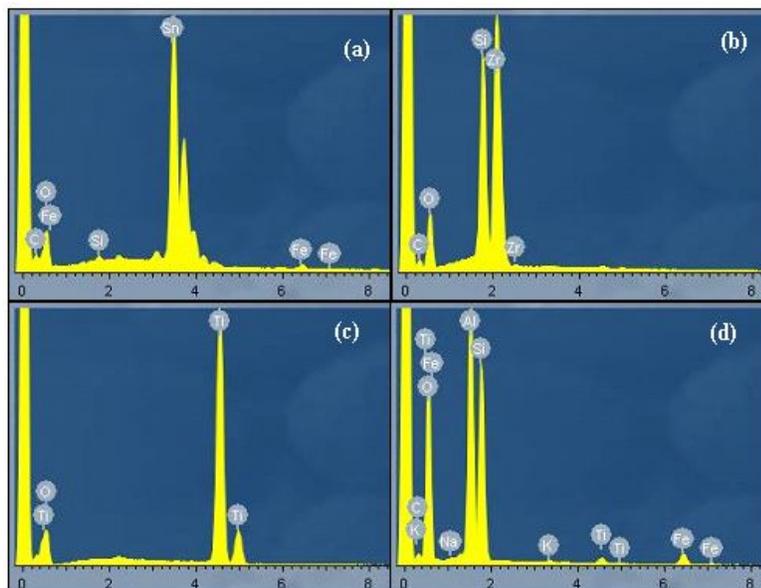


Figura 4 - EDS de regiões da imagem da areia de rutilo embutida. (a) Spectrum 1 (fase muito clara). (b) Spectrum 2 (fase cinza clara). (c) Spectrum 3 (fase cinza). (d) Spectrum 4 (fase cinza escura).

A técnica de EDS confirmou a presença destas quatro composições químicas, como mostra a figura 24: (a) fase muito clara é composta por Sn e O, (b) fase cinza clara é composta por Zr, Si e O, (c) fase cinza é composta por Ti e O e (d) fase cinza escura é composta por Al, Si e O.

Após a análise da composição e das fases cristalinas presentes no precursor, outro fator importante é o tamanho das partículas do mesmo. Para isso, a análise de BET foi feita e o resultado mostra que as partículas da areia de rutilo são grandes, pois se tem uma área específica de  $0,1\text{m}^2/\text{g}$ . Para determinar a distribuição do tamanho de partículas a análise de distribuição de tamanho das partículas (DTP) foi feita (figura 25).

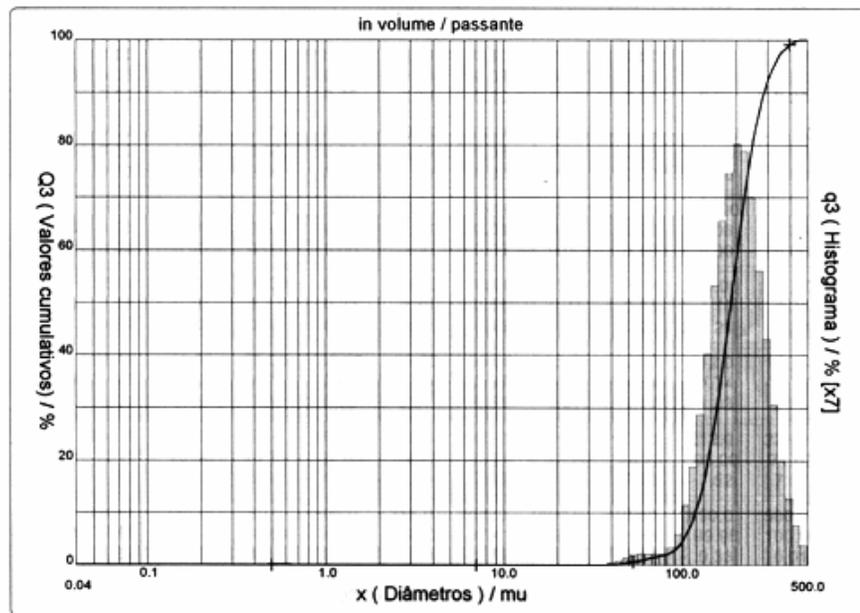


Figura 5 - Análise de DTP do precursor.

Os tamanhos das partículas do precursor ficam entre 40 e 500 $\mu$ m, tendo um pico em 200 $\mu$ m o que está de acordo com o resultado obtido com a análise de BET, que indica a presença de partículas micrométricas.

#### 4.2. Caracterização do precursor moído

Como o objetivo desta dissertação é analisar a relação do tamanho das partículas da areia de rutilo com o material nanoestruturado obtido após o tratamento hidrotérmico, a análise de DTP foi realizada com o intuito de confirmar a diferença entre os tamanhos das partículas da areia após serem submetidas à moagem com tempos diferenciados: 15 min, 30 min, 45 min, 60 min e 90 min. E como as figuras 26 e 27 juntamente com a tabela 9 é possível observar tal fato.

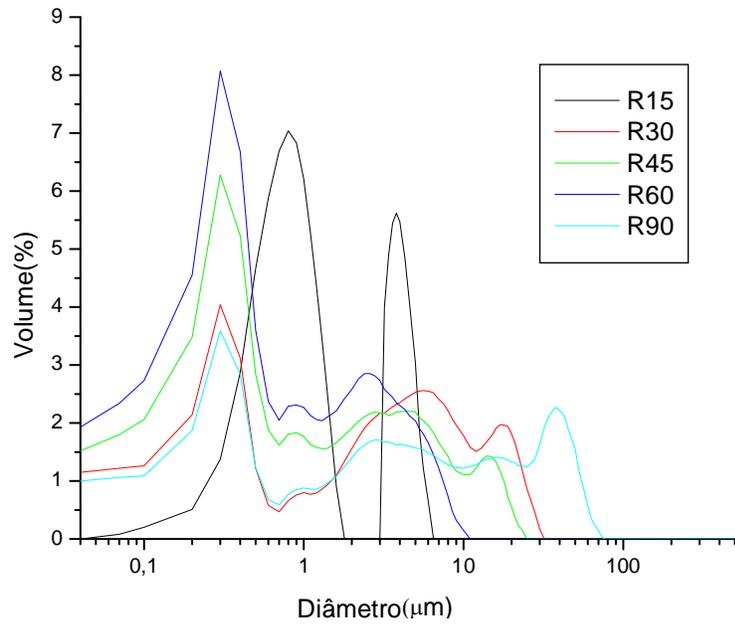


Figura 6 - Análise de DTP para o precursor moído (15min, 30min, 45min, 60min e 90min).

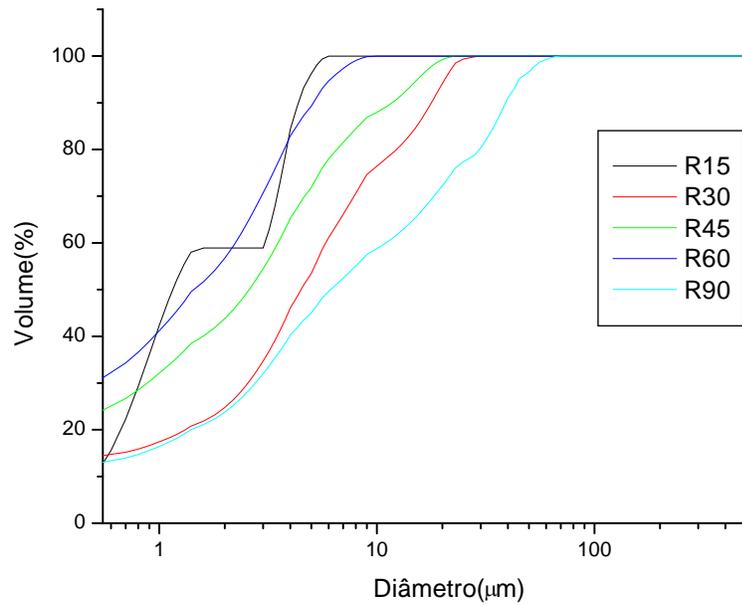


Figura 7 - Análise de DTP (acumulativa) para o precursor moído (15min, 30min, 45min, 60min e 90min).

Tabela 2 - Análise de DTP para o precursor moído.

Areia de Rutilo moído por (min)	Tamanho das partículas	
	Variação ( $\mu\text{m}$ )	Pico de distribuição ( $\mu\text{m}$ )
15	0,04 – 7	0,8 – 4
30	0,04 – 35	0,28 – 6 – 20
45	0,04 – 25	0,25 – 4 – 15
60	0,04 – 11	0,25 – 2,5
90	0,04 – 80	0,25 – 3 – 40
Areia de Rutilo	40 – 500	200

A figura 26 mostra o comportamento do precursor conforme o aumento do tempo de moagem e a tabela 9 mostra a variação dos diâmetros e os picos da distribuição dos tamanhos das partículas. Para o precursor moído por 15min (R15) é observado dois picos de distribuição, o primeiro mostra que com pouco tempo de moagem há grande quantidade de partículas pequenas com diâmetro em torno de  $0,8\mu\text{m}$  e no segundo pico é verificado a presença de partículas de aproximadamente  $4\mu\text{m}$  de diâmetro presentes em menor quantidade. Com 30min de moagem (R30) há uma diminuição no tamanho de parte das partículas (para  $\sim 0,28\mu\text{m}$ ), mas partículas com diâmetro entre 6 e  $20\mu\text{m}$  estão presentes em grande quantidade mostrando que houve aglomeração. Em 45min de moagem (R45) é observado um aumento considerável de partículas menores quando comparado com R30, além da diminuição da variação dos tamanhos das partículas mostrando o início de uma desaglomeração (quebra das partículas aglomeradas em tempos menores) relativa ao produto obtido com 30min de moagem. Para 60min (R60) a quantidade de partículas pequenas continua aumentando e devido a diminuição brusca da variação do tamanho das partículas quando comparado com R30 e R45, houve uma considerável desaglomeração. Quando o precursor é moído por 90min (R90) ocorre nitidamente uma nova aglomeração, houve uma considerável redução na quantidade de partículas pequenas e um aumento nas aglomerações.

O comportamento apresentado na análise de BET feita na areia de rutilo ao ser moída por tempos diferentes vai de acordo com um trabalho publicado por Hidalgo et al <sup>[81]</sup>, onde é mostrado o aumento e a diminuição da aglomeração com o tempo de moagem.

Com o intuito de avaliar o efeito da moagem na área superficial específica dos precursores foram realizadas análises de BET (tabela 10). A área superficial

específica do precursor é uma variável importante, pois está relacionada com a taxa de dissolução durante o tratamento hidrotérmico. Como pode ser observado há um aumento da área até 30min seguido de uma diminuição entre 30 min e 90min. A correlação entre os resultados de BET e LPS não é óbvia. Pode-se notar que as amostras R15 e R60 apresentam áreas superficiais específicas muito semelhantes embora suas distribuições de tamanho de partícula obtidos através de LPS sejam bastante distintas. Essa comparação mostra que diferentes distribuições de tamanhos de partícula podem resultar em áreas superficiais semelhantes.

Tabela 3 - Análise de área superficial específica dos produtos da moagem.

<b>Amostra</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup>/g)</b>
R0	0,1
R15	10,4
R30	14
R45	12
R60	10
R90	7

#### **4.3.**

##### **Caracterização do produto (sem moagem – HT- R0)**

Ao submeter a areia de rutilo ao tratamento hidrotérmico com temperatura igual a 140°C por 70h, é obtido um produto com morfologia de nanofitas. Com esta temperatura de síntese o precursor não é totalmente convertido como pode ser observado na imagem de MEV (figura 28 (a)), mas com a análise de MET pode ser observado a presença de nanofitas em sua morfologia, tendo essas nanofitas um diâmetro de aproximadamente 30nm (figura 28 (b)).

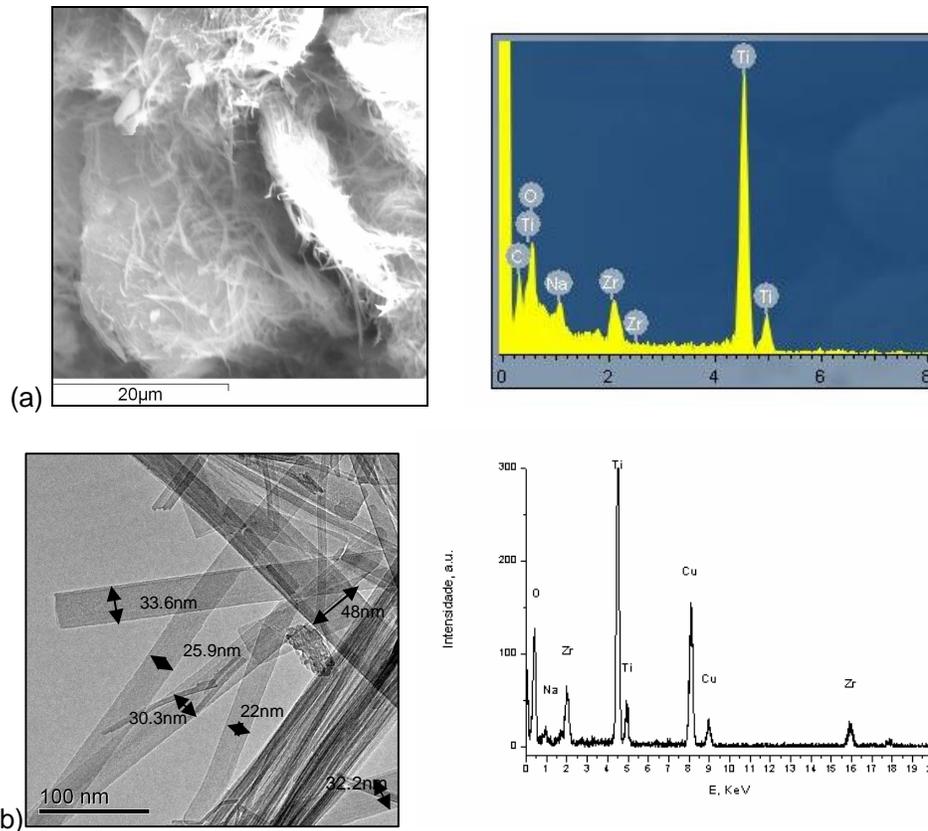


Figura 8 - Análise do produto da areia de rutilo submetido ao tratamento hidrotérmico (140°C e 70h). (a) MEV e EDS. (b) MET e EDS.

A figura 28 (a) mostra uma estrutura fibrosa formada em cima de partículas não convertidas do precursor, sendo constatada sua composição pelo resultado do EDS (figura 28 (a)). Para a figura 28 (b) o EDS mostra que as nanofitas apresentam Zr em sua estrutura cristalina, o cobre está presente devido o porta-amostra.

Na tentativa de alcançar total conversão do precursor em produto nanoestruturado, a temperatura de síntese foi aumentada. Foram realizados experimentos de síntese com temperaturas de 170°C e 190°C mantendo o tempo de 70h.

Com o aumento de temperatura de 140°C para 170°C a quantidade de material não convertido diminuiu, mais foi capaz de converter totalmente o precursor.

A figura 29 mostra o resultado da análise de MEV e o EDS para 190°C ilustrando uma total conversão do material precursor para um produto fibroso.

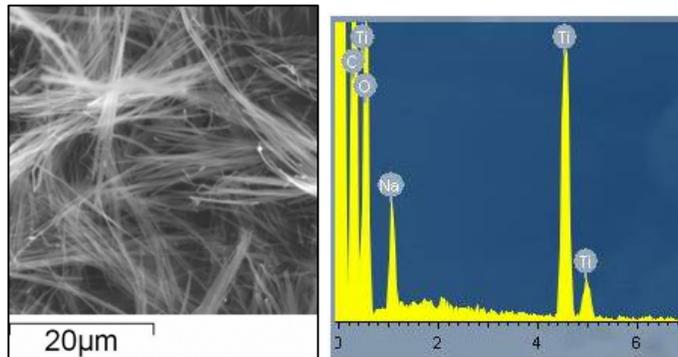


Figura 9 - Análise de MEV e EDS do produto da areia de rutilo submetido ao tratamento hidrotérmico (190°C e 70h).

Com a análise de MET a presença somente de nanofitas fica confirmada, mas ocorre uma diferença entre as dimensões destas nanofitas e as outras obtidas com temperaturas inferiores, sendo os diâmetros na faixa de aproximadamente 100nm, como pode ser visto na figura 30. O EDS mostra a presença predominante de Ti além do Zr que está em menor quantidade que nos produtos obtidos a temperaturas mais baixas.

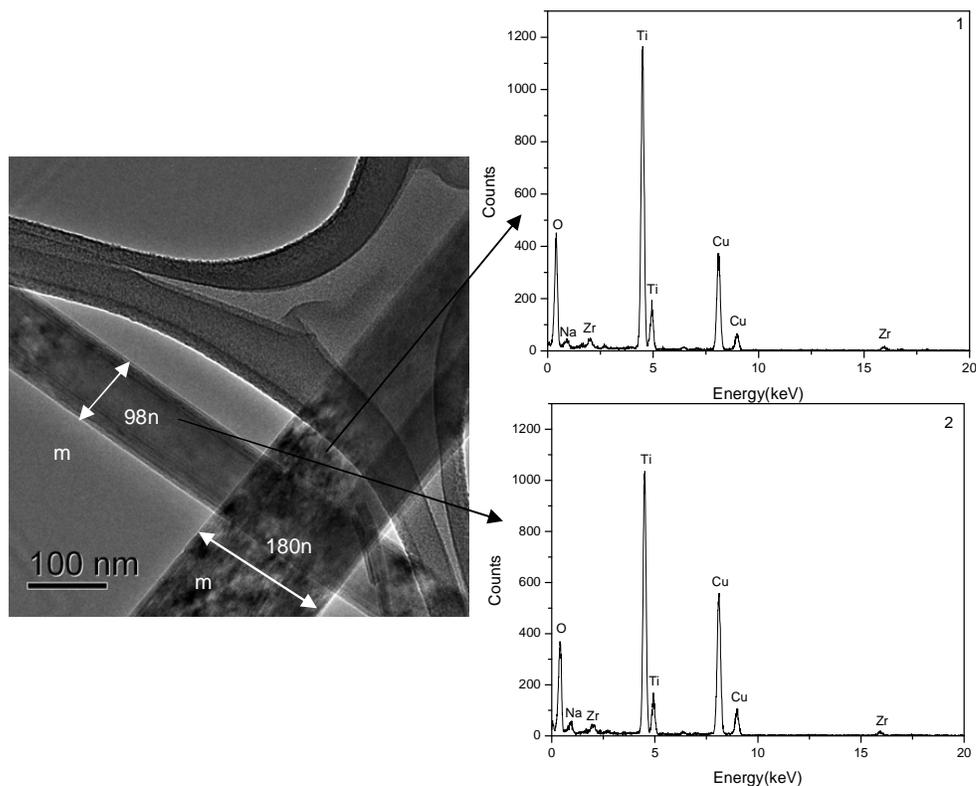


Figura 10 - Análise de MET e EDS do produto da areia de rutilo submetido ao tratamento hidrotérmico (190°C e 70h). EDS 1: nanofita grande (180nm). EDS 2: nanofita menor (98nm).

Quando feita a análise de BET para informações sobre a área superficial específica do produto o resultado é de  $21\text{m}^2/\text{g}$ , mas a amostra escolhida foi a de  $190^\circ\text{C}$  de síntese devido sua total conversão em material nanoestruturado.

A análise de fluorescência de raios-x mostra que ocorreu aumento do percentual de  $\text{ZrO}_2$  no produto quando comparado com a areia de rutilo, isso se deve ao fato de que outros elementos foram dissolvidos aumentando a concentração de  $\text{ZrO}_2$ , a tabela 11 mostra este resultado.

Tabela 4 - Fluorescência de raio-x de HT-R0.

<b>HT-R0</b>	
<i>Óxidos</i>	<i>Massa(%)</i>
$\text{TiO}_2$	89,17
$\text{ZrO}_2$	6,41
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,31
$\text{SiO}_2$	0,52
$\text{CaO}$	0,41
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,41
$\text{HfO}_2$	0,33
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,17
$\text{MnO}$	0,14
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,08

Para a verificação das fases cristalinas presentes neste produto foi feita a análise de DRX, como mostra a figura 31.

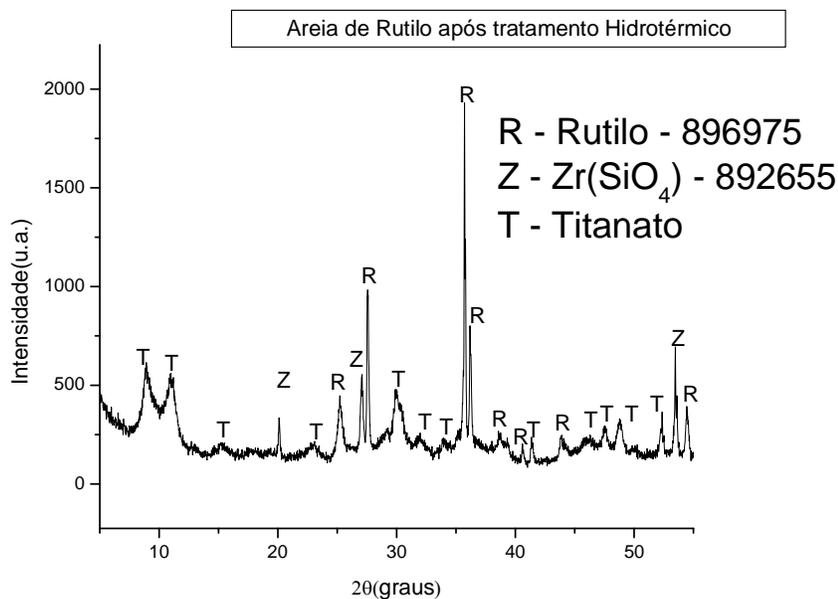


Figura 11 - DRX de HT-R0 (140°C e 70h).

A figura 31 mostra a presença de titanato de alguma fase da família  $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}n\text{H}_2\text{O}$  e grande quantidade de rutilo, mas não deixando de mencionar a presença de  $\text{ZrSiO}_4$  ainda como principal impureza. A grande quantidade de rutilo presente no resultado de DRX é consequência da conversão incompleta do precursor a 140°C.

#### 4.4. Caracterização do produto (com moagem)

##### 4.4.1. Efeito do tempo de moagem

##### 4.4.1.1. HT-R15

O produto do precursor moído por 15min apresentou morfologia mista: nanotubos e nanofitas. A figura 32 mostra imagens de MET de regiões com estas morfologias.

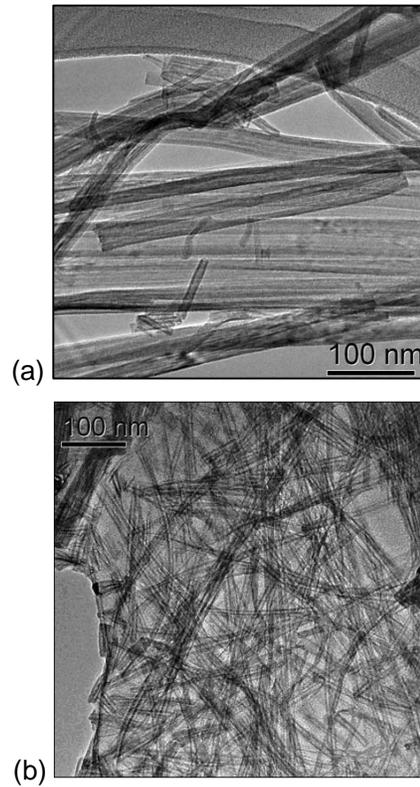


Figura 12 - Imagens de MET do produto HT-R15. (a) região com presença de nanofitas. (b) região com presença de nanotubos.

Através da técnica de EDS são verificados certos elementos químicos que presentes na estrutura. A figura 33 mostra o EDS de uma região de nanofitas e que há presença de Zr e Nb em sua estrutura, sendo o Zr sempre em maior quantidade.

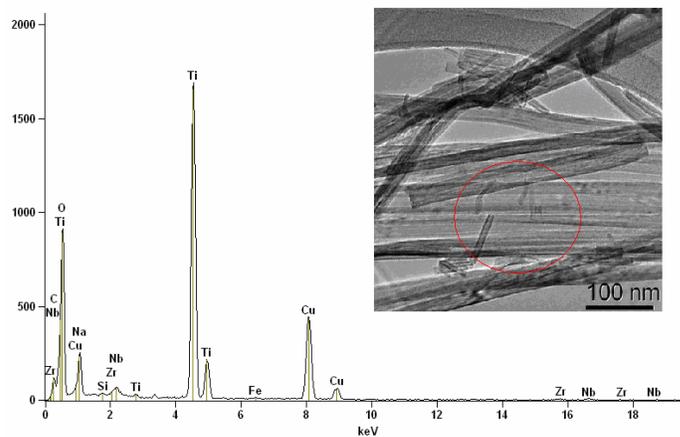


Figura 13 - EDS da região de nanofitas marcado pelo círculo vermelho na imagem de MET.

É verificada também a diferença na quantidade de Zr encontrado nas nanofitas e nos nanotubos, como mostra a figura 34.

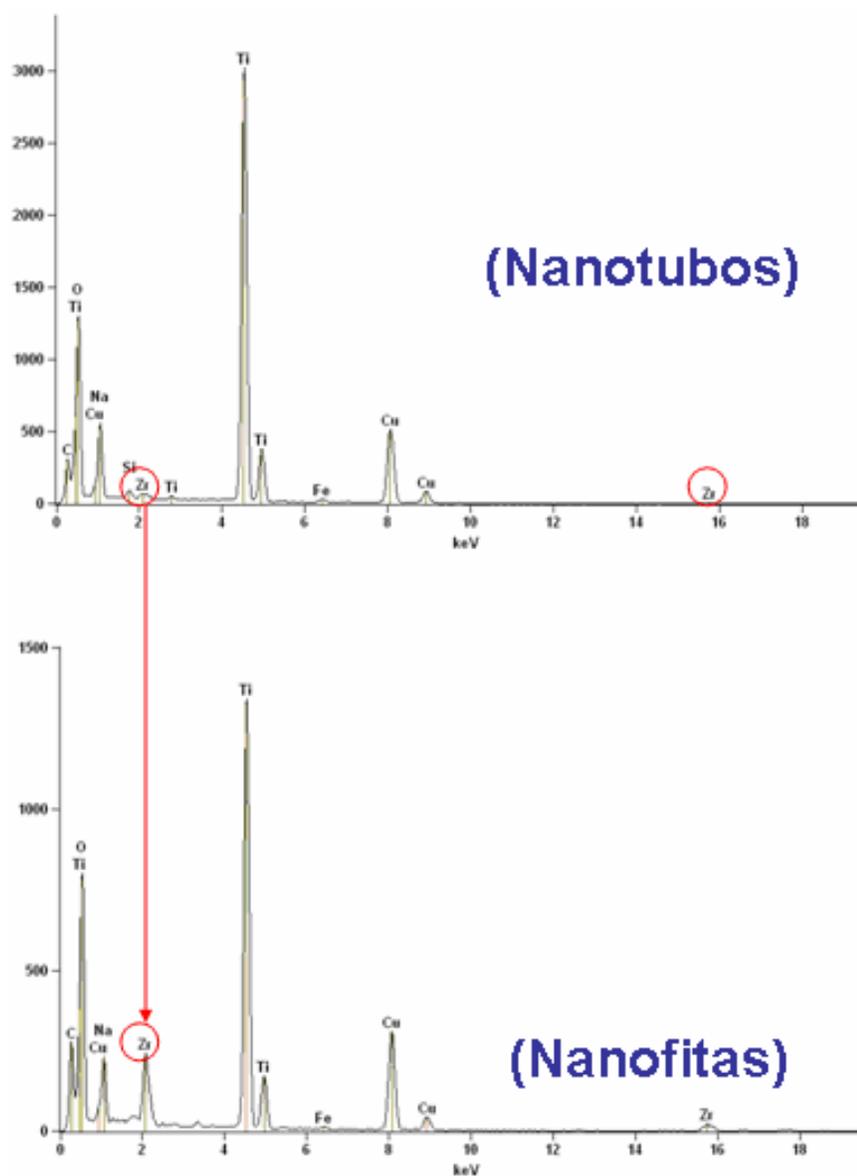


Figura 14 - EDS de duas regiões distintas: nanotubos e nanofitas.

A presença de Zr na estrutura nanotubular é muito inferior quando comparado com as regiões de nanofitas.

Esta mistura na morfologia tem como resultado de BET o valor de  $156\text{m}^2/\text{g}$ , muito superior ao do produto HT-R0 ( $21\text{m}^2/\text{g}$ ) onde sua morfologia era formada por nanofitas e material não convertido.

Ao ser feito o DRX deste produto foram encontradas três fases cristalinas, figura 35.

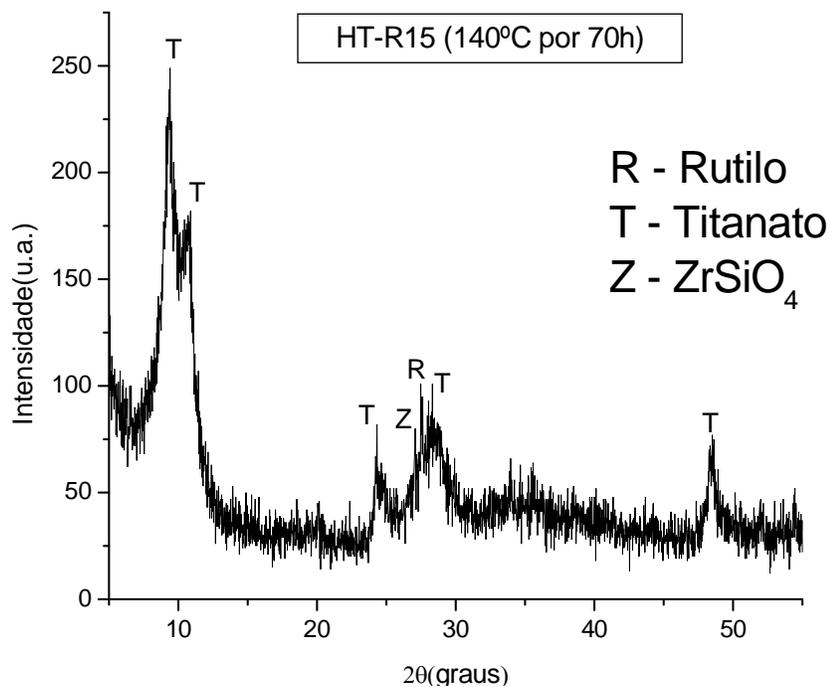


Figura 15 - DRX do produto HT-R15.

Com esta técnica fica confirmado a presença de fases pertencentes à família  $(\text{Na, H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}n\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{TiO}_2$  na forma de rutilo (parte não convertido), mas há também a presença da principal impureza o  $\text{ZrSiO}_4$ .

#### 4.4.1.2. HT-R30

Assim como HT-R15 o produto do precursor moído por 30min (HT-R30) apresenta uma mistura entre nanotubos e nanofitas em sua morfologia, veja na figura 36.

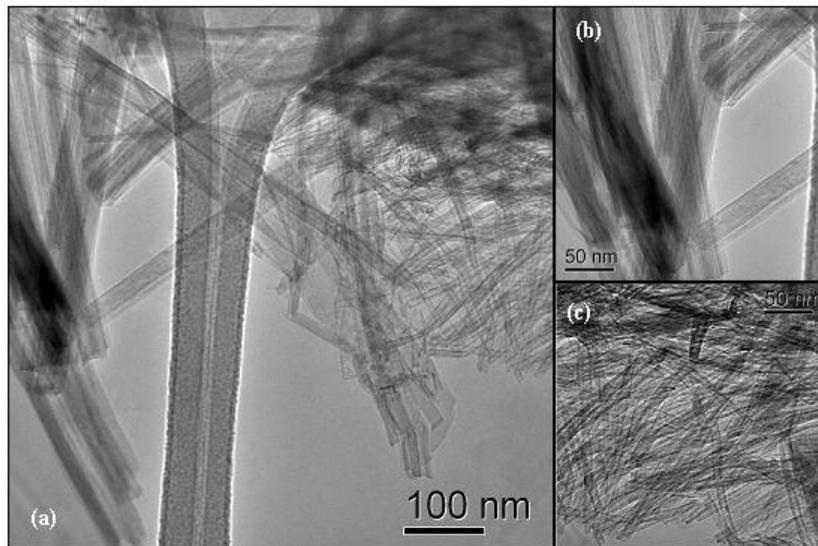


Figura 16 - Imagens de MET do produto HT-R30. (a) região com nanotubos e nanofitas. (b) região de nanofitas. (c) região de nanotubos.

Outra característica desta morfologia é a presença de nanofitas com diâmetros grandes, como mostra a figura 37.

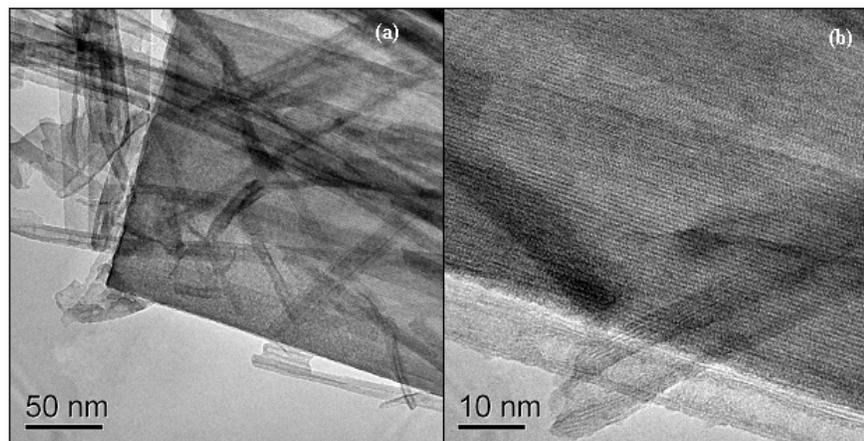


Figura 17 - Imagens de MET da amostra HT-R30, outra região com presença de nanofitas e nanotubos. (a) Presença de uma nanofita grande e nanotubos. (b) Imagem ampliada de (a).

A figura 38 mostra os EDS feitos para regiões com morfologias distintas e com relação ao Zr sua presença ocorre de maneira semelhante nas duas estruturas: nanofitas e nanotubos.

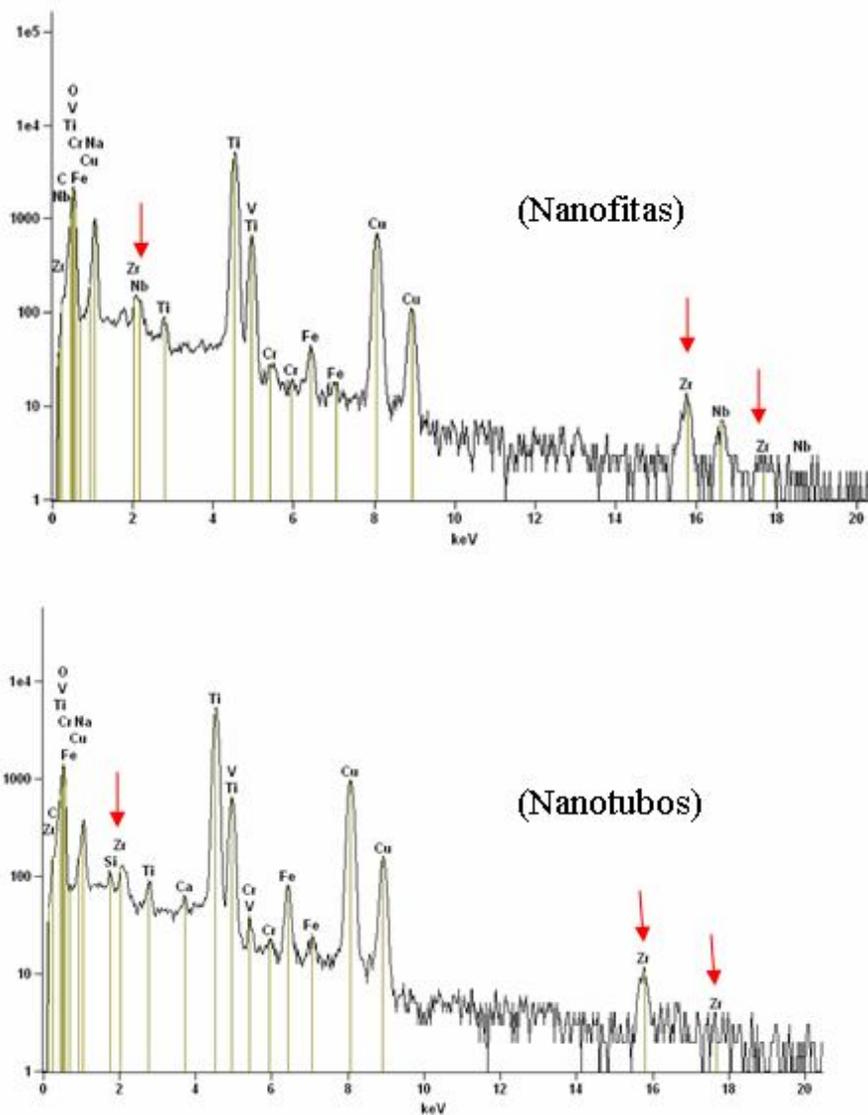


Figura 18 - EDS do produto HT-R30 em regiões com nanotubos e nanofitas.

Nesta mistura de morfologia temos como resultado de BET  $147\text{m}^2/\text{g}$ , muito semelhante ao encontrado no produto HT-R15.

Para verificar se ocorreu purificação após o tratamento hidrotérmico foi feita a análise de fluorescência de raios-X desta amostra e a tabela 12 mostra o resultado.

Tabela 5 - Fluorescência de raio-x do produto HT-R30.

HT-R30	
Óxidos	Massa(%)
TiO <sub>2</sub>	91,78
ZrO <sub>2</sub>	4,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,78
SnO <sub>2</sub>	0,39
SiO <sub>2</sub>	0,38
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22
CaO	0,21
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
ThO <sub>2</sub>	0,04
MnO	0,03

Comparando este resultado com os resultados do precursor (tabela 08) e do produto sem moagem (tabela 11) é verificado o aumento no teor de TiO<sub>2</sub> no material nanoestruturado, passando de 89,16% para 91,78% de TiO<sub>2</sub>.

Investigando as fases presentes através do DRX foi encontrada alguma fase pertencente à família (Na, H)<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>nH<sub>2</sub>O, rutilo e anatásio (estes dois do material não convertido) e a impureza ZrSiO<sub>4</sub>. A figura 39 mostra este resultado.

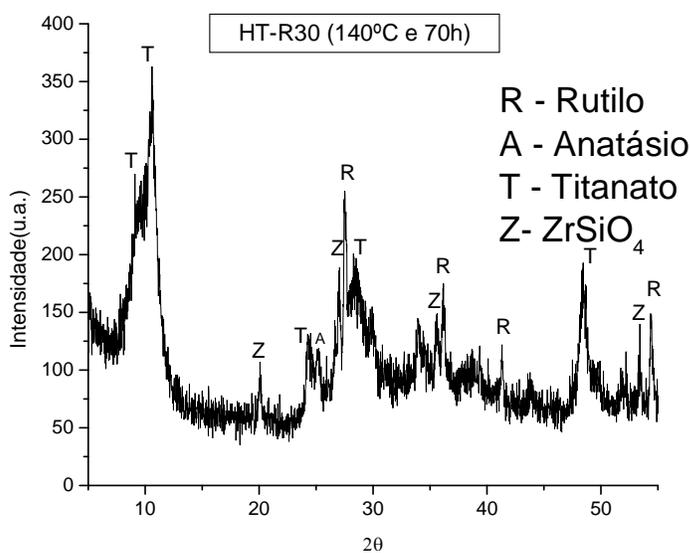


Figura 19 - DRX do produto HT-R30.

#### 4.4.1.3. HT-R45

Para o precursor moído por 45min temos como produto HT-R45 que possui somente nanofitas como morfologia. A figura 40 mostra estes resultados.

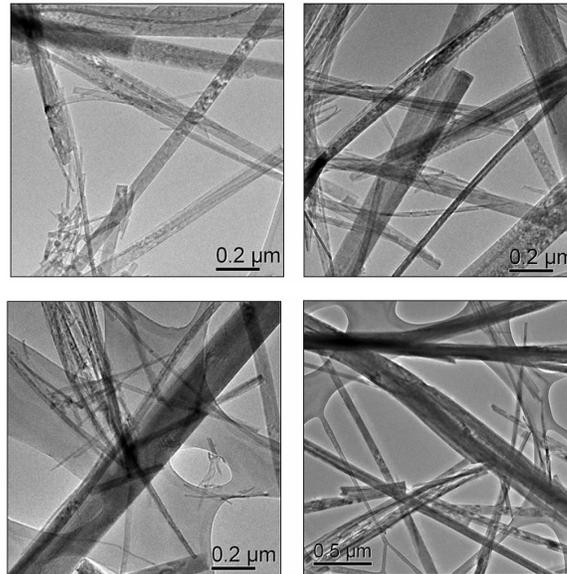


Figura 20 - Imagens de MET da amostra HT-R45. Nanofitas com tamanhos variados.

Como mostra a figura 41, no EDS feito na nanofita marcada por um círculo vermelho foi verificado grande presença de Ti e pouquíssimo Zr.

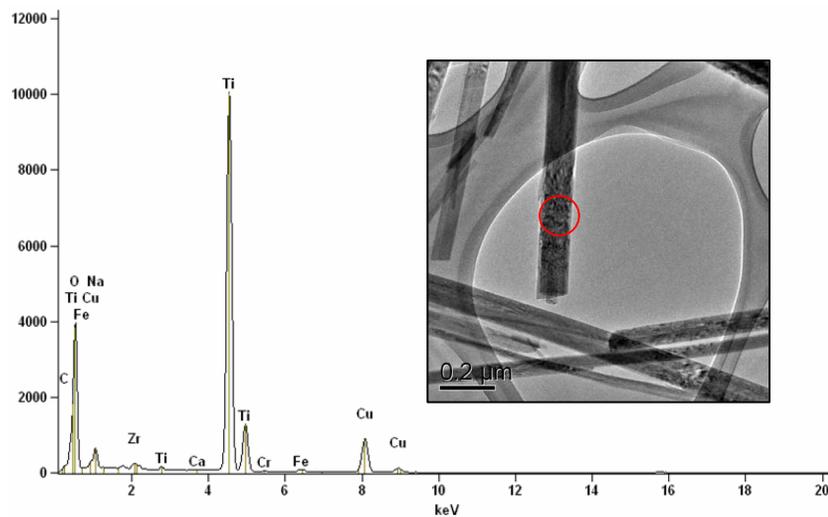


Figura 21 - EDS do produto HT-R45.

Nesta amostra o resultado de BET foi de  $25\text{m}^2/\text{g}$ , muito semelhante ao da amostra HT-R0 que também era formado somente por nanofitas.

Analisando as fases presentes no produto é verificada alguma fase  $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}n\text{H}_2\text{O}$  além da principal impureza  $\text{ZrSiO}_4$ , como pode ser visto na figura 42.

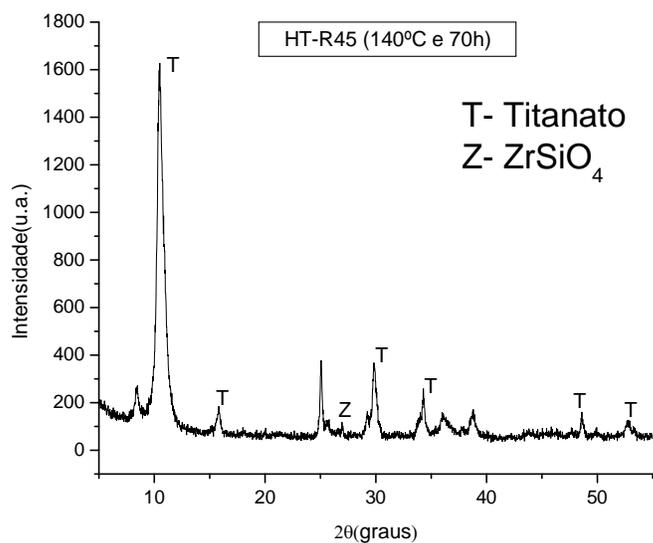


Figura 22 - DRX do produto HT-R45.

#### 4.4.1.4. HT-R60

Com o precursor moído por 60min foi obtido um produto misto, com morfologia de nanofitas e nanotubos.

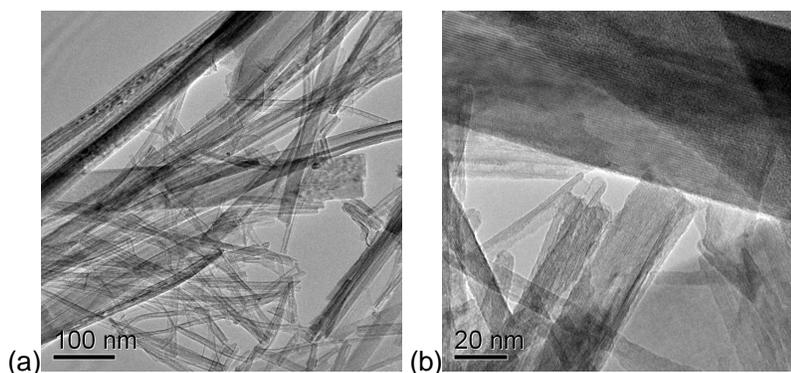


Figura 23 - Imagens de MET do produto HT-R60. (a) região com presença de nanotubos e nanofitas. (b) região com presenças de fitas com diâmetros grandes.

A figura 43 mostra esta morfologia mista e confirma a existências de nanofitas muito largas, como pode ser visto na figura 43(b) na parte superior. A figura 44 mostra o EDS feito em uma nanofita com a presença de Zr.

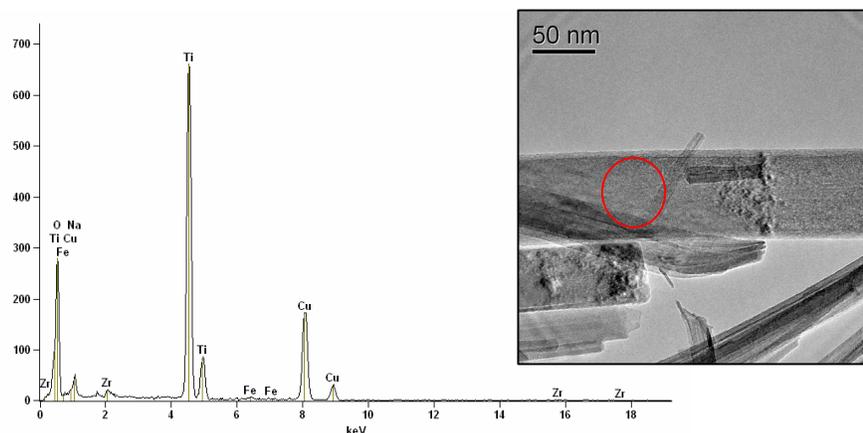


Figura 24 - EDS do produto HT-R60.

Para esta amostra a área superficial específica obtida por BET foi  $154\text{m}^2/\text{g}$ , ficando muito semelhante com as demais amostras com morfologia mista.

Com a análise de fluorescência de raio-X é possível observar o aumento da pureza deste produto, como mostra a tabela 13.

Tabela 6 - Fluorescência de raio-x do produto HT-R60.

HT-R60	
Óxidos	Massa(%)
TiO <sub>2</sub>	93,65
ZrO <sub>2</sub>	3,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,70
SnO <sub>2</sub>	0,24
SiO <sub>2</sub>	0,23
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13
MnO	0,05
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05
ThO <sub>2</sub>	0,04
NiO	0,02

Ao realizar a análise de DRX são verificados picos referentes ao titanato da família  $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}n\text{H}_2\text{O}$  e a presença de material não convertido (rutilo, anatásio e  $\text{ZrSiO}_4$ ), como podem ser visto na figura 45.

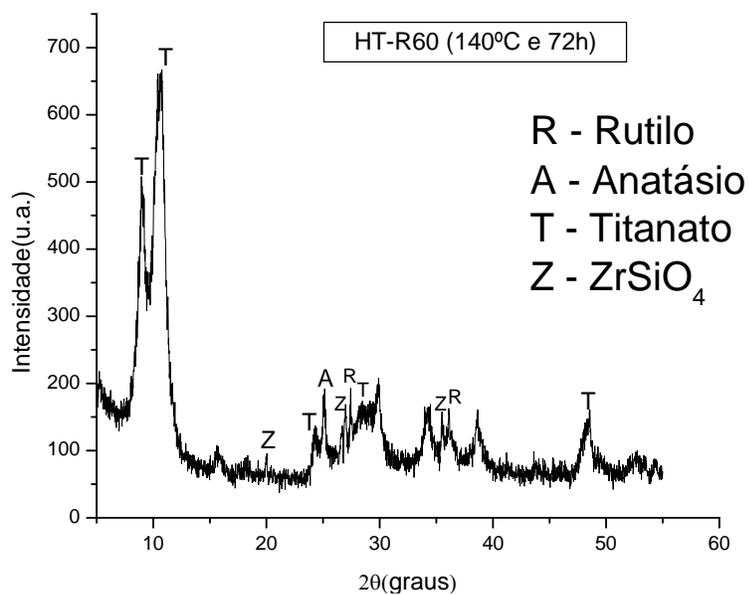


Figura 25 - DRX do produto HT-R60.

#### 4.4.1.5. HT-R90

Na amostra HT-R90, para o precursor moído por 90min, o produto obtido apresentou morfologia formada somente por nanofitas, como mostra a figura 46.

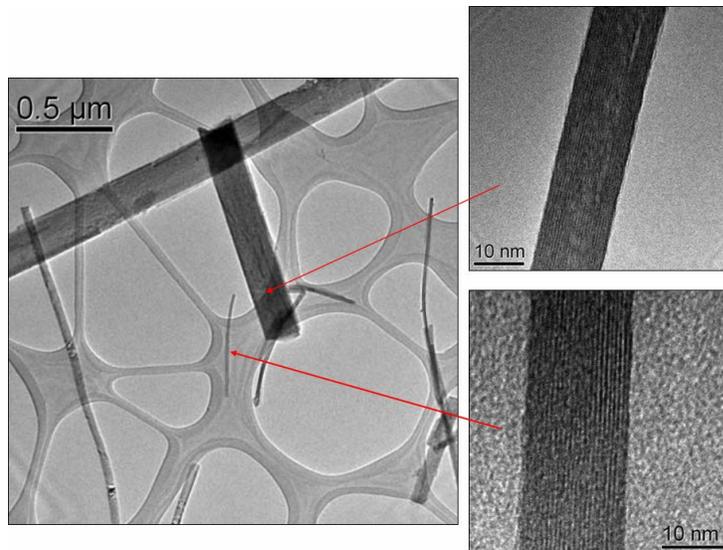


Figura 26 - Imagens de MET do produto HT-R90.

A figura 47 mostra o EDS feito nas nanofitas com tamanhos variados e como resultado a presença de Zr além da predominância de Ti.

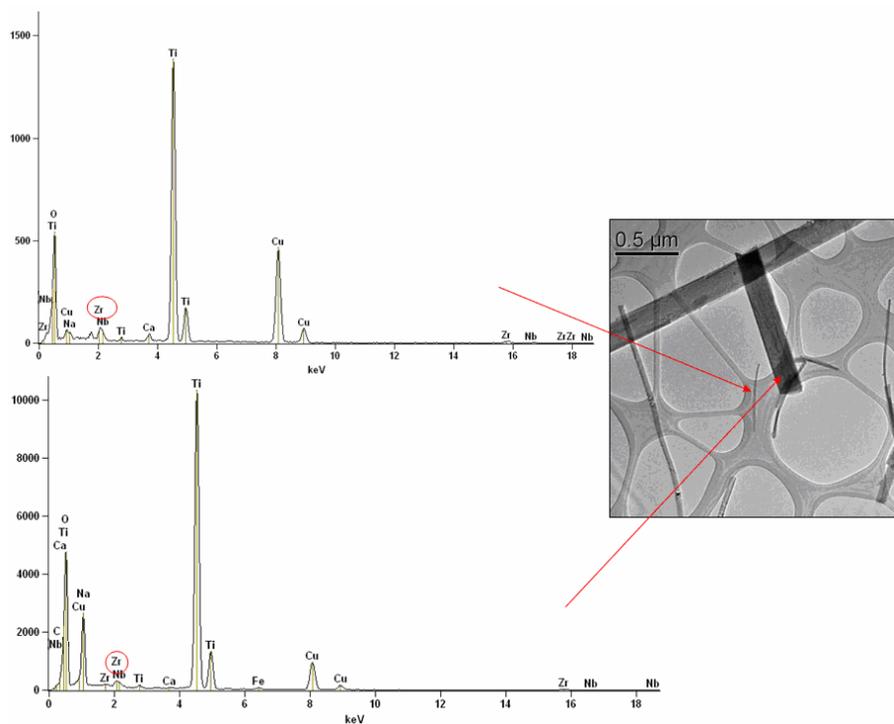


Figura 27 - EDS do produto HT-R90 para fitas com diâmetros diferentes.

Para esta amostra foi obtido como resultado de BET o valor de 25m<sup>2</sup>/g, resultado igual ao da amostra HT-R45 que também apresentou morfologia constituída somente de nanofitas.

A fluorescência de raios-X mostra o grau de pureza deste produto, como mostra a tabela 14.

Tabela 7 - Fluorescência de raio-x do produto HT-R90.

<b>HT-R90</b>	
<i>Óxidos</i>	<i>Massa(%)</i>
TiO <sub>2</sub>	94,01
ZrO <sub>2</sub>	3,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,66
SiO <sub>2</sub>	0,27
SnO <sub>2</sub>	0,18
CuO	0,18
ZnO	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16
CaO	0,10
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
SrO	0,03

O aumento da pureza do material foi obtido passando de 89,16% para 94,01% após o tratamento hidrotérmico.

Com relação às fases cristalinas presentes no produto, estão sempre presentes o titanato da família (Na, H)<sub>2</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub>nH<sub>2</sub>O e a presença de material não convertido (rutilo e ZrSiO<sub>4</sub>). A figura 48 mostra o DRX deste produto.

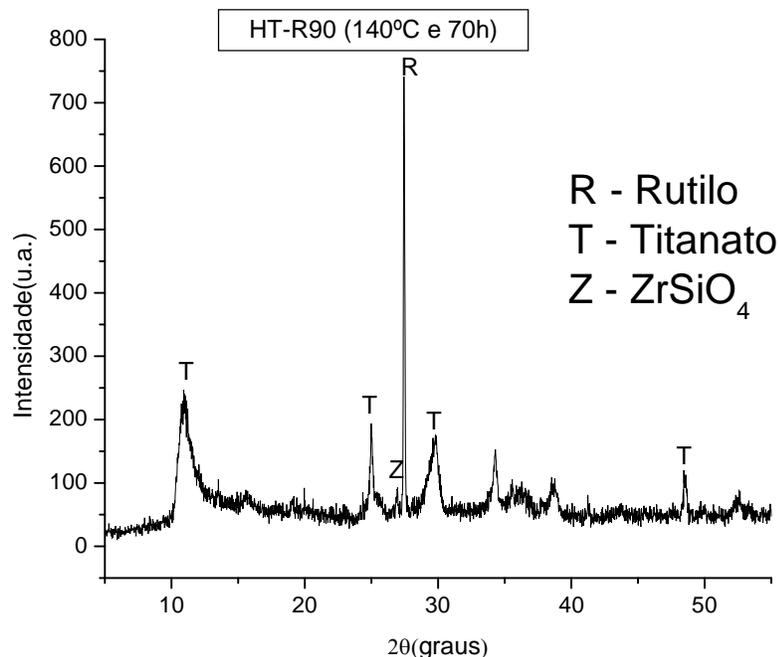
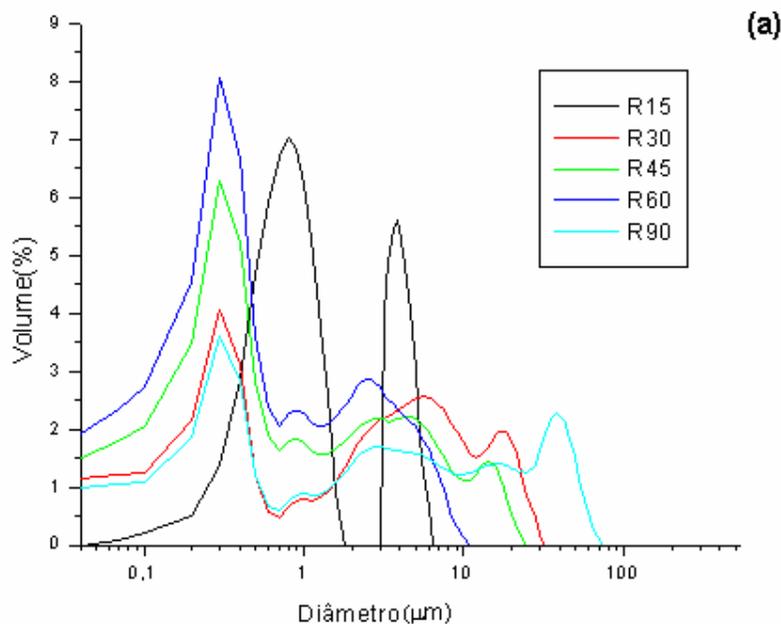


Figura 28 - DRX do produto HT-R90.

A presença de um pico muito intenso e fino que é visto no resultado de DRX (figura 48), pode ser explicado pela presença de uma partícula de material não convertido que neste caso é o rutilo.

O objetivo inicial da moagem do precursor era o controle da morfologia final do produto (nanofio ou nanotubo). Através da variação do tamanho de partícula do precursor, variando desta forma a sua área superficial específica, pretendia-se variar a taxa de dissolução do íon  $Ti^{4+}$  durante a síntese hidrotérmica. Bavykin<sup>[33]</sup> mostrou que o aumento da concentração de  $Ti^{4+}$  na solução determina a morfologia do produto: baixas concentrações levam a formação de nanotubos enquanto altas concentrações levam à formação de nanofitas. Bavykin<sup>[33]</sup> controlou a concentração de  $Ti^{4+}$  em solução através da utilização de diferentes bases: KOH e NaOH. O KOH aumenta muito a taxa de dissolução de  $Ti^{4+}$ , para uma dada temperatura, favorecendo a formação de nanofitas. Outros parâmetros, além do uso de bases mais agressivas, que levam ao aumento da dissolução de Ti são: temperaturas elevadas, maior área superficial específica do precursor e aumento do grau de agitação.



(b)

Precursor	Área BET ( $m^2/g$ )	Produto
R0	0,1	nanofita
R15	10,4	nanofita/nanotubo
R30	14	nanofita/nanotubo
R45	12	nanofita
R60	10	nanofita/nanotubo
R90	7	nanofita

Figura 29 - Precursor moído por tempos variados. (a) LPS e (b) tabela com o precursor moído e suas respectivas áreas superficiais específicas e produtos.

Na figura 49 estão comparados os resultados de LPS, BET e a morfologia final do produto. Algumas conclusões podem ser tiradas dessa comparação:

- A falta de homogeneidade do tamanho de partículas dificulta a comparação entre os resultados de BET e LPS.

- Distribuições de tamanho de partícula bastante distintos, como para as amostras R15 e R60, podem resultar em áreas superficiais específicas praticamente iguais.

- Não existe uma relação direta entre a área superficial específica do precursor e a morfologia do produto. Áreas superficiais específicas diferentes do precursor, como para as amostras R0, R45 e R90, podem resultar em produtos com a mesma morfologia.

Comparando as variáveis de síntese das amostras HT-R0, HT-R45 e HT-R90, que apresentam a mesma morfologia (nanofitas), temperatura, tempo e tipo

de base são constantes, enquanto a área superficial do precursor é variável. Considerando a teoria de Bavykin que relaciona a morfologia do produto com a concentração de  $Ti^{4+}$  em solução, como todas as amostras HT-R0, HT-R45 e HT-R90 resultam numa mesma morfologia algum outro parâmetro deve estar atuando para compensar as diferenças de área superficial específica do precursor. Esses precursores apresentam uma clara diferença de distribuição de tamanho de partículas. Suspensões apresentando diferentes distribuições de tamanhos de partículas podem resultar em viscosidades diferentes que podem afetar o grau de agitação durante a síntese hidrotérmica. O grau de agitação pode afetar a taxa de dissolução do íon  $Ti^{4+}$  durante a síntese, afetando, portanto, a morfologia do produto. Desta forma, não apenas a área superficial específica do precursor teria uma influência na morfologia final do produto, mas também a sua distribuição de tamanhos de partícula. A moagem do precursor, portanto, afeta a taxa de dissolução do  $Ti^{4+}$  de duas formas, alterando a área superficial específica e modificando a viscosidade da suspensão (consequentemente o grau de agitação).

#### **4.4.2.**

#### **Efeito do tempo de síntese**

##### **4.4.2.1.**

##### **HT-R60(30h)**

Na tentativa da melhor compreensão do processo de formação do material nanoestruturado e da diminuição dos custos do processo de produção, o tempo de síntese foi variado. HT-R60(30h) é o produto do precursor moído por 60min usando como parâmetros do tratamento hidrotérmico 140°C e 30h de síntese. A redução do tempo de síntese de 70h para 30h mostrou que nanotubos já são formados, mas ainda há estruturas em formação. Essa estrutura em formação é semelhante a folhas curvadas em suas bordas, como pode ser visto com o auxílio do MET na figura 50.

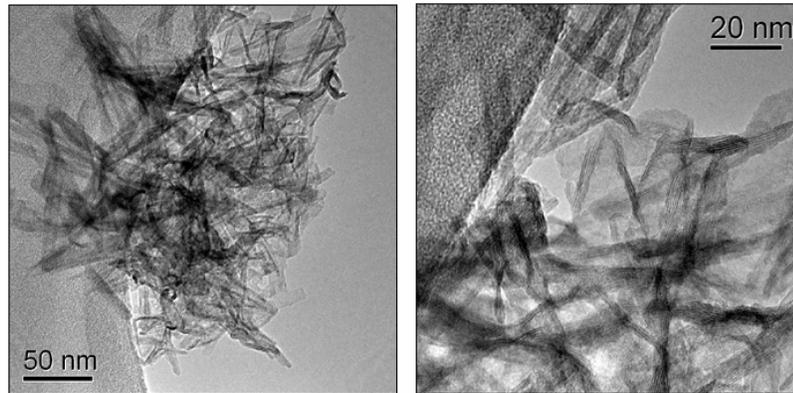


Figura 30 - Imagens de MET da amostra HT-R60(30h). Presença de estruturas em formação.

A figura 50 mostra um emaranhado dessas folhas curvadas, mas sem formação definida de nanoestruturas do tipo nanofitas ou nanotubos. Mas além das estruturas em formação, nanotubos e nanofitas estão presentes como mostra a figura 51.

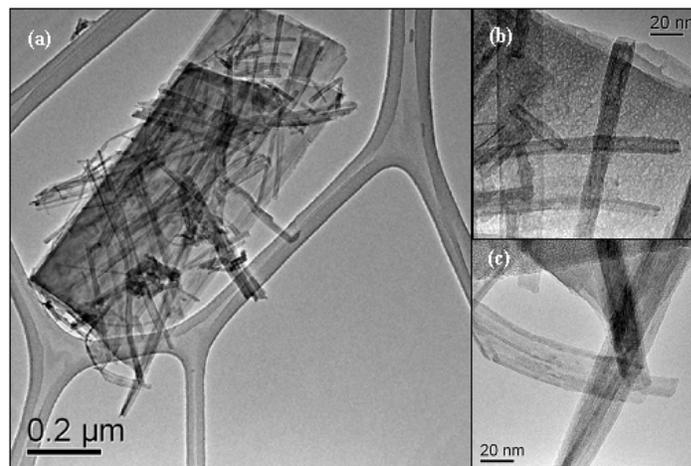


Figura 31 - Imagens de MET da amostra HT-R60(30h). (a) Região com uma grande nanofitas e emaranhados de nanotubos e nanofitas menores. (b) Região ampliada da imagem (a) com presença de nanotubos. (c) Região ampliada de (a) com presença de nanofitas.

Não esquecendo de mencionar a presença de nanofitas muito largas que podem ser observadas na figura 51 (a) e (b).

No EDS são observados os elementos químicos presentes na estrutura de HT-R60(30h). Na primeira figura (figura 52) que se refere a uma região com estruturas em formação, há a predominância de Ti e a presença de Zr.

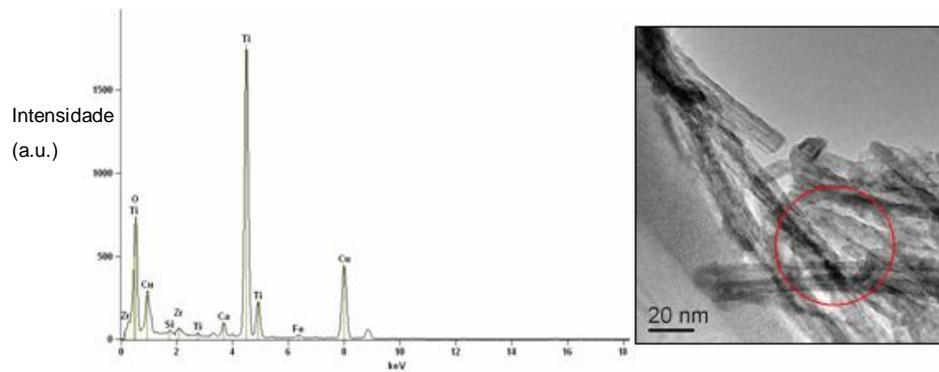


Figura 32 - EDS do produto HT-R60(30h). Região com estrutura em formação sinalizada pelo círculo vermelho.

Já quando a região analisada é a de nanofitas, o EDS mostra presença de Zr em menor quantidade em relação à região de estruturas em formação. A figura 53 mostra este resultado.

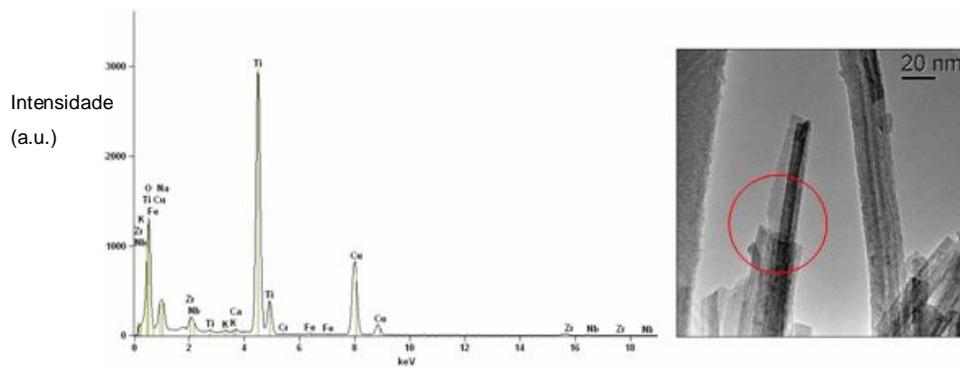


Figura 33 - EDS do produto HT-R60(30h). Região com nanofitas sinalizada pelo círculo vermelho.

Para as nanofitas muito largas o EDS mostrou que o Zr aparece em grande quantidade. Como é visto na figura 54.

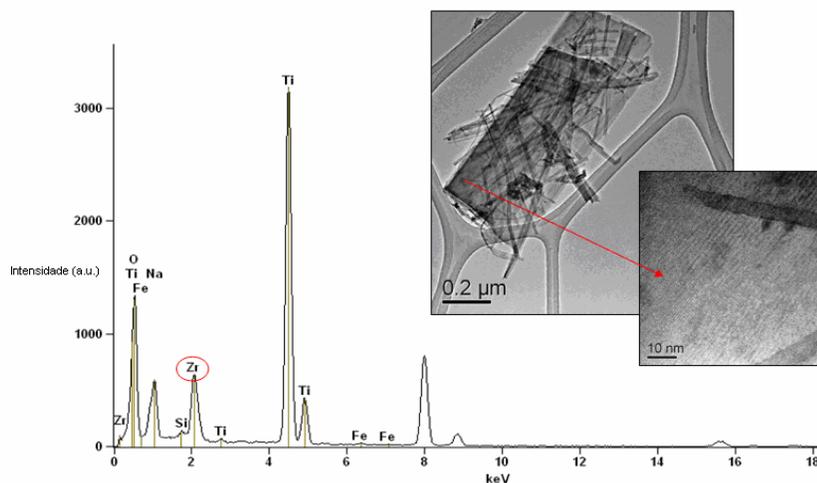


Figura 34 - EDS do produto HT-R60(30h). Região com nanofita muito larga.

A análise de área específica não foi feita para esta amostra devido a pouca quantidade deste produto produzido.

Com relação às fases cristalinas presentes no produto, estão sempre presentes o titanato da família  $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}n\text{H}_2\text{O}$  e a presença de material não convertido (rutilo, anatásio e  $\text{ZrSiO}_4$ ). A figura 55 mostra o DRX deste produto.

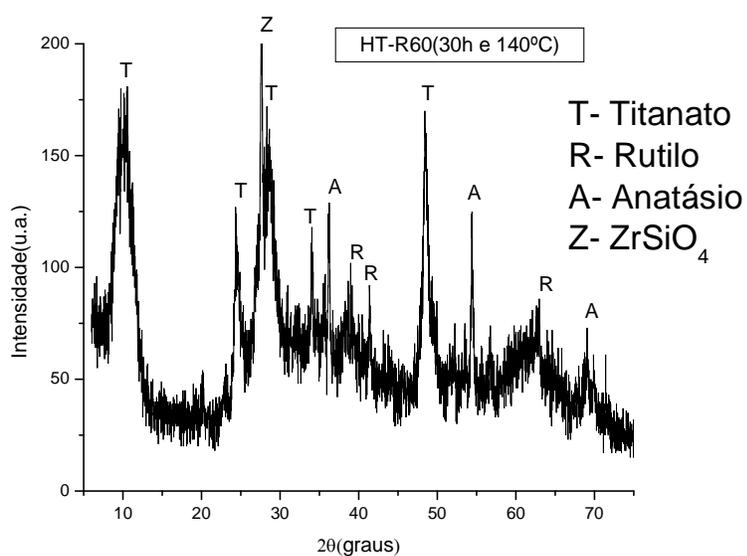


Figura 35 - DRX do produto HT-R60(30h).

#### 4.4.2.2. HT-R60(200h)

Com objetivo de verificar o que aconteceria com a morfologia e do material com o aumento do tempo de síntese, uma amostra foi sintetizada com tempo mais longo. Foi utilizado o precursor moído por 60min e como parâmetros do tratamento hidrotérmico 140°C e 200h de síntese. A morfologia continuou sendo uma mistura de nanotubos e nanofitas, como pode ser observada na figura 56.

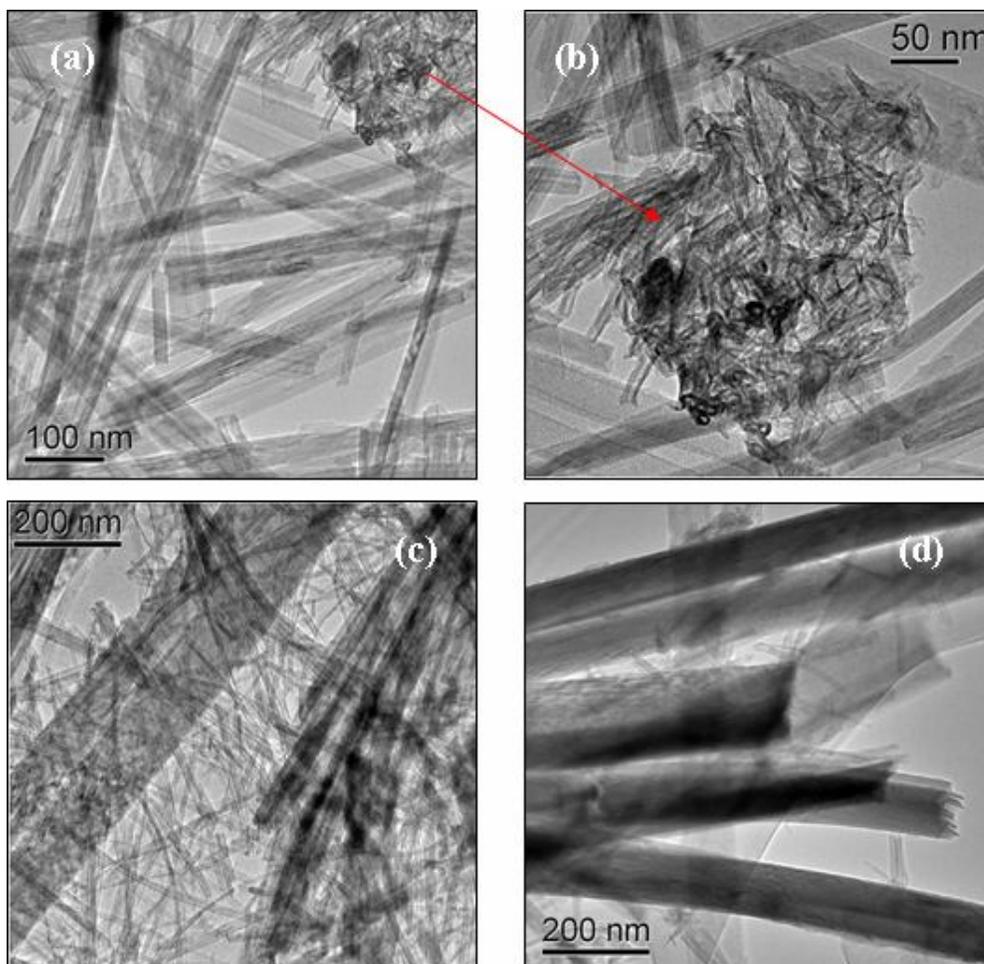


Figura 36 - Imagens de MET do produto HT-R60(200h). (a, b, c) Região com mistura de nanofitas e nanotubos. (d) Região com a presença de nanofitas grandes.

Ocorre a presença de nanotubos e nanofitas com diâmetros variados, sendo a variação do tamanho desta nanofitas mostrados no histograma abaixo (figura 57).

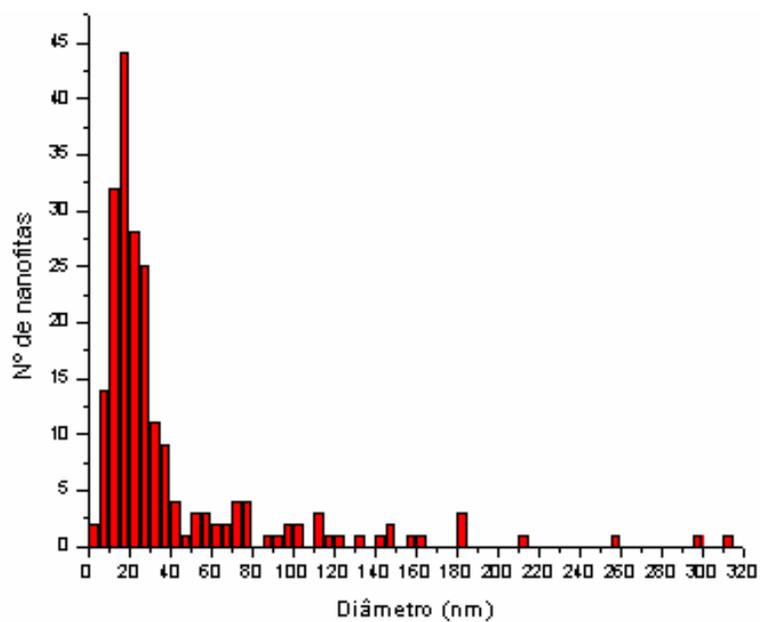


Figura 37 - Histograma relacionando a quantidade de nanofitas com o diâmetro.

Com o histograma é verificado que apesar da maioria das nanofitas apresentarem diâmetro entre 10nm e 40nm, nanofitas muito grandes também estão presentes neste produto.

Para esta mistura na morfologia foi obtido como resultado da análise de BET o valor de 128m<sup>2</sup>/g.

No EDS foi visto que estas nanofitas ainda apresentam Zr, portanto mesmo com o aumento do tempo de síntese de 70h para 200h o Zr não deixa de fazer parte de sua estrutura. A figura 58 mostra este EDS.

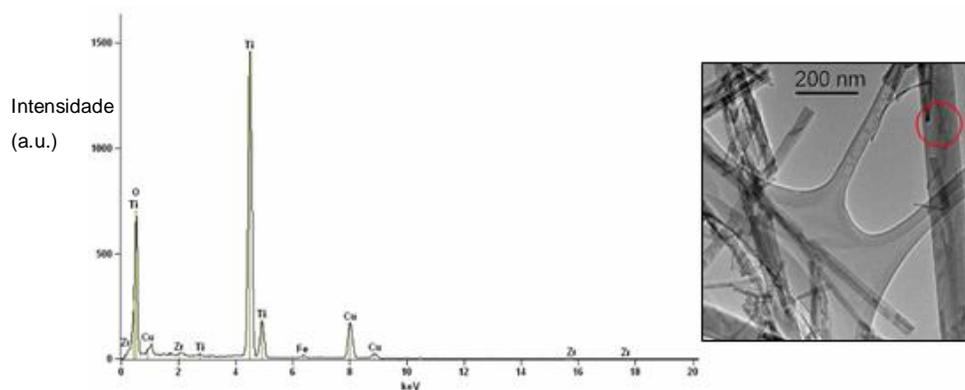


Figura 38 - EDS do produto HT-R60(200h). Região com nanofitas sinalizada pelo círculo vermelho.

Com relação às fases cristalinas presentes no produto, estão sempre presentes o titanato da família  $(\text{Na, H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}n\text{H}_2\text{O}$  e a presença de material não convertido (rutilo e  $\text{ZrSiO}_4$ ). A figura 59 mostra o DRX deste produto.

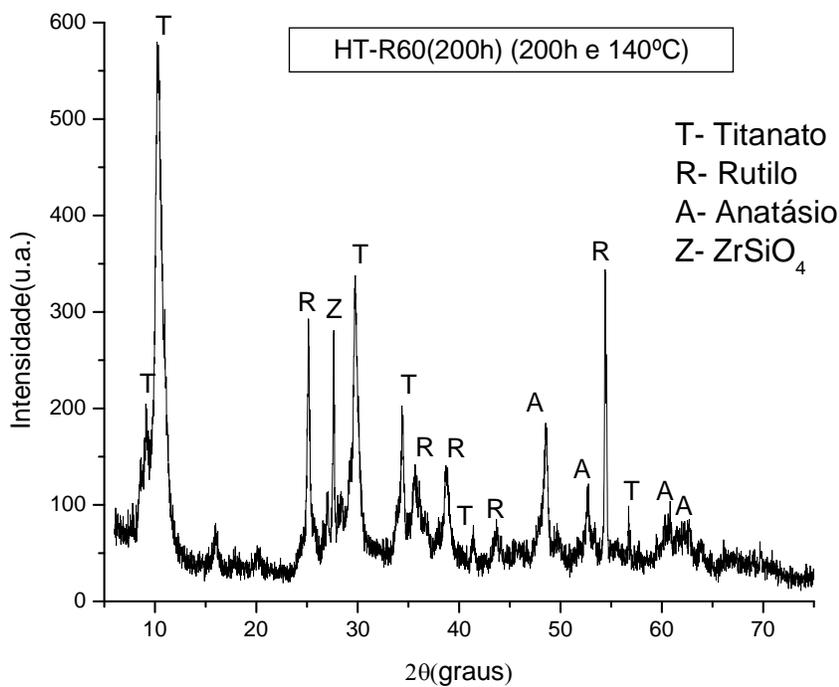


Figura 39 - DRX do produto HT-R60(200h).

Esta parte do trabalho teve por objetivo verificar as teorias existentes na literatura para a formação do material nanoestruturado. Com relação a formação das nanofitas duas teorias são analisadas, uma diz que nanotubos é a primeira estrutura a ser formada e durante processo do tratamento hidrotérmico ocorre a dissolução destes nanotubos e formação de nanofitas, este mecanismo recebe o nome de coalescimento <sup>[31]</sup>. 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 <sup>[32]</sup>, então a formação de nanofitas e nanotubos está associada a concentração de Ti e a direção de crescimento das nanoplacas. A figura 60 mostra esta teoria.

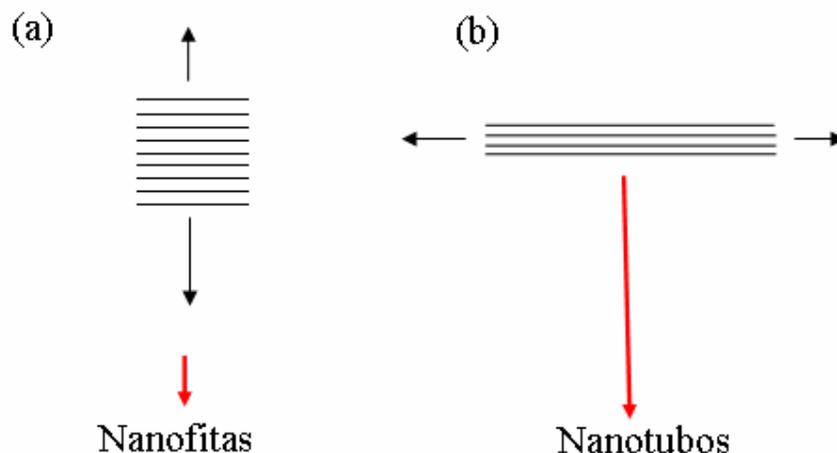


Figura 40 - Esquema de formação de nanofitas e de nanotubos. Setas pretas indicam a direção do crescimento.

Para comprovar estas teorias foram utilizados tempos inferiores e superiores ao padrão de 70h, já que o tempo padrão leva a formação de um produto misto (nanofitas e nanotubos). Com um tempo inferior (30h de síntese) era esperado que somente nanotubos fossem encontrados, pois para 70h de síntese o produto é misto e como a teoria de coalescimento afirma que os nanotubos são dissolvidos dando origem as nanofitas, ao diminuir o tempo de síntese teria que ser obtido um produto formado somente por nanotubos. Para tempos superiores ao padrão (200h síntese) somente nanofitas teriam que ser obtidas, mas isso não ocorreu e o produto obtido continuou sendo misto. A figura 61 mostra as morfologias obtidas com o aumento do tempo de síntese.

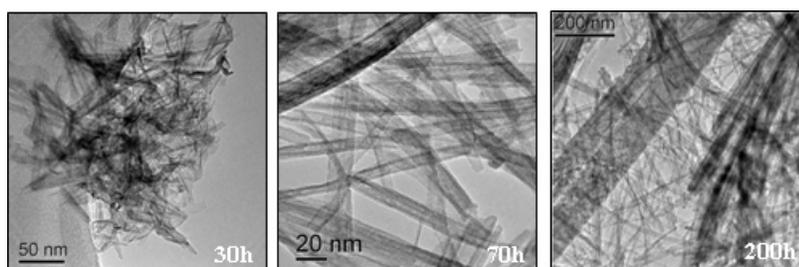


Figura 41 - Imagens de MET dos produtos obtidos a partir do aumento do tempo de síntese. (30h) estruturas em formação, nanotubos e nanofitas, (70h) nanotubos e nanofitas e (200h) nanotubos e nanofitas.

#### 4.4.3. Efeito do envelhecimento ácido (HT-R60(200h) envelhecimento ácido)

Ao submeter 0,2g do produto HT-R60(200h) com morfologia mista (nanotubos e nanofitas) a um envelhecimento ácido em uma solução aquosa de 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 30 dias, parte da morfologia foi mantida e parte foi alterada. Parte do nanomaterial 1-D desapareceu e nanopartículas de rutilo foram formadas, figura 62.

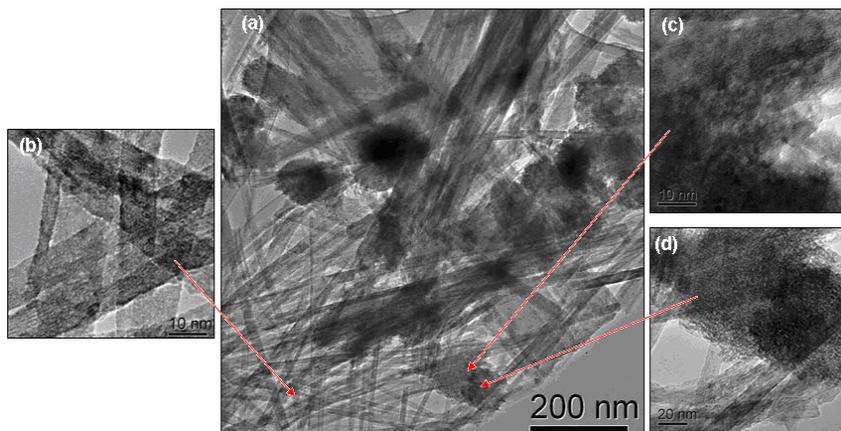


Figura 42 - Imagens de MET da amostra HT-R60(200h) com envelhecimento ácido. (a) região com a presença da mistura de nanofitas e nanopartículas. (b) imagem com aumento da região com nanofitas. (c, d) imagens com aumento da região com nanopartículas.

Com a análise de EDS foi verificado que o Zr aparece em pouquíssima quantidade e tanto nas fitas quanto nas nanopartículas presença predominante é de Ti além da presença de S que poderia ser evitado com uma melhor lavagem após o envelhecimento ácido, como mostra a figura 63.

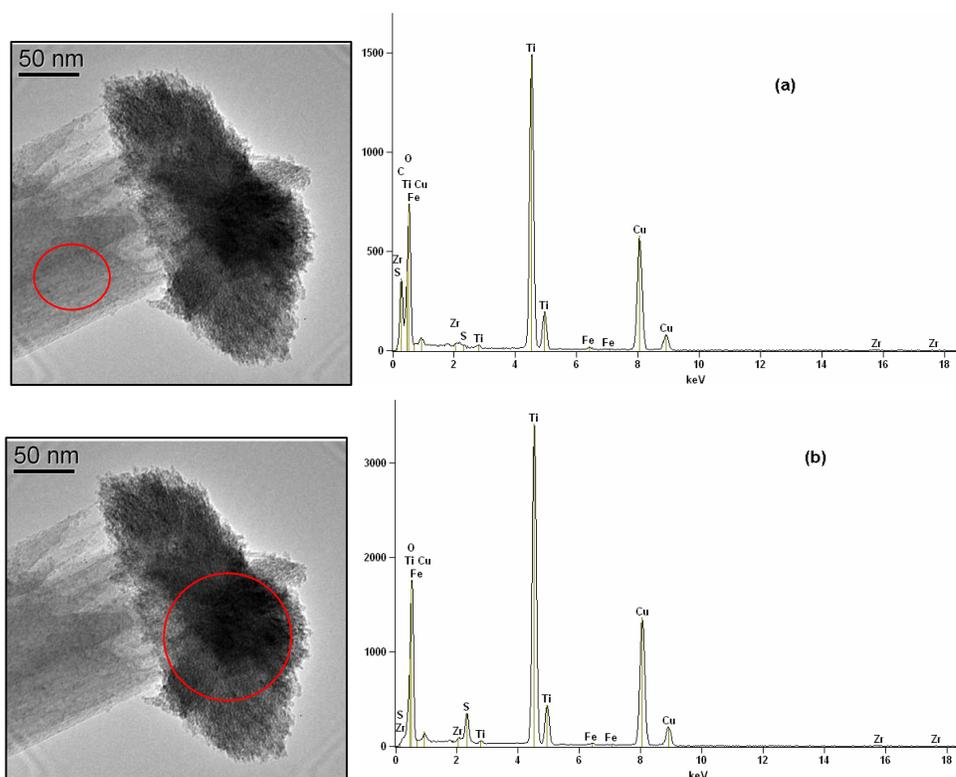


Figura 43 - Imagens de MET e EDS do produto HT-R60(200h) envelhecimento ácido. (a) região com nanofita. (b) região com nanopartículas.

Ao usar a técnica de DRX temos a confirmação da existência de nanopartículas de rutilo e titanatos da família  $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}n\text{H}_2\text{O}$  e a principal impureza o  $\text{ZrSiO}_4$ . A figura 64 mostra estas conclusões.

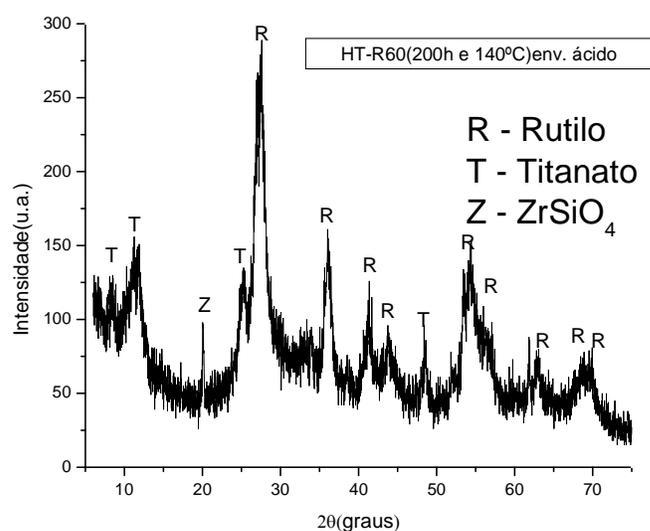


Figura 44 - DRX do produto HT-R60(200h) envelhecimento ácido.

Para avaliar o efeito do precursor e do cátion de compensação o mesmo tratamento ácido foi realizado em amostras produzidas na Petrobrás a partir de anatásio como precursor. Estas amostras foram utilizadas na forma sódica, protonizada e trocados com Fe e Co.

A amostra sódica perdeu totalmente sua morfologia original (nanotubos) após o envelhecimento ácido (figura 65). A fase precipitada foi o rutilo, porém aparece uma casca amorfa envolvendo as nanopartículas de rutilo.

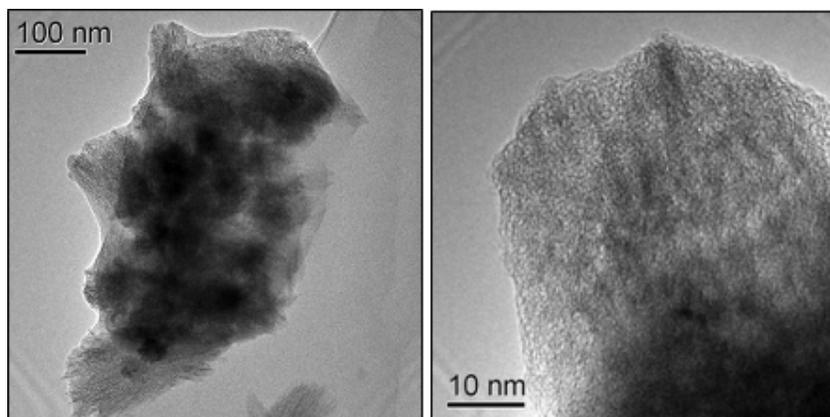


Figura 45 - Imagens de MET da amostra sódica (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.

A figura 66 mostra o resultado do EDS em uma região com a estrutura amorfa e nanopartículas de rutilo.

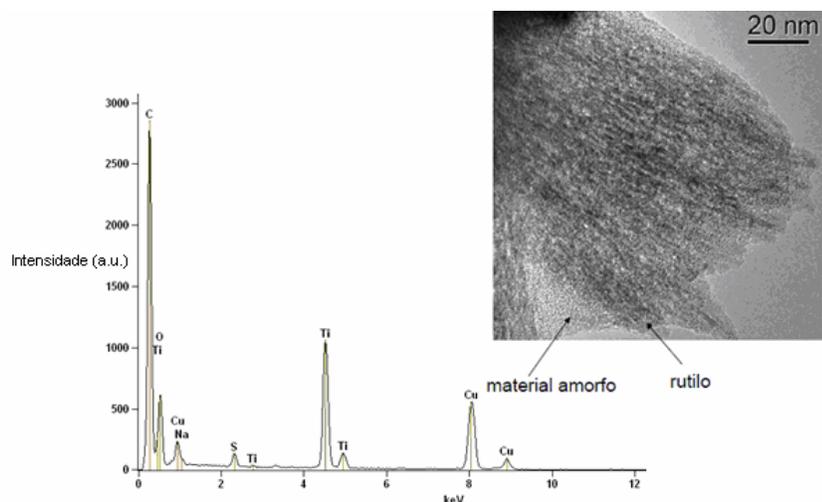


Figura 46 - EDS da amostra sódica (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.

A amostra protonizada também apresentou total perda de sua morfologia original 1-D e a fase que foi precipitada desta vez foi o anatásio. A figura 67 mostra as nanopartículas de anatásio e a figura 68 mostra o EDS o desta região.

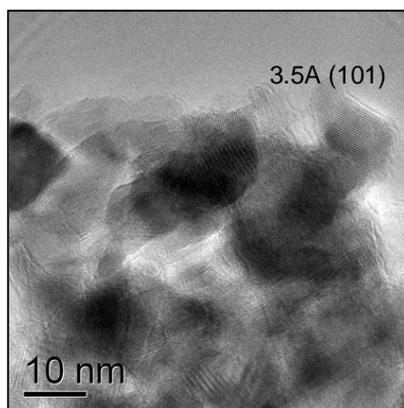


Figura 47 - Imagens de MET da amostra protonizada (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.

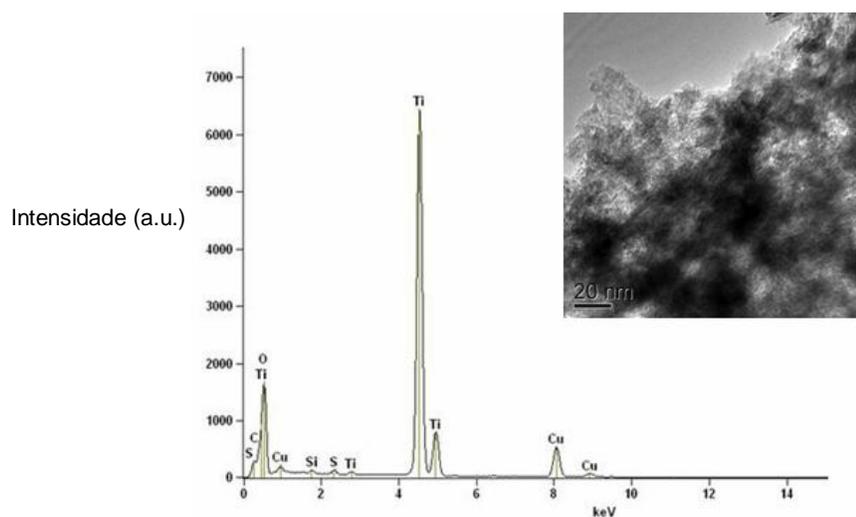


Figura 48 - EDS da amostra protonizada (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.

A amostra trocada com o Fe perde parcialmente sua morfologia original após o envelhecimento ácido. A figura 69 mostra duas regiões, sendo uma com nanocristais de rutilo e a outra com nanopartículas de rutilo e nanofitas. Essas imagens mostram que aparentemente a presença de Fe na estrutura dos titanatos 1D aumentam sua estabilidade em meio ácido.

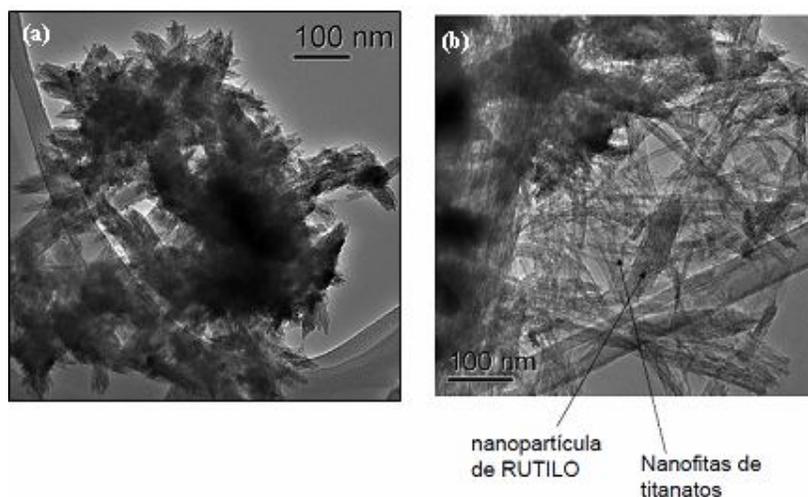


Figura 49 - Imagens de MET da amostra trocada com Fe (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.

A figura 70 mostra o resultado do EDS para uma região com nanopartículas de rutilo.

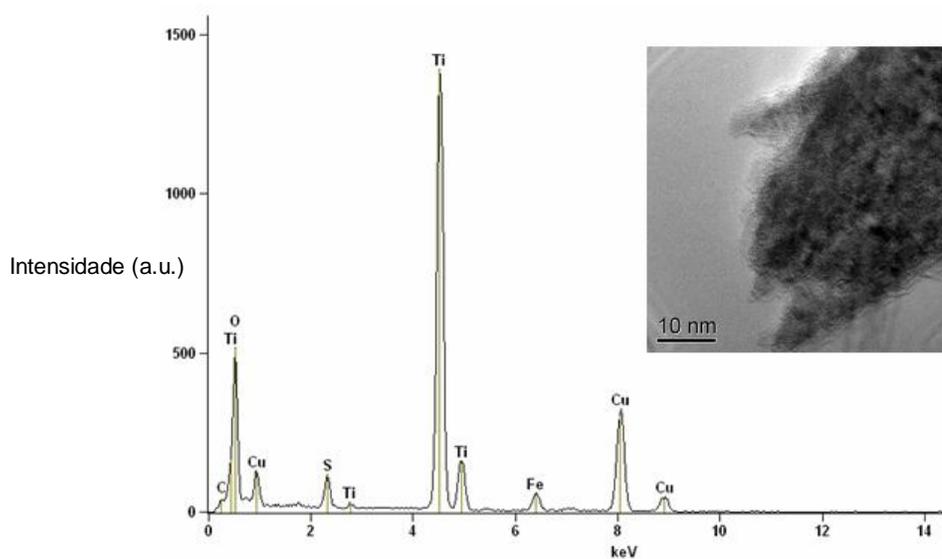


Figura 50 - EDS da amostra trocada com Fe (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.

A amostra trocada com Co também apresentou total perda de sua morfologia original 1-D e formação de nanopartículas alongadas com diâmetro de aproximadamente 2nm de rutilo. Imagens de MET e um espectro de EDS deste material podem ser vistos nas figuras 71 e 72 respectivamente.

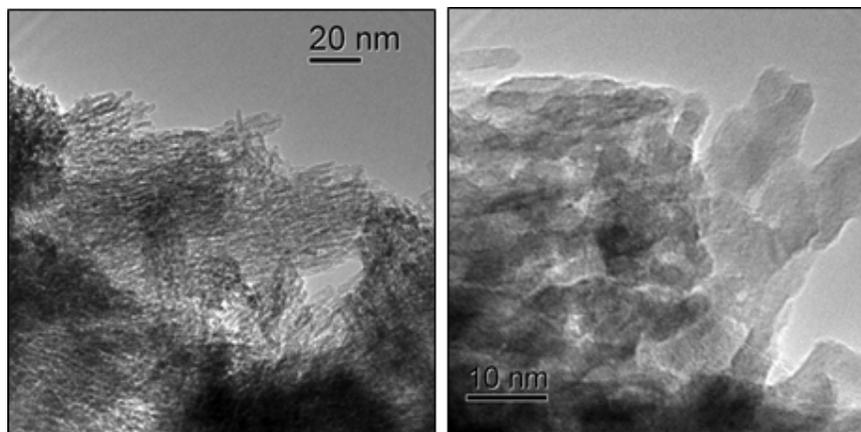


Figura 51 - Imagens de MET da amostra trocada com Co (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.

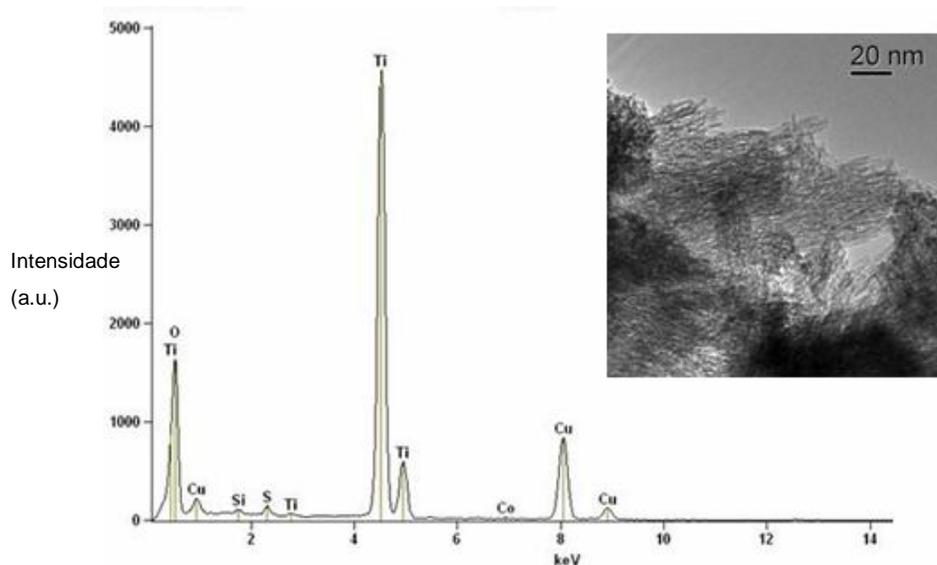


Figura 52 - EDS da amostra trocada com Co (produzida a partir de anatásio) após o envelhecimento ácido.

No intuito de simular um envelhecimento ácido em menor tempo, foi feita a reautoclavagem do produto HT-R60(200h) o mesmo que foi submetido ao envelhecimento ácido. A aceleração neste processo se dá pelo emprego de temperaturas superiores a ambiente e neste caso foi utilizada a temperatura de 140°C por 48h, sendo misturado 0,5g do produto misto (nanofitas e nanotubos) com 21ml de água destilada. A figura 73 mostra as imagens de MET do produto da reautoclavagem.

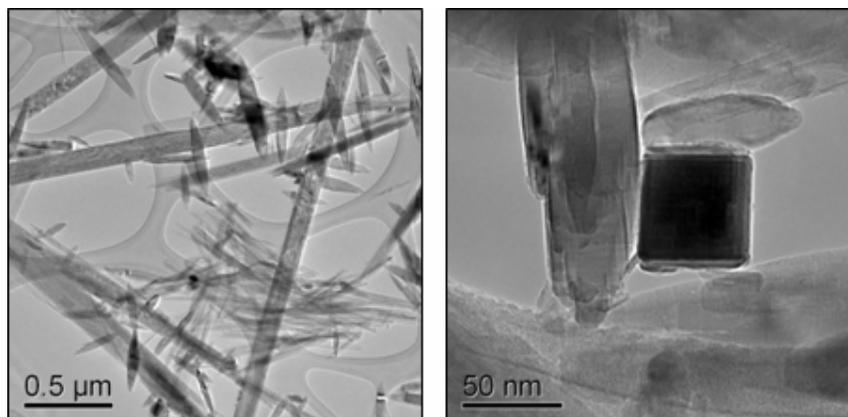


Figura 53 - Imagens de MET do produto HT-R60(200h)reautoclavagem.

Como pode ser observado na figura 73 o produto com morfologia mista que foi submetido a reautoclavagem sofreu alterações morfológicas: Parte do material 1-D é transformada em partículas alongadas.

A figura 74 mostra o EDS feito em uma destas partículas alongadas, onde é confirmado que são formadas por Ti e O além de pequena quantidade de Zr.

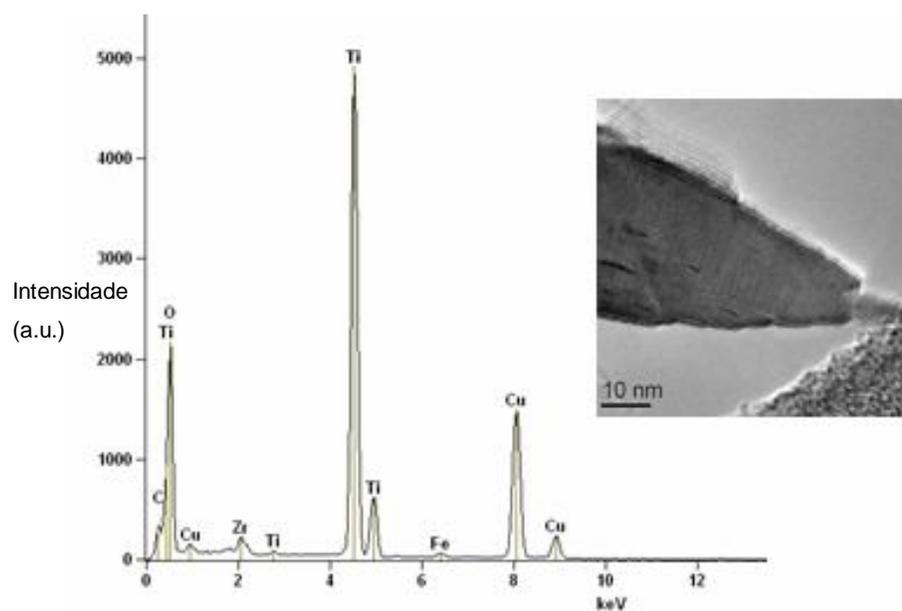


Figura 54 - EDS do produto HT-R60(200h)reautoclavagem.

Com a análise de DRX (figura 75) é observada a presença de  $\text{TiO}_2$  na forma de anatásio como também, titanatos da família  $(\text{Na}, \text{H})_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}n\text{H}_2\text{O}$  e a impureza  $\text{ZrSiO}_4$ .

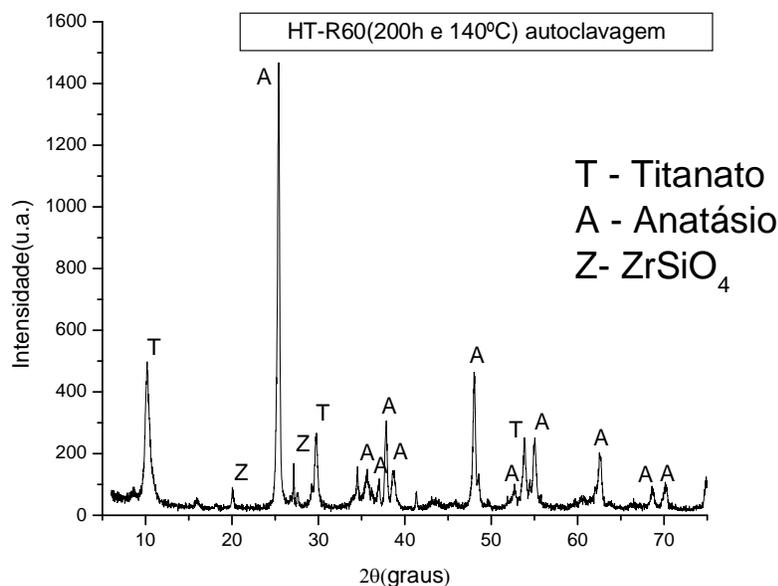


Figura 55 - DRX do produto HT-R60(200h)reautoclavagem.

Na literatura é mostrado por alguns grupos de pesquisadores a influência do tipo de meio a que o material está sendo submetido no o tipo de estrutura de  $\text{TiO}_2$  formada, neste caso anatásio ou rutilo [82-85]. Foi mostrado que quanto maior for a acidez do meio ocorre a formação de nanopartículas de rutilo, assim como quanto mais básico ocorre a formação de anatásio. Por exemplo, em uma solução de  $\text{HNO}_3$  quando utilizado 0,05M ocorre a formação de anatásio e para 2,65M ocorre a formação de rutilo [83].

Para as amostras analisadas neste trabalho foi verificado que o envelhecimento ácido em solução de 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por 30 dias leva a formação de nanopartículas de rutilo exceto para a amostra protonizada que gerou nanopartículas de anatásio. Durante os 30 dias de envelhecimento foi feito diariamente à medição do pH da solução e foi mantido um valor entorno de 0,5 o que mostra uma solução muito ácida. Portanto, os tipos de estruturas obtidas correspondem ao previsto na literatura. Mas existe um caso especial, na amostra protonizada ocorreu a formação de anatásio em pHs baixos, que ainda não é previsto na literatura.

Quanto à amostra que sofreu reautoclavagem, apresentou a transformação em anatásio o que era previsto na literatura já que se tratava de uma amostra sódica que foi submetida ao tratamento hidrotérmico em água destilada com  $\text{pH}=5,6$ .

Outro fator importante a ser discutido é o tipo de produto obtido após o envelhecimento ácido. Quando comparado o produto obtido pela amostra HT-

R60(200h)env. ácido com a amostra sódica produzida pela Petrobrás ocorrem diferenças o que não era esperado já que se trata de materiais semelhantes. A figura 76 mostra imagens de MET dos produtos obtidos por estas duas amostras.

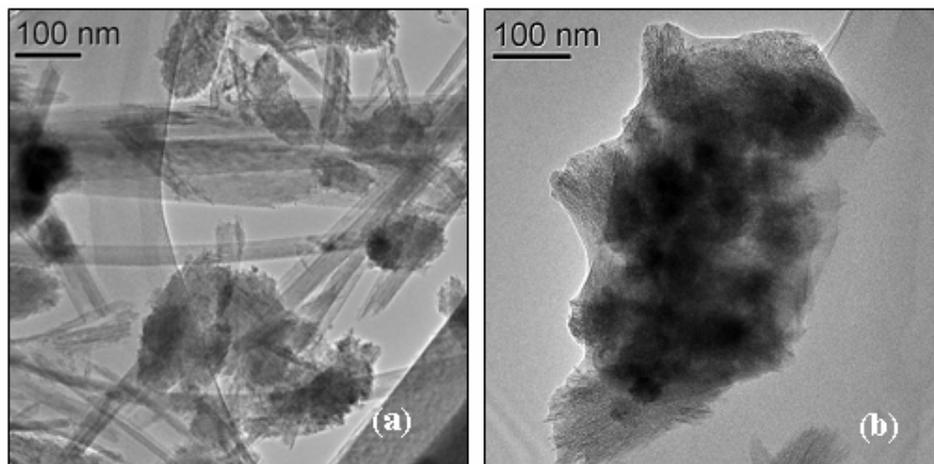


Figura 56 - Imagens de MET do produto do envelhecimento ácido: (a)HT-R60(200h)env. ácido e (b) amostra sódica produzida pela Petrobrás.

O diferencial do produto HT-R60(200h)env. ácido é a presença constante de Zr em sua estrutura (figura 66) o que não ocorre na amostra sódica da Petrobrás (figura 69). Isto sugere que o Zr influencia na estabilidade em meio ácido da estrutura 1-D. Durante a etapa de lavagem ocorre a troca iônica dos átomos que ocupam a posição entre as camadas e como mesmo depois da lavagem o Zr continua presente na estrutura, acredita-se que o Zr deve estar no lugar do Ti nos octaedros que formam as camadas, e não entre as camadas.