



Influência de Parâmetros do Processamento Hidrotermal nas Propriedades de Nanopartículas de TiO_2

Lucas Antunes Fongaro

Artur Luis Hennemann

Prof. Dr. Koiti Araki

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

lucasfongaro@usp.br

Objetivos

Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) têm despertado grande interesse devido às suas propriedades semicondutoras e aplicações em catálise, energia e materiais, que exploram seu baixo custo e toxicidade e sua reatividade ampliada pela alta área superficial. Entretanto, suas propriedades dependem diretamente de sua morfologia e estrutura, que podem ser controladas por métodos como o processamento hidrotermal, no qual partículas ultrapequenas ($< 5 \text{ nm}$) podem crescer de forma controlada pelo efeito Ostwald ripening, em que partículas menores se dissolvem e se redepositam em outras partículas maiores, favorecendo homogeneidade. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a influência da variação de temperatura, volume do reator e pH no processamento hidrotermal de TiO_2 , avaliando os efeitos sobre a morfologia e estrutura das nanopartículas por meio de técnicas de caracterização como DLS, DRX, Raman e FTIR, bem como explorar possíveis aplicações do material.

Métodos e Procedimentos

Nanopartículas ultrapequenas de TiO_2 estabilizadas por citrato (seeds $< 5 \text{ nm}$) suspensas em água destilada foram submetidas a processamento hidrotermal em reatores de teflon em autoclave, variando-se os parâmetros de temperatura ($90 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$), volume do reator (10 e 25 mL) e pH inicial (6,0 e 8,5). O aquecimento foi conduzido por 12 h. As amostras obtidas foram caracterizadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de correlacionar as condições de síntese com a morfologia e a estrutura das nanopartículas.

Resultados

O processamento hidrotermal das amostras levou ao escurecimento progressivo proporcional ao aumento da temperatura (figura 1) e fluorescência branco-esverdeada sob laser azul, podendo indicar a formação de Ti^{3+} e/ou carbon dots (CDots). A variação de temperatura afetou a distribuição de tamanhos: até $120 \text{ }^\circ\text{C}$ observou-se redução do índice de polidispersividade (PDI), indicando crescimento mais homogêneo, enquanto acima desse valor

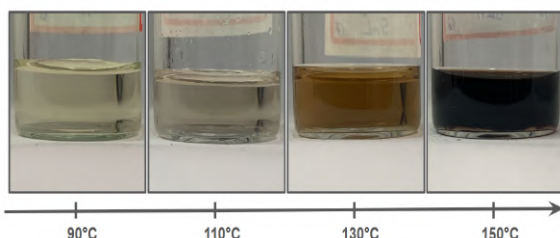


Figura 1: Escurecimento das amostras proporcional ao aumento de temperatura do processamento.

houve aumento do Pdl e alargamento da distribuição (figura 2), em correlação com o maior escurecimento das amostras.

Ademais, a caracterização do material mostrou nanopartículas de TiO_2 amorfas segundo DRX e Raman, e com presença de citrato mantido ligado à superfície. Alterações no volume do reator e no pH inicial também impactaram negativamente a distribuição de tamanhos, sugerindo crescimento desordenado das partículas.

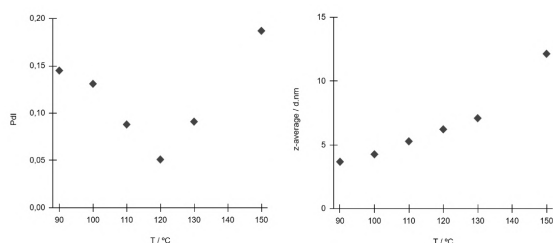


Figura 2: Gráficos do Pdl (esquerda) e z-average (direita) em função da temperatura do processo hidrotermal.

Conclusões

O estudo conclui que os parâmetros de temperatura, volume e pH afetam cada um de forma específica o processamento hidrotermal de nanopartículas de TiO_2 , e especialmente a variação de temperatura mostrou que o aumento favorece a homogeneização das nanopartículas até 120 °C, e acima dessa

temperatura, observou-se novo aumento da polidispersividade, sugerindo crescimento menos controlado e possível formação de Ti^{3+} ou CDots em maiores concentrações, o que demanda estudos adicionais para confirmação. Quanto às aplicações, a possível formação de Ti^{3+} , associada ao escurecimento das amostras, pode ser explorada em processos catalíticos, enquanto a geração de CDots em menores temperaturas sugere potenciais aplicações adicionais, embora estudos mais aprofundados sejam necessários para validar a eficácia desses materiais.

Agradecimentos

O autor agradece ao CNPq pelo apoio financeiro por meio de bolsa de iniciação científica e ao Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN/IQ-USP) pela orientação e suporte à pesquisa.

Referências

1. X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem Rev* 107 (2007) 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
2. Abbas Z. et al., Synthesis, characterization and particle size distribution of TiO_2 colloidal nanoparticles, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 384 (2011) 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.064>.
3. Dinh C.-T. et al., Shape-Controlled Synthesis of Highly Crystalline Titania Nanocrystals, *ACS Nano* 3 (2009) 3737–3743. <https://doi.org/10.1021/nn900940p>.
4. Gupta T. et al, Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanorods: formation chemistry, growth mechanism, and tailoring of surface properties for photocatalytic activities, *Mater Today Chem* 20 (2021) 100428. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100428>.