UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

RUY BRAZ DA SILVA FILHO

Estudo de Caracterização de Rotas
de Síntese de Dióxido de Titânio

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

02/02/2007

RUY BRAZ DA SILVA FILHO

Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em
Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Maron Vichi

São Paulo

2006

Ruy Braz da Silva Filho

Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em
Química Inorgânica.

Aprovado em 11 de maio de 2007.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Flávio Maron Vichi

Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo

Assinatura: _____

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo

Assinatura: _____

Profa. Dra. Ivana Conte Cosentino

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – SP

Assinatura: _____

A Flávio,

Jana,

Ruy e Rosa,

Sem os quais esse trabalho não existiria.

Agradecimentos

Palavras são muito pouco para poder expressar sentimentos, principalmente os mais sublimes, como a gratidão. Sequer gestos e atitudes são suficientes para demonstrar esse sentimento especial, pois, muitas vezes, temos limitações culturais, educacionais, financeiras e físicas... Ainda assim, quero deixar algumas palavras registradas aos que mais influenciaram para que eu conseguisse concluir a etapa de minha vida que se resume nesta obra escrita. Devo – e quero muito – agradecer a todos.

Aos amados pais, Ruy e Rosa, que, com todas as imperfeições, me moldaram prioritariamente no que sou hoje, muitas vezes com sacrifício, paciência e boa vontade extras, sempre com muito amor. Mesmo longe, são meus alicerces.

Às minhas irmãs, Rebeca e Raquel, que, educadas a meu lado, foram as principais cúmplices de infortúnios e alegrias, tendo me amparado muito também.

A outros inúmeros familiares. Família nordestina é sempre grande demais, não há espaço para citar todos; mas muitos me ensinaram algo.

Aos vários amigos que já deixei em Recife e em Brasília.

Aos companheiros de repúblicas, pelo que se aprende na convivência e no companheirismo. A Pablo, Fernando, Lígia e Lou em destaque por tudo que me ensinaram em debates produtivos. A Geraldo, por representar minha família. A Henrique (Baiano) pelas noites insones compartilhando experiências de vida. A Gustavo (Gordo) pelos mesmo motivos, por um período bem maior, em especial. Aos que estão a meu lado agora por me aturarem: Daniel, Elisabeth, Vanessa, Sales (e pela parceria musical) e Junior (e pela parceria espiritual).

A Jana, minha querida namorada, por estar ao meu lado e do meu lado na parte mais difícil desse aprendizado e por seu carinho, atenção, paciência, compreensão e afeto. E a sua família pelos bons momentos.

Aos amigos da GEEB pela busca compartilhada de nos tornarmos seres humanos melhores. A Estela pelas instruções e pelo carinho.

A Maíra e sua família por tudo que me ensinaram e compartilharam comigo. Também aos amigos em comum, Cleyton, Paulo, Vagner, Larissa e Roberta, pelos ótimos momentos.

A vários outros amigos que conheci em Campinas que vão e vêm quando podem, entre eles: Marquinhos, Du, Lívia, Bio, Bob, Jean, Danilo, Cris, Andréia e Jilian (e também pela significativa ajuda em algumas etapas desse trabalho). Em especial a Artur, por ter indicado o começo.

Aos colegas com os quais compartilhei os longos três meses de morada em São Paulo, por me darem força e conselhos, além do cotidiano companheirismo: Carlão, Carlinhos, Vanessa, Juliana, Mariana e Suelen.

A Alice, por tudo que, sem eu entender, fez por mim (e por esse trabalho).

Aos grupos que me deram suporte e condições de trabalho nos meses iniciais: Laboratório de Hidrogênio da Unicamp e laboratório da professora Neyde Iha. Aos grupos dos laboratórios dos professores Vera Constantino, Paola Corio, Ana Flávia e Jivaldo Matos pela ajuda dedicada em alguns experimentos .

Ao CNPq pela bolsa.

A dois grupos em especial, os dos laboratórios dos professores Renato Freire e Gianluca Azzellini, principalmente aos próprios professores e aos alunos Thiago, Lígia e Dilceli, pelo exemplo fundamental neste trabalho de como cooperação científica e amizade podem formar uma mistura não só plausível, mas também bastante produtiva estrutural, material e espiritualmente.

Ao grupo crescente, que vi nascer junto ao Laboratório de Química de Materiais e Energia, em especial a Tatiani e Felipe por compartilharem experimentos e companheirismo e a Michele, fundamental na etapa final.

Ao Professor Flávio Maron Vichi, pela paciência, pelas idéias e, acima de tudo, pela confiança, parecendo acreditar, na maioria das vezes, mais em mim do que eu mesmo. Espero ter sido o mais confuso de seus alunos, pois tudo tende a melhorar. E espero ter deixado no laboratório tanto ou mais do que recebi, e que não foi pouco.

Aos não mencionados – não se zanguem, pois sou grato até aos que esqueci.

Como disse, palavras são pouco pra explicar a gratidão que tenho a vocês. Saibam, porém, que, se consegui fazer essa minúscula contribuição à área, foi por causa da grande contribuição que todos vocês me fizeram.

"Do Objetivo da Ciência –

*Nada impende que se descubra nela a grande causadora das dores;
talvez, então, da mesma maneira, se encontre a sua força contrária,
a sua prodigiosa faculdade de fazer brilhar à alegria dos humanos,
novos universos de estrelas."*

Friedrich Nietzsche

Resumo

R. B. Silva Filho; **Estudo de Caracterização de Rotas Sintéticas de Dióxido de Titânio**. 2007. 92 p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Amostras de titânia foram sintetizadas por seis rotas diferentes: quatro pelo método sol-gel, utilizando condições e precursores distintos, por combustão de solução líquida e pelo método Pechini. Após tratamento térmico que variou de 100°C a 900°C, as amostras foram analisadas por difratometria de raios X, termogravimetria e pelo método BET de obtenção de áreas superficiais específicas.

As amostras obtidas por sol-gel utilizando como precursores o isopropóxido de titânio (Pro) e o n-butóxido de titânio (But) geraram materiais de elevada área superficial, com alta fração molar de anatase e sem resíduos a 500°C. As amostras obtidas por sol-gel com excesso de íon peptizante (Nan) possuíam também altas áreas superficiais, além de estabilizarem a fase anatase a até 500°C, com resquícios de bruquita. As amostras obtidas por sol-gel utilizando um surfactante não iônico (Sur) demonstraram as maiores áreas superficiais, os menores tamanhos de cristais e estabilidade de anatase pura a 500°C. Esses materiais têm, pois, potencial para aplicação em fotocatalise, em células solares sensibilizadas por corantes e em células a combustível, entre outras.

Os métodos da combustão (Com) e de Pechini (Pec) geraram produtos de baixa área superficial e com baixa ou com nenhuma fração de anatase. Porém, são métodos simples e eficientes de obtenção de titânia para aplicações que não necessitem da anatase como fase única.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, Sol-Gel, Automontagem, Combustão, Pechini.

Abstract

R. B. Silva Filho; **Estudo de Caracterização de Rotas Sintéticas de Dióxido de Titânio**. 2007. 92 p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Titania samples were prepared by six different routes, four of them by the sol-gel method using different precursors and reaction conditions, a solution combustion route and a Pechini method route. After thermal treatment ranging from 100°C to 900°C, the resulting materials were analyzed by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and surface area determination (BET method).

The materials obtained by the sol-gel method using titanium isopropoxide (Pro) and titanium n-butoxide (But) as precursors yielded ceramics with high surface area, a high anatase molar fraction, without residues when heated at 500°C. Samples obtained by the sol-gel route using excess peptization agent (Nan) also showed high surface areas and yielded anatase with traces of brookite which was stable up to 500°C. Samples obtained using the sol-gel route with non-ionic surfactant (Sur) exhibit the highest surface area, smallest crystallite sizes and stable anatase with traces of brookite up to 500°C. These materials have, therefore, potential application in the areas of photocatalysis, dye-sensitized solar cells and fuel cells, among others.

The combustion (Com) and Pechini (Pec) methods yielded materials with low surface area, with little or no presence of anatase. They are, however, simple and efficient methods for obtaining pure titania when the pure form of anatase is not a necessity.

Keywords: Titanium dioxide, Sol-Gel, Self-Assembly, Pechini, Solution Combustion.

Lista de Abreviaturas e Siglas

But – Referente à síntese com n-butóxido de titânio

Pro – Referente à síntese com isopropóxido de titânio

Nan – Referente à síntese nanoestruturada

Sur – Referente à síntese com surfactante

Com – Referente ao método de combustão

Pec – Referente ao método Pechini

DRX – Difractometria de Raios X

TGA – Análise termogravimétrica

S – Área Superficial

2θ – Ângulo de refração

Int – Intensidade relativa de difração

f_A – Fração molar de anatase

I_A – Intensidade relativa de anatase

I_R – Intensidade relativa de rutila

T – Tamanho médio dos cristais

λ – Comprimento de onda

L – Largura a meia altura

Sumário

1. Introdução	13
1.1. Titânio	13
1.2. Titânia	15
1.2.1. TiO_2 como Fotocatalisador	16
1.2.2. TiO_2 como Material em Sistemas de Geração de Energia.....	18
1.2.2.1. TiO_2 como Eletrodo de Células Fotovoltaicas	19
1.2.2.2. TiO_2 como Condutor de Prótons	21
1.2.2.3. Combinando os dois Sistemas	24
1.3. Processo Sol-Gel.....	25
1.3.1. Suspensões Coloidais	26
1.3.2. Breve Histórico.....	28
1.3.3. Rota Sintética	31
1.3.4. Mesoestruturação por Surfactante	34
1.4. Método de Combustão	36
1.5. Método Pechini	37
2. Objetivos.....	39
3. Parte Experimental	41
3.1. Preparação dos Sóis	41
3.1.1. Sol a partir de Isopropóxido de Titânio	41
3.1.2. Sol a partir de n-butóxido de Titânio	42
3.1.3. Sol Mesoestruturado por Surfactante	44
3.1.4. Sol Nanoestruturado	45
3.2. Secagem dos Sóis	46
3.3. Preparação dos outros Materiais	46
3.3.1. Método da Combustão.....	47
3.3.2. Método de Pechini.....	48
3.4. Calcinação dos Materiais	49
3.5. Análise por Difratometria de Raios-X (DRX)	50
3.6. Análise Termogravimétrica (TGA)	51

3.7. Análise de Área Superficial Específica	51
4. Resultados e Discussão	52
4.1. Difractometria de Raios-X	53
4.1.1. Análises Qualitativas	56
4.1.2. Análises Quantitativas das Misturas Anatase-Rutila	64
4.1.3. Cálculo do Tamanho Médio dos Cristais	66
4.2. Análise Termogravimétrica	70
4.3. Análise da Área Superficial Específica	75
5. Conclusões e Perspectivas	83
6. Bibliografia	87

1. Introdução

1.1. Titânio

Ao longo dos últimos três séculos, a ciência dos materiais proporcionou um avanço tecnológico jamais visto anteriormente na história humana. A fundição de metais e ligas novas proporcionou avanços na indústria bélica, na construção civil, na indústria de transportes, na fabricação de componentes elétricos e eletrônicos; a elaboração de polímeros possibilitou a existência fibras, plásticos, borrachas, espumas, materiais de utilidade tão diversificada quanto se possa imaginar; o manuseamento de óxidos criou vidros e cerâmicas que têm importância no mundo atual desde a simples estética à mais sofisticada técnica.

Nesse período de cerca de trezentos anos, a Química passou da crença em apenas cinco elementos básicos à comprovação da existência de mais de uma centena de elementos, alguns dos quais sequer são encontrados naturalmente na Terra. Um dos elementos mais importantes descobertos nesse período é o **titânio**. Ele foi descoberto nos últimos anos do século XVIII e foi confirmado como um novo elemento e

nomeado, em homenagem aos Titãs mitológicos, em 1795, por M. H. Klaproth [1].

O titânio é o nono elemento de maior abundância na Terra, constituindo cerca de 0,62% da massa da crosta. Encontrado normalmente na forma tetravalente, ele é extraído da Terra em maior abundância nas formas de rutilo (TiO_2) ou ilmenita (FeTiO_3), podendo também ser encontrado em alguns outros óxidos e silicatos [1]. No Brasil, é encontrado com maior frequência na forma de anatásio (TiO_2) e extraído em algumas jazidas de Goiás e Minas Gerais [2].

É um metal dúctil, de baixa densidade e de alta resistência mecânica. Por possuir tais características, ele tem aplicações na produção de materiais utilizados em estruturas de veículos (aviões, bicicletas), em implantes ósseos, em armações de óculos leves, em materiais esportivos resistentes e leves, entre muitos outros. Uma fina camada de óxido se forma quando o metal é exposto ao oxigênio, dando resistência química e à corrosão ao material [3]. Assim, este metal pode ser aplicado em qualquer demanda por ductibilidade combinada a baixo peso e a altas resistências mecânica, química e térmica.

1.2. Titânia

Apesar de todas essas aplicações, cerca de 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado em forma metálica, mas sim na forma do óxido. O dióxido de titânio (TiO_2), ou **titânia**, é também um material muito versátil, por possuir propriedades muito interessantes, como sua dureza acima da média dos materiais cotidianos, sua baixa reatividade química, seu alto índice de refração à luz visível e sua semicondutância fotossensível.

Por todas essas propriedades e também por sua obtenção por diversas técnicas experimentais, gerando desde monocristais de alta qualidade superficial até nanopartículas, o estudo da titânia vem aumentando significativamente nos últimos anos [4].

A titânia possui três diferentes estruturas cristalinas: rutilo (termodinamicamente mais estável), anatásio e brookita. Este óxido vem sendo aplicada há muitas décadas como pigmento em tintas brancas por sua alta opacidade, estabilidade e abundância. É o pigmento mais branco e brilhante produzido industrialmente [5]. É usado, por isso, como alvejante em tintas, plásticos, papéis e pastas de dentes.

Por causa de sua alta estabilidade química e mecânica, a titânia pode também ser utilizada como revestimento anticorrosão [6].

Quando dividida em partículas nanométricas, a titânia se torna transparente à luz visível, mas mantém suas propriedades de espalhamento e reflexão de raios UV. Por isso, é bastante utilizada em protetores solares. Contudo, esse uso vem sendo contestado, por causa da capacidade do TiO_2 de absorver grande parte desses raios, podendo gerar radicais hidroxila em meio aquoso [7, 8]. Como um grande uso de protetores solares em atividades de lazer ou esporte na água, a longo prazo, os radicais hidroxila poderiam ser até mais prejudiciais que a radiação solar sem proteção.

1.2.1. TiO_2 como Fotocatalisador

Entretanto, por causa dessa mesma capacidade de gerar hidroxilas em meio aquoso, a titânia é indicada como potencial material fotocatalisador para a degradação de poluentes orgânicos na água.

Um fotocatalisador é um material que, ao ser sensibilizado pela luz (ou alguma outra radiação eletromagnética) acelera processos de transformações moleculares. Se realizada em compostos orgânicos, a fotocatálise pode gerar substâncias termodinamicamente mais estáveis em um tempo apreciavelmente mais curto. Isto significa que é possível decompor certos resíduos orgânicos em gás carbônico e água, por exemplo, eliminando, assim, poluentes.

A capacidade fotocatalítica da titânia é muito interessante porque sua superfície, em ambientes com alto grau de umidade relativa ou em meio aquoso, possui uma quantidade considerável de grupos hidroxila. Concomitantemente, a titânia possui um *bandgap* de 3,0 a 3,2 eV entre as bandas de valência e de condução [9]. Isto significa que o TiO_2 é um semicondutor, transparente à luz visível, mas que, ao absorver energia eletromagnética superior a 3,2 eV (ou radiação de comprimento de onda menor que 388 nm), tem seus elétrons (e^-) promovidos da banda de valência à banda de condução, como ilustrado na Figura 1 abaixo.

Figura 1. Representação esquemática de algumas possibilidades de formação de radicais a partir da irradiação da titânia por radiação ultravioleta [10].

Essa transição gera um buraco positivo (h^+) na banda de valência. Este buraco h^+ induz o sequestro de um elétron da hidroxila, formando o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$). Este radical, por sua vez, sequestra um elétron de

uma molécula eletrodoadora, que pode sofrer cisão em fragmentos cada vez menores até recombinar-se com uma espécie eletroativa.

De modo semelhante, o elétron da banda condutora também induz a formação de radicais, como o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), reagindo com o O_2 do meio, por exemplo. Este radical pode transferir um elétron excedente a moléculas eletrorreceptoras, que também sofrem cisões, até que esse elétron excedente seja recebido por uma espécie eletrodeficiente.

Se estes processos forem completos, é possível haver a mineralização total da amostra, gerando moléculas menos poluentes ou menos tóxicas [11].

Para esse tipo específico de aplicação, a forma anatásio da titânia é preferencial ao rutilo [12, 13]. É interessante, portanto, que diversas rotas sintéticas sejam testadas para descobrir as de maior eficiência na produção de anatásio preferencialmente à rutila.

1.2.2. TiO_2 como Material em Sistemas de Geração de Energia

Entre as aplicações mais recentes da titânia, a fotocatalise no processo de degradação de poluentes não é a única de alto interesse sócio-político, econômico e ecológico. O estudo de sua aplicação em novas fontes geradoras de energia atrai interesse em pelo menos duas áreas. Na primeira, sua semicondutância fotossensível possibilita sua utilização como fotoeletrodo em células fotovoltaicas. Na segunda, indicadores de alta condutividade protônica em certas estruturas abrem a perspectiva de sua utilização como eletrólito em certos tipos de célula a combustível.

Em ambos os casos, a aplicação da titânia na geração de energia produz eletricidade em estruturas locais, podendo ser utilizada em áreas remotas. Além disso, essas aplicações diminuem ou anulam a emissão de gás carbônico diretamente, resguardando o meio ambiente do aquecimento pelo efeito estufa.

1.2.2.1. TiO_2 como Eletrodo de Células Fotovoltaicas

Além de prática e limpa, a energia solar é segura, pois não necessita da manipulação de combustíveis explosivos ou radiativos, é abundante, especialmente nas regiões do planeta onde há maior incidência de raios solares [14].

As células fotovoltaicas funcionam a partir do princípio de que quando um elétron é excitado por radiação eletromagnética e abandona a banda de valência de um material semicondutor, um par elétron-buraco é gerado no sistema. Quando o material semicondutor está em contato com outro material, esse efeito pode gerar uma diferença de potencial elétrico na interface dessa junção [15]. O potencial que surge dessa junção pode ser aproveitado em um circuito, gerando, assim, uma corrente elétrica. Este comportamento é mostrado esquematicamente na Figura 2.

Figura 2. Representação esquemática de uma célula fotovoltaica de junção semicondutor / líquido.

A absorção de radiação eletromagnética nos semicondutores depende da diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, o chamado "*bandgap*" de energia. Esta é a energia necessária para fazer com que um elétron seja excitado. Assim, a radiação eletromagnética deve possuir uma energia maior do que a do *bandgap* [16].

Os trabalhos que estudam a titânia como eletrodo para células fotovoltaicas fazem uso de corantes para sensibilizar o material [17]. Isto é interessante, pois o valor do *bandgap* entre as bandas de valência e de condução da titânia exige uma radiação na faixa do ultravioleta para fazer

com que os elétrons sejam excitados. Como a incidência de raios ultravioleta na superfície da Terra é menor do que a de luz visível, a idéia é fazer com que corantes captem essa faixa de luz e injetem elétrons na banda de condução do material para em seguida retirá-los da banda de valência do próprio semiconductor.

As células solares baseadas em titânia sensibilizada por corante são, pois, alternativas baratas para as células convencionais [18]. Por isso, nessa aplicação é também importante encontrar, além dos corantes que melhor interajam com a superfície do material, rotas sintéticas que produzam um material altamente poroso, com a maior área superficial possível, para que o corante seja adsorvido em toda a superfície [19].

1.2.2.2. TiO_2 como Condutor de Prótons

A outra importante área na qual existe uma perspectiva promissora da utilização da titânia na geração de energia é a de células a combustível. As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que geram corrente elétrica (e calor) a partir de reações de óxido-redução ocorridas entre gases.

Membranas cerâmicas de elevada condutividade protônica à base de titânia podem vir a ser alternativas interessantes aos materiais

poliméricos atualmente utilizados em células do tipo PEM (membrana de eletrólito polimérico, em inglês). O polímero comercialmente mais utilizado nesse tipo de membrana é o Nafion[®], um polímero perfluorosulfônico em que cadeias lineares do tipo Teflon[®] apresentam ramificações terminadas em grupos sulfonato, responsáveis pela condutividade protônica [20].

Nesse tipo de célula, o ânodo oxida o combustível e quebra sua molécula, gerando separadamente prótons e elétrons. A membrana transporta esses prótons até o cátodo, onde o oxigênio os reduz, gerando água. Os elétrons, por sua vez, entram no circuito fechado, gerando uma corrente elétrica, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.

Figura 3. Representação esquemática de uma célula a combustível do tipo PEM, movida a hidrogênio.

As células a combustível funcionam geralmente melhor à medida em que a temperatura aumenta, pois aumenta-se a velocidade das reações envolvidas, até certo limite. Nas células PEM, esse limite é atingido por volta de 80°C, pois acima disso, o Nafion[®], por apresentar um esqueleto hidrofóbico, não consegue mais reter a água presente no interior dos poros, fator necessário para que o próton seja conduzido pelo eletrólito [21].

É possível, entretanto, que o óxido de titânio nanoporoso, com pequenas modificações na superfície, retenha água em temperaturas semelhantes ou até mais altas. Já foi demonstrado que este tipo de material pode apresentar, sob determinadas condições, uma condutividade protônica da ordem de até $1,0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mesma ordem de grandeza de membranas poliméricas comerciais [21].

A confecção do sistema cerâmico é, a princípio, mais barata do que a do polímero. Além disso, a titânia possui estabilidade mecânica, térmica e química, e se apresenta, portanto, como forte candidata para a substituição das membranas poliméricas disponíveis atualmente no mercado.

1.2.2.3. Combinando os dois Sistemas

É possível que no futuro haja uma integração entre os dois mecanismos geradores de energia elétrica que utilizam a titânia como um dos componentes principais aqui citados. Isso pode acontecer, pois uma das principais finalidades das células fotoeletroquímicas atualmente é a geração de hidrogênio [22].

O hidrogênio não é exatamente uma fonte de energia. Seu papel como combustível ainda é apenas secundário, pois ele não é encontrado livre na Terra. Assim, para que seja utilizado como combustível, ele deve primeiro ser produzido. Portanto, o hidrogênio é chamado de vetor energético, não fonte energética.

Esse gás pode ser produzido por várias maneiras, principalmente a partir da eletrólise da água. A fonte geradora da corrente elétrica que vai causar a eletrólise da água pode ser qualquer uma das tradicionais. Porém, se a idéia principal por trás do uso de células a combustível é reduzir a poluição, uma das alternativas mais lógicas é o uso de células solares para promover essa produção.

Além de ser uma fonte de energia limpa, as células solares são mais práticas do que a maioria das outras fontes. Pode-se construir dispositivos com tamanhos adequados para a necessidade, não se

depende de grandes instalações e nem de utilização de insumos químicos na sua operação. Pode-se mesmo construir dispositivos portáteis.

Uma das únicas desvantagens práticas das células solares é que elas não funcionam à noite. Além disso, se todo o potencial gerado pela célula solar não for consumido na hora, não há como armazená-lo, a não ser recorrendo-se a baterias que, na maioria dos casos, envolvem a utilização de metais pesados, com possíveis riscos ao meio-ambiente.

É aí que as células solar e a combustível se combinam. Pela praticidade de ambas, pode-se criar sistemas integrados onde todo o potencial gerado pela célula solar não aproveitado na rede elétrica seja utilizado para eletrolisar a água, produzindo hidrogênio. Nos momentos de diminuição ou ausência de incidência de radiação solar, ou mesmo em curtos momentos de maior necessidade de potência, o hidrogênio pode ser utilizado pela célula a combustível.

1.3. Processo Sol-Gel

O método sol-gel é um dos mais promissores para a confecção de novos materiais da atualidade. Dentro da chamada *Chimie Douce* (ou *Soft Chemistry*), é um dos métodos que procura também diminuir gastos,

riscos e poluentes na confecção de materiais já conhecidos, além de viabilizá-los para outras aplicações.

Este método se baseia no preparo e na manipulação controlada de certas suspensões coloidais. Ele pode gerar uma ampla variedade de composições e morfologias variando-se apenas alguns parâmetros simples como concentração e temperatura de preparo.

1.3.1. Suspensões Coloidais

Colóides são sistemas que possuem duas ou mais fases misturadas em equilíbrio metaestável. Em outras palavras, é uma mistura que não se encontra em seu estado termodinamicamente mais estável, mas que possui uma barreira energética que impede (ou adia) que o equilíbrio termodinâmico seja atingido.

Os colóides são uma classe de materiais onde nem há dispersão em nível molecular, nem há divisão aparente de fases. As fases componentes desses sistemas se dividem em duas categorias: fase dispersa, constituída de elementos finamente divididos distribuídos uniformemente; e fase dispersante, que é o meio contínuo no qual os outros elementos do sistema estão distribuídos [23]. Normalmente, para que um sistema tenha comportamento coloidal, a fase dispersa deve ter dimensões entre 1 nm e

1000 nm [24]. Em certos casos, essas dimensões se referem à descontinuidade de uma das fases.

Pode-se preparar colóides por três métodos: por dispersão, onde agregados vão sendo subdivididos; por condensação, onde há ajuntamento de moléculas em estruturas; ou pela combinação dos dois primeiros métodos.

Existe uma grande variedade de sistemas coloidais, classificados de acordo com as fases constituintes do sistema:

Tabela 1. Sistemas coloidais típicos e alguns exemplos.

Nome	Fase Dispersante	Fase Dispersa	Exemplo
<i>Sol</i>	Líquida	Sólidos finamente divididos	Tintas
<i>Gel</i>	Líquida	Agregados particulares ou macromoléculas interligados em estrutura tridimensional	Gelatina
<i>Dispersão Sólida</i>	Sólida	Sólida	Opala
<i>Emulsão</i>	Líquida	Líquida	Leite
<i>Aerossol</i>	Gasosa	Sólida ou Líquida	Fumaça / Spray
<i>Aerogel</i>	Gasosa	Agregados particulares interligados em estrutura tridimensional	Aerogel de Sílica

O estudo deste tipo de sistema é muito importante para explicar várias ocorrências naturais (neblina, minerais, entre outros), biológicas (sangue, leite, entre outros) e para o desenvolvimento da produção em alguns produtos industriais (manteiga, spray, gelatina, entre outras). Assim, a ciência dos colóides lida com interdisciplinaridade de várias áreas (Química, Física, Biologia, Matemática, entre outras) e explica inúmeros tipos de sistemas, em vários estados, e de morfologia (fibras, filmes, líquidos, partículas, entre outras) [25].

Além disso, vários materiais descritos neste tipo de sistema possuem propriedades muito interessantes, que vão desde a capacidade diferencial de retenção por adsorção de certos géis (usados, por exemplo, em cromatografia) a altos níveis de isolamento térmico em aerogéis (usados, por exemplo, em revestimento externo de foguetes). A ciência dos colóides tem também uma importância cada vez mais significativa na química dos materiais cerâmicos.

1.3.2. Breve Histórico

Alguns dos colóides de aplicações mais interessantes são sóis e géis obtidos por um método de síntese característico, o processo sol-gel.

O processo sol-gel é um método de síntese de sóis e de géis obtidos a partir desses sóis que foi descoberto em meados do século XIX, a partir do estudo de pesquisadores em sílica gel. Ebelman e Graham observaram que a hidrólise do tetraetil ortossilicato (TEOS) em condições ácidas produzia sílica amorfa [26].

Por volta da década de 50 do século passado, Roy e colaboradores [27] descobriram o potencial do método sol-gel para a produção de géis altamente homogêneos. Várias composições de cerâmicas puderam ser sintetizadas, como as de óxido de alumínio, titânio, zircônio, entre outros.

A química dos materiais cerâmicos têm pelo menos dois segmentos de estudos importantes e interdependentes. O primeiro é a síntese de novos materiais, que, em estudos preliminares, normalmente são obtidos em forma de pós. O segundo é o desenvolvimento de técnicas para a fabricação e processamento de materiais em formas interessantes [27].

O método sol-gel pode contribuir em ambos os segmentos, pois é um método de síntese que pode ser mais eficiente que os métodos tradicionais em alguns quesitos. Por exemplo, no preparo de cerâmicas multicomponentes, o método tradicional de reação no estado sólido necessita de muito mais energia e a difusão dos materiais é mais limitada que no método sol-gel.

Além disso, o preparo de materiais em certos formatos é mais favorecido neste método. Sem gastos energéticos extras, é possível

confeccionar certos monolitos, fibras e filmes, entre outros, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4. Algumas aplicações possíveis da síntese pelo método sol-gel [28].

1.3.3. Rota Sintética

A obtenção de sóis pode ser feita por uma suspensão de pós induzida mecanicamente em pH controlado para evitar a precipitação [26]. Porém, um método mais eficiente para obtenção de sóis estáveis e com partículas de dimensões nanométricas parte de precursores de alcoóxidos reagidos com água (que pode ou não ser a fase dispersante). Em contato com a água, o alcoóxido sofre hidrólise, formando hidróxido e álcool:

Nesta reação, o átomo **Ti** sofre um ataque nucleofílico dos átomos **O** das moléculas água. Em seguida, há uma transferência de um próton da molécula de água para um grupo alcóxido ligado inicialmente ao **Ti**. Por fim, ocorre a liberação das moléculas de álcool resultantes [29].

As unidades de hidróxido, por sua vez, ao se encontrarem, sofrem uma condensação:

Esse processo, dinâmico e simultâneo, promove a formação de partículas pela policondensação que se dá tridimensionalmente a partir dos centros tetraédricos formados pelos átomos de titânio.

As partículas dos sóis podem evoluir em agregados tridimensionais ou lineares, dependendo do precursor. Assim, os géis podem ser redes poliméricas ou junções de agregados tridimensionais [28].

Após a policondensação, pode ser necessário um longo período para que as partículas criadas sejam divididas e dispersadas para formar o sol. Este processo, chamado de peptização, necessita da ação de um íon no sistema (íon peptizante) [30]. O processo é resultado de um equilíbrio entre íons peptizantes dissolvidos e adsorvidos na superfície do material em suspensão, formando camadas dielétricas e esferas de solvatação. Os próprios íons H^+ podem ser os íons peptizantes, ou seja, o pH do sistema é fator importante para determinar o tamanho final das partículas de um sol.

Terminado o processo de peptização, o sol está pronto. À medida em que o líquido dispersante evapora, começa a ocorrer a sua transformação em gel. Uma rede tridimensional vai sendo formada a partir da adesão de partículas do sol. Em certos casos, a viscosidade pode ser controlada para a fabricação de fibras, filmes ou peças, dependendo do processo. Em certos casos, o gel pode ser secado dando origem a sistemas chamados xerogéis. Esses sistemas continuam sendo redes tridimensionais, porém não possuem mais a plasticidade dos géis; com a

formação de uma rede tridimensional de ligações M-O-M, a estrutura torna-se mais rígida.

Se os xerogéis forem aquecidos, ocorrem ao menos dois processos no material: a densificação e o aumento da cristalinidade. Com o aquecimento, a cristalinidade aumenta, mas a porosidade diminui, isto é, ocorre o colapso dos poros à medida em que a rede formada pelas partículas ganha energia térmica suficiente para se reestruturar. Desse modo, a rede tridimensional torna-se mais densa por causa da coalescência das partículas originais. Um bom compromisso entre porosidade e cristalinidade pode ser alcançado pelo controle do tempo e da temperatura do tratamento térmico.

A Figura 5 ilustra possibilidades de evolução de materiais a partir do método sol-gel:

Figura 5. Possíveis etapas do método sol-gel, desde os precursores em soluções até óxidos cristalinos [28].

De uma forma geral, cada etapa do processo influencia as propriedades morfológicas do material final. Num primeiro momento, a cinética das reações de hidrólise e condensação é determinante. Dependendo das velocidades dessas reações, o sistema pode gerar partículas maiores ou menores, o que influenciará as características físico-químicas dos sóis, géis, xerogéis e dos materiais cerâmicos formados. Assim, a temperatura do sistema, a quantidade e a natureza dos eletrólitos e do líquido dispersante, a quantidade e o tipo de precursor, o próprio pH do sistema e mesmo o método de mistura influenciam decisivamente nos materiais formados [31].

1.3.4. Mesoestruturação por Surfactante

Alguns surfactantes podem promover uma estruturação em óxidos obtidos pelo processo sol-gel. A auto-estruturação de surfactantes anfifílicos pode gerar mesoestruturas nas partículas do sol. Isso acontece pela organização espontânea (automontagem) de moléculas ao redor de estruturas definidas de surfactantes em meio aquoso por interações não covalentes [32].

Após a gelificação das partículas estruturadas no sol, o surfactante pode ser retirado, mantendo a mesoestrutura formada na etapa de automontagem. Um exemplo desse comportamento é ilustrado na Figura

6, onde uma mesoestrutura altamente organizada de sílica, MCM-41, é formada [33].

Figura 6. Mecanismos propostos para a formação de MCM-41: (1) a partir da evolução do cristal líquido e (2) a partir da estruturação do silicato [33].

Esse tipo de material pode apresentar características mais interessantes que os obtidos pela rota sol-gel simples, pois os mesoporos gerados podem levar a materiais com maior área superficial ativa. Isso é desejável, por exemplo, quando se trata da eficiência da titânia em processos catalíticos.

1.4. Método de Combustão

A síntese por combustão é um método utilizado para a obtenção de materiais de alta pureza, pois as impurezas voláteis são expelidas durante

o próprio processo [34]. Além disso, o material obtido possui alta porosidade por causa da formação de poros que ocorre quando os subprodutos gasosos são expelidos da matriz sólida.

Porém, a mais importante característica dessa rota sintética é que ela pode produzir materiais metaestáveis, tanto em relação à composição do material, quanto à sua estrutura cristalina.

É possível produzir titânia preferencialmente na forma anatásio pela síntese de combustão de solução. Isso é interessante por causa da maior atividade fotocatalítica do anatásio em relação ao rutilo [12].

Esse método pode utilizar combustíveis líquidos que vão servir tanto para a ignição da reação de síntese quanto para a dispersão uniforme das partículas a serem formadas. Normalmente, utiliza-se soluções de glicina ou uréia como combustível para a síntese de óxidos na presença de oxigênio [12].

Para a produção de titânia utilizando como combustível a uréia, o nitrato de titanila, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, preparado pela nitração do n-butóxido de titânio reage segundo a equação:

Quando a reação é completa, o único sólido formado é, portanto, a titânia.

1.5. Método Pechini

O método Pechini é um tipo específico de síntese por combustão que utiliza uma mistura de etileno glicol e ácido cítrico como combustível dispersante.

Este método foi inicialmente elaborado para a produção de óxidos metálicos mistos [35] com maior eficiência e que utilizasse menos energia em relação a outros métodos, como, por exemplo, o de difusão sólida. Há relatos de aplicação deste método para a formação de óxidos mistos de cálcio e alumínio [36], lítio e manganês [37], bário e titânio [35, 38], entre muitos outros.

Entretanto, é também eficiente para a formação de óxidos simples, que possuirão propriedades morfológicas diferentes dos mesmos óxidos obtidos por outro método.

Inicialmente, há a formação de quelatos tendo como centro metálico o **Ti**.

Em seguida, ocorre a esterificação entre o ácido cítrico e o diálcool, produzindo uma resina, formada pela polimerização dos reagentes [39].

Esse processo promove uma alta dispersão do átomo metálico pelo sistema, resultando em uma estrutura tridimensional bem distribuída, o que deve gerar um material final bastante uniforme e de alta porosidade.

2. Objetivos

A principal proposição dessa dissertação foi a síntese de titânia por diferentes rotas e, a partir daí, a realização de um estudo de caracterização capaz de compará-las, indicando as mais adequadas para a confecção de materiais a serem utilizados em diferentes aplicações.

Este estudo pretende mostrar se há diferença na estrutura cristalina, na porosidade e no tempo de preparo do material, e quantificar essa diferença, quando possível.

Para isso, as seguintes etapas são a base do estudo:

- Preparação da titânia por seis diferentes rotas de síntese: método sol-gel tendo isopróxido de titânio como precursor, método sol-gel tendo n-butóxido de titânio como precursor, método de molde com surfactante (automontagem), método sol-gel nanoestruturado, método da combustão utilizando uréia como combustível e método Pechini.
- Caracterização dos diversos materiais obtidos pelos diferentes métodos: difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG) e determinação de área superficial específica (S).
- Avaliação dos benefícios de cada método de síntese comparativamente aos outros.

3. Parte Experimental

3.1. Preparação dos Sóis

As preparações dos sóis simples e do nanoestruturado foram realizadas seguindo os procedimentos de Xu e Anderson [40] com alterações. O sol com adição de surfactante foi preparado segundo o relato de Kitazawa e colaboradores [32] com algumas alterações.

Todos os reagentes foram utilizados na forma em que foram recebidos, sem qualquer purificação.

3.1.1. Sol a partir de Isopropóxido de Titânio

Para este sol, não foi feita nenhuma alteração no procedimento de Xu e Anderson [40] em relação as proporções volumétricas.

A mistura inicial foi preparada pela adição de ácido nítrico (65%, PA, Merk) concentrado à água destilada. Após breve período de agitação,

adicionou-se lentamente o $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$ (Gelest) sob forte agitação. Imediatamente formou-se um precipitado branco, com aspecto floculado, indicando a ocorrência das reações de hidrólise e de policondensação. A proporção volumétrica (mL) de água, alcóxido e ácido nítrico utilizada foi de 100,0:16,5:0,7.

Aos poucos, os flocos se desfizeram até que a mistura apresentasse um aspecto “leitoso”, isto é, branco e opaco. Após alguns dias (em torno de 5), o sol se tornou cada vez mais transparente, até estabilizar-se num aspecto azulado e muito pouco translúcido.

Após o término desta etapa, os sóis foram filtrados para retirar partículas maiores aderidas à vidraria. Em seguida, o sol foi dialisado em membrana úmida Spectra/Por 6 (Spectrum), para a diminuição do pH e retirada do excesso de íons. Ao atingir pH próximo a 3, a diálise foi interrompida.

Para efeito de simplificação, o sol preparado por esse método e os materiais dele resultantes serão chamados de “*propóxido*” ou, em sigla nas caracterizações, “Pro”.

3.1.2. Sol a partir de n-butóxido de Titânio

O procedimento utilizado foi idêntico ao do preparo do sol a partir do $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$, alterando-se apenas o precursor alcóxido relatado no procedimento de Xu e Anderson [40] e, conseqüentemente, a quantidade utilizada deste precursor alcóxido para que a estequiometria entre número de mols de Ti, de água e de ácido não fosse alterada. Assim, a proporção volumétrica (mL) de água, alcóxido e ácido nítrico concentrado foi de 100,0:17,0:0,7.

O processo foi aparentemente muito semelhante ao descrito para o sol preparado com $\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$. A única diferença perceptível é que, nesse caso, os flocos formados na adição do alcóxido à água acidificada apresentavam um tamanho menor. Além disso, o tempo de preparo foi mais curto, demorando por volta de 3 dias.

Entretanto, ao contrário do isopropanol, o n-butanol formado como subproduto a partir da reação de hidrólise promovida pelo n-butóxido de titânio (Gelest) não é solúvel em água. Sob agitação, o sol parecia mais turvo que o sol *propóxido*, pela presença de gotículas do álcool na mistura. Em repouso, porém, havia separação de fase. O álcool foi, então, extraído por decantação em funil de separação e descartado.

As etapas de filtração e diálise foram idênticas às do sol *propóxido*.

Para efeito de simplificação, o sol preparado por esse método e os materiais resultantes dele serão chamados de "*butóxido*" ou, em sigla nas análises, "But".

3.1.3. Sol Nanoestruturado

A principal diferença no preparo deste sol é a adição de uma quantidade muito maior de ácido nítrico. Isso significa que a quantidade de íon peptizante (H^+) é bem maior. O resultado disso é que as partículas do sol são menores e, conseqüentemente, o xerogel formado tem características diferentes das dos outros xerogéis.

A mistura inicial é preparada pela adição de isopropóxido de titânio ao volume de água previamente acidificada com ácido nítrico, sob agitação intensa. A proporção volumétrica de água, isopropóxido de titânio e ácido nítrico utilizada foi de 100,0:20,4:9,1.

Comparativamente aos outros sóis, a formação deste é bem mais rápida, durando somente algumas horas.

Para efeito de simplificação, o sol preparado por esse método e os materiais resultantes dele serão chamados de “*nano*” ou, em sigla nas análises, “Nan”.

Para este sol, também não foi feita nenhuma alteração no procedimento de Xu e Anderson [40] em relação as proporções volumétricas.

As etapas dos procedimentos de preparo dos materiais *propóxido*, *butóxido* e *nano* estão descritas no diagrama abaixo:

3.1.4. Sol Mesoestruturado por Surfactante

Ao contrário dos outros sóis descritos até aqui, para o sol mesoestruturado por surfactante utilizou-se álcool como dispersante e a água foi adicionada apenas na quantidade estequiométrica para a reação de hidrólise.

Para isso, o n-butóxido de titânio foi adicionado ao etanol (ECIBRA) previamente acidificado com o ácido nítrico. Em seguida adicionou-se, sob forte agitação, o surfactante Brij 700[®] (Aldrich). Decorridos 30 minutos

após a dissolução do surfactante, adicionou-se a quantidade de água necessária para a reação de hidrólise.

A relação volumétrica (mL) de etanol, alcóxido, água e ácido nítrico foi de 100,0:28,4:6,0:5,3. Já a relação em massa (mg) entre água e surfactante foi de 1000,0:11,4.

A mistura foi agitada por 24 horas. Em seguida, o sol foi filtrado e tratado hidrotermicamente por 12 horas, a 80°C em frasco fechado, para promover um crescimento das partículas, possibilitando a extração do surfactante. Este tratamento hidrotérmico revelou-se fundamental, já que, quando não era realizado, a etapa de extração descrita a seguir levava novamente ao sol com surfactante.

A extração foi realizada em um extrator Soxhlet com etanol por cerca de 24 horas. Após a extração, o gel foi posto para secar seguindo o mesmo procedimento adotado para os xerogéis preparados pelos outros métodos.

Para efeito de simplificação, o sol preparado por esse método e os materiais resultantes dele serão chamados de “*surfactante*” ou, em sigla nas análises, “Sur”.

Para a preparação deste sol, várias alterações no procedimento relatado por Kitazawa e colaboradores [32] foram necessárias. Primeiro, escolheu-se um surfactante diferente dos relatados. O ácido utilizado

também foi outro, e não o HCl descrito, para que se mantivesse o HNO_3 comum à preparação de todos os sóis.

As proporções molares dos reagentes e dos componentes da mistura foram mantidos em relação ao descrito no procedimento. A proporção de massa de surfactante também foi mantida.

Como já mencionado, porém, adicionou-se uma etapa extra ao procedimento relatado: o tratamento hidrotérmico. Esta nova etapa foi necessária para tornar possível a extração do surfactante. Apesar de tentativas repetidas de fazer a extração direta no xerogel, havia sempre uma redissolução do material.

O sol foi então colocado em um recipiente de vidro lacrado e aquecido em estufa a 80°C . Após o período descrito anteriormente, a parte líquida foi descartada e o precipitado branco, opaco e gelatinoso pode então ser tratado no extrator Soxhlet.

As etapas do procedimento de preparo do material *surfactante* estão descritas no diagrama seguinte:

3.2. Secagem dos Sóis

Todos os sóis foram secos em estufa a 60°C por cerca de 24 horas. Depois desse tempo, formam-se os xerogéis. Esta temperatura demonstrou ser a maior em que os xerogéis não apresentam alterações visuais em comparação com xerogéis secos a temperatura ambiente. É, portanto, a temperatura na qual os sóis são secos com maior velocidade sem que seja perceptível alterações nos xerogéis gerados em comparação com os xerogéis secos a temperatura ambiente.

O materiais obtidos após a secagem são xerogéis de coloração entre o amarelo e o branco.

Estes xerogéis foram triturados para a etapa de tratamento térmico e posteriores caracterizações.

3.3. Preparação dos outros Materiais

Para a preparação da titânia por combustão, o procedimento seguido foi o de Sivalingam e colaboradores [12], com adaptações.

Para a preparação pelo método Pechini, seguiu-se o procedimento relatado na patente 3.330.697 (USPO) [35], com alterações.

3.3.1. Método da Combustão

Para realizar a síntese por combustão, a primeira etapa foi a preparação do nitrato de titanila. Para isso, hidrolisou-se o n-butóxido de titânio com um pequeno excesso de água. Nessa reação, os reagentes foram misturados por cerca de 2 horas. Em seguida, adicionou-se o ácido nítrico para que ocorresse a formação do nitrato de titanila, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, e

deixou-se reagir por mais duas horas. A proporção volumétrica (mL) de n-butóxido de titânio, água e ácido nítrico nesta etapa foi de 100,0:8,0:13,2.

A próxima etapa foi a adição da uréia (Fluka), aos poucos, e posterior dissolução em água. A proporção em massa (g) entre o total de água e uréia foi de 100,0:8,0.

Em seguida, secou-se a solução preparada e calcinou-se em mufla previamente aquecida a 350°C. Durante a queima, o volume da massa sólida inicial foi altamente expandido e, em seguida, faíscas iniciaram a reação que durou entre 1 e 2 minutos. O material permaneceu na mufla por um total de 30 minutos, para garantir a eliminação total dos subprodutos formados.

A massa resultante foi triturada para a etapa de tratamento térmico e posteriores caracterizações.

Para efeito de simplificação, o material preparado por este método será chamado de "*combustão*" ou, em sigla nas caracterizações, "Com".

Para a preparação dos materiais obtidos por combustão, alterou-se o procedimento relatado por Sivalingam e colaboradores [12], pois notou-se que a combustão com glicínia gerava produtos visivelmente mais impuros que a combustão com a uréia, com grãos marrons claros, indicando a presença de grande quantidade de matéria orgânica não queimada. Assim, a quantidade de uréia foi calculada para uma combustão completa, substituindo a glicínia no procedimento relatado e

alterando-se, portanto, a proporção molar em relação ao nitrato de titanila.

As etapas do procedimento de preparo do material *combustão* estão descritas no diagrama abaixo:

3.3.2. Método de Pechini

Adicionou-se o isopropóxido de titânio ao etileno glicol (Synth), e a mistura foi posta sob agitação por cerca de 30 minutos. Em seguida, adicionou-se, sob aquecimento a cerca de 110°C, o ácido cítrico (Merck). A proporção volumétrica (mL) entre etileno glicol e isopropóxido de titânio foi de 100,0:50,0. A proporção em massa (g) de etileno glicol e ácido cítrico foi de 55,5:40,0.

Formou-se uma resina viscosa de coloração acastanhada. A seguir, adicionou-se água para diminuir a viscosidade da resina, o suficiente para que o volume total final fosse o dobro do volume inicial de etileno glicol.

Por fim, a resina foi seca e calcinada em mufla previamente aquecida a 600°C. Assim como na síntese por combustão com uréia, o volume do sólido seco se expandiu bastante. Porém, a queima foi mais lenta e a chama resultante menos intensa. A reação durou cerca de 10 minutos. O material permaneceu na mufla por um total de 30 minutos, para garantir a eliminação total dos subprodutos formados.

O material resultante também foi triturado para o tratamento térmico e as caracterizações.

É interessante destacar que esta rota leva a um material com menor densidade aparente em relação aos obtidos através das outras rotas. Para um mesmo volume aparente de material, a massa dos materiais preparados por sol-gel era mais que o dobro do que a do preparado pelo método Pechini.

Para a preparação de materiais por esse método, utilizou-se o primeiro procedimento relatado na patente [35] para a obtenção de materiais mistos de óxido de titânio e outros metais, sem, porém, adicionar nenhuma solução de outro metal ao sistema antes da combustão.

Para efeito de simplificação, o material obtido por esse método será chamado de “*pechini*” ou, em sigla nas caracterizações, “Pec”.

As etapas do procedimento de preparo material *pechini* estão demonstradas no diagrama abaixo:

3.4. Tratamento Térmico dos Materiais

O tratamento térmico dos materiais foi realizado em diferentes temperaturas, com intervalos de 200°C entre elas. Isso foi feito para verificar a evolução dos sistemas ao serem submetidos a temperaturas cada vez mais elevadas.

Assim, os materiais foram colocados na mufla previamente aquecida nas temperaturas de 100°C, 300°C, 500°C, 700°C e 900°C. O tempo de tratamento térmico foi de 3 horas, igual para todas as amostras e todas as temperaturas.

As amostras obtidas pelo método da combustão só foram calcinadas a partir de 500°C, pois a própria combustão ocorre a 350°C. Pelo mesmo motivo, as amostras do método Pechini só foram calcinadas a partir de 700°C.

Para efeito de simplificação, os algarismos dos valores do aquecimento serão utilizados após as siglas dos métodos de síntese para designar as amostras. Assim, como exemplo, a amostra obtida pelo método sol-gel usando n-butóxido de titânio como precursor e calcinada a 500°C será denominada "But500".

3.5. Caracterização das amostras por Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos num equipamento **MiniFlex** (*Rigaku*®) usando radiação K_{α} do cobre.

A amplitude de varredura foi de 2θ entre 15° e 80°; a velocidade de varredura foi de 1° min⁻¹; o passo de leitura foi de 0,2°.

Todas as amostras tratadas termicamente a 100°C, 500°C e 900°C foram caracterizadas por esse método.

3.6. Caracterização das Amostras por Termogravimetria (TG)

Os ensaios termogravimétricos foram realizados numa termobalança modelo **TGA51** (*Shimadzu*[®]).

A faixa de temperatura utilizada nesses ensaios foi entre 30°C e 900°C, empregando atmosfera dinâmica de ar comprimido com uma vazão de 50 mL min⁻¹. A razão de aquecimento foi de 10°C min⁻¹.

Todos os xerogéis triturados, assim como as amostras de combustão e pechini sem tratamento térmico foram analisados por esse método.

3.7. Caracterização por Área Superficial Específica (S)

As medidas de área superficial específica foram realizados em um equipamento **NOVA 1000e** (*Quantachrome Instruments*[®]).

Cada amostra foi tratada a 50°C por duas horas em alto vácuo para a retirada de quaisquer resíduos ou gases adsorvidos na amostra. O procedimento utilizado foi o BET de ponto único a $P/P_0 = 0,30$.

Todas as amostras tratadas termicamente obtidas pelas diferentes rotas de síntese foram caracterizadas por esse método.

4. Resultados e Discussão

O dióxido de titânio foi obtido com sucesso por todas as rotas de síntese. Os materiais obtidos na primeira etapa da síntese para os sóis *propóxido*, *butóxido* e *nano* apresentaram-se na forma de monolitos translúcidos de coloração branca a amarelada (sendo o amarelo mais intenso no sol *nano*), de dimensões de alguns milímetros a aproximadamente 1 centímetro. No sol *surfactante*, forma-se primeiro um gel elástico, frágil e branco durante o tratamento hidrotérmico, que não perde essa estrutura após a etapa de extração. Após secagem, formaram-se pequenos monolitos amarelados com dimensões de no máximo 2 milímetros. Nos materiais *combustão* e *pechini* formaram-se sólidos de baixa densidade aparente, com aspecto de espuma sólida, frágil, muito brancos e brilhantes.

Na segunda etapa, todos os materiais são triturados para serem tratados termicamente e caracterizados. Alguns materiais provenientes de sóis (*butóxido*, *propóxido* e *surfactante*) perderam a coloração residual amarelada à medida em que a temperatura de tratamento térmico aumentava, ficando aparentemente branca já a partir de 500°C. No sol *nano*, entretanto, essa coloração intensificou-se, e a amostra Nan900

apresentou uma coloração quase castanha. Os materiais *combustão* e *pechini* não apresentaram alteração aparente depois do tratamento térmico.

4.1. Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização de sólidos. Ela é utilizada para determinar a estrutura cristalina e o grau de cristalinidade do sólido, a presença de certos traços, entre outras determinações.

Esta técnica se baseia na observação de ângulos nos quais um feixe de raios X emitido sobre um cristal é refletido intensamente, por causa de interferências construtivas de um raio sobre outro. Nestes casos, é possível determinar a distância entre os planos adjacentes de um cristal. Sabendo-se as distâncias existentes entre vários planos, pode-se determinar a estrutura cristalina do sistema [41, 42].

O fenômeno de difração de raios X em cristais ocorre tridimensionalmente de maneira semelhante ao que ocorre unidimensionalmente na difração da luz por uma grade de difração óptica. Numa grade de difração com linhas paralelas separadas por uma distância fixa, um feixe de luz incidente cujo comprimento de onda possua a mesma

ordem de grandeza da largura da linha de difração é espalhado em todas as direções. Desse modo, ocorrem interferências entre as ondas que se originam de cada linha da grade. Em certas direções ou ângulos, feixes adjacentes podem estar fase uns com os outros, ocorrendo então uma interferência construtiva, dando origem a um feixe difratado naquela direção, ou seja, um feixe que possui intensidade maior que os outros por ser criado a partir de interferências construtivas. Os ângulos em que ocorre a interferência construtiva são governadas pelo comprimento de onda da luz incidente (λ) e pela separação (a) entre as linhas da grade.

De maneira análoga à difração da luz por uma grade óptica, um cristal, cuja estrutura apresenta padrões de repetição, é capaz de causar a difração de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda seja semelhante à distância entre os átomos do retículo cristalino, ou seja, da ordem de 0,1 nm.

Três tipos de difração são utilizados em estudos de cristais: raios X, elétrons e nêutrons. Destes, os raios X apresentam maior gama de aplicação. Usa-se, geralmente, a radiação K_α emitida pelo cobre, onde $\lambda = 0,15418$ nm. Quando os cristais difratam os raios X, os átomos atuam como fontes pontuais secundárias, causando o espalhamento da radiação incidente. De modo simplificado, quando ocorre a interferência construtiva entre os feixes espalhados, observa-se um pico intenso, cuja posição no difratograma pode ser utilizada para determinar a distância entre os

átomos ou, em uma estrutura tridimensional, entre os planos da estrutura cristalina [41].

Se aplicados a sistemas de composição química conhecida, a difratometria de raios X pode determinar a estrutura cristalina de uma amostra. Assim, de acordo com as fichas catalográficas das diferentes fases cristalinas da titânia, pode-se determinar numa amostra quais fases estão presentes.

As diferentes fases cristalinas de todas as amostras foram identificadas pelos picos característicos, isto é, aqueles que aparecem em cada fase com intensidade relativa (Int) alta e separados de picos de outras fases, de acordo com os dados do JCPDF [43].

Tabela 2. Dados dos índices de difração dos picos característicos das três fases cristalinas da titânia.

Fase Cristalina	2θ	Int	(h k l)
Anatásio (A)	25,281	100	1 0 1
	48,049	35	2 0 0
	75,029	10	2 1 5
Brookita (B)	30,807	90	1 2 1
Rutilo (R)	27,446	100	1 1 0
	36,085	50	1 0 1
	41,225	25	1 1 1

4.1.1. Caracterizações Qualitativas

Algumas observações interessantes podem ser feitas qualitativamente no difratograma dos sóis *butóxido* e *propóxido* (Figuras 7 e 8 respectivamente).

Figura 7. Difratogramas das amostras But100, But500 e But 900.

Figura 8. Difratogramas das amostras Pro100, Pro500 e Pro900.

Inicialmente, a 100°C, ambas as amostras apresentam picos largos, indicando que os cristais do sistema possuem tamanho médio nanométrico. Apesar de não ser a fase mais estável, nota-se a presença de anatásio, e não há indicativos da presença de rutilo.

No tamanho de equilíbrio, a energia superficial média do anatásio é menor do que a do rutilo. Isso pode explicar porque as partículas nanométricas de titânia são mais estáveis no anatásio [4]. Como o óxido de titânio obtido pelo processo sol-gel se forma através de aglutinação de

partículas nanométricas, isso explica porque apenas o polimorfo anatásio é detectado em amostras que não foram aquecidas a altas temperaturas.

Outra observação importante é a presença de brookita nas amostras aquecidas a 100°C e a 500°C. A brookita é a outra forma metaestável da titânia e é obtida normalmente em mistura com anatásio e rutilo [44]. Observa-se nos últimos anos um interesse crescente na obtenção de brookita na forma pura, pois há indícios de que sua atividade fotocatalítica é superior mesmo a do anatásio, mas atualmente é a fase menos estudada e aplicada devido à dificuldade de sua obtenção [4, 44].

Outra observação qualitativa é que, em ambas as amostras aquecidas a 500°C, as três fases cristalinas podem ser detectadas. Isso significa que a energia necessária para que haja transição de parte dos cristais para a fase cristalina mais estável termodinamicamente ocorre numa temperatura abaixo desta. Observa-se também o estreitamento dos picos de anatásio, o que significa que, além da transição, há também um aumento no tamanho dos cristalitos do sistema. Isto condiz com o esperado, pois o aumento da temperatura provoca a maior mobilidade dos átomos que tendem a coaligir num sistema mais estável.

Os materiais provenientes dos outros dois sóis (*nano* e *surfactante*) possuem um comportamento diferente dos já analisados, especialmente em relação aos difratogramas das amostras aquecidas a 500°C, como pode-se notar nos difratogramas a seguir:

Figura 9. Difratomogramas das amostras Nan100, Nan500 e Nan900.

Figura 10. Difratomogramas das amostras Sur100, Sur500 e Sur900.

A primeira diferença importante é que nas amostras Nan500 e Sur500 não há indícios da presença da fase cristalina rutilo. Isto significa que a fase anatásio permanece estável a essa temperatura devido a alguma diferença estrutural em relação às amostras But500 e Pro500. Este comportamento é atribuído a um menor tamanho inicial dos cristais nesses sistemas. Assim, seria necessária uma maior energia ao sistema para fazer com que houvesse a mudança de fase. Estas duas rotas utilizam uma quantidade de ácido nítrico muito maior que as rotas *propóxido* e *butóxido* (mais de 7 vezes maior no caso da rota *surfactante* e mais de 13 vezes maior no caso da rota *nano*).

Assim, a presença de uma maior quantidade de ácido nítrico favorece a formação do anatásio por pelo menos dois motivos: primeiro, os prótons podem catalisar o processo de hidrólise dos grupos alcóxido, o que facilita a policondensação mais estruturada [45]; segundo, os grupos nitrato podem reagir com os grupos hidroxila das superfícies dos clusters, ligando-se e promovendo uma estrutura mais rígida ao sistema, isto é, estabilizando-o [46].

Outra diferença é que nas amostras Sur100 e Sur500 não há indícios da presença de brookita. Isto significa que o surfactante de alguma maneira estabiliza ainda mais a estrutura de anatásio formada, pois já a 100°C não há brookita, o que indica que ela sequer foi formada.

Como nas amostras Nan100 e Nan500 é possível observar o pico referente ao plano (1 2 1) da brookita, conclui-se que a estabilidade adicional da fase anatásio das amostras Sur100 e Sur500 é proveniente de algum componente do meio reacional ou da organização que este componente causa ao sistema. Assim, a automontagem promovida pelo surfactante é fator determinante da estabilidade da anatásio [47].

Os difratogramas das amostras obtidas por *combustão* indicaram um comportamento diferente para a amostra obtida a 500°C como indicado na Figura 11:

Figura 11. Difratogramas das amostras Com500 e Com900.

É possível verificar que a amostra não possui indícios do pico característico (1 2 1) da brookita. Além disso, a intensidade relativa entre os picos característicos do anatásio e do rutilo indica que a quantidade de cristais na forma anatásio é menor do que a quantidade de rutilo, diferentemente das outras amostras já analisadas obtidas a 500°C que possuem ambas as fases (But500 e Pro500).

Isso é interessante, pois indica que o método sol-gel promove a formação de partículas de anatásio mais estáveis termicamente. É também indicativo de que o tamanho dos cristais formados pelo método sol-gel é menor do que os que são formados pelo método de combustão, pois os cristais menores assumem preferencialmente a forma anatásio [4].

O difratograma da amostra Pec900 é representativo de uma amostra de rutilo pura, como pode ser observado na Figura 12 abaixo:

Figura 12. Difratograma da amostra Pec900.

Assim como todas as amostras calcinadas a 900°C, não há indícios da presença de nenhuma outra forma cristalina que não seja o rutilo. Isso significa que, entre 500°C e 900°C, todas as amostras sofrem transição para a fase que é termodinamicamente mais estável.

4.1.2. Caracterização Quantitativa das Misturas Anatásio-Rutilo

É possível determinar a quantidade de rutilo e de anatásio presentes na amostra através da intensidade relativa dos primeiros e mais intensos picos de uma amostra que contenha a mistura das duas fases. Segundo procedimento descrito por Spurr e Myers [44], a fração de anatásio (f_A) em uma amostra pode ser determinada pela equação:

$$f_A = \frac{1}{1 + 1,265 I_R/I_A} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde I_R é a intensidade relativa de rutilo na amostra e I_A é a intensidade relativa de anatásio.

Com esse simples método é possível determinar a quantidade de cristais nas duas fases cristalinas. Para comprovar a eficiência do método, obteve-se um difratograma de amostra comercial de titânia, o P25 da

Degussa[®] (Figura 13). Esse material é uma mistura de anatásio e rutilo de composição conhecida em que a fração de anatásio é próxima de 0,80.

Figura 13. Difratoograma da amostra de P25.

A equação 1 foi então utilizada para a determinação das frações molares de anatásio em todas as amostras onde havia indicativo de mistura. As intensidade relativas verificadas e os resultados obtidos da aplicação da equação 1 estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Intensidades relativas de rutilo (I_R) e de anatásio (I_A) e as frações molares obtidas pela equação 1.

Amostra	I_R	I_A	f_A
But500	0,72	1	0,52
Pro500	0,47	1	0,63
Com500	1	0,40	0,24
P25	0,17	1	0,82

Segundo os dados da tabela, dos materiais sintetizados em que se observa mistura de fases, o Pro500 foi o que teve a maior quantidade de anatásio, e o Com500 o que teve menor. A fração molar do P25 calculada corresponde aproximadamente à indicada pelo fabricante, confirmando a confiabilidade do método.

4.1.3. Cálculo do Tamanho Médio dos Cristais

O tamanho médio dos cristais que compõem a amostra influencia na largura da base do pico e em sua intensidade, pois pequenos cristais podem promover um espalhamento mais intenso, a medida em que ocorrem reflexões internas ao sistema. É importante considerar também que o foco dos difratômetros normalmente não é preciso o bastante para

captar com exatidão os pequenos desvios de radiação que ocorrem na incidência da radiação na amostra [41].

Desse modo, é importante ressaltar que a intensidade relativa dos picos não correspondem ao valor real de intensidade detectado pelo aparelho, onde as intensidades são maiores para uma mesma rota de síntese à medida em que a temperatura aumenta, ou seja, à medida em que o tamanho dos cristais vai aumentando devido à coalescência dos nanocristais provocada pela energia recebida no sistema.

Assim, é possível estimar o tamanho médio dos cristais (T) de uma amostra segundo a equação de Scherrer [41]:

$$T = \frac{0,9 \lambda}{L \cos \theta} \quad \textbf{(Equação 2)}$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios X, L é a largura a meia altura do pico e θ é o ângulo de incidência da radiação no cristal.

Esta equação foi, então, aplicada a todos os primeiros picos de cada fase em todas as amostras sintetizadas. Os resultados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Estimativa do tamanho médio dos cristais (T) das amostras em nanômetro obtidos a partir dos valores da largura de meia altura L e de 2θ (ambos em rad) dos picos das amostras e do comprimento de onda emitido pela filamento de cobre (0,15418 nm) aplicados à equação 2.

Amostra	L ($\times 10^{-3}$)	2θ ($\times 10^{-3}$)	T (nm)
But100_A	33,5	221,8	4,2
But500_A	9,7	221,8	14,6
But500_R	6,3	240,0	22,7
But900_R	3,1	241,4	45,5
Com500_A	7,0	222,9	20,4
Com500_R	4,5	241,6	31,5
Com900_R	3,1	240,0	45,5
Nan100_A	32,8	222,2	4,3
Nan500_A	11,5	221,8	12,4
Nan900_R	3,5	240,0	40,9
Pec900_R	3,1	239,6	45,5
Pro100_A	31,4	222,0	4,5
Pro500_A	11,5	222,5	12,4
Pro500_R	7,3	240,7	19,5
Pro900_R	3,5	240,2	40,9
Sur100_A	33,2	222,2	4,3
Sur500_A	8,7	221,0	16,3
Sur900_R	3,1	239,6	45,5

Pela tabela, é possível verificar que o tamanho médio dos cristalitos todas as amostras a 100°C variam entre 4,0 nm e 5,0 nm.

Os valores obtidos para as amostras aquecidas 500°C variam entre 12,0 nm e 23,0 nm, com exceção dos cristais de rutilo obtidos por combustão, que apresentam um tamanho médio de aproximadamente

31,5 nm. Isso corrobora a análise qualitativa, assim como com a quantitativa, uma vez que esta é a única amostra mista que apresenta mais rutilo que anatásio.

Um resultado interessante destes cálculos é que todos os valores de tamanhos médio de partícula de rutilo são maiores do que os de anatásio para a mesma amostra. Isso confirma a tendência de que o sistema preferencial para as partículas menores é o anatásio [4].

Por fim, os resultados de T das amostras aquecidas a 900°C estão todos entre 40,0 nm e 46,0 nm, sem exceção. Isso é um indicativo de que a partir dessa temperatura, não importa a rota sintética; todas as amostras se comportam de maneira semelhante, tanto em cristalinidade quanto em tamanho de partículas.

4.2. Caracterização Termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica analítica na qual a variação de massa de uma amostra é determinada em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [42, 48, 49]. Diversos fenômenos podem ocorrer para que a massa de um sólido seja alterada durante o aquecimento, desde fenômenos físicos como a adsorção ou a dessorção, a fenômenos

químicos, como reações de combustão ou de decomposição térmica, seja da matriz, seja de componentes presentes no sistema devido à rota de síntese adotada.

As amostras analisadas foram pós dos xerogéis obtidos pelas rotas sol-gel, pois é interessante verificar a evolução do material desde o princípio. Assim, pode-se determinar quais são as temperaturas em que os resíduos das reações são liberados da titânia, possibilitando, dessa maneira, o tratamento térmico mais adequado de acordo com a pureza necessária para a aplicação.

Também foram analisados os pós obtidos pelas rotas de combustão e Pechini recém preparados, sem nenhum tratamento térmico além da própria combustão. Assim, verifica-se se ainda restam resíduos dos combustíveis, além de se acompanhar a quantidade de água que a titânia preparada desses modos pode adsorver depois de pronta.

As Figuras 14 a 17 ilustram o comportamento termogravimétrico das amostra de xerogéis:

Figura 14. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar do xerogel *butóxido*.

Figura 15. TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar do xerogel *propóxido*.

Figura 16. TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar do xerogel *nano*.

Figura 17. TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar do xerogel *surfactante*.

Em todas as caracterizações termogravimétricas, há dois fenômenos de perda de massa bem definidos. O primeiro começa no início do aquecimento e termina em cerca de 150°C. Esta perda de massa corresponde à perda de água adsorvida no sistema, que ainda retém muita umidade, uma vez que ainda é um gel, isto é, é uma rede tridimensional de ligações Ti-O-Ti que possui certa quantidade de água em seus interstícios.

Neste fenômeno a perda de massa dos sóis *butóxido*, *propóxido*, *nano* e *surfactante* foram, respectivamente, 11,9%, 12,2%, 10,9% e 10,0%. Atribuindo este fenômeno à perda de água adsorvida, a proporção molar entre TiO₂ e H₂O adsorvida é de 1:0,74; 1:0,75; 1:0,69; 1:0,63.

Outro fenômeno de perda de massa ocorre entre 150°C e 450°C. Este fenômeno deve corresponder à perda de grupos nitrato oriundos do nitrato de titanila que se formou nos sistemas pela presença de alta concentração de ácido nítrico, assim como a saída de água que tenha ficado encapsulada nos poros das matrizes.

Neste intervalo a perda de massa dos sóis *butóxido*, *propóxido*, *nano* e *surfactante* foram, respectivamente, 7,9%, 7,4%, 11,0% e 10,5%.

No caso da amostra preparada com surfactante, observa-se ainda um ombro entre 200 e 270°C, que é atribuído à decomposição térmica de algum surfactante que não tenha sido extraído da matriz.

As curvas de TG/DTG da amostra *combustão* (Figura 18) também possui dois fenômenos bem definidos, porém a perda de massa total é menor. Até cerca de 120°C ocorre uma perda de massa de cerca de 6,7%. Entre 120°C e 450°C, ocorre outra perda de 3,3%. A primeira perda também pode ser atribuída à saída de água até pouco mais de 100°C. O outro fenômeno, entretanto, pode ser causado por resíduos de combustível ou mesmo de nitrato de titanila, usado para reagir com a uréia.

Figura 18. TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de ar da amostra *combustão*.

A amostra *pechini* não apresentou nenhuma variação significativa de massa durante todo o processo. Ou seja, não sobram resíduos de

calcinação da resina e nem a superfície exposta é hidrofílica o suficiente para reter água em quantidades detectáveis.

Por fim, nota-se que em todas as amostras, a partir de 500°C, nenhuma perda de massa significativa é observada. Isso significa que a titânia é obtida livre de resíduos voláteis quando os produtos são aquecidos até esse patamar.

4.3. Análise da Área Superficial Específica

A análise de área superficial foi realizada através do método BET, que calcula a área superficial através da quantidade de gás (geralmente nitrogênio) adsorvido em uma amostra. Para isso, pequenas alíquotas de gás são introduzidas num porta amostras vedado e evacuado. Pela diferença de pressão de cada uma dessas injeções de gás, é possível determinar a quantidade de N_2 que a amostra reteve na superfície. Sabendo o tamanho das moléculas do gás e estimando através de cálculos o número de camadas de gás adsorvido, é possível determinar a área que este gás ocupa na superfície do sólido analisado [50].

As áreas superficiais específicas (S) de todas as amostras calcinadas foram obtidas para a confecção de um gráfico descrevendo a

variação da área superficial para cada um dos materiais ao serem submetidos a temperaturas cada vez maiores.

Para as amostras obtidas por processo sol-gel, os gráficos estão descritos nas Figuras 19 a 22:

Figura 19. Variação da área superficial das amostra *butóxido*.

Figura 20. Variação da área superficial das amostra *propóxido*.

Figura 21. Variação da área superficial das amostra *nano*.

Figura 22. Variação da área superficial das amostra *surfactante*.

É possível observar o mesmo padrão nas amostras: as aquecidas a 100°C apresentam áreas superficiais específicas altas que vão diminuindo à medida em que a temperatura de tratamento dos sistemas é aumentada. A diminuição de S é linear até certa temperatura e depois assume comportamento não-linear.

O limite linear parece ser por volta de 500°C. Até essa temperatura, o sistema tem mobilidade suficiente para se reestruturar quando recebe energia térmica. Acima dessa temperatura, os poros entram em colapso e a estrutura se densifica devido à coalescência das partículas. Assim, as áreas superficiais não diminuem na mesma intensidade que no começo, quando a estrutura é mais porosa.

A amostra que teve o maior S é a Sur100 ($310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). É mais um indicativo de que a automontagem do sistema com surfactante produz estruturas com partículas pequenas e organizadas, interconectadas por poros e canais.

As amostras obtidas pelo método da combustão (Figura 23) apresentam comportamento linear da diminuição de S em função da temperatura até os 900°C , o que indica uma estrutura ainda não consolidada.

Figura 23. Variação da área superficial das amostra *combustão*.

O gráfico das amostras obtidas pelo método Pechini demonstrou um comportamento diferenciado, como demonstrado na Figura 24:

Figura 24. Variação da área superficial das amostra *pechini*.

O aumento da temperatura de tratamento causou o aumento também na área superficial. Porém, a diferença observada na variação da área superficial é muito pequena (cerca de $1,5 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-1}$). Essa diferença deve estar contida no erro experimental devido à imprecisão do próprio equipamento.

Portanto, deve-se concluir que, para as amostras caracterizadas, o material já estava devidamente densificado, ou seja, independente da variação da temperatura de tratamento, não ocorre variação significativa na área superficial específica dos materiais.

Para investigar um pouco mais uma das amostras que apresentaram os resultados mais interessantes, a Sur500, obteve-se a isoterma completa da adsorção/dessorção, como ilustra a Figura 25.

Figura 25. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ na amostra Sur500.

A isoterma obtida descreve um comportamento onde há presença de mesoporos e a interação entre a amostra e o gás é relativamente fraca. A curva pode ser classificada como do tipo V, indicando que ocorre condensação nos poros, pois, mesmo diminuindo-se a pressão relativa, o gás continua adsorvido na amostra. O platô nos valores máximos de pressão relativa indica, pois, preenchimento completo dos poros [48].

O formato da histerese (H2) também fornece algumas informações sobre o material. Este tipo de histerese indica materiais com distribuição desordenada de poros com formas não definidas [48].

A não uniformidade dos poros é atribuída ao método da síntese, no qual a saída do surfactante na extração e dos resíduos de surfactante e

nitrato no tratamento térmico causou a irregularidade da distribuição e do formato dos poros.

Foi possível obter também a distribuição do tamanho dos poros pelo método BJH, ramo da dessorção, mostrada na Figura 26.

Figura 26. Distribuição do tamanho dos poros da amostra Sur500 obtida pelo método BJH.

O gráfico indica que a distribuição do tamanho médio é estreita. Assim, apesar da irregularidade na distribuição e no formato dos poros, os processos de síntese geraram uma distribuição de tamanho de poros relativamente estreita, com diâmetro médio de 4,3 nm. Se utilizado em

catálise, o material pode, assim, ser mais seletivo, incorporando em seus poros somente moléculas que tenham tamanhos menores que o indicado.

5. Conclusões e Perspectivas

O principal objetivo dessa dissertação foi atingido com sucesso. Os seis diferentes modos de preparo da titânia são eficientes e levam à obtenção de titânia com características estruturais distintas.

A síntese pela rota sol-gel demonstra ser uma rota fácil, sem altos gastos energéticos e com grandes possibilidades de manipulação dos produtos finais. Utilizando precursores muito semelhantes, é possível confeccionar diversos materiais diferentes, como os quatro descritos.

Os sóis obtidos com adição de ácido em excesso (sol *nano*) e com adição de surfactante (sol *surfactante*), entretanto, são os métodos que demonstraram os resultados mais interessantes.

Apesar do maior número de etapas no preparo, o sol *surfactante* ainda é produzido em tempo mais curto que os sóis *propóxido* e *butóxido*. Além disso, as áreas superficiais até cerca de 300°C são maiores do que em todos os outros métodos. A fase anatásio resultante é estável e pura, até 500°C. Esses comportamentos resultam do mesmo fato: o surfactante organiza os nanocristais de titânia formados e a alta concentração de nitrato os estabiliza pela maior reticulação da estrutura tridimensional do material [45, 46].

Os resultados obtidos pelas isotermas de adsorção e de dessorção e o cálculo do tamanho dos poros pelo método BJH na amostra Sur500 indicaram também que, apesar de uma distribuição não uniforme dos poros e do formato dos mesmos ser indefinido, a distribuição do tamanho médio de poros é estreita e de diâmetro médio de 4,3 nm. Por tudo isso, este método produz um dos materiais mais interessantes para aplicações como a de fotocatalisador em reações de degradação de poluentes, a de fotosemicondutor para células solares e a de membrana de eletrólito em células a combustível.

O sol nanoestruturado pelo excesso de ácido nítrico tem a vantagem de ser preparado mais rapidamente e com menos etapas que todos os outros sóis. Os materiais obtidos a partir desta rota demonstram uma área superficial e um tamanho médio dos cristais calculados semelhantes às daqueles sóis, com a vantagem da estabilização do anatásio com traços de brookita até os 500°C. Assim, este é também um método bastante interessante para a obtenção de materiais aplicáveis em fotocatalise, na confecção de fotosemicondutores e de membrana de eletrólito.

Entre as rotas estudadas, a preparação com o isopropóxido de titânio é a que demanda mais tempo. Entretanto, possui a vantagem de poder dispensar alguns procedimentos, como a decantação, o tratamento hidrotérmico e a queima. Outra vantagem é a maior estabilidade da fase

anatásio, demonstrada pelo difratograma a 500°C, em relação ao sol preparado com n-butóxido de titânio.

A vantagem da rota que utiliza o n-butóxido de titânio é a obtenção de um material com propriedades muito semelhantes às do material obtido via rota isopropóxido, porém num tempo mais curto. Apesar da etapa extra de decantação, se a necessidade for a rápida obtenção de um sol simples, esta é a melhor alternativa.

O método de combustão demonstrou praticidade no preparo de amostras na forma de pó que não necessitem de uma alta fração de anatásio em relação à rutila nem de áreas superficiais altas. Seria o caso para aplicações industriais que não demandam alta pureza de fase; como pigmentos na indústria de tintas, ou como suportes para catalisadores, para citar alguns exemplos. É o mais rápido de todos os métodos. Porém, chegou-se à conclusão de que a queima deve acontecer por volta de 500°C para que a amostra seja livre de resíduos.

O método Pechini também foi prático para obtenção de pós. Entretanto, a expectativa de obtenção de altas áreas superficiais não se concretizou, já que, aparentemente, ocorre a formação de poros fechados.

Assim, para prosseguir a investigação desses sistemas, sugere-se:

1 – Modificação da rota de síntese pelo método Pechini, de modo a evitar o fechamento dos poros nos materiais resultantes. Uma possibilidade seria tentar uma calcinação a temperaturas mais baixas, seguida de extração

com solvente, como foi feito na extração do surfactante. Outra possibilidade é calcinação fracionada, onde o material seria primeiramente calcinado a temperaturas pouco elevadas (cerca de 200°C a 300°C), depois triturado e misturado novamente para expor outras superfícies a queima, e finalmente recalcinado.

2 – Acompanhar mais detalhadamente nos materiais preparados pelos sóis as temperaturas nas quais ocorrem as transições de fase, as mudanças dos valores de área superficial e da eliminação de todos os resíduos, a fim de encontrar o melhor compromisso entre área superficial, pureza e maior fração de fase anatase. Para tal, dois estudos são sugeridos: difratometria de raios X com aquecimento *in-situ* da amostra, e acompanhamento investigação através da calorimetria exploratória diferencial ou análise térmica diferencial. Nestes dois últimos casos, as transições de fase poderiam ser acompanhadas através da absorção ou liberação de calor pela amostra.

3 – Verificar a relação entre a estabilização das fases e a quantidade e o tipo de surfactante e de ácido do meio reacional dos sóis. Pode-se utilizar outros surfactantes, como tamanhos de cadeia diferentes, como por exemplo o Brij 98 ou P123, e outros ácidos, como o clorídrico ou o fosfórico.

4 – Estudar a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos, através da degradação de, por exemplo, corantes utilizados na indústria química. Tal

estudo seria interessante para confirmar a maior atividade dos materiais em que predomina a anatásio.

5 – Investigação da condutividade protônica dos materiais obtidos através das diferentes rotas de síntese, visando aplicação como eletrólitos em células a combustível.

6 – Investigação da eficiência dos materiais preparados na conversão de energia solar em elétrica, em dispositivos do tipo célula solar com titânia sensibilizada com corante.

6. Bibliografia

- [1] C. P. Marshall, R. W. Fairbridge; *Encyclopedia of Geochemistry*, Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [2] E. R. Force; *Geology of Titanium-Mineral Deposits*, Geological Society of America, 1991.
- [3] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé; *Mater. Sci. Eng. B*, v. **47**, p. 235, 1997.
- [4] U. Diebold; *Surf. Sci. Rep.*, v. **48**, p. 53, 2203.
- [5] R. Janes, M. Edge, J. Rigby, D. Mourelatou, N. S. Allen; *Dyes and Pigments*, v. **48**, p. 29, 2000.
- [6] M. Atik, P. L. Neto, L. A. Avaca, M. A. Aegerter; *Ceramics International*, v. **21**, p. 403, 1995.
- [7] R. Dunford, A. Salinaro, L. Cai, N. Serpone, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Knowland; *FEBS Letters*, v. **418**, p. 87, 1997.
- [8] J. Huang, H. Ding, W. S. Dodson, Y. Li; *Analytica Chimica Acta*, v. **311**, p. 115, 1995.
- [9] T. Gerfin, M. Grätzel, L. Walder; *Progr. Inorg. Chem.*, v. **44**, p. 345, 1997.
- [10] R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim; *Química Nova*, v. **21**, n. 1, p. 69, 1998.

- [11] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann; *Chem. Rev.*, v. **95**, p. 69, 1995.
- [12] G. Sivalingam, K. Nagaveni, M. S. Hegde, G. Madras; *Appl. Catal. B: Enviromental*, v. **45**, p. 23, 2003.
- [13] J. Augustynski; *Electrochimica Acta*, v. **38**, n. 1, p. 43, 1993.
- [14] G. P. Smestad; *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. **55**, p. 157, 1998.
- [15] M. Grätzel; *Nature*, v. **414**, p. 338, 2001.
- [16] C. H. Henry; *J. Appl. Phys.*, v. **51**, n. 8, p. 4494, 1980.
- [17] G. P. Smestad; *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. **55**, p. 157, 1998.
- [18] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel; *Nature*, v. **395**, p. 583, 1998.
- [19] A. Hagfeldt, M. Grätzel; *Acc. Chem. Res.*, v. **33**, p. 269, 2000.
- [20] C. Heitner-Wirguin; *J. Membr. Sci.*, v. **120**, p. 1, 1996.
- [21] F. M. Vichi, M. T. Colomer, M. A. Anderson; *Electrochem. Solid-State Lett.*, v. **2**, n. 7, p. 313, 1999.
- [22] L. Schlapbach, A Züttel; *Nature*, v. **414**, p. 353, 2001.
- [23] D. H. Everett; *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, 1988.
- [24] D. H. Everett, L. K. Koopal; *Definitions Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*, IUPAC, 2001.
- [25] E. Matijevic; *Chem. Mater.*, v. **5**, p. 412, 1993.
- [26] L. L. Hench, J. K. West; *Chem. Rev.*, v. **90**, p. 33, 1990.

- [27] D. Segal; *J. Mater. Chem.*, v. **7**, n. 8, p. 1297, 1997.
- [28] A. Pohl; *Dissertação de Doutorado*, Uppsala University, 2004.
- [29] M. Gotic, M. Ivanda, A. Sekulic, S. Music, S. Popovic, A. Turkovic, K. Furic; *Mater. Lett.*, v. **28**, p. 225, 1996.
- [30] S. Voyutsky, *Colloid Chemistry*, MIR Publisher, 1978.
- [31] E. Matijevic; *Chem. Mater.*, v. **5**, p. 412, 1993.
- [32] N. Kitazawa, K. Sakaguchi, M. Aono, Y. Watanabe; *J. Mater. Sci.*, v. **38**, p. 3069, 2003.
- [33] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.*, v. **114**, p. 10834, 1992.
- [34] A. Varma, J.-P. Lebrat; *Chem. Eng. Sci.*, v. **47**, n. 8-9, p. 2179, 1992.
- [35] M. P. Pechini; *United State Patent Office*, **3.330.697**, 1967.
- [36] M. A. Gulgun, O. O. Popoola, W. M. Kriven; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. **77**, n. 2, p. 531, 1994.
- [37] W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn; *J. Electrochemical Soc.*, v. **143**, n. 3, p. 879, 1996.
- [38] M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima, M. Yoshimura; *J. Am. Ceram. Soc.*, v. **79**, n. 11, p. 2847, 1996.
- [39] N. R. V. Carreño, E. R. Leite, L. P. S. Santos, P. N. Lisboa-Filho, E. Longo, G. C. L. Araújo, A. Barison, A. G. Ferreira, A. Valentini, L. F. D. Probst; *Química Nova*, v. **25**, n. 6, p. 935, 2002.
- [40] Q. Xu, M. A. Anderson; *J. Mater. Res.*, v. **6**, p. 1073, 1991.

- [41] A. R. West; *Solid State Chemistry and Its Application*, John Wiley and Sons, 1984.
- [42] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman; *Princípios de Análise Instrumental*, Editora Oficial da Sociedade Brasileira de Química, 2002.
- [43] JCPDS – *International Centre for Diffraction Data*, 1997.
- [44] I. N. Kuznetsova, V. Blaskov, I. Stambolova, L. Znaidi, A. Kanaev; *Mater. Lett.*, v. **59**, p. 3820, 2005.
- [45] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemseddine; *J. Phys. Chem. B*, v. **101**, p. 8052, 1997.
- [46] J. C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao; *Chem. Mater.*, v. **15**, p. 2280, 2003.
- [47] R. A. Spurr, H. Myers; *Anal. Chem.*, v. **29**, n. 5, p. 761, 1957.
- [48] D. C. Harris; *Análise Química Quantitativa*, LTC Editora, 2001.
- [49] W. W. Wenlandt; *Thermal Methods of Analysis*, 1986.
- [50] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes; *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, 2004.

Curriculum Vitae

1. Dados Pessoais

Ruy Braz da Silva Filho

Nascido em 16 de julho de 1981

Brasileiro

Solteiro

2. Formação

2.1. Ensino Fundamental

Escola São Luís, Recife – PE

2.2. Ensino médio

INEI, Brasília – DF

2.3. Nível Superior – Graduação

Bacharel em Química

Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP

2.4. Nível Superior – Pós-Graduação

Mestre em Química Inorgânica

Universidade de São Paulo, São Paulo – SP

3. Experiências

- Iniciação Científica na Área de Polímeros, Silicona e Membranas – 2 anos
- Representante Discente em Comissão de Graduação IQ-Unicamp – 1 ano
- Membro da Empresa Júnior All Química – 2 anos
- Monitor de Disciplina de Graduação no IQ-Usp – 6 meses

4. Publicações em Congressos

- F. M. Vichi, R. B. Silva Filho, L. F. N. Barreta; High Proton Conductivity in Mixed Titania/Zirconia POEMS. In: CIMTEC 2006 - 11th International Ceramics Congress, 2006, Acireale. Abstracts Book, v. 1, p. 89, 2006.
- F. M. Vichi, R. B. Silva Filho, L. F. N. Barreta, D. Soares, G. Azzellini; Adsorção de Tetrabenzilpiridilporfirina Sobre TiO₂ Preparado Através do Processo Sol-Gel. In: 28a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos, 2005.
- F. M. Vichi, R. B. Silva Filho; Mixed Titania/Zirconia ceramic with high proton conductivity. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. Livro de Resumos, 2004.