

Nanotubos de titanato: controle da composição e modificação química visando à obtenção de nanoestruturas com absorções ópticas na região do espectro visível



Felipe Nascimento (IC)*, Odair Pastor Ferreira (PQ), Oswaldo Luiz Alves (PQ)

Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES, Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil

*g060680@iqm.unicamp.br; http://lqes.iqm.unicamp.br

INTRODUÇÃO

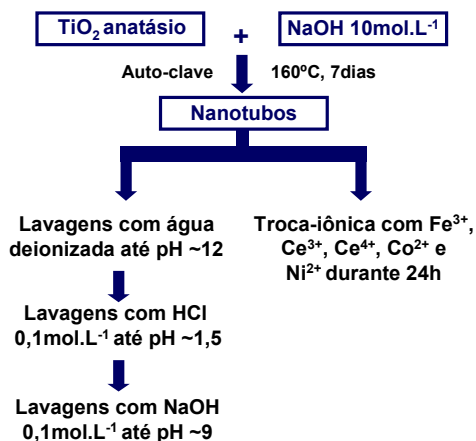
Nanoestruturas de TiO_2 têm despertado muito interesse devido à sua fácil obtenção e ao fato de as propriedades de um sólido poderem variar de acordo com o tamanho, dimensionalidade, morfologia e composição das partículas. Nanotubos de óxido de titânio podem ser obtidos através de tratamento hidrotérmico de TiO_2 e NaOH em auto-clave. Esses nanotubos apresentam paredes múltiplas, do tipo scroll, constituídas de unidades $Ti_3O_7^{2-}$ intercaladas por íons Na^+ e H^+ e diâmetros uniformes em torno de 8nm. É bem estabelecido que a composição de compostos multicamadas podem ser modificadas através de reações de troca iônica ou de intercalação.

OBJETIVOS

➔ Controle da composição química dos nanotubos em relação ao teor de Na^+ e H^+ na região interparedes, por meio de lavagens pós-síntese dos nanotubos com água e soluções ácidas e básicas;

➔ Modificação química através de reações de troca iônica com íons Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{3+} e Ce^{4+} .

PARTE EXPERIMENTAL



RESULTADOS E DISCUSSÃO

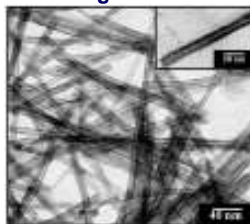
1) Lavagens pós-síntese

Imagens SEM

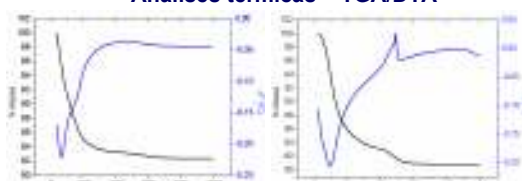


10ª Lavagem c/ H_2O 5ª Lavagem c/ NaOH 5ª Lavagem c/ HCl

Imagem TEM



Análises térmicas – TGA/DTA

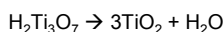


Lavagens c/ H_2O e c/ NaOH

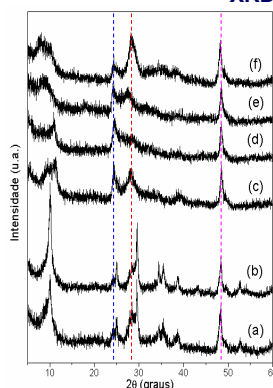
Lavagens c/ HCl

Perda de massa até 250°C → perda de água adsorvida e estrutural identifica nos espectros FTIR.

Nanotubos lavados c/ ácido → perda de massa em ~400°C acompanhada de evento exotérmico, que pode ser creditado a:



XRD



• $2\theta=24^\circ \rightarrow H_2Ti_3O_7$

• $2\theta=28^\circ \rightarrow Na_2Ti_3O_7$

• $2\theta=50^\circ \rightarrow$ direção de crescimento

• Deslocamento de $2\theta=10^\circ$ de acordo com a natureza das lavagens

(a) 7ª lavagem c/ H_2O (b) 14ª lavagem c/ H_2O (c) 1ª lavagem c/ HCl (d) 5ª lavagem c/ HCl (e) 1ª lavagem c/ NaOH e (f) 5ª lavagem c/ NaOH.

ICP-OES

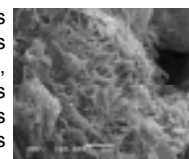
Lavagem	Na/Ti
2ª com água	0,75
5ª com água	0,70
8ª com água	0,68
14ª com água	0,68
2ª com HCl	0,23
5ª com HCl	0,00
2ª com NaOH	0,35
4ª com NaOH	0,68

A reversibilidade da troca do Na^+ pelo H^+ indicada pelas razões Na/Ti e pelo difratograma de raios-X é confirmada pelo espectro FTIR, que aponta também a presença de água adsorvida na região interparedes.

➔ Fórmula proposta: $Na_{2-x}H_xTi_3O_7 \cdot nH_2O$, tal que x depende da quantidade de lavagens

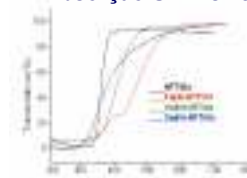
II) Reações de troca-iônica

Nas imagens SEM de todos os produtos observam-se grandes aglomerados porosos de nanotubos, fato que torna interessante as aplicações em que são importantes as propriedades superficiais dos nanotubos.



Troca iônica com Fe^{3+}

Absorção UV-Visível



As reações de troca iônica deslocaram a borda de absorção dos nanotubos para a região do visível (redshift). O deslocamento para o visível é bem pronunciado na troca iônica com Fe^{3+} .

Aplicação potencial em fotocatalise heterogênea em que a luz solar é utilizada como fonte energética de excitação.

ICP-OES

Metal	Na/Ti	Metal/Ti
Fe^{3+}	0,020	0,34
Ce^{3+}	0,057	0,21
Ce^{4+}	0,063	0,23

Troca iônica por Fe^{3+} , Ce^{3+} e Ce^{4+} não é completa – além de Na^+ , o balanço de cargas indica a presença de íons H^+ na composição dos nanotubos.

➔ Fórmula proposta: $(Na_{2-x}H_x)_{2-y}Me_yTi_3O_7 \cdot nH_2O$

CONCLUSÕES

➔ De acordo com o número e com a natureza das lavagens pós-síntese dos nanotubos é possível modificá-los quimicamente através de reações de troca iônica nas quais os íons Na^+ e H^+ substituem um ao outro reversivelmente.

➔ A substituição do íon Na^+ pelo H^+ muda não apenas a composição dos nanotubos, mas também a reatividade e a estabilidade térmica.

➔ O Na^+ interparedes, além de sofrer troca iônica com H^+ , também pode ser trocado por Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{3+} e Ce^{4+} sem que haja perda da morfologia tubular. Com esses cátions, contudo, a troca iônica do Na^+ não é completa;

➔ A absorção óptica dos nanotubos foi deslocada para o visível ao serem inseridos íons Fe^{3+} , Ce^{3+} e Ce^{4+} na região interparedes.

➔ A formação de aglomerados porosos e o deslocamento da absorção óptica para o visível tornam os nanotubos de titanato boas opções para fotocatalisadores heterogêneos.

AGRADECIMENTOS

