



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**



**Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na
estrutura e morfologia de nanopós de TiO_2 sintetizado pelo
método Pechini para uso como fotocatalisador.**

Pollyana Caetano Ribeiro

Orientadora: Prof^ª. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa – UAEMa/UFCG

Co-Orientador: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira – UAEMa/UFCG

CAMPINA GRANDE – PB

NOVEMBRO/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R484a Ribeiro, Pollyana Caetano.
Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO_2 sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador / Pollyana Caetano Ribeiro. - Campina Grande, 2011.

104 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadores: Prof^a. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e Prof.
Dr. Hélio de Lucena Lira.

Referências.

1. Caracterização. 2. Fotocatálise. 3. Método Pechini. 4. Óxido de Titânio. 5. Refinamento. I. Título.

CDU 620.1(043)

Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador.

Pollyana Caetano Ribeiro

TESE AVALIADA EM: ____/____/____ **NOTA:** _____

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora (UAEMa/UFCG)

Hélio de Lucena Lira
Co-orientador (UAEMa/UFCG)

Filipe Martel de Magalhães Borges
Examinador Externo (EC&T/UFRN)

Simoni Margareti Plentz Menegheth
Examinador Externo (UFAL)

Vimário Simões Silva
Examinador Interno (UFCG)

Patrícia Tatiana Araújo dos Santos
Examinador Interno (UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB
NOVEMBRO/2011

Dedicatória

A Darlan que sem dúvida é o amor da minha vida, pelo seu empenho em fazer as coisas darem certo, por me tolerar nos momentos de estresse e ter me ajudado no que foi possível. Também pelo carinho, paciência, ajuda, incentivo e compreensão que, com certeza, foram fundamentais para o cumprimento deste trabalho. Obrigada por tudo, sua importância na minha vida é única.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder a vida e estar sempre presente acompanhando e iluminando meus passos, mesmo quando tudo parecia distante e impossível.

A toda a minha Família pelo apoio ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À professora Dra. Ana Cristina pela paciência, pela orientação, pela ajuda e pela experiência que foram extremamente importantes e decisivas para a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Hélio pela sua co-orientação e pelas sugestões que foram essenciais ao desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Gelmires e a aluna de Doutorado Juliana pelas análises térmicas realizados no laboratório da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

À professora Dra. Normanda Lino de Freitas pela realização dos ensaios de distribuição granulométrica realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Ao professor Dr. Marcos José Sasaki pela realização do refinamento dos parâmetros estruturais que foi realizado no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará – UFC.

À professora Dra. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami pelas análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar).

À professora Dra. Heloísa Martins Carvalho de Andrade e ao aluno de Mestrado Jefferson Silva pelos testes fotocatalíticos e análise de espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vísivel realizados no laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande

À CAPES pelo financiamento da bolsa concedida.

Às amigas e companheiras do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos Aparecida, Élvia, Débora, Jakeline, Patrícia, Pollyana Tarciana, Rafaela, Sileide e Verônica pelos momentos de descontração que foram bastante agradáveis e fundamentais para a concretização do trabalho.

RESUMO

Materiais com potencial para aplicação em fotocatalise têm sido estudados desde meados dos anos 70, assim, conhecer a estrutura e morfologia destes materiais é de fundamental importância para se obter novos materiais ou aperfeiçoar as características dos materiais já existentes. Desta forma, este trabalho propõe a obtenção de dióxido de titânio (TiO_2) para aplicação em fotocatalise por meio do método dos precursores poliméricos, conhecido como método Pechini,. A influência da quantidade de ácido cítrico/cátions metálicos em proporções 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 foram investigados de modo a entender a sua influência sobre as características estruturais, morfológicas e no desempenho fotocatalítico do TiO_2 para remoção de poluentes orgânicos. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por análise térmica (ATG/ATD), difração de raios X (DRX), refinamento de estrutura pelo método de Rietveld, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, distribuição granulométrica, análise textural (BET/BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de reflectância difusada (DRS) e fotocataliticamente em teste de bancada usando o corante alaranjado de metila. Os resultados de refinamento dos parâmetros da estrutura cristalina comprovam a eficiência do método na obtenção de amostras de TiO_2 com tamanho de partícula nanométrico. O aumento da proporção entre o ácido cítrico e os cátions metálicos utilizado na preparação das amostras de TiO_2 , favoreceu o surgimento da segunda fase rutilo, a qual contribuiu para o aumento do tamanho de cristalito e tamanho das partículas, com uma redução na área específica. As isotermas de adsorção mostraram que todas as amostras possuem características de materiais mesoporosos, com morfologia formada de aglomerados não uniformes, de formato irregular, constituída por nanopartículas. Em relação ao desempenho fotocatalítico, observou-se que as amostras de TiO_2 para todas as proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico que ocorreu 100% de descoloração durante os 240 minutos de reação. Destacando a atividade fotocatalítica da amostra 2:1 provavelmente devido à formação da fase anatásio pura que demonstrou a elevada eficiência da descoloração total do alaranjado de metila em 90 minutos.

Palavras-chave: Caracterização, fotocatalise, método Pechini, óxido de titânio, refinamento.

ABSTRACT

Materials with potential for application in photocatalysis has been studied since the mid 70's, so know the structure and morphology of these materials is of fundamental importance to obtain new materials or improve the characteristics of existing materials. Thus, this paper proposes to obtain titanium dioxide (TiO₂) for application in photocatalysis through the polymeric precursor method, known as the Pechini method,. The influence of the amount of citric acid / metal cations in proportions 2:1, 3:1, 4:1 and 5:1 were investigated to understand its influence on the structural, morphological and photocatalytic performance of TiO₂ to remove of organic pollutants. The synthesized samples were characterized by thermal analysis (TGA / DTA), X-ray diffraction (XRD), structure refinement by the Rietveld method, absorption spectroscopy in the region with Fourier transform (FTIR), particle size distribution, textural analysis (BET / BJH), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and in photocatalytic test bench using the dye methyl orange. The results of refining the parameters of the crystal structure proves the efficiency of the method in obtaining samples of TiO₂ nano-particle size. Increasing the ratio of citric acid and the metal ions used in preparing samples of TiO₂, favored the emergence of the second phase rutile, which contributed to the increase in crystallite size and particle size, with a reduction in specific area. The adsorption isotherms showed that all samples have characteristics of mesoporous materials with morphology of clusters formed non-uniform, irregularly shaped, consisting of nanoparticles. What about the photocatalytic performance, it was observed that samples of TiO₂ for all ratios between citric acid and metal cation that occurred 100% of discoloration during the 240 minutes of reaction. Highlighting the photocatalytic activity of the sample 2:1 probably due to the formation of pure anatase phase demonstrating the high efficiency of the total bleaching of methyl orange in 90 minutes.

Keywords: Characterization, Pechini method, photocatalysis, refinement, titanium oxide.

PUBLICAÇÕES

RIBEIRO, P. C.; ALMEIDA, E. P.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A., LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. Síntese pelo método Pechini e reação de combustão para preparação de TiO₂: uma análise comparativa In: 53° CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica (07 a 10 de junho de 2009, Porto de Galinha – PE - Brasil, CDROM dos anais do evento, p.131.

RIBEIRO, P. C.; ALMEIDA, E. P.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A., LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. Caracterização estrutural e morfológica do óxido de titânio sintetizado pelo método Pechini. In: 54° CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica, 30 de maio a 02 de junho de 2010, Foz do Iguaçu - PR - Brasil, CDROM dos anais do evento, p.89.

RIBEIRO, P. C.; ALMEIDA, E. P. TAVARES, M. M.; J. M. SASAKI, J. M.; R. H. G. A. KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. TiO₂ sintetizado pelo método Pechini: caracterização estrutural e morfológica. In: VI CONEM – VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (VI CONEM), 18 a 21 de Agosto 2010, Campina Grande – PB – Brasil, CDROM dos anais do evento, p. 123.

RIBEIRO, P. C.; NOGUEIRA, N.; SASAKI, J. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F.; LIRA, H. L. Structural analysis of TiO₂ prepared by pechini method with different proportion of citric acid/metallic cations. 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. ISMANAM 2010. Book of abstract, p. 164, Zurich, Switzerland. July 4 - 9, 2010.

RIBEIRO, P. C.; VIEIRA; D. A.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; LIRA, H. L. In: Adsorption analisys of TiO₂ prepared by pechini method. In: IX Encontro da SBPMAT – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 24 a 28 de outubro de 2010, Ouro Preto-MG. Livro de resumo, p. 163.

RIBEIRO, P. C.; E. P. ALMEIDA, E. P.; COSTA, A. C. F., LIRA, H. L. Caracterização estrutural e morfológica de nanopós de TiO₂ preparados pelo método Pechini e por reação de combustão. In: 19° CBECIMAT – 19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 21 a 25 de novembro de 2010. Campos do Jordão – SP. CDROM dos anais do evento, p. 69.

RIBEIRO, P. C., COSTA, A. C. F. M., KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M., LIRA, H. L. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO₂ pelo método Pechini. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP), v. 5.3, p. 58-64, 2010.

RIBEIRO, P. C., COSTA, A. C. F. M., SASAKI, J. M. SANTOS, S. K. , LIRA, H. L. Síntese e caracterização fotocatalítica do óxido de titânio obtido pelo método Pechini. In: 55° CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho de 2010, Porto de Galinha- Recife - Brasil, CDROM dos anais do evento, p. 147.

RIBEIRO, P. C., COSTA, A. C. F. M., LIRA, H. L., SASAKI, J. M. Photocatalytic activity of TiO₂ prepared by Pechini method. 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials – ISMANAM 2011. Book of abstract, p. 163, Gijón, Spain June 26th-July 1st, p.163, 2011.

SILVA, J. S., ARGOLO, F., MASCARENHAS, A. J., ANDRADE, HELOYSA M. C., RIBEIRO P. C., COSTA, A. C. F. M. SASAKI, M. Fotodegradação do alaranjado de metila sobre TiO₂ mesoporoso sintetizado pelo método Pechini. 16° CBcat – Congresso Brasileiro de Catálise, 2 a 6 de outubro de 2011, Campos do Jordão-SP. CDROM dos anais do evento, p. 97.

RIBEIRO, P. C., COSTA, A. C. F. M., SASAKI, J. M., KIMINAMI, R. H. G. A., LIRA, H. L. Influence of citric acid/metallic cations ratio in the structure, morphology and photocatalytic activity of TiO₂ prepared by Pechini method. Eighth International Latin American Conference on Powder Technology. 06 to 09 - November, 2011 in the Costão do Santinho, located in Florianópolis - SC - Brazil. Submetido ao Journal Materials Science Forum.

RIBEIRO, P. C. F., COSTA, A. C. F. M., LIRA, H. L., SASAKI, J. M., TiO₂ Sintetized by Pechini Method and Photodegradation Evaluation of Methyl Red Dye. Submitted to the Journal Characterization Materials.

RIBEIRO, P. C. F., LIRA, H. L., SASAKI, J. M., COSTA, A. C. F. M. Fotocatálise do TiO₂ obtido pelo método Pechini na degradação do corante vermelho metila. Submetido para a Revista Matéria.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Distribuição mundial das fontes de TiO ₂ | 19 |
| Figura 2.2. Estruturas cristalinas do TiO ₂ | 20 |
| Figura 2.3. Diferenças dos arranjos e das distâncias interatômicas entre os átomos de titânio e oxigênio das diferentes fases cristalográficas do TiO ₂ | 21 |
| Figura 2.4. Estrutura do cristal de dióxido de titânio | 21 |
| Figura 2.5. Diagrama de fase para o sistema Ti - TiO ₂ | 22 |
| Figura 2.6. Histogramas com o número de publicações anuais na Science Direct no período de início de 2007 até agosto de 2011 referente às principais aplicações de TiO ₂ | 28 |
| Figura 2.7. Histogramas com número de publicações anuais na Science Direct no período de início de 2007 até agosto de 2011 referente aos métodos de obtenção de TiO ₂ | 35 |
| Figura 2.8. Fluxograma descritivo do método Pechini..... | 41 |
| Figura 2.9. Número de publicações anuais na Science Direct no período de início de 2007 até agosto de 2011 referente à utilização de TiO ₂ como fotocatalisador em reações de degradação de poluentes orgânicos..... | 43 |
| Figura 2.10. Principais processos ocorridos na partícula do semicondutor quando fotoexcitado: (a) geração do par e_{BC}^- / h_{BV}^+ ; (b) oxidação do doador (D); (c) redução do acceptor (A); (d) e (e) recombinação do par e_{BC}^- / h_{BV}^+ foto gerados e no centro da partícula, respectivamente..... | 43 |
| Figura 3.1. Fluxogramas das etapas principais para a obtenção das amostras de TiO ₂ pelo método Pechini..... | 47 |
| Figura 3.2. Estrutura molecular do azo-corante alaranjado de metila (<i>Orange 52</i>)..... | 52 |
| Figura 3.3. Esquematização do procedimento dos testes fotocatalíticos..... | 53 |
| Figura 4.1. Curvas de ATG/ATD em função da temperatura características do material pirolisado obtido pelo método Pechini nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1..... | 54 |
| Figura 4.2. Refinamento das amostras de TiO ₂ calcinados a 500°C/h obtidos método Pechini nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1..... | 56 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 4.3. Gráficos de Williamson-Hall das amostras de TiO ₂ com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini..... | 60 |
| Figura 4.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de TiO ₂ com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini.. | 62 |
| Figura 4.5. Distribuição granulométrica das amostras de TiO ₂ com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini..... | 63 |
| Figura 4.6. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de TiO ₂ com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini..... | 67 |
| Figura 4.7. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO ₂ obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1..... | 67 |
| Figura 4.8. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO ₂ obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1..... | 67 |
| Figura 4.9. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO ₂ obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 4:1. | 67 |
| Figura 4.10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO ₂ obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 5:1. | 68 |
| Figura 4.11. Espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível, com varredura de 200 a 900 nm das amostras de TiO ₂ obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. | 69 |
| Figura 4.12. Curvas de degradação fotocatalítica para as amostras de TiO ₂ obtidas pelo método Pechini com o uso do corante alaranjado de metila..... | 70 |
| Figura 4.13. Curvas cinéticas da fotodegradação (DQO) e da fotodescoloração do alaranjado de metila na amostra 2:1..... | 73 |
| Figura 4.14. Cinética de pseudo-primeira ordem das amostras de TiO ₂ obtidas pelo método Pechini para a fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila..... | 73 |
| Figura 4.15. Efeito da vazão de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica da amostra 2:1..... | 74 |
| Figura 4.16. Efeito da potência da radiação no meio reacional..... | 74 |
| Figura 4.17. Teste de reuso da amostra 2:1..... | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| Tabela 3.1. Quantidades estequiométricas (em gramas) dos reagentes utilizados na síntese das amostras de TiO ₂ nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1..... | 49 |
| Tabela 4.1. Dados obtidos através das análises térmicas (ATG/ATD) do material pirolisado com relação ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini..... | 55 |
| Tabela 4.2. Quantidades de fases e o tamanho de cristalito (D) para as amostras de TiO ₂ com relação ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini..... | 58 |
| Tabela 4.3. Valores do tamanho de cristalito (D) das amostras de TiO ₂ com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtidos pelo método Pechini..... | 61 |
| Tabela 4.4. Valores de área específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro das amostras de TiO ₂ com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini..... | 65 |
| Tabela 4.5. Descoloração (%), constante de velocidade aparente e o coeficiente de correlação da fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila..... | 73 |

LISTA DE ABREVIATURAS

- AC** – Ácido Cítrico
- ATD** - Análise Térmica Diferencial
- ATG** - Análise Termogravimétrica
- BC** – Banda de Condução
- BET** – Brunauer, Emmet e Teller (método usado para determinar a área específica e o tamanho de partícula)
- BJH** – Brunauer, Joyner, Halenda (método usado para determinar o volume e diâmetro médio de poro)
- BV** – Banda de Valência
- CCC** – Cúbico de Corpo Centrado
- CCOS** – Célula a Combustível de Óxidos Sólidos
- CFC** – Cúbico de Face Centrada
- DQO** – Demanda Química de Oxigênio
- DRX** – Difração de Raios X
- DRS** – *Diffuse Reflectance Spectrum* (Espectros de Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível)
- DS** – *Divergence Slits* (Fendas de Divergência)
- DSC** – *Dye Solar Cell* (Célula Solar de Corante)
- DTA** – *Differential Thermal Analysis* (Análise Térmica Diferencial)
- EG** – Etilenoglicol
- FTIR** – *Fourier Transformer Infrared* (Infravermelho com Transformada de Fourier)
- IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
- JCPDF** – *Joint Committee on Powder Diffraction Files*
- MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- POAs** - Processos Oxidativos Avançados
- RS** – *Reception Slits* (Fendas de recepção)
- SS** – *Spreading Slits* (Fendas de espalhamento)
- UV** – Ultravioleta (faixa de comprimento de onda: 100 nm – 400nm)
- UVA** – Ultravioleta A (faixa de comprimento de onda: 315 nm – 400nm)
- UVB** – Ultravioleta B (faixa de comprimento de onda: 280 nm – 315nm)
- UVC** – Ultravioleta C (faixa de comprimento de onda: 100 nm – 280nm)

SIMBOLOGIA

D_{50%} – Diâmetro mediano de aglomerados

S_{BET} – Área específica

D_{BET} – Diâmetro esférico de partícula calculado pelo BET

ΔG° – Variação de energia livre padrão de Gibbs

ΔH° – Variação de entalpia padrão

ΔS° – Variação de entropia padrão

T – Temperatura

P – Pressão

E – Interação potencial

m – Massa

P/P₀ – Pressão relativa

V – Volume de gás adsorvido

P₀ – Pressão de saturação

•OH - Radical Hidroxil

H⁺ - Íon hidrogênio

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

HO[•] - Íon hidroxila ou oxidrila

ev - Elétron-volt

E_g - Diferença entre a energia da banda de valência e a de condução

e_{bc}⁻ - Elétron fotogerado na banda de condução

h_{bv+} - Vacância ou buraco eletrônico fotogerada na banda de valência

λ – Comprimento de onda da radiação eletromagnética

k_{ap} - Constante específica de velocidade aparente

TiCl₄ - Cloreto de titânio (IV)

TiCl₃ - Cloreto de titânio (III)

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 Justificativa..... | 17 |
| 1.2 Objetivos | 18 |
| 1.2.1 Objetivo Geral..... | 18 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos | 19 |
| CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 2.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)..... | 20 |
| 2.2 Aplicações do TiO ₂ | 25 |
| 2.3 Métodos de Obtenção de TiO ₂ | 30 |
| 2.4 Método Pechini | 37 |
| 2.5 Fotocatálise..... | 43 |
| CAPÍTULO 3. METODOLOGIA | 48 |
| 3.2 Sínteses das Amostras de TiO ₂ | 48 |
| 3.3 Caracterizações das Amostras de TiO ₂ | 51 |
| 3.3.2 Difração de Raios X | 51 |
| 3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier ..54 | |
| 3.3.4 Distribuição Granulométrica..... | 54 |
| 3.3.5 Análise Textural por Adsorção de N ₂ | 54 |
| 3.3.6 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vis..... | 55 |
| 3.3.7 Espectroscopia de Ultravioleta..... | 55 |
| 3.3.8 Testes Fotocatalíticos | 55 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 57 |
| 4.1 Análise Térmica..... | 57 |
| 4.2 Difração de Raios X (DRX)..... | 59 |
| 4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier | 65 |
| 4.4 Análise Granulométrica..... | 67 |
| 4.5 Isotermas de Adsorção e Dessorção | 68 |
| 4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 70 |
| 4.7 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível | 72 |
| 4.8 Avaliação da Atividade Fotocatalítica..... | 72 |
| CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES | 80 |
| REFERÊNCIAS | 83 |
| APÊNDICE | 96 |
| ANEXO I | 99 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O crescente aumento do contingente da população mundial se deu associado à melhoria nas condições da qualidade de vida humana, causada principalmente pela revolução industrial. No entanto, a melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo e, conseqüentemente, na geração de grandes quantidades de resíduos.

O descarte inapropriado desses resíduos pode ocasionar grande impacto no meio ambiente. Neste quesito destaca-se uma maior responsabilidade no descarte de rejeitos industriais, pois estes estão cada vez mais enriquecidos com poluentes orgânicos tóxicos, que possuem difícil degradação biológica e, geralmente, apresentam propriedades que tornam possível sua interação com água.

Dentre os métodos de tratamento de rejeitos conhecidos, é crescente o interesse no tipo de tratamento que se baseia nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que envolvem a geração de radical hidroxila (HO^\cdot) e um forte oxidante que promove reações de degradação nas moléculas orgânicas. Quanto maior a eficiência na geração destes radicais, maior será o poder oxidante do sistema (AUGUGLIARO et al., 2006).

A fotocatalise heterogênea vem se consolidando como o POA de maior destaque nos últimos anos, devido à elevada eficiência observada na fotodegradação de vários poluentes orgânicos de difícil degradação química e biológica (HERRMANN et al., 2007). Este processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, um semiconductor inorgânico, no qual lacunas são geradas em sua banda de valência (BV), devido aos defeitos eletrônicos tipo p gerado no nível receptor da descontinuidade de energia (banda proibida), de forma que os elétrons são promovidos para a banda de condução (BC), levando à formação de sítios ativos capazes de promover reações de oxidação ($\cdot\text{OH}$) e redução (e^-) (MOREIRA, 2006).

Dentre os catalisadores mais utilizados para este fim, destaca-se o dióxido de titânio, TiO_2 . A banda de valência do dióxido de titânio corresponde ao orbital 2s do oxigênio, enquanto a banda de condução corresponde ao orbital 3d do titânio. A absorção de fótons promove a energia necessária para saltar a banda proibida ou “band

gap”. Isso é equivalente ao movimento de elétrons de um orbital ligante para um orbital antiligante. O estado excitado do dióxido de titânio é relativamente estável, o que o torna um excelente fotocatalisador (MOREIRA, 2006).

O dióxido de titânio é um material polimorfo, podendo se apresentar em três diferentes formas cristalográficas: anatásio, rutilo e bruquita. As fases anatásio e rutilo podem ser facilmente obtidas em escala de laboratório, e são bastante investigadas nas aplicações de fotocatalise. Na literatura existe uma controvérsia a respeito do desempenho fotocatalítico destas fases. Alguns pesquisadores reportam que a fase anatásio é mais eficiente como fotocatalisador (ZUO et al., 2006, WANG et al., 2011, HU et al., 2011). Porém, outros pesquisadores reportam que pequenos teores da fase rutilo presente com a fase anatásio em amostras de TiO_2 torna o material mais eficiente como fotocatalisador (YANG et al., 2006; ZANG et al., 2010, LUIS et al., 2011). Atualmente, sabe-se que o TiO_2 é um excelente fotocatalisador devido as suas propriedades de não toxicidade, boa estabilidade química, fotosensibilidade e fotoestabilidade. Tornando-se eficiente e versátil no controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos (HUSSAIAN et al., 2010). Porém, ainda não se estabeleceu conceitos consistentes e conclusivos, se a fase anatásio ou a mistura das fases anatásio e rutilo são mais ativas como fotocatalisador.

Assim, verifica-se que a atividade fotocatalítica do TiO_2 é influenciada não apenas pela fase formada, mais também pela condição ou método de síntese utilizado, os quais são determinantes tanto no tipo de estrutura cristalina, como também na morfologia das partículas e/ou aglomerados produzidos durante a síntese. Deste modo, inúmeros métodos vêm sendo testados e utilizados para obtenção de nanopartículas de TiO_2 , visando a utilização deste material em fotocatalise.

Assim, esforços têm sido despendidos no intuito de se desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas em uma determinada fase cristalina desejada, com tamanho e morfologia controlada que são importantes no desempenho fotocatalítico de amostras de TiO_2 . Desta maneira, os principais métodos encontrados na literatura utilizados em sínteses de TiO_2 , destacam-se método sol-gel (YANG et al., 2006; HUSSAIN et al., 2010, HU et al., 2011, MUNIZ et al., 2011), método hidrotermal (ZANG et al., 2010, LUIS et al., 2011), método de Precipitação (BATISTA, 2010, PARMAN et al., 2010) método Pechini (VILAR, 2004; COSTA et al., 2006, OCHOA et al., 2009, ZOCCAL, 2010), método Alcotermal (LI et al., 2009),

método Solvotérmico (CHRISTY et al., 2009, SEO et al., 2011) e reação de combustão (HUSSAIN et al., 2010, ALMEIDA, 2010).

Dos diversos métodos de síntese química, o método Pechini vem sendo muito disseminado e se destaca por possibilitar a utilização de diferentes temperaturas e diferentes proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, permitindo o controle da estequiometria e da morfologia das partículas e/ou aglomerados, para gerar produtos monofásicos e nanométricos (PECHINI, 1967).

Contudo, surgiu o interesse em estudar a ampliação da variação da relação entre ácido cítrico e cátions metálicos nas características estruturais, morfológicas e fotocatalíticas das amostras de TiO_2 obtido pelo método Pechini. Uma análise qualitativa por difração de raios X, e quantificação por refinamento dos parâmetros estruturais, pelo método de Rietveld foi realizada com intuito de identificar as fases e suas proporções presentes nas amostras, visando correlacionar estes dados com a resposta fotocatalítica.

1.1 Justificativa

O último século foi marcado por um crescimento exponencial do setor industrial que trouxe como efeitos significativos no aumento da poluição da água, do solo e do ar, principalmente em regiões mais povoadas. No que se refere à geração de efluentes industriais contendo compostos orgânicos, fenóis, pesticidas, corantes e óleos, o descarte desses compostos no solo ou nos recursos hídricos afeta seriamente o equilíbrio ambiental. A presença desses compostos em águas superficiais prejudica o crescimento dos organismos aquáticos em função da falta de iluminação e da diminuição do oxigênio dissolvido na água.

Entre as diversas técnicas existentes para tratamento de efluentes, a fotocatalise heterogênea surge como uma técnica alternativa e economicamente viável para a remoção de contaminantes orgânicos. A maioria dos trabalhos na literatura que enfatizam a fotocatalise heterogênea utiliza o semicondutor TiO_2 como fotocatalisador devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química. Assim, a obtenção de um catalisador mais estável, mais ativo e seletivo e que seja particularmente menos sensível a impurezas é de grande importância.

A efetividade do processo fotocatalítico depende essencialmente da estrutura cristalina, do tamanho de partícula e da área do semicondutor, que por sua vez, são influenciados pelo método de preparação e pelas condições usadas durante a síntese. Desta forma, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes, pois tais materiais possuem elevada área específica. Dentre os principais métodos que vêm sendo usado para síntese de TiO_2 em escala nanométrica encontra-se o método Pechini. Com base nos aspectos acima citados, a motivação para o desenvolvimento desta pesquisa surgiu devido:

- A necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas sobre a preparação de novos catalisadores pelo método Pechini, que apresentem elevada área e eficiência catalítica em processos fotocatalíticos;
- A carência de estudos mais detalhados que envolvam a influência da relação entre o ácido cítrico/cátions metálico na estrutura e morfologia dos pós de TiO_2 ;
- O uso de TiO_2 como fotocatalisador, o qual tem se destacado em várias pesquisas como um semicondutor fotocatalítico economicamente viável e com excelentes propriedades para a remoção de contaminantes orgânicos;
- E por fim as vantagens que o método Pechini oferece em possibilitar pós em escala nanométrica, com controle da fase de interesse e do tamanho e distribuição dos poros, os quais são fundamentais para a formação de um bom fotocatalisador.

Os pontos abordados justificam, em si, a relevância da pesquisa, além disso, esta justificativa é ainda corroborada pelos resultados encorajadores arrolados, aliados ao crescimento dos problemas ambientais e a necessidade de desenvolvimento de novos materiais que solucionem esses problemas em caráter emergencial, devido às suas repercussões sócio-econômicas e ambientais.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar a influência da proporção entre o ácido cítrico e cátions metálicos nas características estruturais e morfológicas das amostras de TiO_2 obtido pelo método Pechini visando avaliar seu desempenho em processo de fotocatalise.

1.2.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo principal, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar amostras de TiO_2 nas proporções de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1;
- Analisar termicamente as amostras de TiO_2 por meio da análise termogravimétrica e análise térmica diferencial;
- Relacionar as estruturas de acordo com as proporções estudadas nas amostras de TiO_2 por difração de raios X e por espectroscopia de absorção na região do IV com transformada de Fourier;
- Refinar pelo método de Rietveld , os parâmetros de estrutura a partir dos dados de difração de raios X;
- Caracterizar texturalmente e morfológicamente as amostras de TiO_2 por adsorção de nitrogênio (BET), curvas de isotermas de adsorção/dessorção, distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Analisar por espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS - UV-Vis);
- Caracterizar fotocataliticamente as amostras do TiO_2 .

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O TiO₂ também conhecido como Titânia, é um óxido anfótero e só se dissolve em condições extremas com elevada acidez. É um material polimorfo, não apresenta toxicidade, é fotoestável e biologicamente inerte (FOX, 1993, LINSERBIGLER et al., 1995, HOFFMANN et al., 1995).

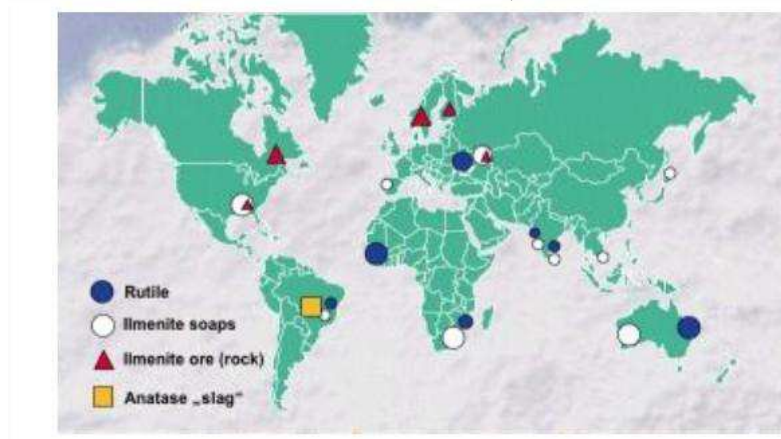
O TiO₂ é um semicondutor, possui propriedades associadas com a habilidade de absorver luz ultravioleta (UV) abaixo de 387 nm, e permite um potencial de movimentos eletrônicos na superfície das moléculas. Tem uma energia moderada da “banda de gap” (descontinuidades de energia) entre a banda de condução e a banda de valência o que possibilita a fotoativação dos elétrons (PARMON et al., 2002). No seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos e, com isso, não conduz eletricidade. Entretanto, quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band-gap”, ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (LITTER, 1999).

Na natureza é encontrado principalmente sob a forma do mineral ilmenita (WU et al., 2010), que pode ser processado industrialmente por dois processos químicos diferentes: via por sulfato e o via por cloreto, resultando em diferentes alcóxidos produzidos, que por hidrólise são convertidos a dióxido de titânio. As plantas industriais de produção desses produtos encontram-se concentradas nos EUA, México e China. A distribuição mineral das fontes de dióxido de titânio pode ser visualizada na Figura 2.1.

As formas cristalográficas (alotrópicas) encontradas são: rutilo (tetragonal – D_{4h}¹⁴-P4₂/mnm, a = b = 4,584 Å, c = 2,953 Å) (GRANT, 1959), anatásio (também tetragonal - D_{4h}¹⁹-I4₁/amd, a = b = 3,782 Å, c = 9,502 Å) e bruquita (ortorrômbica - D_{2h}¹⁵-Pbca, a = 5,436 Å, b = 9,166 Å, c = 5,135 Å) (SANSONOV et al., 1982). Outras estruturas existem bem com, por exemplo, cotunnite TiO₂, a qual tem sido sintetizada

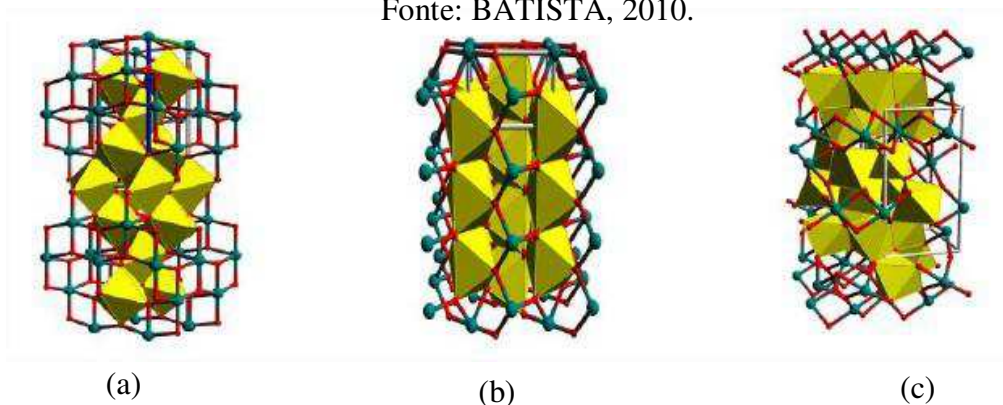
em alta pressão e é um dos mais puros materiais policristalinos conhecidos (DUBROVISKY et al., 2001).

Figura 2.1. Distribuição mundial das fontes de TiO_2 .
Fonte: BATISTA, 2010.



As células unitárias tanto do rutilo quanto do anatásio, podem ser descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. As estruturas dos dois cristais diferenciam-se pelas distorções de seus octaedros e pela disposição dos mesmos (CARP et al., 2004). No caso do rutilo cada octaedro está em contato com outros 10 octaedros vizinhos, enquanto que para a fase anatásio cada octaedro está em contato com 8 vizinhos. O octaedro do rutilo não é regular, mostrando pequenas distorções ortorrômbicas, ao passo que na fase anatásio o arranjo octaédrico é significativamente distorcido, com uma simetria menor que a ortorrômbica (NAROTSKY et al., 1967). A partir da Figura 2.2 pode-se observar a cela unitária dos cristais do TiO_2 nas estruturas anatásio, rutilo e bruquita.

Figura 2.2. Estruturas cristalinas do TiO_2 : anatásio (a) , rutilo (b) e bruquita (c).
Fonte: BATISTA, 2010.

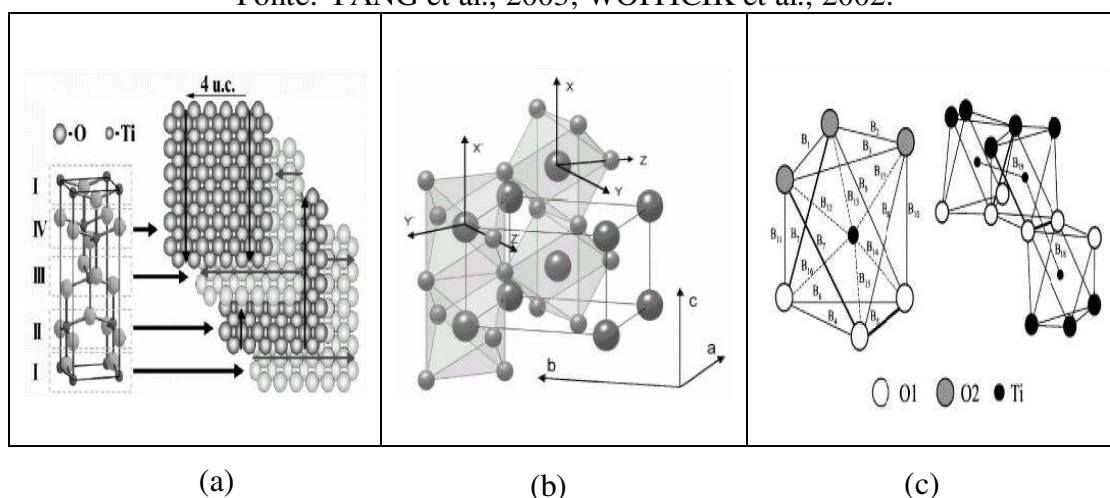


As três diferentes fases cristalográficas do TiO_2 dependem principalmente do arranjo e da distância interatômica entre os átomos de titânio e oxigênio, conforme pode ser visto na Figura 2.3. A fase rutilo (tetragonal) apresenta densidade $4,26 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração 2,68, sendo que cada átomo de titânio está ligado a dois átomos de oxigênio a uma distância de $2,01 \text{ \AA}$ e outros quatro a $1,92 \text{ \AA}$, formando com os átomos de oxigênio um octaedro distorcido (WOITICIK et al., 2002).

A fase cristalina anatásio (tetragonal) possui densidade $3,84 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração entre 2,53 - 2,55, apresentando um átomo de titânio coordenado a seis átomos de oxigênio, e por sua vez, cada átomo de oxigênio está coordenado a três de titânio. Porém, como duas ligações Ti-O são um pouco maior que as outras quatro, e como possui alguns ângulos de ligação O-Ti-O desviando-se de 90° , forma um octaedro TiO_6 distorcido, com dois tipos diferentes de ligações Ti-O, respectivamente, $1,937$ e $1,965 \text{ \AA}$ (SWAMY et al., 2001). A estrutura da bruquita é mais complexa (estrutura ortorrômbica) apresentando seis átomos de oxigênio em distâncias não exatamente equivalentes, com as distâncias interatômicas e ângulos de ligação semelhantes à fase anatásio, é formada por agrupamentos de octaedros TiO_6 distorcidos que compartilham três faces, apresentando densidade $4,14 \text{ g.cm}^{-3}$ e índice de refração 2,58 (SWAMY et al., 2001).

Figura 2.3. Diferenças dos arranjos e das distâncias interatômicas entre os átomos de titânio e oxigênio das diferentes fases cristalográficas do TiO_2 : anatásio (a), rutilo (b) e bruquita (c).

Fonte: YANG et al., 2003; WOITICIK et al., 2002.

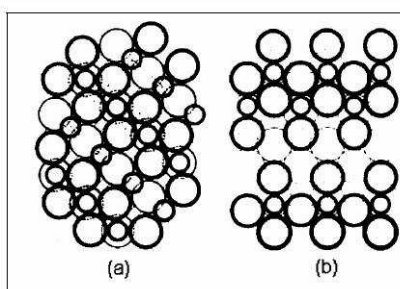


O cristal rutilo tem uma estrutura mais compacta que a forma anatásio, como observado na Figura 2.4. Portanto a fase anatásio apresenta uma estrutura mais aberta o

que tem como consequência um maior volume molar e menor densidade (ZYWITKI et al., 2004). As formas anatásio e rutilo apresentam diferenças importantes entre si, como particularmente o índice de refração mais alto, maior estabilidade, e densidade mais elevada da forma rutilo (CASALI, 2001).

Figura 2.4. Estrutura do cristal de dióxido de titânio (a) rutilo e (b) anatásio.

Fonte: CASALI, 2001.



A entalpia de transformação de fase de anatásio para rutilo é baixa. Entretanto, cineticamente, o anatásio é estável, pois sua passagem para a fase rutilo é muito lenta a temperatura ambiente, a qual praticamente não se observa esta transição (KUMAR et al., 1992). A transformação da fase anatásio para a fase rutilo é muito estudada, pois este é um dos parâmetros mais críticos na aplicação deste semiconductor como fotocatalisador (KUMAR et al., 1993).

O anatásio e broquita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável) (DING e LIU, 1998). De acordo com diversos trabalhos encontrados na literatura, não existe uma temperatura exata para que ocorra a transformação de fase anatásio-rutilo e sim, uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175 °C (YANG et al., 2006, LI et al., 2009, ZANG et al., 2010, LUÍS et al., 2011). Em geral a transformação de fase anatásio-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, tratamento térmico, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (CARMO, 2008, SALEIRO et al., 2010).

A mistura de titânio e oxigênio pode gerar diferentes fases cristalinas, representadas no diagrama de fases Ti-O na Figura 2.5 (LEVIN et al., 1974). O titânio puro, a temperatura ambiente, apresenta estrutura cristalina com reticulado do tipo hexagonal compacto (HC): é a chamada fase alfa (α), que permanece estável do ponto de vista termodinâmico até a temperatura de 883°C.

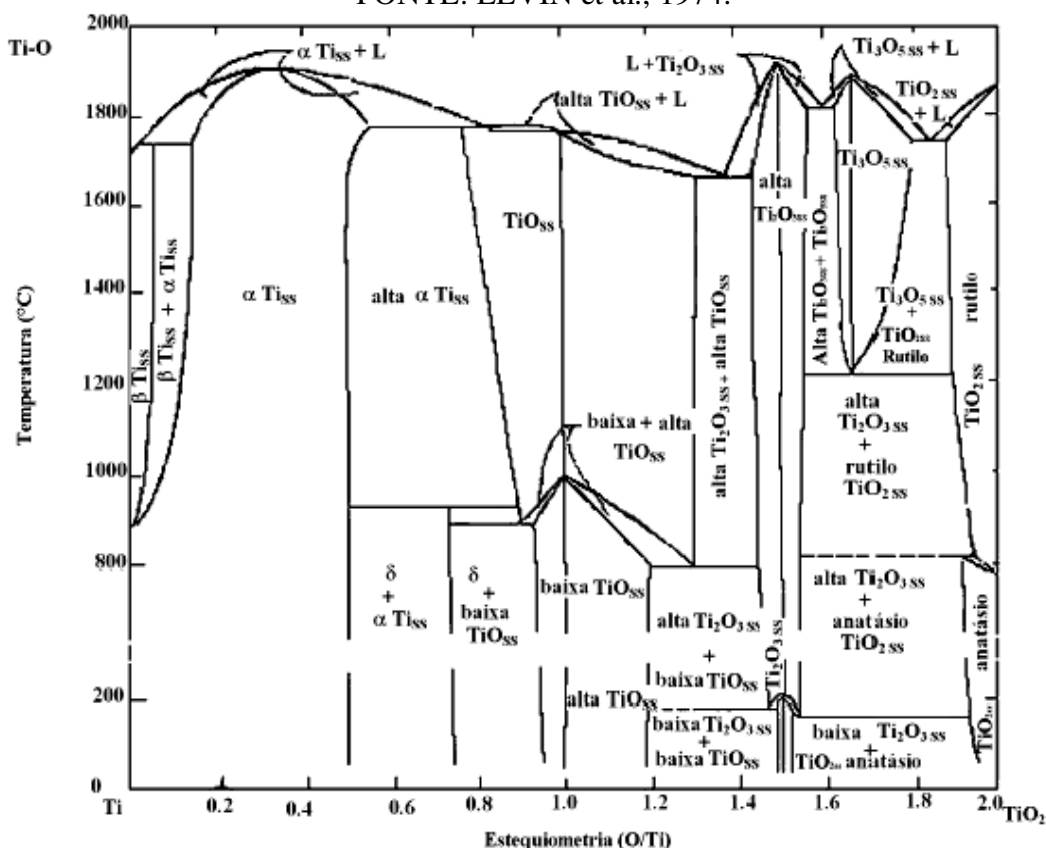
Acima da temperatura de 883°C, o titânio se transforma numa estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), conhecida como fase beta (β), que se mantém estável até ser

atingida a temperatura de fusão. Assim, a baixas concentrações de oxigênio existe a fase titânio α com oxigênio dissolvido em solução sólida. Para temperaturas mais altas e estequiometria O/Ti menores que 0,15, se tem a fase β , também com oxigênio dissolvido (SMITH, 1993).

O acréscimo de oxigênio leva ao aparecimento de uma fase de estequiometria de um átomo de titânio para um de oxigênio. As fases de titânia com funções fotocatalíticas e hidrofílicas aparecem quando a relação de estequiometria é maior que 1,5 até 2 O/Ti.

Figura 2.5. Diagrama de fase para o sistema Ti - TiO₂.

FONTE: LEVIN et al., 1974.



A transformação de anatásio para rutilo é uma transição irreversível de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. Esta transformação ocorre via mecanismo que envolve dois estágios: nucleação e crescimento. Em materiais nanocristalinos, uma grande fração de átomos está situada na superfície ou nos contornos de grão e a nucleação ocorre com maior probabilidade na superfície. Diminuindo o tamanho do cristalito, os sítios de nucleação para a transformação irão aumentar porque houve um aumento da área específica, e conseqüentemente, a taxa de transformação irá aumentar, diminuindo assim a temperatura de transição de fase

(DING e LIU, 1998). Segundo os mesmos autores, dois processos competitivos em pós de TiO_2 anatásio nanométrico, quando aquecidos a altas temperaturas, devem ser considerados: o crescimento do cristalito e a transformação anatásio-rutilo, ambos fáceis de ocorrer em pós de TiO_2 nanométricos.

As estruturas cristalinas anatásio e rutilo tem sido extensamente investigadas, devido principalmente às propriedades hidrofílicas e fotocatalíticas, com aplicações práticas na remoção de poluentes orgânicos, na eliminação de organismos patogênicos, na auto-limpeza e capacidade *anti-fogging* (prevenção da condensação da água em gotículas numa superfície) (WEI et al., 2007).

2.2 Aplicações do TiO_2

O TiO_2 possui importantes propriedades catalíticas, óticas, mecânicas e elétricas que tornam ampla sua utilização em diversas aplicações nos setores industrial e tecnológico. Sua propriedade semicondutora tem motivado um grande número de trabalhos científicos. Além disso, o desenvolvimento de materiais com diferentes aplicações tecnológicas tem despertado grande interesse na indústria.

A grande potencialidade do TiO_2 não está somente nas suas propriedades, que permitem um grande espectro de aplicações, mas também na forma como eles podem ser obtidos podendo ser usado na forma de nanopartícula e na forma de filmes (camada de TiO_2 depositada sob substrato).

O principal emprego do TiO_2 ainda é a produção de pigmento cerâmicos para tintas em pinturas, como um material de recobrimento e também em esmaltes e vidrados para cerâmicas (WANG et al., 2007), principalmente na forma da estrutura cristalina do rutilo devido às suas propriedades óticas, como alto índice de refração, influenciando o brilho e a opacidade do material (VIEIRA et al., 2009; GARGORI et al., 2010).

O TiO_2 também tem sido destacado na utilização de pigmentos para aplicação em cerâmicas dentárias, em que a preparação de próteses dentárias utilizando materiais cerâmicos possibilita o desenvolvimento de restaurações com ótimas propriedades mecânicas e de adaptação oral. Santos et al., (2006) sintetizaram pigmentos de $\text{TiO}_{2-x}\text{CeO}_2$ e $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ pelo método Pechini e estes pigmentos foram testados para a obtenção das camadas de opaco e dentina nas porcelanas dentais. Os pigmentos

sintetizados $\text{TiO}_{2-x}\text{CeO}_2$ podem ser aplicados para a produção das camadas de dentina, com características similares quando comparado com as das referências comerciais.

Revestimentos de TiO_2 vem sendo muito utilizados na indústria metal – mecânica pois este material apresenta elevada dureza (fase rutilo em torno de 17 GPa) e excelente resistência a corrosão servindo como camada passivadora. Na microeletrônica também é utilizado, pois apresenta uma elevada constante dielétrica sendo importante na fabricação de diodos, capacitores e condutores, e para a fabricação de dispositivos nanoeletrônicos (ZYWITZKI et al., 2004).

Após a divulgação do estudo sobre a geração de hidrogênio a partir de processo fotocatalítico empregando TiO_2 (FUJISHIMA e HONDA, 1972), diversos grupos de pesquisas em Universidades, Centros de Pesquisa e a própria Indústria têm expressado o interesse direto no estudo e no desenvolvimento de materiais baseados no TiO_2 , buscando alargar o limite da suas aplicações (FUJISHIMA e ZHANG, 2006).

Nesse contexto, a busca por partículas de TiO_2 que possam apresentar propriedades diferenciadas constitui-se em uma área científico-industrial com intensa atividade, onde diversos esforços tem sido focados na potencialização da atividade fotocatalítica, visando maior eficiência na produção de radicais altamente oxidantes e conseqüente mineralização de compostos orgânicos. Dessa forma, acredita-se que, através de um maior aproveitamento da radiação solar para fotoativação do TiO_2 será possível vislumbrar contribuições que apontem para a solução dos problemas tecnológicos que ainda limitam o tratamento de efluentes (VYACHESLAV e SERPRONE, 2006; MACHADO et al., 2008).

Novas pesquisas apontam o uso promissor do TiO_2 em fotocatalise e demonstram a grande efetiva potencialidade no tratamento de efluentes, visando a degradação de compostos orgânicos (YANG, et al. 2006, ZHANG, et al., 2010, HUSSAIAN, et al., 2010, LUIS et al., 2011, WANG, et al., 2011, HU et al., 2011). Muitos desses trabalhos estão focados nas características semicondutoras do TiO_2 , eles trabalham com diferentes métodos de síntese química, modificam alguns parâmetros durante a síntese e usam diferentes tratamentos térmicos, com isso avaliam o desempenho fotocatalíticos de diversos corantes com o uso dos seus pós obtidos. No final dos seus estudos, descrevem que a atividade fotocatalítica do TiO_2 depende do método de síntese e das condições de pós-tratamento que exerce influência decisiva no tipo de fase, na estrutura cristalina, no tamanho do cristalito e na área específica, e presumem que esses fatores em conjunto definem a efetividade da fotodegradação.

O TiO_2 na forma de filmes finos apresenta inúmeras perspectivas tanto na tecnologia de sensores (CHAMBERS, 2006, TELEKI et al., 2006) como nos dispositivos ópticos e na microeletrônica (CAITEANU et al., 2006). Em muitas destas aplicações características estruturais e a uniformidade da espessura do filme devem ser rigorosamente controladas, criando a necessidade de métodos especiais de preparação (LAW et al., 2009).

Filmes finos de TiO_2 tem sido utilizados na produção de materiais autolimpantes e autoesterilizantes para utilização em ambientes que necessite completo controle de contaminação, como nos hospitais (mais especificamente nas salas cirúrgicas), na indústria farmacêutica ou de alimentos, podendo inclusive revestir cerâmicas (azulejos) pois além de aumentar a durabilidade e estabilidade do produto, sua ação fotocatalítica permite a desinfecção dessas superfícies, quando iluminados com radiação UV, devido a remoção da matéria orgânica, microorganismos e bactérias (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O TiO_2 também tem sido pesquisado devido a sua potencialidade para aplicação como sensores de gás. Nunes (2009) sintetizou amostras de dióxido de titânio puro e dopado com os seguintes metais: alumínio, lantânio, cobre ou tungstênio utilizando o método Pechini e o método sol-gel. Obteve-se indicativo de resposta sensora a O_2 nos filmes dopados com lantânio, cobre ou tungstênio, obtidos a partir do método Pechini, e para o filme dopado com alumínio a partir do método sol-gel.

Mais recentemente, novos dispositivos desenvolvidos a base de TiO_2 para aplicações, tais como células solares de corantes (DSC) que convertem a energia solar em energia elétrica, têm se apresentado como uma nova e alternativa forma de geração de energia). Essas células utilizam um corante para absorver a luz do sol. Esse corante absorve os fótons e gera um fluxo de elétrons que são levados a um coletor de óxido de titânio. Comparadas com as células solares convencionais de silício, as células solares fotoeletroquímicas são mais fáceis de fabricar e, portanto, mais baratas (PARMAR et al., 2010).

Muniz et al., (2011) prepararam pós na fase anatásio de TiO_2 pelo sol-gel seguido por um tratamento hidrotermal a 200°C e posteriormente reproduziram filmes com espessura em torno de $10\ \mu\text{m}$ preparados por serigrafia de TiO_2 sobre um substrato de vidro para aplicação em DSCs. Os filmes obtidos foram porosos, livres de aglomerados e rachaduras, tendo tamanhos de partículas entre 15 e 20 nm. A eficiência de conversão de luz em eletricidade de até 5%, com um fator de preenchimento de 0,66,

foram alcançados simulando a luz solar. Os resultados mostraram boas características para aplicação em DSCs.

O TiO_2 também pode ser utilizado em células a combustível. As células a combustível de óxidos sólidos (CCOS) são dispositivos conhecidos pela eficiência na conversão eletroquímica de um combustível em energia elétrica. O funcionamento destes dispositivos baseia-se nos princípios eletroquímicos das células a combustível, nos quais a energia química de um combustível é convertida diretamente em energia elétrica, sem os limites impostos pelo ciclo de Carnot às máquinas térmicas. Um grande esforço da pesquisa científica sobre a CCOS envolve a otimização dos materiais componentes mais usados e, também, o desenvolvimento de materiais alternativos. Entre estas pesquisas podem ser destacadas a busca por novos eletrólitos cerâmicos, com elevada condutividade iônica e estabilidade térmica (AGNALDO, 2006).

Isidoro (2010) preparou membranas híbridas baseadas em nafilon- TiO_2 sintetizadas pelo método sol-gel para a aplicação em células combustível de oxidação direta de etanol. Os difratogramas de raios X demonstraram que a titânia (TiO_2) sintetizada no interior do nafilon encontra-se na forma cristalina anatásio. A membrana que demonstrou melhor desempenho frente à oxidação de etanol foi a híbrida nafilon- TiO_2 com 10% de titânia.

A aplicação do TiO_2 tem se estendido também para a obtenção de membranas. Viana et al., (2006) quando utilizaram o TiO_2 para a preparação de membranas cerâmicas assimétricas mediante a deposição de uma camada de TiO_2 sobre a parte interna dos tubos, pelo método *dip coating*, observaram que as membranas apresentaram uma elevada seletividade quanto à separação óleo/água, podendo assim ser viáveis para o tratamento de efluentes de petróleo em escala de bancada.

Syafei et al., (2008) investigaram o desempenho de membranas de ultrafiltração revestidas com dióxido de titânio visando avaliar a atividade fotocatalítica sob a luz ultravioleta na remoção de matéria orgânica natural. Nos experimentos utilizaram ácidos húmicos como substância modelo que representa a matéria orgânica natural. Os resultados dos seus estudos mostraram que o uso de um sistema de membrana de ultrafiltração revestido com TiO_2 com luz ultravioleta não aumentou o fluxo na remoção de substâncias húmicas em relação ao não modificado por membranas.

Alem et al., (2009) também estudaram o desempenho fotocatalítico de membranas de ultrafiltração de TiO_2 suportada com alumina usando o método sol-gel.

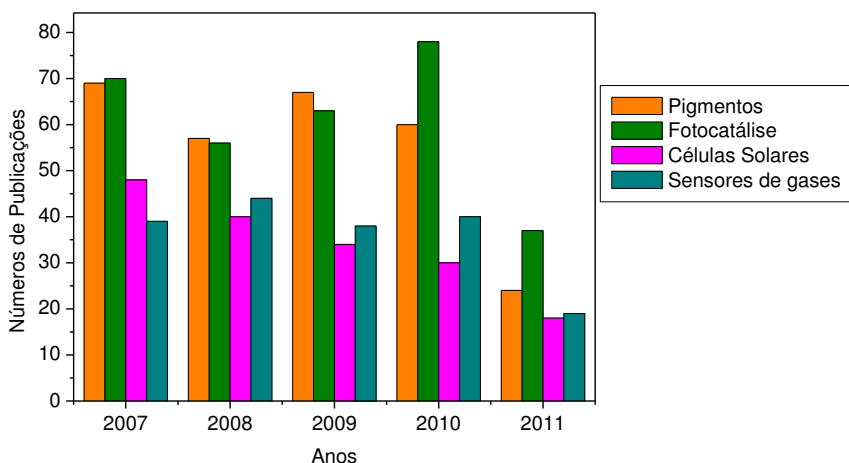
Observaram que o método utilizado melhora a função de separação e atividade fotocatalítica da membrana de titânia sem perda da permeabilidade.

Na literatura encontram-se diversos trabalhos utilizando o TiO_2 dopado com outros metais que visam modificar a sua estrutura para obter melhores resultados como por exemplo na fotodegradação de materiais orgânicos. Santos (2010) desenvolveu pelo método sol-gel, catalisadores a base de óxido de titânio, modificados ou não com prata e/ou óxido de silício, para a desinfecção de águas. Os materiais preparados foram testados para inativação das bactérias padrões ATCC, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, em reatores utilizados em fotocatalise heterogênea. Os testes bactericidas, feitos sob irradiação (365 nm) e no escuro, mostraram que TiO_2 modificado com a prata acelerou a inativação das bactérias e é ativo mesmo na ausência de luz.

Atualmente, nanotubos de TiO_2 vem sendo bastante pesquisado. Xu et al., (2011) incorporaram o óxido de cobre (CuO) em nanotubos de TiO_2 (TNT) fabricados por meio do método hidrotérmico através de processo de adsorção–calcinação e impregnação úmida, visando o desempenho do fotocatalisador para a produção de hidrogênio da água. Produção de hidrogênio utilizando CuO-TNT , durante 5 h de reação foram registrados em 7,9 e 7,1 mL/min, respectivamente, que foram superiores ao TiO_2 comercial (Degussa - P25) baseada CuO-TiO_2 incorporado aos nanotubos. Ambos os fotocatalisadores CuO-TNT e P25-TNT foram caracterizados por uma estrutura tubular, com grande área específica de 152,4 m^2/g e 41,0 m^2/g , respectivamente, e dispersão elevada de cobre, os quais provaram ser vantajoso para a atividade de hidrogênio de alta geração. Durante 5 h de reação, a taxa de geração de hidrogênio ao longo CuO-TNT permaneceu vigorosa, e não ocorreu desativação. Destacando com isso, o grande potencial de CuO-TNT para grandes aplicações na produção fotocatalítica de hidrogênio.

Diante da variedade de aplicações encontradas na literatura surgiu o interesse em se fazer um levantamento bibliográfico dos últimos cinco anos na base de dados do site Science Direct, o qual se encontra ilustrado no histograma da Figura 2.6. Verificou-se, que as aplicações mais relevantes do TiO_2 e que vem disseminando estão relacionada a aplicações em pigmentos, fotocatalise, em células solares para a produção de hidrogênio, energia solares e em sensores de gases.

Figura 2.6. Histogramas com o número de publicações anuais na Science Direct no período de início de 2007 até agosto de 2011 referente às principais aplicações de TiO_2 .



Diante deste estudo, verifica-se que o TiO_2 é um dos óxidos binários mais importantes para aplicações tecnológicas. O motivo pelo qual este material pode ser utilizado em uma vasta gama de aplicações se deve as suas propriedades elétricas, óticas e estruturais diferenciadas, além de ser um material atóxico e simples de ser sintetizado por diferentes métodos de síntese química.

2.3 Métodos de Obtenção de TiO_2

Existe hoje uma gama muito extensa de métodos que vem sendo desenvolvidos para a produção de pós cerâmicos. A utilização de tais métodos tem sido de grande relevância nos dias atuais, uma vez que as propriedades importantes em um material cerâmico dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados, nas quais tais características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses materiais (COSTA et al., 2006).

O dióxido de titânio cristalino como já foi dito é encontrado na natureza sob a forma de três diferentes polimorfos: anatásio, rutilo e bruquita. Dentre esses polimorfos, o mais estável termodinamicamente é o rutilo, que pode ser obtido a partir da conversão do anatásio. O polimorfo bruquita é o menos estudado dentre os três, apresentando pouca aplicabilidade, pouca disponibilidade natural, alto custo de produção e baixo valor comercial.

A predominância ou o surgimento de uma fase sob a outra depende do método de síntese, logo é importante conhecer os diversos tipos de síntese utilizada na sua

obtenção. O TiO_2 como citado anteriormente, pode ser obtido por diferentes métodos de síntese formando materiais particulados, filmes (camadas de TiO_2 depositada sob substrato) e ainda cristais. Essas sínteses podem ser diferenciadas de acordo com a técnica pela qual geram os materiais inorgânicos, e podem ser distinguidas, em uma primeira abordagem, de acordo com a fase em que são executadas (fase líquida ou fase gasosa) (AKURATI et al., 2008).

Os métodos mais empregados em fase gasosa são por deposição de vapor químico - CVD (*Chemical Vapour Deposition*) (XINGWANG et al., 2005) e a oxidação em chama (AKURATI et al., 2008), sendo este último o responsável pela produção do TiO_2 (Degussa - P25), comercializado pela Evonick-Degussa Co. Todavia, as sínteses envolvendo fase líquida (via úmida) tem sido as mais abordadas na literatura, e são mais requeridos para estudos científicos que o a reação no estado sólido, por apresentarem características como: uma mistura maior entre os reagentes, elevada pureza dos materiais obtidos e baixa temperatura de processamento.

Os principais métodos de sínteses em fase líquida, para a obtenção de pós TiO_2 são: sol-gel, método hidrotérmico, método solvotérmico, método de precipitação, método Pechini, via emulsão e reação de combustão.

O método sol-gel é um dos métodos mais empregados na síntese de dióxido de titânio na forma de pó (HUSSAIAN et al., 2010, HU et al., 2011, KUMARESAN et al., 2011). Devido à sua versatilidade, também tem sido empregado na produção de filmes (HEMISSI et al., 2009, ALI et al., 2010).

Venkatachalam et al., (2007) reportaram a preparação de nanocristais de dióxido de titânio através do método sol-gel usando diferentes agentes hidrolizantes, razão molar, temperatura e tempo de envelhecimento e temperatura de calcinação e investigaram a influência destes parâmetros na fotodegradação do bisfenol comparando ao TiO_2 comercial (Degussa P25). Puderam observar que a amostra calcinada a $500^\circ\text{C}/5\text{h}$ apresentou 82% da fase anatásio e 18% da fase rutilo com tamanho de cristalito de 8,2 nm e área específica de $106 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta amostra foi a que apresentou melhor atividade na degradação do bisfenol comparada ao TiO_2 comercial.

Hu et al., (2011) prepararam o TiO_2 pelo método sol-gel usando duas temperaturas diferentes ($120^\circ\text{C}/24\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/2\text{h}$), e observaram que em ambas as condições favoreceram a formação da fase anatásio. Avaliaram a atividade fotocatalítica do corante alaranjado de metila e observaram que as amostras de TiO_2 nas condições de

500°C apresentaram os melhores resultados fotodegradativos, isto pode ser justificado pela elevada cristalinidade e pelo tamanho de partícula de 16,2 nm.

O método hidrotermal tem sido muito utilizado na síntese de nanoestruturas de semicondutores. Pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (pH, concentração do precursor, entre outros) podem causar substanciais mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas. Desta forma, alguns trabalhos reportaram a síntese de TiO₂ mediante o método hidrotermal, em diferentes temperaturas e valores de pH (RIBEIRO et al., 2007, RIBEIRO et al., 2009). Para estes estudos, efetuou-se o método hidrotermal dos pós de TiO₂ amorfos previamente obtidos, e o controle do pH foi feito com soluções de HNO₃ ou KOH, escolhidos devido ao fato de seus contra-íons não se intercalarem na rede cristalina do produto cristalino final. Observaram que TiO₂ na fase rutilo é obtido unicamente em baixos valores de pH e, conseqüentemente, o acréscimo no valor do pH favorece a formação da fase anatásio.

Hidalgo et al., (2007) relataram a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio pelo método hidrotérmico utilizando isopropóxido de titânio como precursor e como precipitador trietilamina visando avaliar sua atividade fotocatalítica na degradação do fenol. Por meio dos resultados obtidos observaram que a amostra feita com ácido cítrico na temperatura de 120°C/12h apresentou a fase única anatásio com tamanho de partícula de 10 nm e área específica de 132 m²/g e foram mais eficientes na degradação do fenol quando comparado com o TiO₂ comercial da Degussa P25.

Zang et al., (2010) estudaram a obtenção de nanopartículas de TiO₂ por síntese hidrotermal variando as razões molares Ti⁴⁺/Ti³⁺ do precursor da solução, ajustando a estrutura cristalina e posteriormente avaliaram a propriedade de fotocatalise. Observaram que o TiO₂ bifásico exibiu maior habilidade de fotodegração do corante azul de metileno comparado com o TiO₂ na fase rutilo. Essa alta atividade fotocatalítica da mistura das fases anatásio e rutilo das amostras de TiO₂ (razão molar de Ti⁴⁺/Ti³⁺ igual a 1,0) foi atribuída ao valor da “band gap” de 3,04 eV e ao suprimento da recombinação de pares fotogerados no elétron-buraco, aliado ao valor da área específica de 45 m²/g.

O método hidrotermal também foi estudado por Luis et al., (2011). Os autores reportaram a obtenção de diferentes fases cristalinas do TiO₂ nanométricos usando este método e avaliaram a influencia da temperatura de calcinação nas propriedades fotocatalíticas. Os pós das amostras sintetizada foram calcinadas em diferentes

temperaturas e caracterizadas por difração de raios X e observaram que para temperaturas baixas como 350°C ocorreu a formação da fase anatásio e bruquita. Em 550°C, além das fases anatásio e bruquita houve o surgimento da fase rutilo. Na temperatura de 850°C, observaram somente a fase rutilo, constatando que a transformação da fase anatásio para rutilo ocorreu nesta temperatura. E com relação à atividade fotocatalítica as amostras calcinadas a 350°C e 550°C apresentaram comportamento bastante similares, atingindo em cerca de 30 minutos de reação uma eficiência na degradação do azul de metileno de 98 e 97%, respectivamente, mesmo tendo valores de área específica diferentes de 148,60 m²/g e 42,63 m²/g, respectivamente.

Chisty et al., (2009) estudaram a formação de partículas nanocristalina de TiO₂ usando o método solvotérmico a partir dos precursores tolueno e isopropóxido de titânio utilizando um tratamento térmico a 200°C/6h. Através dos resultados de difratogramas de raios X observaram-se a formação da fase anatásio com tamanho médio de partícula de 15 nm. Os autores confirmam que o método é eficaz e necessita de baixas temperaturas para a obtenção de nanopartículas de titânia.

Seo et al., (2011) investigaram a reação solvotérmica sob várias condições para controlar o tamanho das partículas e a cristalinidade do sistema de nanopartículas visando modificar o TiO₂ organicamente e posteriormente, transformá-lo em filmes transparentes. Nanopartículas não agregadas na fase anatásio foram sintetizadas pelo método solvotérmico usando o solvente butanol com tamanho de partícula controlado de 5,3 a 9,0 nm. Usaram-se a técnica deposição por imersão (*dip coating*) para obterem filmes finos de TiO₂ com controle de espessura e com elevado índice de não refratariedade, justificando a efetividade do método utilizado.

A síntese envolvendo a precipitação homogênea também tem sido estudada na obtenção de TiO₂. Nesse caso, precursores clorados de titânio reagem com uma base (hidróxido de sódio ou de amônio), formando hidróxido de titânio. Esse hidróxido é convertido através da perda de moléculas de água em TiO₂ amorfo, o qual, sob diferentes tratamentos térmicos, dá origem às três formas cristalinas conhecidas.

Addamo et al., (2005) estudaram a preparação de fotocatalisadores nanoestruturados de TiO₂ policristalinos através do método de precipitação homogênea utilizando TiCl₄ como precursor. Várias amostras foram preparadas como suspensões ou dispersões coloidais usando razões de TiCl₄/H₂O variando entre 1:1 e 1:100 e através dos seus resultados fotocatalíticos observaram-se que a amostra usando a razão

TiCl₄/H₂O igual a 1:50 revelou uma fotoatividade superior ao TiO₂ comercial (P25 Degussa) (70% de anatásio e 30% de rutilo, e com tamanho de partícula de 85 nm e 25 nm, respectivamente, e com área específica de 40 m²/g) na degradação de 4-nitrofenol.

Batista (2010) sintetizou pelo método de precipitação o TiO₂ a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio solvatado por diferentes monoalcoóis. Reportou a formação de microesferas de TiO₂ com diferentes tamanhos, as quais apresentaram o interior preenchido com nanoesferas. A fase anatásio foi a estrutura cristalina majoritariamente encontrada nos pós obtidos por esse método. O tamanho dos cristalitos de anatásio variou de 19 nm a 28 nm, e o tamanho médio das nanoesferas foi de 25 nm.

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual reação exotérmica é usada para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo (JAIN et al., 1981).

Freitas et al., (2008) estudaram a obtenção de TiO₂ por reação de combustão utilizando a dihidrazida oxálica como combustível visando avaliar as características finais das amostras de TiO₂. Os resultados de difração de raios X mostraram a formação da fase rutilo como fase majoritária e traços da fase anatásio. A formação da fase rutilo foi favorecida pela elevada temperatura de combustão de 853°C gerada durante a síntese. E através da morfologia observaram a formação de aglomerados de formatos irregulares com aspecto denso com diâmetro mediano de 1,91 µm e área específica de 4,11 m²/g.

Almeida (2010) também trabalhou com a síntese por reação de combustão utilizando a técnica deposição por imersão (*dip-coating*) para obtenção de filmes a partir do óxido de titânio, TiO₂. As barbotinas a base de TiO₂ para obtenção de filmes, foram preparadas com os combustíveis: ácido cítrico monohidratado, anilina, glicina e uréia e em seguida depositadas pelo método *dip-coating* em suportes de Al₂O₃ sob três condições de calcinação: 300°C, 600°C e 1200°C. A deposição com os suportes calcinados a 600°C apresentaram melhor aderência em relação aos suportes calcinados a 1200°C. Os resultados mostraram que os suportes preparados com o combustível uréia apresentaram melhor uniformidade e melhor nano característica. E foram os que apresentaram maior espessura da camada, de 24,2 a 39,5 µm e 16,1 a 20,3 µm

respectivamente, possivelmente adequados para reprodução e obtenção de membranas também em formas de tubos, para utilização em processos de separação.

Contudo, mesmo com uma grande variedade de métodos sintéticos para a produção de TiO_2 , ainda existe uma grande dificuldade em estabelecer mecanismos eficientes de controle das propriedades fotocatalíticas e tecer uma correlação com os métodos de sínteses que dão origem ao material. No entanto, algumas tendências na produção de materiais mostram-se atrativas para um estudo pormenorizado. Uma dessas novas abordagens em síntese de materiais sob a forma de pó convida-nos a pensar em estruturas ordenadas, construídas a partir de padrões definidos, e suas propriedades fotônicas e catalíticas diferenciadas. Nesse tipo de síntese de material ordenado, o método Pechini possui uma grande vantagem em relação aos demais, pois consegue distribuir homogêaneamente os cátions de titânio (e ainda íons dopantes) ao longo de uma matriz polimérica obtida a partir da poliesterificação do ácido cítrico com o etileno glicol. A possibilidade de dispersão de íons de titânio em uma resina, que ativada por calor inicia o processo de conversão em óxido, pode ser de grande interesse na produção de sistemas ordenados com distribuição homogênea e fase cristalina definida (ZOCCAL, 2010, PECHINI, 1967).

O método Pechini vem sendo difundido nestes últimos anos, e é eficaz para a obtenção de sólidos inorgânicos como TiO_2 . A química básica desse método é a reação de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool (MOURÃO e MENDONÇA, 2009).

Vilar (2004) obteve TiO_2 pelo método Pechini com relação entre o ácido cítrico e cátion metálico de 4:1 visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água. Por análise de difração de raios X das amostras de TiO_2 observaram que houve a formação da fase pura anatásio na temperatura de $500^\circ\text{C}/1\text{h}$, com tamanho de cristalito de 15,4 nm e área específica de $74,17 \text{ m}^2/\text{g}$. Os aspectos morfológicos observados revelaram a presença de aglomerados heterogêneos constituídos de partículas finas. As características das amostras de TiO_2 indicaram que podem ser usado na obtenção de membranas de microfiltração ou ultrafiltração. As membranas de TiO_2 obtidas foram testadas em escala de laboratório e apresentaram uma boa seletividade, tendo resultados satisfatórios.

Ochoa et al., (2009) sintetizaram o TiO_2 pelo método Pechini usando a relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 4:1, após obtenção as amostras de pós foram calcinadas nas temperaturas de $250^\circ\text{C}/24\text{h}$, $350^\circ\text{C}/3\text{h}$, $450^\circ\text{C}/5\text{h}$ e $450^\circ\text{C}/7\text{h}$. Os

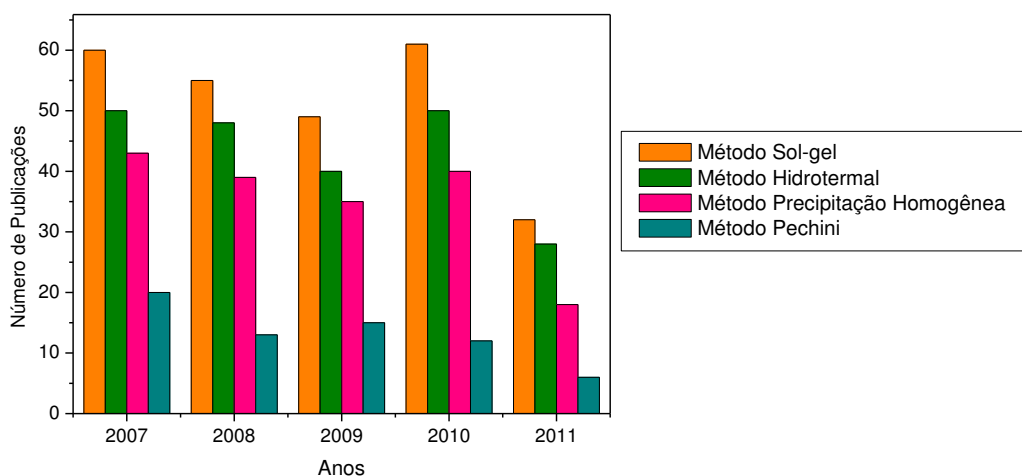
resultados de difração de raios X indicaram a formação da fase anatásio na temperatura de 450°C e através da análise por espectroscopia de absorção na região com transformação de Fourier puderam comprovar a presença das bandas 460, 510 e 730 cm^{-1} que são características desta fase. Diante disso, os autores afirmam que o uso do método Pechini permite um maior controle e pureza do óxido formado para o tipo de fase presente, no caso em estudo foi a fase anatásio.

Zoccal (2010) também obteve nanopartículas de TiO_2 pelo método Pechini com razão entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1. Visando obter em laboratório um material nanométrico que possa ser empregado na remoção de partículas de efluentes gasosos que possa ser disperso em uma corrente gasosa, formando um aerossol em movimento. O aerossol é definido como um conjunto de partículas sólidas ou líquidas suspensas em um meio gasoso, sua origem pode ser proveniente da queima de biomassa, de veículos automotores, de atividades industriais ou mesmo de forma natural, tal mesmo como a ressuspensão de poeira do solo. A partir dos seus resultados constatou que o método é relativamente simples para obtenção de partículas de TiO_2 cristalinos, puras e nanométricas, sendo viável como pó de teste em estudos de filtração para remoção de partículas de efluentes gasosos, reduzindo com isso, a poluição de resíduos presentes no ar que ocasionam doenças cardiorrespiratórias e alterações na atividade pulmonar.

Diante da diversidade de métodos de obtenção de TiO_2 foi feito um levantamento bibliográfico nos últimos cinco anos na base de dados pesquisado no site Science Direct, conforme pode ser visto na Figura 2.7. Verificou-se que existe vários métodos para obtenção de TiO_2 , porém os mais usuais são o método sol-gel, hidrotérmicos, precipitação homogênea e o método Pechini. E dentre estes quatro, o mais utilizado é o método sol-gel.

A síntese química pode acarretar em uma melhoria na eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea já que estas sínteses são capazes de fornecer materiais com características interessantes do ponto de vista catalítico, tais como: controle do tamanho de partícula do catalisador, forma das partículas, porosidade, etc. Estas características morfológicas podem conferir uma melhoria em processos fotocatalíticos heterogêneos. Dessa forma, um aprimoramento das técnicas de síntese, para a obtenção de catalisadores com características físicas vantajosas, podem contribuir de forma decisiva para o aumento das atividades fotocatalíticas de semicondutores como o TiO_2 .

Figura 2.7. Histogramas com número de publicações anuais na Science Direct no período de início de 2007 até agosto de 2011 referente aos métodos de obtenção de TiO₂



Contudo, quando se necessita obter pós cerâmicos para aplicações que exigem um controle mais adequado da pureza, e quando se necessita fazer um estudo sobre as fases formadas, os processos de síntese químicos são mais adequados e confiáveis. Sendo assim, o trabalho tem como um dos seus objetivos principais utilizar o método Pechini como uma técnica alternativa para a obtenção de pós cerâmicos cristalinos, e nanométrico, sendo bastante promissora para a preparação de pós de TiO₂ e por proporcionar variações na quantidade da relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico.

2.4 Método Pechini

O método dos precursores poliméricos, mais conhecidos como método Pechini, é derivado do método sol-gel e foi especialmente desenvolvido por Pechini em 1967 (PECHINI, 1967). A preparação de pós, expostos por Pechini (1967) em sua patente, é conduzida por meio da formação de uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre um ácido policarboxílico, normalmente o ácido cítrico e um álcool polihidróxido, como o etilenoglicol. Quando a resina polimerizada é calcinada, o material orgânico é removido, possibilitando a combinação dos elementos químicos restantes na forma de óxidos mistos desejados.

O método Pechini consiste na reação de um ácido com uma fonte catiônica (carbonatos, nitratos, hidróxidos) que vai formar um quelato. Este, por sua vez, vai

reagir com um polihidróxido para formar um éster formando um vidro polimérico quando aquecido. Essa reação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos fracos, como ácido cítrico, láctico, tartárico, para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como: Ti, Zr, Cr, Mn, Pb. Estes quelatos podem ser submetidos à poliesterificação quando aquecidos em álcool polihidróxido, para formar um vidro polimérico com uma distribuição uniforme de cátions. Assim, o gel retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas baixas para produzir óxidos de partículas finas que quimicamente podem ser controladas de forma precisa (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

Quando comparado com a maioria dos ácidos, o ácido cítrico é o mais largamente utilizado na síntese de materiais cerâmicos utilizando precursores orgânicos. O típico complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxila. Além do ácido cítrico, o etilenoglicol também é bastante utilizado, nesse caso, como agente polimerizante. Estas substâncias são muito utilizadas devido a três aspectos fundamentais (KAKIHANA, 1996):

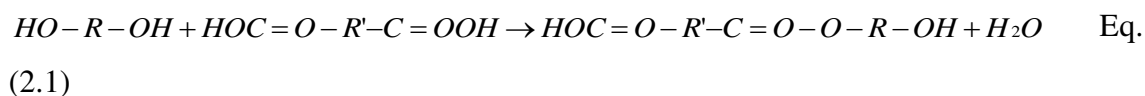
- Muitos cátions metálicos, exceto os monovalentes, formam estruturas estáveis em complexos quelatados com o ácido cítrico;
- O complexo metal-ácido cítrico pode ser estabilizado em etilenoglicol, já que possui dois grupos hidroxilas com uma grande afinidade de complexação com átomos metálicos;
- Como o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos e o etilenoglicol duas hidroxilas, reações sucessivas de esterificação ocorrem para formar a resina poliéster. A seqüência geral de reação ocorre durante o processo de polimerização.

O metal quelato passa para o citrato e forma um quelato ácido polibásico. Adicionando etilenoglicol à mistura, com aquecimento, ocorre a formação de um éster por polimerização, produzindo dessa forma uma matriz orgânica homogênea, com íons metálicos presos a essa matriz (PECHINI, 1967).

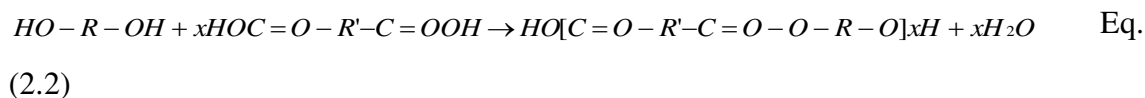
A reação de condensação, entre o ácido cítrico e o etilenoglicol ocorre por volta de 100°C. Em seguida, a solução é gradualmente aquecida para remover o excesso de solvente, a estrutura do polímero ou resina obtida ainda não é totalmente conhecida, mas sabe-se que é dependente do cátion envolvido. A resina é, então, calcinada para remover o material orgânico, pela calcinação da mistura, enquanto os metais

inorgânicos que permanecem são combinados quimicamente para formar o composto de estequiometria desejada (TADOKORO e MUCCILO, 2000).

A partir das Equações 2.1 e 2.2 podem-se observar como é o processo de uma reação de esterificação entre ácidos α – hidroxicarboxílicos (como ácido cítrico), que pode formar quelatos com metais, e um polihidroxi álcool (como etilenoglicol), e polimerização a temperaturas mais elevadas formando uma resina intermediária (PECHINI, 1967). Um exemplo de reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diol pode ser representada da seguinte maneira:



O oligômero obtido contém um grupo terminal hidroxílico do álcool e outro agrupamento carboxila do ácido carboxílico. Estas terminações podem reagir novamente com outras moléculas de ácido e álcool, respectivamente, conduzindo a formação de uma molécula polimérica, como representado.



Um aspecto importante do método Pechini é que o complexo individual metal-ácido pode ser imobilizado em uma rede poliéster enquanto a estequiometria inicial dos íons metálicos é preservada durante a polimerização. O princípio do método Pechini é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados, e ao longo dos quais os cátions são distribuídos uniformemente (LIMA, 2006).

Aquecendo a resina polimérica a elevadas temperaturas (acima de 300 °C) ocorre uma quebra do polímero, e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino de óxido. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a segregação menos pronunciada de vários cátions aconteceria durante a pirólise por causa da baixa mobilidade dos cátions. Devido a este caráter notável, O método Pechini tem uma vantagem com relação a outros métodos baseadas em soluções, em particular na síntese de óxidos multicomponentes complicados, em que é crucial para se obter um precursor homogêneo com elementos bem intercalados para um bom resultado (CASALI, 2001).

No método Pechini como já foi dito, utilizam-se normalmente o ácido cítrico e o etilenoglicol. Tendo o ácido cítrico três grupos ácidos carboxílicos e um grupo alcoólico

na molécula, forma-se quelatos muito estáveis com vários cátions metálicos e, juntamente com o etilenoglicol, sofre facilmente esterificação em temperaturas moderadas (100 a 200 °C). Dessa forma, o sistema polimérico resultante tem uma distribuição uniforme de cátions por toda a rede. Assim, o polímero retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas (LOPES, 2004).

O aquecimento a temperaturas moderadas (100 a 200 °C), ao ar ou a outros gases, causa a reação de condensação, com a formação de uma molécula de água. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa “resina” polimérica sólida, que pode ser dissolvida em água, dependendo da relação estequiométrica dos reagentes. Após esse estágio, o poliéster é decomposto em CO₂ e água (a aproximadamente 400 °C) para eliminar o excesso de material orgânico. Nessa etapa pode ocorrer a formação de fases intermediárias, das quais se tem poucas informações. Subseqüentemente, os cátions são oxidados entre 500 e 900 °C para formar cristalitos de óxidos mistos na estequiometria requerida (ZANETTI, 1997).

A idéia principal deste método é promover uma distribuição homogênea dos diferentes íons metálicos ao longo do polímero formado. A homogeneidade é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complicadas, já que a homogeneidade composicional do óxido final está freqüentemente relacionada à homogeneidade química da distribuição de cátions em um sistema de gel. Um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas (a partir de 400°C) causa a liberação da matéria orgânica e a formação dos cristalitos devidamente ordenados. Este resultado é particularmente interessante quando se deseja a obtenção de materiais com elevada cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina (LIMA, 2006).

Na escolha do método a ser utilizado na síntese de nanopartículas, alguns parâmetros devem ser considerados mais importantes, sendo aqueles que se direcionam a um melhor controle de área específica, menor tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. Dessa forma, o método do precursor polimérico se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reproduzível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza (CARREÑO et al., 2002). Dentre as diversas vantagens do método também se ressalta a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, devido à melhor

distribuição dos cátions a nível atômico na estrutura polimérica, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento. Além do mais, o tratamento térmico adequado na resina, conduz a degradação do material orgânico, o que leva a oxidação dos cátions formando óxidos monofásicos e com tamanho de partícula nanométrico (LEITE et al., 1995a e 1995b).

Contudo, este método possui uma característica muito peculiar: a flexibilidade. Pois, o mesmo pode ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com diferentes estruturas por simples ajuste de variáveis como o uso de diferentes proporções entre ácidos cítricos e cátion metálico e diferentes temperaturas e tempo de calcinação (CÂMARA, 2004).

O método dos precursores poliméricos é bastante atrativo por produzir óxidos homogêneos até quando a composição é muito complicada. Todavia, o método geralmente sofre por ter problemas específicos, tal como a remoção efetiva de grandes quantidades de materiais orgânicos e grande redução do volume durante o tratamento térmico (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999). Outro problema detectado é a tendência em formar aglomerados durante a calcinação da resina, o que já foi solucionado por pesquisas desenvolvidas no CMDMC/LIEC/UFSCar (Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos, Universidade Federal de São Carlos) com um tratamento térmico anterior à calcinação da resina, resultando em um material enriquecido em carbono chamado de “puff”, que em seguida é desaglomerado e calcinado.

Leite (1995a), em seus estudos com o uso do método Pechini descreve que, assim como outros métodos de síntese química via úmida, este método apresenta alguns inconvenientes como já citado acima à formação de aglomerados durante o processo de decomposição térmica. Porém, estes aglomerados não são prejudiciais aos processos de sinterização e/ou densificação posteriores, visto que os mesmos são constituídos por forças fracas formando assim, aglomerados moles ou macios de fácil desaglomeração. O aquecimento necessário para eliminação de toda matéria orgânica pode favorecer o crescimento das partículas, contudo este crescimento pode ser satisfatoriamente controlado pela relação metal:orgânicos (cátions:ácido cítrico).

Tai e Lessing (1992) investigaram detalhadamente o comportamento do “puff” obtido após pirólise do material pelo método dos precursores poliméricos em relação a massa orgânica do ácido cítrico (AC)/etilenoglicol (EG). Os autores concluíram que

uma resina altamente porosa é formada pela desidratação de uma mistura AC/EG em razão apropriada. A existência de um intervalo ótimo da relação molar AC/EG, variando aproximadamente entre 40/60 até 60/40 dependendo das espécies químicas presentes na resina foi reportado, que favorece a formação de aglomerados moles.

O excesso de EG ou de AC também favorecem a formação de pós aglomerados e multifásicos. O AC pode realizar uma reação de autocondensação que é improvável na presença de EG. O excesso de AC torna a reação de autocondensação favorável, mas se obtém um polímero de aspecto vítreo e duro. Por outro lado, o excesso de EG tende a evaporar-se, o que prejudica a formação do material poroso quando se calcina o polímero, retardando a calcinação e a ruptura das ligações químicas no poliéster durante a sua queima, resultando também um polímero de aspecto vítreo e duro (LIMA, 2006).

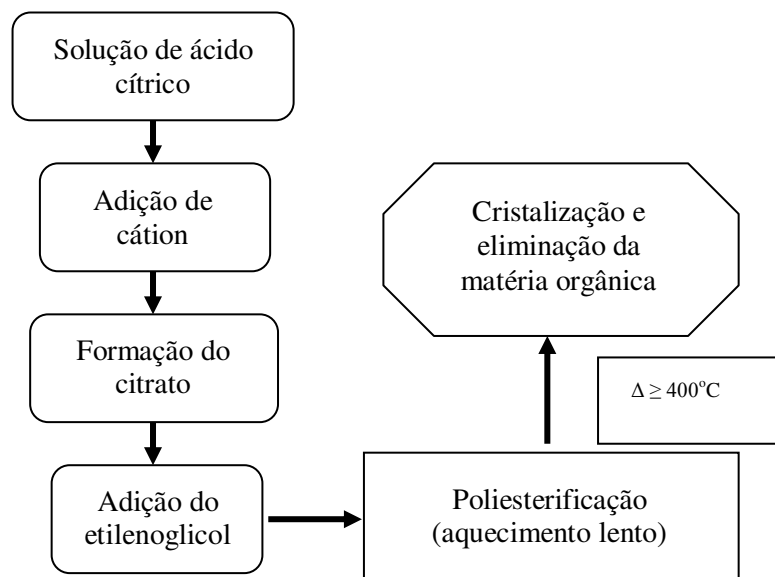
A reação envolvida no método Pechini não necessita de atmosfera especial, esta pode ser realizada em meio ambiente. A homogeneidade do gel depende da relação entre ácido cítrico/etilenoglicol (AC/EG), e está intimamente relacionada à distribuição de diferentes elementos dentro do gel, solubilidade dos complexos metálicos quelatados e sua estabilidade no meio polimérico. Em seus estudos Pechini (1967) mostrou que a melhor relação de AC/EG é de (40/60)% em massa. Estudos realizados por Zaneti (1997) demonstraram que, variando-se a relação entre ácido cítrico e o etilenoglicol, são observadas somente variações nas temperaturas de eliminação do material orgânico.

A homogeneidade da reação pode ser garantida controlando alguns parâmetros durante a preparação da síntese tais como: a razão molar entre o ácido cítrico e os cátions metálicos e escolha das fontes de cátions (carbonatos, nitratos e acetatos). Outros parâmetros que merecem ser destacados e que exercem influência no produto final são a temperatura de calcinação, a taxa de aquecimento, o formato da placa utilizada para a calcinação, o tamanho da câmara e a quantidade de oxigênio presente no forno, etc.

Nos últimos anos o método Pechini tem sido muito investigado no intuito de melhorar as características finais do material, como pós nanométricos e monofásicos de acordo com a característica intrínseca do material em diferentes aplicações. Diversos trabalhos reportam a síntese de materiais nanoestruturados utilizando o método Pechini, incluindo a síntese de nanopartículas de TiO_2 (OCHOA et al., 2009), filmes nanoestruturados de TiO_2 (STROPPIA et al., 2008), obtenção de TiO_2 para a preparação de membranas cerâmicas (VILAR, 2004), filmes de óxido de zinco (ZnO) dopado com cobalto visando a aplicação em materiais luminescentes (RIBEIRO, 2008), a obtenção

de pós de ferrita Ni-Zn (SIMÕES et al., 2009), obtenção de ferritas encapsuladas como TiO_2 para remoção fotocatalítica da cor das soluções corantes azul de metileno (LACERDA, 2010), nanopartículas de TiO_2 viabilizando o seu uso como aerossol de teste (ZOCCAL, 2010), entre outros. A Figura 2.8 exibe o fluxograma com as principais etapas de síntese do método Pechini para a produção de nanomateriais.

Figura 2.8. Fluxograma descritivo do método Pechini.
Fonte: MOURÃO et al., (2009).



2.5 Fotocatálise

A fotocatálise heterogênea foi descoberta há três décadas por Fujishima e Honda (1972), quando realizavam experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de TiO_2 . A possibilidade da quebra da molécula da água utilizando a luz solar em um semicondutor foi à força motriz para as pesquisas sobre a fotocatálise naquela década.

A partir dos anos 80, as pesquisas relatam o potencial da fotocatálise como uma nova tecnologia para tratamento de efluentes contendo moléculas orgânicas. Desde então, a destruição de poluentes orgânicos presentes em efluentes líquidos e gasosos tem sido a principal linha de pesquisa e desenvolvimento do processo fotocatalítico (LINSEBIGLER et al., 1995, CASSANO e ALFANO, 2000).

As aplicações de fotocatálise heterogênea têm aumentado e apresentado excelentes resultados, mostrando ser uma tecnologia promissora para a degradação de contaminantes orgânicos. Especificamente, fotocatálise é definido como a “aceleração

de uma fotoreação pela presença de um catalisador”. Além disso, “o catalisador pode acelerar a fotoreação pela interação com o substrato no seu estado excitado e\ ou com um produto primário, dependendo do mecanismo de fotoreação”. A diferença com a catálise convencional é o modo de ativação do catalisador na qual a ativação térmica é substituída por uma ativação fotônica (HERRMANN, 1999).

A fotocatalise heterogênea tem demonstrado grande eficiência na remoção de poluentes tóxicos e não biodegradáveis comumente presentes no ar e em efluentes domésticos e industriais. Associada as características favoráveis já citadas anteriormente tornou o TiO_2 o material mais empregado em processos de fotocatalise heterogênea, sendo comprovado pelo levantamento bibliográfico do número de publicações científicas sobre TiO_2 e processo fotocatalítico apresentado na Figura 2.9. Estes números crescente de publicações evidenciam a grande potencialidade deste semicondutor e do processo fotocatalítico como uma alternativa promissora para o tratamento de compostos poluentes orgânicos e o enorme interesse que este sistema vem despertando na comunidade científica (CARP et al., 2004).

O princípio básico de funcionamento da fotocatalise heterogênea pode ser resumido na excitação eletrônica de um semicondutor, visando à geração de sítios oxidativos e redutivos em sua superfície. Um semicondutor é caracterizado por apresentar uma estrutura em que a banda de baixa energia (preenchida) é chamada de banda de valência (BV), e outra (mais energética) desocupada é chamada de banda de condução (BC). A diferença de energia que separa as bandas de valência e a banda de condução é conhecida como energia de descontinuidade “band gap”, que incide sobre o semicondutor absorvendo os elétrons. Assim, os elétrons da banda de valência são excitados, e devem superar ou saltar o gap de energia, para ser promovido para a banda de condução, levando à geração simultânea de buracos eletrônicos (falta de elétrons) na banda de valência (h_{BV}^+) e de um excesso de elétrons na banda de condução (e_{BC}^-). Este processo é representado na Figura 2.10.

A excitação eletrônica leva à formação do par elétron/vacância (e_{BC}^- / h_{BV}^+), o qual pode oxidar e/ou reduzir diretamente os compostos alvos ou interagir com o meio através de diferentes vias reacionais para promover a remoção indireta do poluente pela geração de radicais hidroxila (CARP et al., 2004).

Figura 2.9. Número de publicações anuais na Science Direct no período de início de 2007 até agosto de 2011 referente à utilização de TiO_2 como fotocatalisador em reações de degradação de poluentes orgânicos.

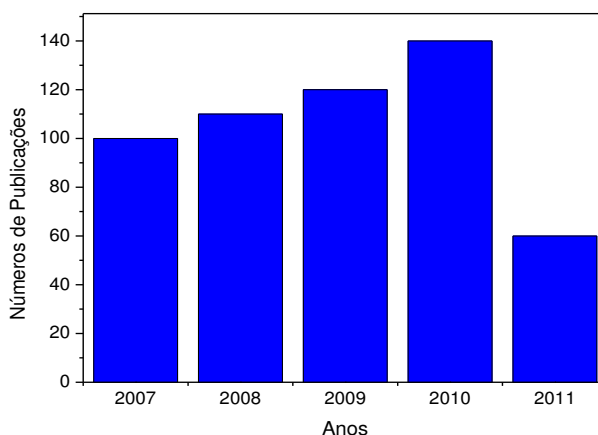
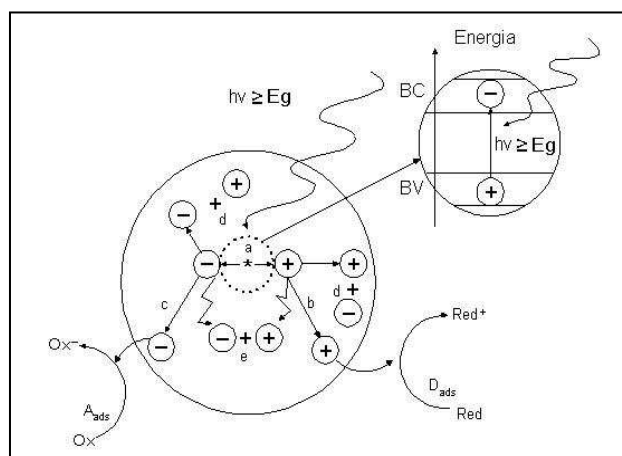


Figura 2.10. Principais processos ocorridos na partícula do semiconductor quando fotoexcitado: (a) geração do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ ; (b) oxidação do doador (D); (c) redução do aceptor (A); (d) e (e) recombinação do par e_{BC}^-/h_{BV}^+ foto gerados e no centro da partícula, respectivamente.
 FONTE:CARP, et al., 2004.

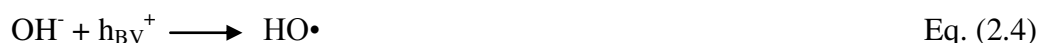


O mecanismo de fotodegradação é apresentado conforme equações 2.3 a 2.8. O processo inicia com a fotogeração do par (e_{BC}^-/h_{BV}^+). A superfície do semiconductor pode doar elétrons (e_{BC}^-) para reduzir espécies aceptoras de elétrons, como o oxigênio em soluções aeradas, e as vacâncias eletrônicas (h_{BV}^+) podem migrar para a superfície para receber elétrons de um espécies doadora (Figura 2.10) (CARP et al., 2004).

Assim, a transferência de cargas fotoinduzida, para as espécies orgânicas ou inorgânicas adsorvidas na superfície do semiconductor, resulta da migração do elétron e das vacâncias para a superfície do catalisador, sendo, que de um modo geral, a transferência de carga é mais eficiente para espécies pré-adsorvidas na superfície. A

probabilidade e a razão da ocorrência dos processos de transferência de carga, para os elétrons ou as vacâncias, dependem das posições energéticas das bandas de valência e de condução do semicondutor e dos respectivos potenciais redox das espécies adsorvidas (MATTHEWS, 1988).

Para a maioria dos semicondutores, as vacâncias geradas (h_{BV}^+) possuem potenciais suficientemente positivos para gerar radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas em sua superfície, os quais podem posteriormente oxidar o poluente orgânico.



O oxigênio, quando empregado no processo, pode atuar como acceptor de elétrons da banda de condução (BC), desencadeando uma série de reações que também proporcionam a geração de radicais HO^\bullet .



Porém, além das reações apresentadas acima, o par (e_{BC}^-/h_{BV}^+), após a sua geração, também pode sofrer reações de recombinação, que não contribuem de forma positiva ao processo de fotocatalise heterogênea e à remoção dos poluentes alvos, pois a energia fornecida ao sistema é perdida na forma de calor (Equação 2.10).



As reações de recombinação do par (e_{BC}^-/h_{BV}^+) competem com os processos de transferência de carga para as espécies adsorvidas na partícula do semicondutor. Obviamente as reações de recombinação são prejudiciais para a eficiência dos processos fotocatalíticos, já que diminuem o número de processos de transferência de carga e etapas subsequentes. Assim, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre diferentes processos de transferência de cargas na interface do semicondutor, envolvendo os elétrons e as lacunas positivas e suas desativações através das reações de recombinação (HERMMANN, 1999).

O oxigênio molecular desempenha um papel fundamental no processo de fotocatalise heterogênea, atuando como acceptor de elétrons da banda de condução e

evitando as reações de recombinação (Equação 2.5), as quais, como discutido anteriormente, são prejudiciais para este processo. Desta forma, a aplicação do processo de fotocatalise em soluções aeradas contribui para o aumento do rendimento quântico, deixando os sítios oxidativos e redutivos disponíveis por mais tempo para a geração de radicais (LINSEBIGLER et al., 1995).

O desempenho de um fotocatalisador num processo de degradação depende de uma série de fatores, como: o fotocatalisador propriamente dito, sua concentração, sua forma de estar presente na reação, estar dopado ou não, etc. Além disso, algumas características consideradas vantajosas dos fotocatalisadores são: elevada área específica, distribuição uniforme de tamanho de partícula, forma esférica da partícula e ausência de porosidade interna (GALVEZ et al., 2001).

Pesquisadores estão trabalhando ativamente para melhorar os conhecimentos sobre os fatores e alguns fenômenos que ocorrem no TiO_2 que envolve a fotocatalise. Dessa forma, o presente trabalho buscar através do uso do método Pechini preparar amostras de TiO_2 variando a relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico, e através disso obter diferentes amostras e estudar o seu comportamento frente a atividade fotocatalítica. Com isso, é possível comparar com os diversos trabalhos encontrados na literatura e verificar quais são os principais fatores que podem favorecer o melhor desempenho fotocatalítico do TiO_2 .

Diante do que foi exposto e dos trabalhos encontrados na literatura foi possível afirmar que existe uma relação direta entre o método de síntese e o tipo de fases do TiO_2 que pode ser obtido, logo a identificação e quantificação das fases presentes em amostras de TiO_2 é um parâmetro importante a ser avaliado no desempenho fotocatalítico de poluentes orgânicos, e para determinação destes parâmetros com eficiência o refinamento de estruturas pelo método de Rietveld é uma ferramenta poderosa e eficiente, tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina (RIETVELD, 1967).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 Materiais

- Ácido cítrico monohidratado - $[C_6H_8O_7 \cdot H_2O]$;
- Etilenoglicol - $[C_2H_6O_2]$;
- Isopropóxido de titânio - Ti $[OCH(CH_3)_2]_4$;
- Corante alaranjado de metila - $[C_{14}H_{14}N_3O_3S-Na]$.

3.2 Sínteses das Amostras de TiO_2

As amostras (pós) foram obtidas por meio da reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio e adição do etilenoglicol na razão de 40/60% em massa, em relação ao ácido cítrico, seguindo a metodologia estabelecida e proposta por Pechini (1967). Foram obtidas quatro amostras de TiO_2 de acordo com a relação molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Para obtenção das amostras, a primeira etapa consistiu na preparação do citrato de titânio, mediante a reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio. O ácido cítrico e o isopropóxido de titânio foram misturados sob agitação constante por cerca de 24 horas a aproximadamente $80^\circ C$ até a formação de um sistema homogêneo. Em seguida foi adicionado aos poucos o etilenoglicol. Posteriormente, a mistura dos reagentes foi aquecida até $100^\circ C$, formando, assim, a resina, a qual foi pirolisada a $400^\circ C/1h$, com razão de aquecimento de $10^\circ C/min$. Em seguida a resina foi desaglomerada em almofariz de ágata e passada em malha ABNT nº 200 ($74 \mu m$), sendo, depois calcinada a $500^\circ C/1h$, com razão de $10^\circ C/min$ obtendo-se, assim, as amostras de TiO_2 .

Os cálculos a seguir mostram como foram determinadas as quantidades dos reagentes empregados nas sínteses.

Para relação molar (ácido cítrico)/(cátion metálico) utilizada 3:1 a estequiometria foi calculada para obter 10g de TiO_2 .

Considerando uma concentração de TiO_2 de 1 mol, temos:

Assim, para 10g de TiO_2 :

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de } \text{TiO}_2 \text{ ----- } 80\text{g} \\ X \text{ mol } \text{ ----- } 10\text{g} \\ X = 0,125 \text{ mols de } \text{TiO}_2 \end{array}$$

Como 1 mol de isopropóxido de titânio equivale a 1 mol de TiO_2 , para 0,125 moles de TiO_2 , teremos 0,125 moles de isopropóxido de titânio.

Para o cálculo em gramas da quantidade de isopropóxido de titânio necessária:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de de isopropóxido de titânio } \text{ ----- } 284,26 \text{ g} \\ 0,125 \text{ moles de isopropóxido de titânio } \text{ ----- } X \text{ g} \\ X = 35,5325 \text{ g de isopropóxido de titânio} \end{array}$$

Como o isopropóxido de titânio possui apenas 97% de TiO_2 , Então, tem-se:

$$\begin{array}{r} 97\% \text{ de } \text{TiO}_2 \text{ ----- } 35,5325 \text{ g de iso-propóxido de titânio} \\ 100\% \text{ de } \text{TiO}_2 \text{ ----- } X \text{ g} \\ X = 36,6314 \text{ g de isopropóxido de titânio} \end{array}$$

Para o cálculo de obtenção da massa em gramas do ácido cítrico nas composições, usou-se como exemplo a relação 3:1 de ácido cítrico: cátions metálicos, ou seja, ácido cítrico:Ti;

Assim,

$$\begin{array}{r} \text{Se } 3 \text{ mols de ácido cítrico } \text{ ----- } 1 \text{ mol de Ti} \\ 0,125 \text{ moles de Ti } \text{ ----- } X \text{ mol} \\ X = 0,375 \text{ moles de ácido cítrico} \end{array}$$

Como:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de ácido cítrico } \text{ ----- } 210,14 \text{ g} \\ 0,375 \text{ mols de ácido cítrico } \text{ ----- } X \text{ g} \\ X = 80 \text{ g} \end{array}$$

Para o cálculo para a obtenção da massa em gramas do etilenoglicol, ter-se:

A razão etilenoglicol/ácido cítrico foi estabelecida em 40/60% em massa, de acordo com a metodologia proposta por (Pechini, 1967).

Assim,

Se 80g de ácido cítrico ----- 60%

X g de etilenoglicol ----- 40%

X = 53,33 g de etilenoglicol.

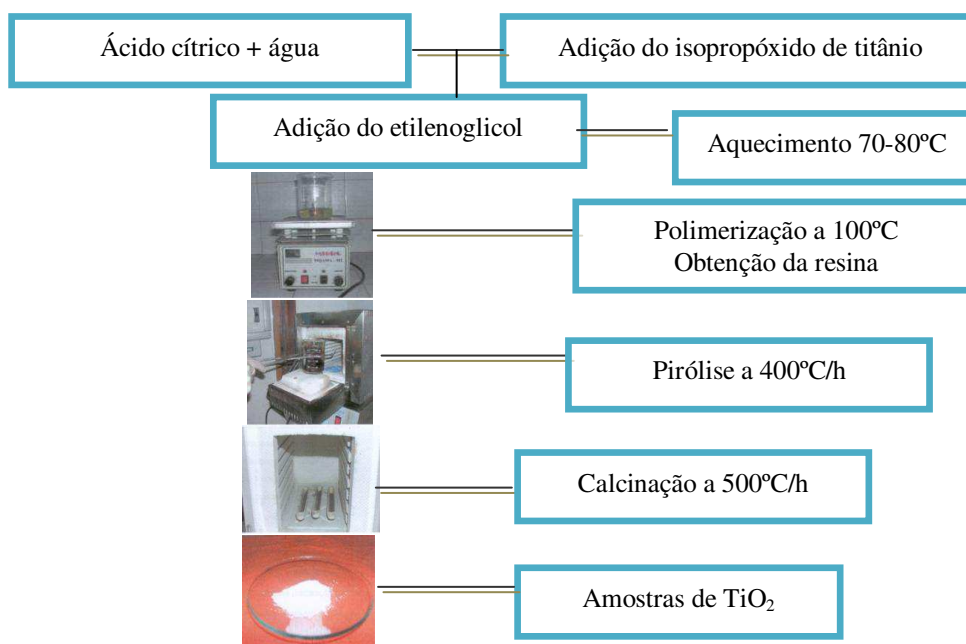
Na Tabela 3.1 encontram-se os valores estequiométricos (em gramas) dos reagentes utilizados de acordo com as proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Tabela 3.1. Quantidades estequiométricas (em gramas) dos reagentes utilizados na síntese das amostras de TiO₂ nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

| | Quantidade estequiométrica dos reagentes | | |
|-------------|--|---------------|---------------|
| | Isopropóxido de titânio | Ácido cítrico | Etilenoglicol |
| Amostra 2:1 | 36,63 | 52,53 | 35,02 |
| Amostra 3:1 | 36,63 | 78,80 | 52,53 |
| Amostra 4:1 | 36,63 | 105,07 | 70,04 |
| Amostra 5:1 | 36,63 | 131,33 | 87,55 |

A seqüência de preparação do TiO₂ pelo método Pechini foi baseada na metodologia proposta por Vilar (2004), quando sintetizou TiO₂ visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água e no trabalho de Costa et al., (2007) que estudaram a variação de ácido cítrico e cátion metálico de 2:1 a 6:1 na síntese de ZnO obtido pelo método Pechini. As principais etapas envolvidas na obtenção das amostras de TiO₂ pelo método Pechini pode ser visto na Figura 3.1.

Figura 3.1. Fluxogramas das etapas principais para a obtenção das amostras de TiO₂ pelo método Pechini.



3.3 Caracterizações das Amostras de TiO₂

As amostras de TiO₂ com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 foram inicialmente submetidas a técnica de análise térmica termogravimétrica (ATG) e diferencial (ATD). Posteriormente foram caracterizadas estruturalmente por meio de difração de raios X (DRX) e por espectroscopia de absorção na região do IV com FTIR, caracterizados texturalmente e morfológicamente por análise granulométrica, análise textural por adsorção de nitrogênio (N₂) (BET/BJH), microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras também foram caracterizadas por espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta no visível (UV-Vis) e fotocataliticamente por testes catalíticos de bancada para avaliar seu desempenho na fotodegradação do corante alaranjado de metila.

3.3.1 Análise Térmica

As curvas de ATG/ATD para as amostras de TiO₂ foram obtidas a partir de uma balança Shimadzu modelo DTA-60H sob atmosfera dinâmica de ar, com razão de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C.

3.3.2 Difração de Raios X

A determinação das fases presentes das amostras de TiO₂ foi caracterizada por difratometria de raios X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,54^\circ$, com tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. As medidas varreram a faixa entre 15° e 85° (2 θ) com fendas 1 (fendas de divergência: DS): 1 (fendas de espalhamento: SS): 0,3 (fendas de recepção: RS); com passo de 0,02° (2 θ). Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF. Para se fazer um estudo mais minucioso dos dados obtidos por difração de raios X das amostras de TiO₂ foi necessário fazer uso de um método de refinamento de estrutura.

O refinamento dos parâmetros estruturais foi feito pelo método de Rietveld. Este programa foi utilizado para fazer a análise Rietveld a partir de dados coletados com um

difratômetro de raios X de forma obter informações sobre: análise quantitativa de fases e obter a homogeneidade das partículas após o refinamento utilizando o gráfico de Williamson-Hall.

De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1967) usando o programa da série DBWS-9807 (YOUNG, 2000), sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente na amostra de TiO₂ e o tamanho de cristalito para as famílias dos planos cristalográficos usando a equação de Debye-Scherrer (KLUNG e ALEXANDER, 1962).

Por meio do gráfico de Williamson-Hall pode-se expressar o comportamento linear das amostras utilizando a Equação (3.1) de Williamson-Hall (WILLIAMSON e HALL, 1953)

$$\frac{\beta \times \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \text{sen}\theta \quad \text{Eq.(3.1)}$$

onde β é a largura a meia altura do pico (FWHM), λ é comprimento de onda dos raios X e k é a constante que depende da simetria da reflexão e que em geral adota-se $k = 1$. O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico $\beta \cos \theta / (\lambda)$ versus $\text{sen}\theta$, que foi aproximado por uma reta (regressão linear: $y = b + a.x$), nos fornecendo um valor aproximado para a microdeformação e para o tamanho de cristalito, respectivamente. O coeficiente linear b é igual a $1/D$, onde D é o diâmetro médio do tamanho de cristalito e o coeficiente angular a é igual a $4\varepsilon/\lambda$ onde ε é a microdeformação e λ é o comprimento de onda dos raios X, que é igual a 1,54 Å (BLEICHER e SASAKI, 2000).

O padrão de difração de um material policristalino pode ser pensado como uma coletânea de reflexões, cada um tendo uma altura de pico, posição do pico, largura, e a área integrada é proporcional à intensidade de Bragg I_k , onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão h,k,l . I_k é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_k|^2$. O método Rietveld (RIETVELD, 1967) tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e para isso é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida. O método Rietveld, portanto se constitui um refinamento de estrutura.

Tipicamente, muitas reflexões Bragg contribuem para a intensidade y_i , observado a qualquer ponto escolhido, i , no padrão de difração. As intensidades calculadas y_{ci} são feitas a partir dos valores calculados de F_k a partir de um modelo de

estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg mais o “background”, conforme a Equação 3.2:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A S_r E + y_{bi}, \quad \text{Eq. (3.2)}$$

sendo:

s o fator de escala;

K representa os índices de Miller, h,k,l, para uma reflexão Bragg,

L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade,

Φ a função perfil da reflexão,

P_K a função orientação preferencial,

A o fator de absorção,

S_r o fator de rugosidade da superfície,

E o fator de extinção,

F_K o fator de estrutura para o K -ésimo reflexão Bragg,

y_{bi} a intensidade do “background” para o i -ésimo ponto.

O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração. Este método necessita previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. O erro residual a ser minimizado é dado por (Equação 3.3):

$$S_y = \sum_i w_i (I_{obs} - I_{calc})^2, \quad \text{Eq. (3.3)}$$

onde I_{obs} e I_{calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente e $w_i = 1/I_{obs}$.

3.3. 2.1 Tamanho de Cristalito

A análise do tamanho de cristalito D_{hkl} para cada família de planos {hkl} foi calculada pelo uso da equação de Debye-Scherrer (Equação 3.4) (AZÁROFF, 1968).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \text{Eq. (3.4)}$$

onde k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å), β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração. O parâmetro β foi corrigido e utilizando a Equação 3.5:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2}, \quad \text{Eq. (3.5)}$$

onde β_{inst} é a largura instrumental extraída de um pó padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ($\sim 6\mu\text{m}$), para o nosso propósito usaremos o LaB₆ (NIST), e β_{exp} é a largura experimental da amostras a ser analisada.

3.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das amostras foram coletados em pastilhas de KBr a 1%, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX , entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características das amostras de TiO₂ obtidos pelo método Pechini. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula.

3.3.4 Distribuição Granulométrica

Para a realização desta caracterização, as amostras de TiO₂ foram desaglomeradas em malha 325 (abertura de 45 μm), dispersas em água deionizada com ultra-som durante 5 minutos, e, em seguida, foram analisadas em um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD.

3.3.5 Análise Textural por Adsorção de N₂

A medida de área específica e as isotermas de adsorção/dessorção das amostras de TiO₂ obtido pelo método Pechini foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Anteriormente, a obtenção das isotermas, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de 200°C/6h com massa de aproximadamente 2g. As isotermas foram obtidas em um equipamento da Quantachane (modelo NOVA 3200e) com corrida de 40 pontos.

Esta técnica também foi usada para determinar o diâmetro médio de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da seguinte Equação 3.6 (REED, 1983):

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \cdot \rho} \quad \text{Eq.(3.6)}$$

onde, D_{BET} é diâmetro médio de partícula (nm), S_{BET} é área específica determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

A densidade teórica utilizada foi $3,9 g/cm^3$ obtida pela ficha cristalográfica para a fase anatásio (88-1172) e $4,32 g/cm^3$ obtida da ficha (84-1286) para a fase rutilo. No caso das amostras que apresentaram as duas fases, utilizou-se a proporção de cada fase quantificada no refinamento, obtendo-se assim a densidade da mistura das fases.

O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda.

3.3.6 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do UV-Vis

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados de partículas das amostras de TiO_2 , utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo XL30 FEG, marca Philips. As amostras foram dispersas em acetona e desaglomeradas mediante um ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostra, previamente polido com alumina, o qual foi recoberto com uma fina película de ouro, que atuou como meio condutor para realização da análise.

3.3.7 Espectroscopia de Ultravioleta

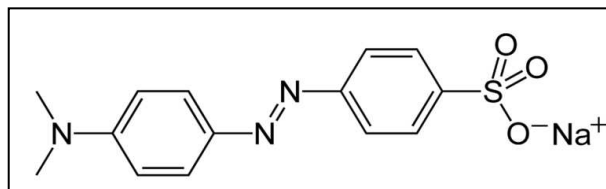
Para a determinação dos valores de energia de band gap (E_g), utilizou-se um espectrofotômetro de reflectância difusa da marca Thermo, modelo Evolution 600, de duplo feixe, no intervalo de 200 a 900 nm realizando a análise sobre as amostras na forma de pó e com $BaSO_4$ como referência.

3.3.8 Testes Fotocatalíticos

Primeiramente, realizou-se o estudo da atividade catalítica de todas as amostras produzidas na reação da fotodegradação de uma solução do corante alaranjado de metila (CI *Acid Orange 52*) ($40 mg/L$), cuja estrutura encontra-se na Figura 3.2, expondo-se 300 mL desta solução a uma fonte de radiação UV ($\lambda_{max} = 365 nm$ e 125W) de uma

lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão imersa na solução sob agitação e na presença de um fluxo de 100 mL/min de ar sintético (20% de O₂).

Figura 3.2. Estrutura molecular do azo-corante alaranjado de metila.



Em todos os experimentos, uma etapa de adsorção no escuro, durante 1 h, antecedeu o teste catalítico, usando 300 mg do catalisador na solução do corante. Na Figura 3.3 observa-se a esquematização do procedimento dos testes fotocatalíticos. Para efeito de comparação, realizou-se um teste na ausência de catalisador seguindo os mesmos parâmetros reacionais. Durante a reação, alíquotas de 10 mL foram periodicamente retiradas, centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1650 PC, para o monitoramento da fotodescoloração, ou por medidas de DQO (EATON et al., 1995), para acompanhar a fotodegradação da solução do corante. O teste foi realizado a temperatura ambiente 25°C.

Além disso, foram investigadas as influências da potência da lâmpada; da vazão de O₂ no meio reacional e a desativação pela reciclagem do catalisador.

Figura 3.3. Esquematização do procedimento dos testes fotocatalíticos.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises térmicas e das caracterizações estruturais, texturais e morfológicas das amostras de TiO_2 nas proporções entre o ácido cítrico e os cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 e por fim os resultados fotocatalíticos usando o corante alaranjado de metila.

4.1 Análise Térmica

O material pirolisado (“puff”) a 400°C por 1 hora utilizado para obtenção das amostras de TiO_2 foi submetido à ATG e ATD a fim de verificar o comportamento térmico frente a sua estabilidade que o material pode sofrer ao longo do seu aquecimento. A Figura 4.1 apresenta a curva ATG/ATD em função da temperatura características do material pirolisado obtido pelo método Pechini nas proporções 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Mediante a Figura 4.1 observa-se que as amostras de TiO_2 nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 que a partir das curvas de ATG para o material pirolisado indicam dois eventos principais de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura 25 a 200°C referente a perda de água, proveniente do processo de síntese do material e de adsorção superficial (evaporação/dessorção) e, o segundo e principal evento, na faixa de 200 a 453°C a qual se observa a maior perda de massa, referente a decomposição do material orgânico, inerente à formação da resina polimérica e remanescente à pirólise (ruptura da cadeia polimérica).

Os valores de perda de massa para o material pirolisado nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 encontram-se na Tabela 4.1. Observou-se de um modo geral que os valores de perda de massa no 1º evento variaram de 10 a 5,56 % e para o 2º evento a variação foi de 30,65 a 67,46 %, respectivamente. Ao fim dos dois estágios, pode-se verificar uma relativa perda de massa do material, variando entre 40,65 e 67,46%.

Observou-se que o aumento da relação entre ácido cítrico e cátion metálico ocasionou uma perda de massa, ou seja, a maior concentração de ácido cítrico/cátion metálico (amostra 5:1) resultou numa menor perda de massa no primeiro evento de 5,56% e numa maior perda de massa no segundo evento de 61,90 %, resultando numa perda total de massa de 67,46 %. Para a amostra 2:1 observou-se perda de massa no primeiro evento de 10 % e no segundo evento de 30,65 % e 40,65 % de perda total de massa.

Figura 4.1. Curvas de ATG/DTG em função da temperatura características do material pirolisado obtido pelo método Pechini nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

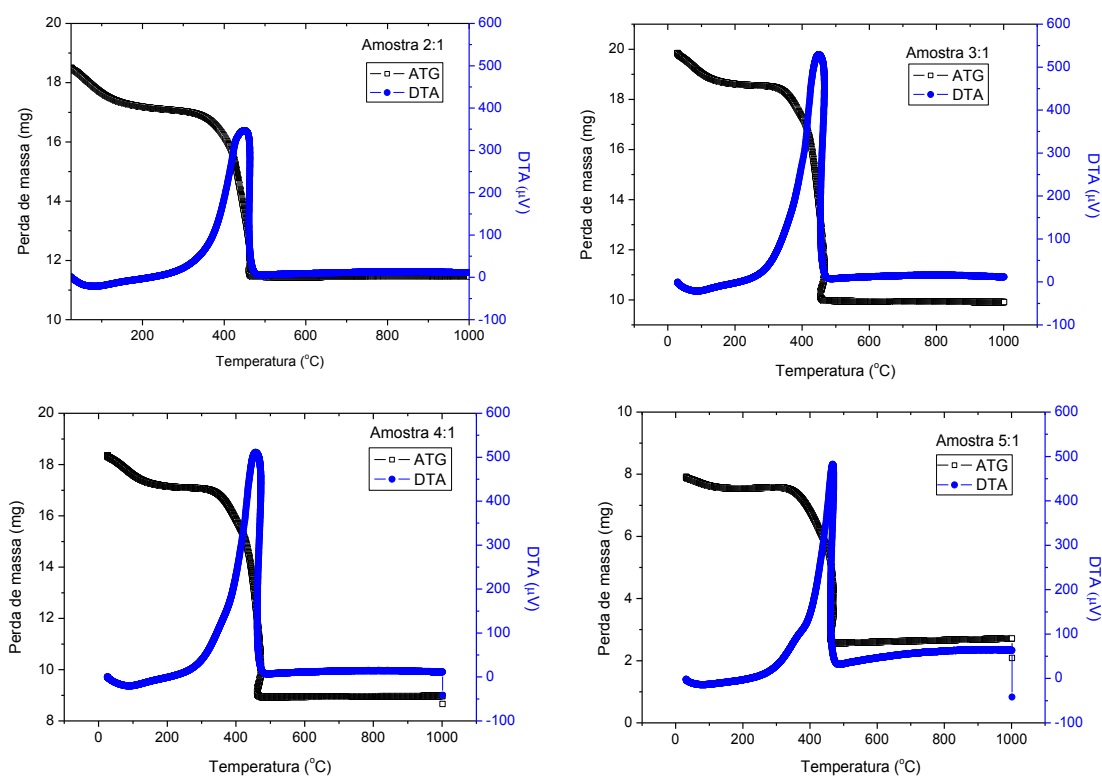


Tabela 4.1. Dados obtidos através das análises térmicas (ATG/ATD) do material pirolisado com relação ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

| Material pirolisado | 2:1 | 3:1 | 4:1 | 5:1 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Perdas de massas (%) – 1º Evento | 10 | 6,45 | 6,97 | 5,56 |
| Perdas de massas (%) – 2º Evento | 30,65 | 43,14 | 44,48 | 61,90 |

As curvas ATD do material pirolisado nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 revelaram picos exotérmicos nas mesmas faixas de temperaturas confirmando a saída de água e a ruptura da cadeia polimérica. Pode-se observar que a partir de 500°C, o material cessa a perda de massa, ou seja, a massa do material permanece constante, indicando o início da formação do óxido esperado e alterações nos cristais. A partir desta temperatura as curvas ATG e ATD não apresentaram mais nenhum pico.

O material pirolisado é um material que se apresenta altamente desordenado estruturalmente e rico em matéria orgânica. Com a elevação da temperatura tem-se conseqüentemente a ruptura da cadeia polimérica, ocasionando transformações estruturais no material.

Dessa forma, na faixa de temperatura compreendida entre 200 a 453°C, visto que se tem a maior taxa de perda, é esperado certo grau de desordem estrutural para o material. A partir de 500°C pode-se observar que o material pirolisado nas proporções entre o ácido cítrico e cátion metálico estudadas que a massa permaneceu constante mesmo quando a temperatura atingiu temperaturas mais elevadas. Dessa forma é esperado alto grau de ordem estrutural do material, conseqüentemente o material pirolisado foi calcinado na temperatura de 500°C para obter a formação do óxido de TiO₂ desejado.

Comportamento semelhante com relação à análise térmica encontrado no presente trabalho também foi observado Zoccal (2010) quando sintetizou o TiO₂ pelo método Pechini com relação entre ácido cítrico e cátion metálico de 3:1. O material resultante foi pirolisado a 300 °C/3 horas e a partir das curvas de ATG foi observado dois estágios principais de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura de 30 a 180 °C referente à perda de água (6 a 8 %), e, o segundo estágio, na faixa de 250 a 480 °C (ruptura da cadeia polimérica com perda de 53 a 58 % em massa) e observou-se que acima da temperatura de 480°C as curvas ATG e ATD não apresentam mais nenhum pico.

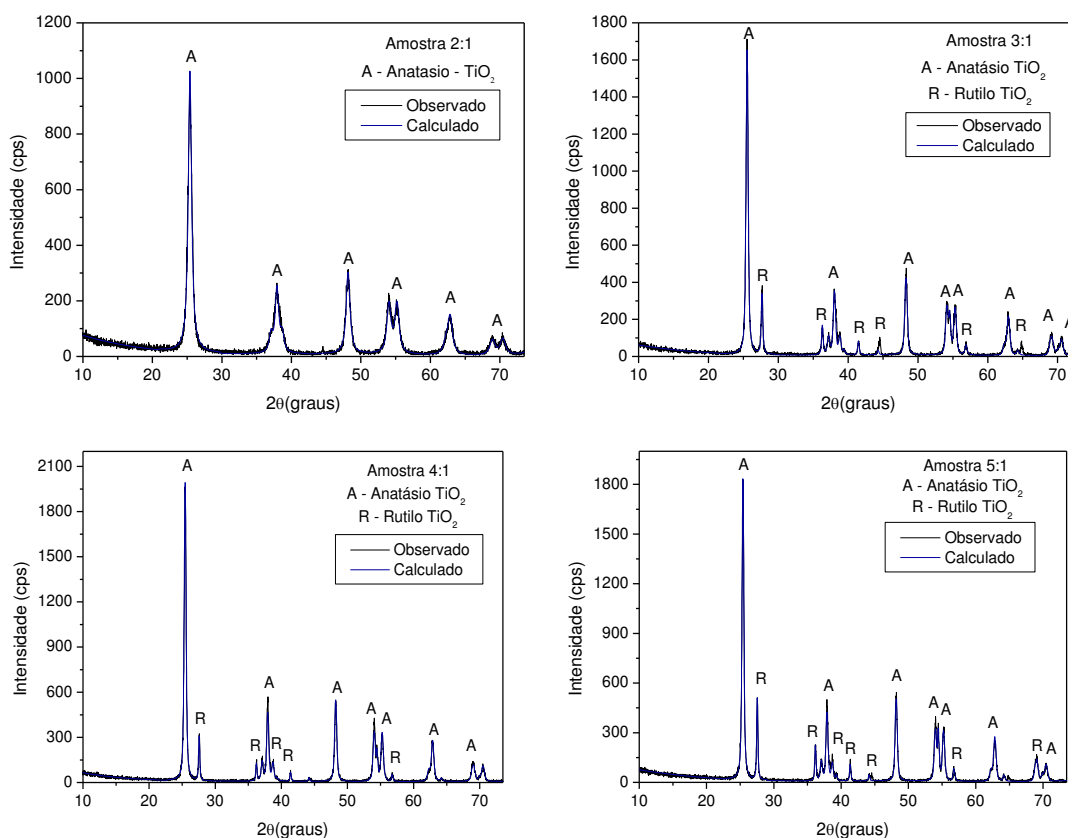
4.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.2 ilustra os difratogramas de raios X após refinamento pelo método de Rietveld para as amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini com relações de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. Os pontos experimentais (pontos

pretos) foram ajustados a intensidade (linha azul) com o programa DBWS-9807 para as amostras que apresentam a fase anatásio e com DBWS-9411 para as amostras que apresentam a fase rutilo.

De acordo com os difratogramas de raios X (Figura 4.2), pode-se observar que todas as amostras apresentaram a formação da fase majoritária anatásio (ICSD 84-1286), e traços da fase secundária rutilo (ICSD 88-1172), exceto a amostra 2:1 que foi monofásica apresentando apenas a fase única anatásio. Segundo a literatura não existe uma temperatura fixa para a transformação da fase anatásio em rutilo e sim, uma faixa de transformação que vai desde 350 a 1175 °C, e em geral a transformação é influenciada pelo método de processamento, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera utilizada durante o processamento (ZUO et al., 2006).

Figura 4.2. Refinamento das amostras de TiO_2 calcinados a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$ obtidos método Pechini nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1.



Neste trabalho, verificou-se a possibilidade de obter a fase rutilo em temperaturas baixas (500°C), indicando que a formação desta fase depende não apenas da temperatura imposta, mais também das condições utilizadas no método de síntese proposto. No caso deste trabalho foi a variação da relação entre o ácido cítrico e o

cátion metálico que favoreceu o aumento da rede polimérica em relação aos íons metálicos. Isto é um forte indicativo, que o aumento da rede polimérica, aumenta a distância entre os íons e conduz a uma maior absorção de energia interna do sistema, o que pode favorecer ao surgimento da fase rutilo.

Deve-se ressaltar que a quantidade de material calcinado no método Pechini, pode alterar a característica estrutural do material sintetizado, pois, dependendo da quantidade de material a ser calcinado, o gradiente de temperatura é diferente e isto pode promover o processo difusional diferente, o que possibilitará materiais sintetizados pelo mesmo método em mesmas condições de síntese, porém com característica estrutural diferente. Esta constatação pode ser averiguada quando se analisa trabalhos reportados por outros pesquisadores usando o método Pechini com condições semelhantes de síntese a utilizada neste trabalho.

Por exemplo, podemos citar o trabalho de Vilar (2004) obteve TiO_2 pelo método Pechini com relação entre o ácido cítrico e cátion metálico de 4:1 visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água. Através da análise de difração de raios X das amostras de TiO_2 observaram que houve a formação da fase pura anatásio na temperatura de $500^\circ\text{C}/\text{h}$. Ochoa et al., (2010) quando obtiveram TiO_2 usando método Pechini, verificaram também a presença apenas da fase única do anatásio na temperatura de $450^\circ\text{C}/5\text{h}$ com relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1. Nunes (2009) também utilizou o método Pechini usando a mesma relação entre ácido cítrico e cátion metálico de 4:1 para obter nanopartículas de TiO_2 , observou que já a 500°C houve o surgimento da fase anatásio com a fase secundária rutilo. Zoccal (2010) também obteve nanopartículas de TiO_2 pelo método Pechini com razão entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1 visando a aplicação em aerossol de testes e a partir dos seus resultados constatou que a partir da temperatura de calcinação de 500°C ocorreu a formação da fase anatásio juntamente com a fase rutilo.

A Tabela 4.2 apresenta as quantidades das fases e o tamanho de cristalito (D) das amostras de TiO_2 com proporção entre ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtidos pelo método Pechini. O Apêndice, da Tabela A1 a A4 encontra-se detalhado os valores do tamanho de cristalito com os seus respectivos planos cristalográficos. Independente das amostras serem homogêneas ou heterogêneas de acordo com a análise de Williamson-Hall os valores do tamanho de cristalito refere-se ao plano principal das famílias de planos cristalográficos para a fase anatásio {101} e para a fase rutilo {110}.

Tabela 4.2. Quantidades de fases e o tamanho de cristalito (D) para as amostras de TiO₂ com relação ácido cítrico e cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

| Amostras | 2:1 | 3:1 | | 4:1 | | 5:1 | |
|-----------------|------------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| Fases | anatásio | anatásio | rutilo | anatásio | rutilo | anatásio | rutilo |
| fases (%) | 100 | 84,4 | 15,6 | 89,5 | 10,5 | 81,7 | 18,3 |
| D (nm) | 17 | 29 | 44 | 30 | 75 | 33 | 80 |

Observou-se para todas as amostras obtidas que a concentração da fase rutilo não ultrapassou 20%. A amostra com razão 5:1 foi a que resultou na maior concentração da fase rutilo de 18,3% e foi a amostra cuja intensidade dos picos da fase rutilo (Figura 4.2d) foi mais intensa. De um modo geral, também se observou que as amostras apresentaram tamanho de cristalito manométrico (< 100 nm), e que o aumento da proporção entre o ácido cítrico/cátion metálico de 3:1 para 5:1 levou ao aumento do tamanho de cristalito da fase anatásio de 12%. Porém, o aumento observado no tamanho de cristalito da fase rutilo é muito superior 45%. Possivelmente, devido ao aumento da distância entre os cátions metálicos na rede polimérica.

Maior quantidade de ácido cítrico implica em maior rede polimérica, conseqüentemente mais matéria orgânica para ser eliminada, o que leva a necessidade de maior energia para reduzir toda matéria orgânica em material cristalino. Além do mais, o caminho de difusão dos íons para formação da fase é dificultado. Se esta etapa, não for devidamente controlada, ou seja, taxa de aquecimento, atmosfera, quantidade de material orgânico a ser calcinado e a uniformidade na deposição da camada sobre o suporte, e etc., produzirá não uniformidade na reação favorecendo possivelmente, a formação de outra fase aleatoriamente na amostra.

Porém, ficou evidente neste trabalho, que o surgimento de pequeno percentual da fase rutilo, e por ser a fase que surge em temperaturas maiores que a fase anatásio, contribuiu para o crescimento do tamanho dos cristalitos da fase anatásio e também levou a um aumento na anisotropia dos planos de difração como pode ser visto na Tabelas A1 a A4 no Apêndice, respectivamente.

Costa et al. (2007) estudando o efeito da relação de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1 e 6:1 na síntese de ZnO pelo método Pechini observaram que o aumento da rede polimérica ocasionou uma redução no tamanho dos cristalitos, ou seja, aumentando-se a quantidade da proporção de ácido cítrico/cátions metálicos, aumentou-se à distância entre os clusters dos íons na rede polimérica, o que favoreceu a um menor crescimento da partícula. Estes resultados são contraditórios com os resultados obtidos

com o TiO_2 neste trabalho. O que é um forte indicativo que outros fatores, além do tamanho da rede polimérica ou quantidade de material orgânico gerado durante a síntese influência na morfologia e na estrutura de sistemas cerâmicos. Sendo também um bom argumento de que não existe uma relação direta da proporção entre o ácido cítrico e cátions metálicos, mas que a presença da fase rutilo pode estar induzindo o crescimento dos cristais da fase anatásio, como já dito anteriormente.

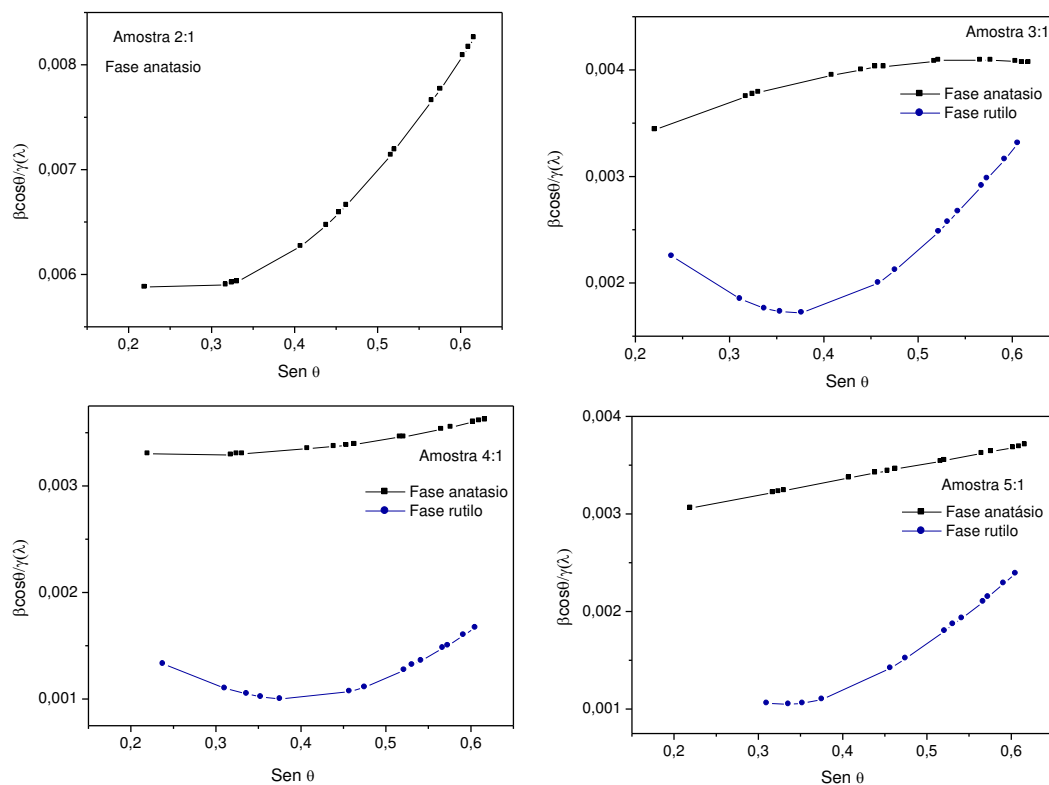
De forma geral, estes valores do tamanho de cristalitos são próximos aos valores obtidos por Yang et al., (2006) quando sintetizaram TiO_2 pelo método sol-gel usando a temperatura de calcinação de 650°C obtiveram o tamanho de cristalito de 16 nm para a fase anatásio e de 47,8 nm para a fase rutilo. Batista (2010) quando obteve o TiO_2 pelo método de precipitação homogênea, observou tamanho de cristalitos para a fase anatásio de 28 a 37 nm.

Neste trabalho obteve-se o gráfico Williamson-Hall para extrair o nível de microdeformação de cada direção cristalográfica já que é uma eficiente técnica para desacoplar os efeitos da microdeformação e tamanho de cristalito presentes no alargamento de um pico de difração. Vale ressaltar que as informações dadas pelo gráfico Williamson-Hall não são valores precisos, pois os pontos experimentais não estão perfeitamente alinhados, ou seja, foi necessário se fazer uma regressão linear de pontos experimentais que possuem certa dispersão, e que algumas vezes essa dispersão é muito acentuada comprometendo assim os resultados finais. No caso do tamanho de cristalito, o valor mais confiável é o dado pela equação de Debye-Scherrer.

A Figura 4.3 apresenta os gráficos de Williamson-Hall das amostras de TiO_2 com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini. A partir do gráfico de Williamson-Hall da Figura 4.3(d) observou-se que para as amostras 5:1 para a fase anatásio os pontos experimentais possuem realmente um caráter linear e baixa dispersão. A amostra pode ser considerada menos anisotrópica do que as outras. Para as amostras 3:1, 4:1 e 5:1 que são polifásicas observou-se que não apresentaram uma tendência linear, logo são considerada como mais anisotrópicas. Observou-se que os planos difratam em pelo menos dois a três conjuntos de planos diferenciados, indicando anisotropia nos cristais em determinadas direções cristalográficas, conforme pode ser observado no Apêndice nas Tabelas, A2, A3 e A4. Com relação à amostra 2:1 que é monofásica, observa-se que os planos cristalográficos da fase anatásio apresentaram anisotropia nos tamanhos dos cristais, visto que se observam dois conjuntos de planos cristalográficos que difratam em

diferentes direções evidenciadas pelas duas inclinações diferentes, de acordo com a Tabela A1 (Apêndice).

Figura 4.3. Gráficos de Williamson-Hall das amostras de TiO_2 com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini.



Para efeito de comparação a Tabela 4.3 apresenta o tamanho de cristalito calculado pela equação de Debye-Scherrer, e o calculado mediante a regressão linear de suas nanopartículas a partir do gráfico Williamson-Hall (WILLIAMSON e HALL, 1953) para todas as amostras analisadas. A partir do coeficiente linear foram calculados os valores do tamanho médio da partícula utilizando a equação de Williamson-Hall para todas as famílias de planos.

A partir da Tabela 4.3 observou-se que para as amostras 2:1, 4:1 e 5:1 com relação à fase anatásio, mesmo pelo gráfico Williamson-Hall, o tamanho de cristalito é bem próximo do valor calculado pela equação de Debye-Scherrer. As amostras 3:1, 4:1 e 5:1 que apresentaram a fase secundária rutilo observa-se uma diferença mais acentuada nos valores do tamanho de cristalito para essa fase, conseqüentemente uma baixa uniformidade (anisotropia) na morfologia das partículas.

Tabela 4.3. Valores do tamanho de cristalito (D) das amostras de TiO₂ com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtidos pelo método Pechini.

| Amostras | Fases | Tamanho de cristalito (Dnm) | |
|----------|----------|-----------------------------|-------------------------|
| | | Equação de Debye-Scherrer | Análise Williamson-Hall |
| 2:1 | Anatásio | 17 | 18 |
| 3:1 | Anatásio | 29 | 42 |
| 3:1 | Rutilo | 44 | 67 |
| 4:1 | Anatásio | 30 | 31 |
| 4:1 | Rutilo | 75 | 90 |
| 5:1 | Anatásio | 33 | 32 |
| 5:1 | Rutilo | 81 | 92 |

O aparecimento da fase de rutilo para as amostras 3:1, 4:1 e 5:1 pode estar contribuindo para um aumento no tamanho de cristalito, e também pode ter levado a um aumento na anisotropia dos planos de difração, e isso pode ter sido favorecido com o aumento na quantidade da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico.

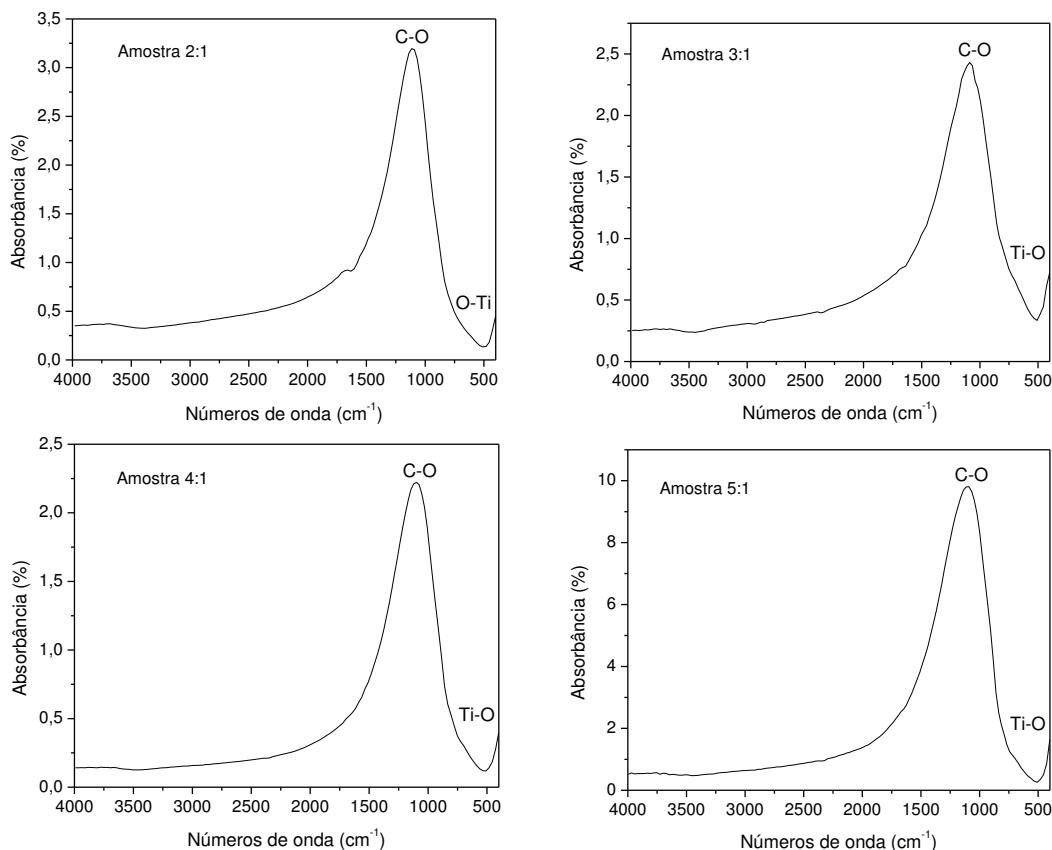
4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 4.4 ilustra o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹, das amostras de TiO₂ com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

Por meio dos espectros vibracionais de infravermelho da Figura 4.4, observou-se comportamento semelhante para todas as amostras nas proporções estudadas. Então, observou-se uma banda intensa de absorção, bastante alargada na faixa de 1090 cm⁻¹ característico de vibrações axial de C-O em alcóóis. Essa banda deve ser proveniente do etilenoglicol utilizado na síntese, o qual devido à baixa temperatura de calcinação deixou resíduos de carbono. Não foi possível observar as bandas abaixo de 600 cm⁻¹, em virtude do limite de detecção do equipamento, mas nota-se que em torno de 512 cm⁻¹ há uma tendência de formação de uma banda de absorção característico de ligações O-Ti-O. Esta banda é confirmada como sendo características de vibrações O-Ti-O na faixa de 515 cm⁻¹ e 715 cm⁻¹ por Tellez et al., (2004), quando obtiveram materiais híbridos através da hidrólise e condensação de alcóxidos de Ti e Si (tetraetilortossilicatos -

TEOS e tetrabutiltitânio -TBT, respectivamente) e suas reações de copolimerização com polidimetilsiloxano (PDMS).

Figura 4.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de TiO_2 com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini.

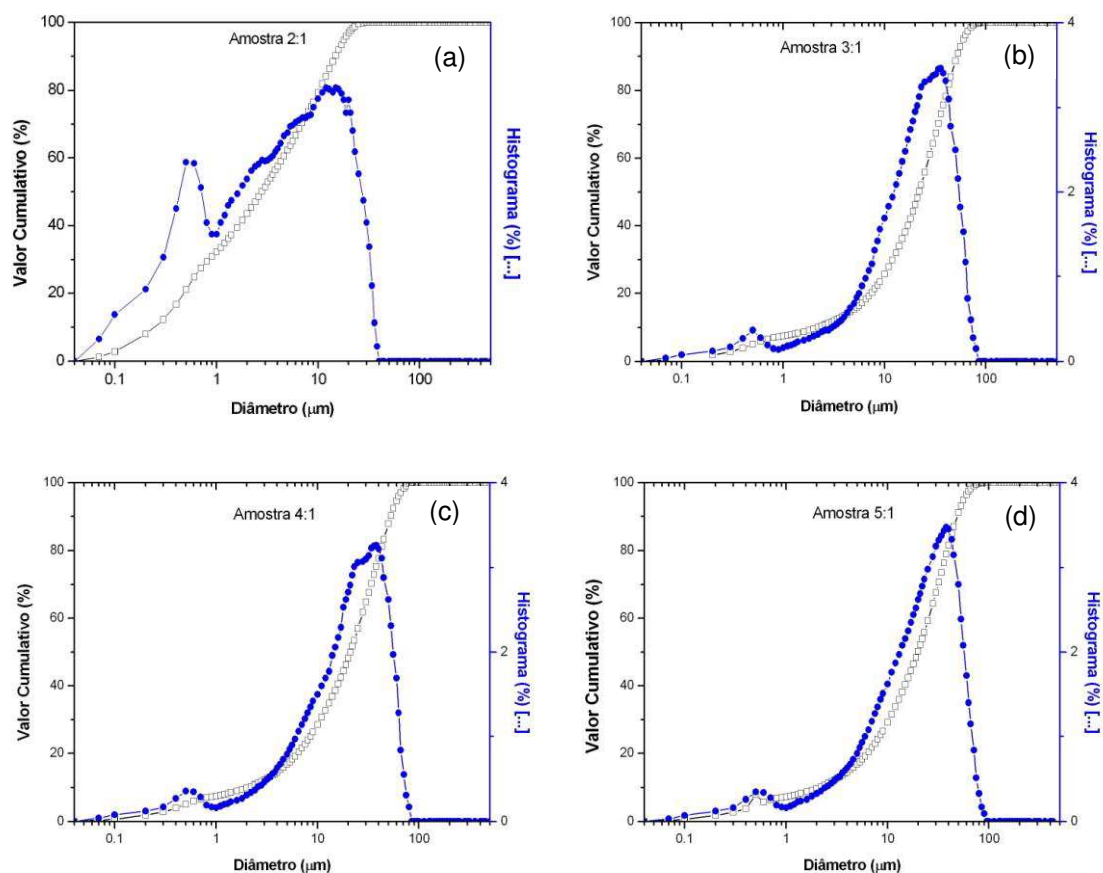


Os mesmos resultados também foram similares aos observados por Ochoa et al. (2009), quando obtiveram TiO_2 pelo método Pechini e que mediante os espectros observaram regiões nos intervalos próximos de 400 e 1000 cm^{-1} bandas características que correspondem as ligações Ti-O na faixa de 443 cm^{-1} e 543 cm^{-1} . Também Zoccal (2010) quando sintetizou o TiO_2 pelo método Pechini com relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico observou o mesmo comportamento nos seus espectros obtidos na faixa de 400 a 1000 cm^{-1} que são referentes as regiões com ligações de estiramento metal-oxigênio (Ti-O), na qual a formação de bandas abaixo de 800 cm^{-1} corresponde à formação do óxido de titânio.

4.4 Análise Granulométrica

A Figura 4.5 ilustra as curvas de distribuição granulométrica dos valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de TiO_2 nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

Figura 4.5. Distribuição granulométrica das amostras de TiO_2 com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini.



Observa-se que as curvas das amostras de TiO_2 nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1 e 4:1 apresentaram uma distribuição estreita e trimodal de tamanho de aglomerados com regiões sobrepostas, com tamanhos medianos de aglomerados (D_{50}), de 20 e 22 μm , respectivamente. Por outro lado, a amostra 5:1 apresentou uma distribuição estreita e bimodal com tamanho mediano de 20 μm .

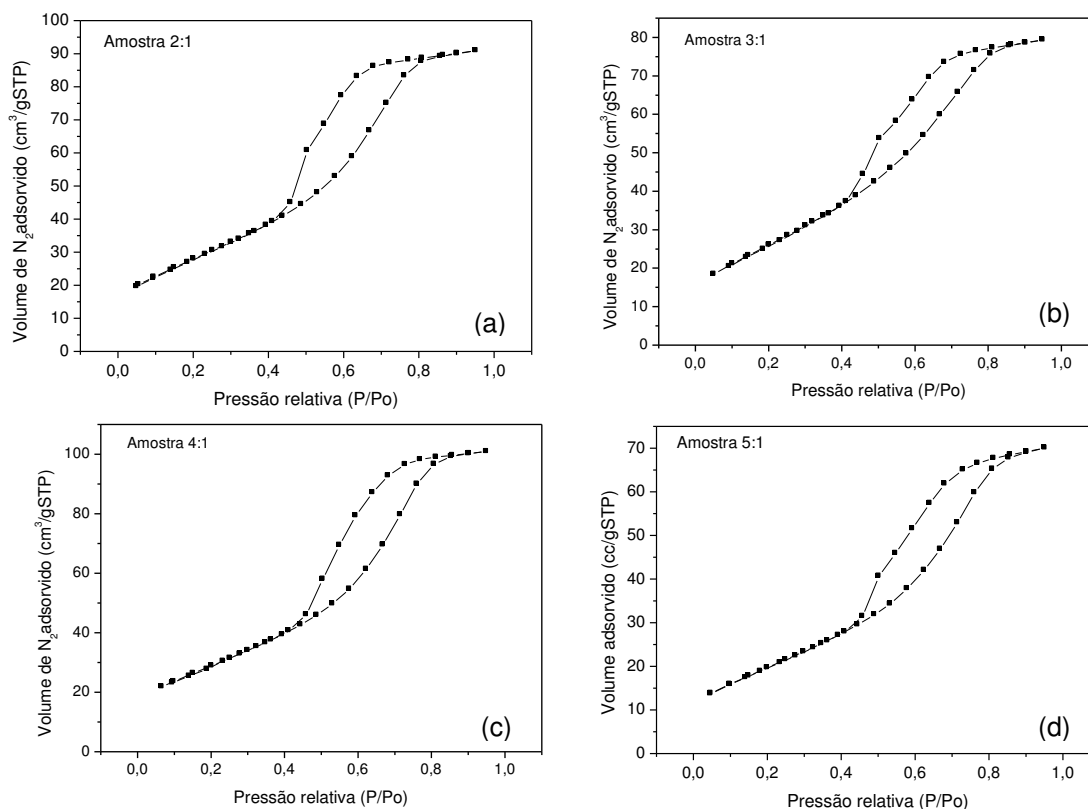
Para as amostras na proporção de 2:1 verificou-se uma distribuição larga de tamanho de aglomerados, com tendência tetramodal e regiões sobrepostas, e com tamanho mediano de aglomerados (D_{50}) de 74 e 75 % inferior quando comparado com

às demais amostras, cujo valor de diâmetro mediano de aglomerados foi de 2,82 μm . Enfim, para as amostras 3:1, 4:1 e 5:1 que apresentaram a segunda fase rutilo, observou-se um comportamento semelhante na distribuição de aglomerados com valores bastante próximos.

4.5 Isotermas de Adsorção e Dessorção

A Figura 4.6 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de TiO_2 sintetizada pelo método Pechini na proporção de ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Figura 4.6. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de TiO_2 com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 2:1, (b) 3:1, (c) 4:1 e (d) 5:1 obtido pelo método Pechini.



Mediante a Figura 4.6, observa-se que o aumento da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico para a obtenção do TiO_2 , não interferiu no comportamento das curvas de adsorção/dessorção, ou seja, as amostras 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 apresentaram perfil de isoterma do tipo IV, sugerindo uma característica mesoporosa do material (poros com raios variando de 10 a 250 \AA), com loop de histerese do tipo H2 que indica ser formado pela composição de poros cilindros abertos e fechados com estrangulações,

resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa” de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976). Estes mesmos resultados de mesoporosidade e o perfil da isoterma do tipo IV e do loop H2 foram encontrados por Parmar et al., (2010) quando sintetizaram o TiO₂ usando uma combinação dos métodos de precipitação e de hidrólise.

Na Tabela 4.4 se encontra os valores de área específica (S_{BET}), raio de poro (R_p), volume de poro (V_p) e diâmetro de partícula (D_{BET}) referentes às amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini. Para o cálculo do tamanho de partícula a partir dos resultados de BET foi necessário calcular a densidade da mistura de fases de acordo com os resultados de quantificação de fases determinados pelo refinamento.

Tabela 4.4. Valores de área específica, diâmetro de partícula, volume e diâmetro de poro das amostras de TiO₂ com diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 obtido pelo método Pechini.

| Amostras | Área específica (BET) (m ² /g) | Tamanho de partícula (D_{BET}) [*] (nm) | Volume de poros (cm ³ /g) | R_p (Å) |
|----------|---|--|--------------------------------------|-----------|
| 2:1 | 52,14 | 30 | 0,076 | 19,39 |
| 3:1 | 49,11 | 31 | 0,065 | 19,39 |
| 4:1 | 84,03 | 18 | 0,012 | 19,43 |
| 5:1 | 36,90 | 41 | 0,056 | 19,33 |

*Calculado pela área específica (BET)

Comparando os resultados que se encontra na Tabela 4.4 para as amostras 3:1, 4:1 com a 5:1, verificou-se que a área específica dessas amostras diminuiu em torno de 19%. Exceto a amostra 4:1 que apresentou comportamento diferente, apresentando o maior valor de área específica.

O aumento observado do tamanho das partículas das amostras 2:1, 3:1 e 5:1 está possivelmente relacionado com o aumento do percentual da fase rutilo, a qual possui estrutura cristalina tetragonal de empacotamento mais compacto, em que cada octaedro se encontra coordenado com 10 octaedros vizinhos. Na fase anatásio, cada octaedro está coordenado com 8 octaedros vizinhos, é uma estrutura menos densa.

No caso da amostra 4:1 que apresentou área específica superior em 41,5 e 46,5% ao valor de área específica obtido para a amostra 3:1 e 5:1, respectivamente. Este aumento pode estar relacionado ao fato que esta amostra apresentou o menor percentual da fase rutilo, 10,5%, e também pode está relacionado, provavelmente com a existência da presença de material amorfo (material orgânico) que não cristalizou durante a

calcinação e que não foi detectado nos difratogramas de raios X. Observou-se que para esta amostra o valor de tamanho de partícula é inferior ao tamanho de cristalito calculado pelo difratogramas de raios X para ambas as fases (Tabela 4.2), indicando que existe material amorfo que não foi considerado no cálculo do tamanho de cristalito pelo difratogramas de raios X.

A fase cristalina mais aberta (menos compacta, ou seja, menos fechada) do anatásio induz a formação de partículas constituídas de baixa ordenação, o que possivelmente favorece a formação de partículas menores com maior área específica. Por outro lado, o maior empacotamento dos cristais da fase rutilo, possibilita uma maior ordenação, contribuindo para formação de partículas maiores e mais policristalinas.

Verificou-se também que à medida que aumentou a quantidade da proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico, maior a distância entre os cátions metálicos na rede polimérica e, portanto, maior será a força motriz necessária para o crescimento dos cristais e/ou das partículas promovendo uma redução no volume de poro do material. Por outro lado, o raio do poro quase não sofre variação, apresentando valores em torno de 19 Å, ou seja, todas as amostras obtidas apresentaram característica mesoporosa (poros com raios variando de 10 a 250 Å).

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.7 a 4.10 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini usando proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1. Para todas as amostras de TiO₂ sintetizadas observou-se que a morfologia é constituída por aglomerados na forma de placas irregulares com aspecto rígido, porém constituídas por partículas finas interligadas, o que justifica a presença de mesoporos nas amostras e seus bons valores de área específica (Tabela 4.4).

Verificou-se, que o aumento da relação de ácido cítrico/cátions metálicos não alterou a morfologia das amostras. Observou-se, também, uma larga distribuição de tamanho de aglomerados, com aglomerados menores e maiores que 5 µm, corroborando aos resultados apresentados na Figura 4.5.

Figura 4.7. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO_2 obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, com ampliação de 5000x (a_1) e 10000x (a_2).

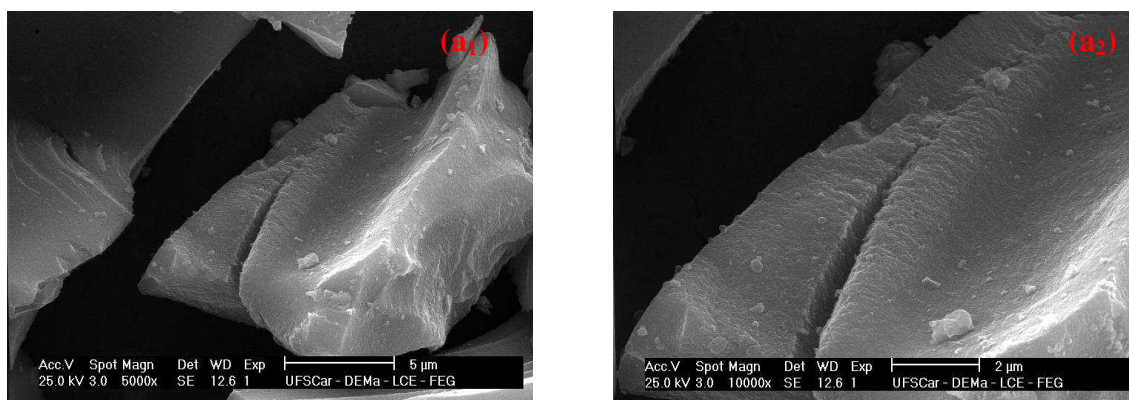


Figura 4.8. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO_2 obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1, com ampliação de 5000x (b_1) e 10000x (b_2).

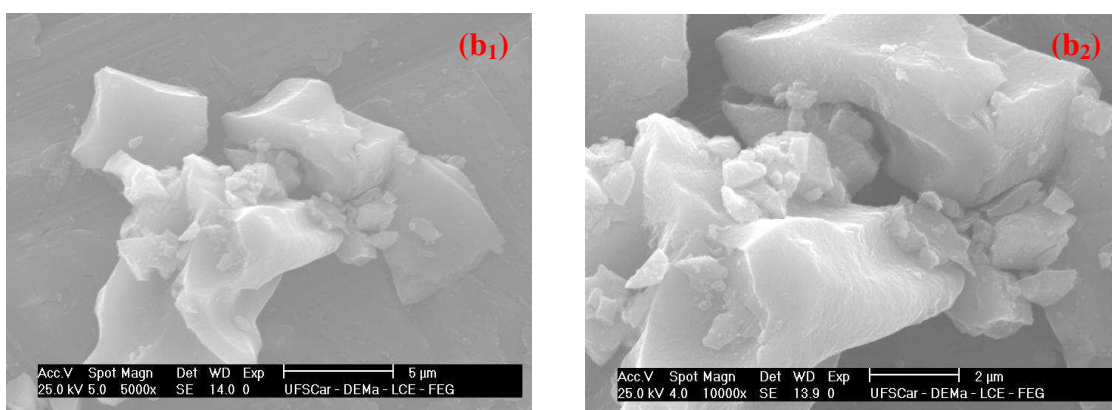


Figura 4.9. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO_2 obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 4:1, com ampliação de 5000x (c_1) e 10000x (c_2).

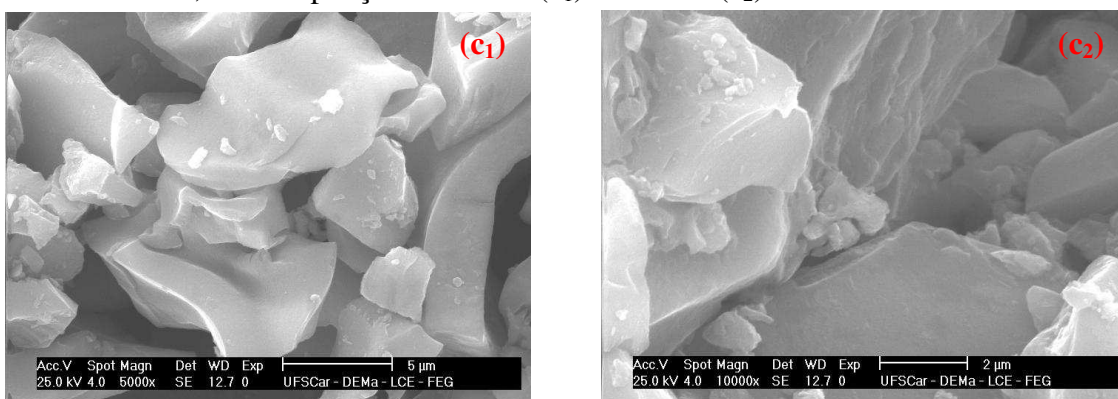
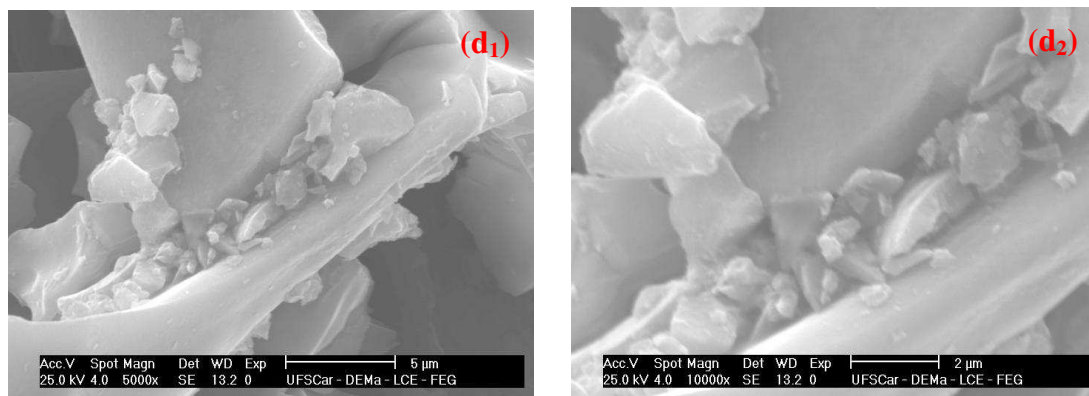


Figura 4.10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de TiO₂ obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 5:1, com ampliação de 5000x (d₁) e 10000x (d₂).



4.7 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta e Visível

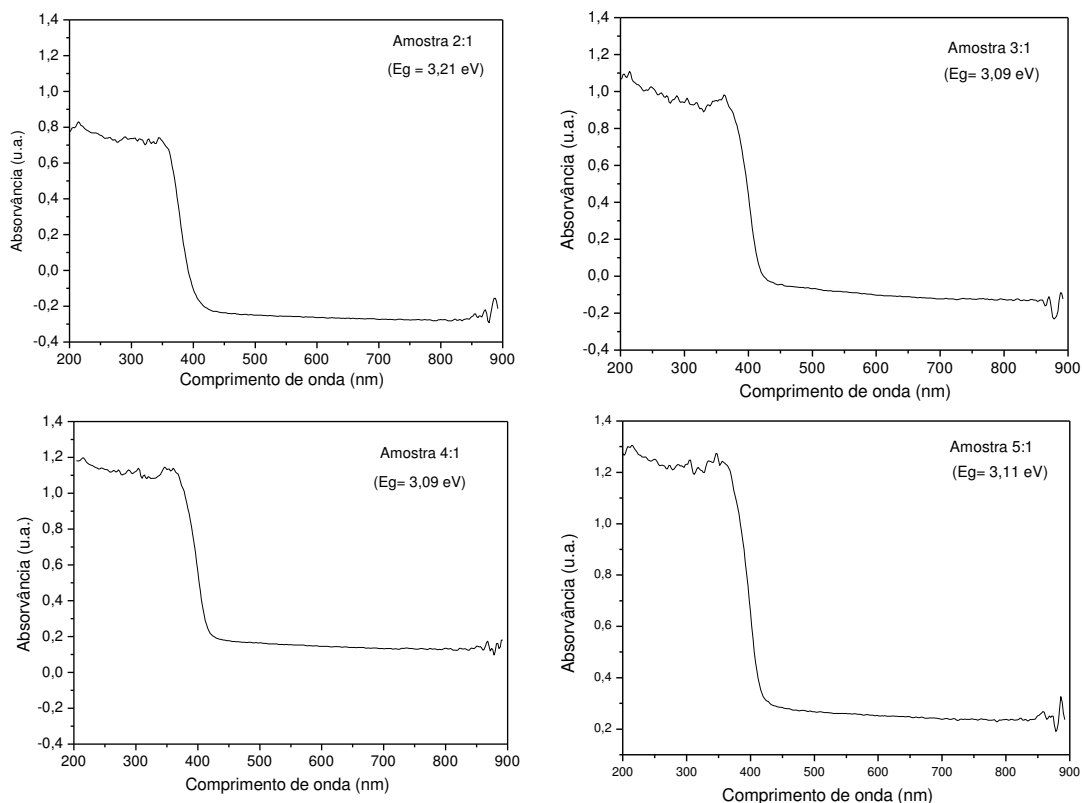
Na Figura 4.11 encontra-se os espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível, com varredura de 200 a 900 nm das diferentes amostras de TiO₂, a partir dos quais foram estimadas as energias de “band gap” (E_g).

As amostras 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 apresentaram espectros de mesmo perfil, o que resultou em valores aproximados para a energia de “band gap” de 3,21, 3,09, 3,09 e 3,11 eV, respectivamente. Observou-se também que as amostras apresentaram uma forte absorção na faixa de 200 a 350 nm, e que na faixa de 350 a 400 nm houve um leve aumento do pico de absorção para as amostras 3:1, 4:1 e 5:1, o que pode ter favorecido a valores tão próximos para a energia de “band gap” e são justamente essas amostras que apresentam a fase secundária do rutilo, estando de acordo com o valor encontrado para o “band gap” do rutilo de 3,0 eV (YU et al., 2002). E com relação a amostra 2:1 (monofásica) não foi possível observar esse leve aumento do pico, possivelmente isso tenha favorecido um valor maior de energia “band gap” de 3,21 eV, cujo valor é similar ao “band gap” do anatásio de 3,2 eV (YU et al., 2002).

Esta redução em relação ao valor de “band gap” pode ser atribuído ao simultâneo aumento do tamanho de partículas e a presença da fase rutilo que estão de acordo com os resultados do DRX. Este comportamento foi também observado por Luís et al., (2011) quando sintetizaram o TiO₂ pelo método de hidrólise visando avaliar a influencia dos parâmetros de calcinação nas propriedades fotocatalíticas. Os autores observaram que na temperatura de 350°C houve a formação somente da fase anatásio com tamanho de partículas de 9,3 nm e “band gap” de 3,13 eV e quando aumentou a

temperatura para 550°C houve a formação das fases anatásio e rutilo com tamanho de partícula de 21 nm e “band gap” de 3,04 eV.

Figura 4.11. Espectros de reflectância difusa na região do UV-Visível, com varredura de 200 a 900 nm das amostras de TiO₂ obtido pelo método Pechini com proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.



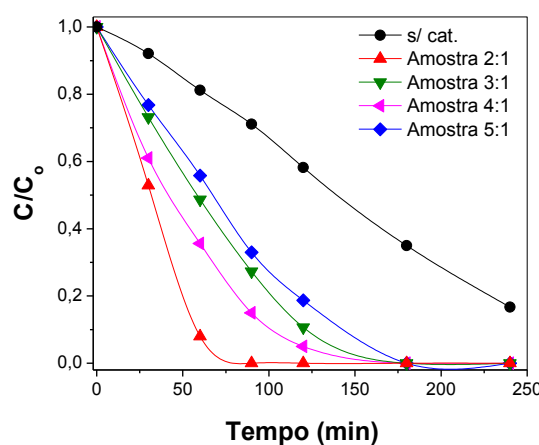
Comparando o valor encontrado da “band gap” da amostra 3:1 com os resultados encontrados por Zoccal (2010) observou-se que para a amostra de TiO₂ obtida pelo método Pechini calcinada a 500°C com a mesma razão entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1 e que também apresentaram as fases anatásio e rutilo, os valores do energia da “band gap” foram similares, apenas com 0,03eV de diferença ao encontrado neste trabalho.

4.8 Avaliação da Atividade Fotocatalítica

A Figura 4.12 apresenta as curvas cinéticas (C/C_0 em função do tempo) para a fotodegradação do alaranjado de metila, na ausência e na presença dos catalisadores de TiO₂ preparados pelo método Pechini.

De acordo com a Figura 4.12, observou-se 100% de descoloração na presença de todas as amostras de TiO_2 , enquanto que sem catalisador, a solução não foi completamente descolorida durante os 240 minutos de reação. Isto é devido ao comprimento de onda da radiação utilizada neste trabalho (365 nm) que corresponde aproximadamente à energia necessária para ativação do TiO_2 (anatásio), cujo “band gap” foi de 3,23 eV. Conseqüentemente, os melhores resultados na reação, foram obtidos com a amostra 2:1, que contém apenas a fase anatásio.

Figura 4.12. Curvas de degradação fotocatalítica para as amostras de TiO_2 obtidas pelo método Pechini com o uso do corante alaranjado de metila.



A razão do melhor desempenho da fase anatásio em relação a rutilo em processos fotocatalíticos ainda não está consolidada. No entanto, presume-se que tal comportamento esteja relacionado com alguns fatores: i) a fase rutilo não ser capaz de adsorver O_2 , que é importante na captura do elétron da BC, reduzindo a taxa de recombinação do par elétron-lacuna; ii) a energia de “band gap” da forma anatásio (3,23 eV) é maior que a da forma rutilo (3,02 eV), contribuindo com a maior probabilidade da recombinação elétron/lacuna; e iii) a forma anatásio apresenta maior rendimento quântico, o que favorece grande densidade de sítios ativos (LITTER, 1999, FOX, 1993, HERRMANN, 1999).

Dentre as amostras de TiO_2 que apresentam misturas das fases anatásio e rutilo, observou-se que a atividade fotocatalítica é proporcional ao teor da fase anatásio na amostra. Dessa forma, a amostra 4:1 com 89,5% de fase anatásio obteve melhor desempenho do que a amostra 5:1 que possui a menor porcentagem desta fase (81,7%) e foi o menos ativo. Além disso, a elevada área específica da amostra 4:1 pode ter influenciado numa maior separação de cargas inibindo a recombinação elétron/ lacuna.

Wang et al., (2011) usaram o método de deposição da fase líquida para prepara amostras de TiO_2 e calcinaram as amostras nas temperaturas de $90^\circ\text{C}/3\text{h}$ e de $600^\circ\text{C}/1\text{h}$. Os autores observaram somente a formação da fase anatásio e verificaram que a amostra calcinada a 600°C foi a que apresentou o melhor desempenho na fotodegradação do azul de metileno. Justificam que esse comportamento foi favorecido pela elevada cristalinidade da amostra, o valor da “band gap” de $3,24\text{eV}$ e a microestrutura em camadas de folhas que foram suficientes para desencadear uma boa atividade fotocatalítica.

Hu et al., (2011) obtiveram o TiO_2 pelo método sol-gel com controle do pH usando a temperatura de calcinação de $120^\circ\text{C}/24\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ observaram a formação da fase única do anatásio. Avaliaram a atividade fotocatalítica das amostras na fotodegradação do corante alaranjado de metila e observaram que a amostra calcinada a 120°C foi a que teve o melhor desempenho fotocatalítico devido ao tamanho de partícula de $6,8\text{ nm}$ bastante inferior ao encontrado na outra amostra de $16,3\text{ nm}$ e a presença de grupos de hidroxila na superfície verificada pelos espectros fotoelétricos de raios X.

Zang et al., (2010) sintetizaram amostras de TiO_2 pelo método hidrotermal usando misturas de soluções de cloreto de titânio (TiCl_4) e cloreto de titânio (TiCl_3) sem adição de precursores, e posteriormente, avaliaram o desempenho fotocatalítico na degradação do azul de metileno. Os resultados fotocatalíticos mostraram que para a amostra com razão molar de $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ foram as que apresentaram melhores resultados fotocatalíticos quando comparados com as outras razões estudadas. A atividade fotocatalítica para essa amostra pode ter sido favorecida pelo conjunto de características apresentadas como $72,3\%$ da fase anatásio com $27,7\%$ da fase rutilo juntamente com um tamanho de cristalito de $8,5$ e uma área específica de $133\text{ m}^2/\text{g}$ foram suficiente para promoverem uma eficiente atividade fotocatalítica. Luis et al., (2011) também utilizou o método hidrotermal para preparar amostras de TiO_2 e constataram que a amostra que apresentou a mistura das fase anatásio e rutilo foi mais efetiva fotocataliticamente com o uso do corante azul de metileno do que a amostra que teve somente a fase anatásio.

Hussaian et al., (2010) mostraram em seus estudos que o TiO_2 preparado pelo método sol-gel com 80% da fase anatásio e 20% da fase rutilo com elevada área específica de $151\text{ m}^2/\text{g}$ foram eficientes na fotodegradação de etileno, sendo estável e ativo até 6 horas de reação, quando comparado com o TiO_2 comercial (Aldrich) com 100% da fase anatásio e área específica de $50\text{ m}^2/\text{g}$.

Haugen et al., (2011) quando estudaram o desempenho fotocatalítico de amostras de TiO_2 obtido pelo método de *Spray Pyrolysis* usando o precursor na proporção ácido cítrico e isopropóxido de titânio de 3:1 na degradação de azul de metileno. Os pesquisadores observaram que na temperatura de calcinação de 600°C ocorreu a formação da fase anatásio juntamente com a segunda fase rutilo, e foi essa amostra que apresentou elevada eficiência na degradação fotocatalítica do corante.

Então de acordo com os resultados encontrados neste trabalho pode-se observar que o uso do método Pechini para a obtenção do TiO_2 , ampliando a relação entre o ácido cítrico e o cátion metálico permitiu observar que tanto a amostra monofásica (amostra 2:1) como a amostra que apresentou a fase anatásio e a fase rutilo (amostra 4:1) tiveram um bom desempenho fotocatalítico na degradação do corante alaranjado de metila. E comparando os trabalhos reportados na literatura que foram citados acima mostram que tanto a fase anatásio como a mistura das fases anatásio (fase majoritária) com a fase rutilo (fase secundária), associado a elevada área específica favorecem a efetividade do processo de fotocatalise usando o TiO_2 .

A descoloração consiste no parâmetro mais utilizado para o monitoramento do processo de fotodecomposição de corantes industriais (CHENG et al., 2007, SELVIN et al., 2010), porém ela está associada principalmente à ruptura do grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$). No entanto, a completa descoloração do corante não garante o seu descarte aceitável em afluentes aquáticos. Para isso, faz-se necessário a análise de demanda química de oxigênio (DQO) como forma de monitoramento da degradação e completa mineralização do corante.

Embora a resolução nacional CONAMA 357/2005 não faça referência ao parâmetro DQO nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, algumas legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro numa faixa de 90 à 400 mg/L em função do volume descartado (COPAM, 1986, CONSEMA, 2006).

Como foi observado que a amostra 2:1 apresentou uma completa fotodescoloração em 90 minutos da reação foi feito um estudo com esta amostra para confirmar a sua potencialidade fotocatalítica. Entretanto, foi feita a análise de DQO na amostra 2:1 para verificar o seu comportamento na fotodegradação do corante alaranjado de metila.

A Figura 4.13 ilustra a curva de fotodegradação através de DQO e a de fotodescoloração do corante utilizando a amostra 2:1. A partir desses dados, foi observado que, embora a oxidação do material orgânico tenha acompanhado a

descoloração do alaranjado de metila, a completa mineralização do corante não foi alcançada. No entanto, houve a redução de DQO de 75 mgO₂/L para 33 mgO₂/L. A degradação do corante até limites aceitáveis garante a adequação do efluente às leis ambientais por torná-lo apropriado a ser lançados em corpos aquáticos receptores sem afetar o ecossistema.

Geralmente, os processos de degradação fotocatalítica seguem o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, verificada pela linearidade do gráfico $\ln(C/C_0) = f(t)$ Sirtore et al., (2005). A inclinação das curvas da Figura 4.14 forneceu os valores da constante específica de velocidade aparente k_{ap} para todas as amostras de TiO₂, e que estão apresentados na Tabela 4.5.

Figura 4.13. Curvas cinéticas da fotodegradação (DQO) e da fotodescoloração do alaranjado de metila na amostra 2:1.

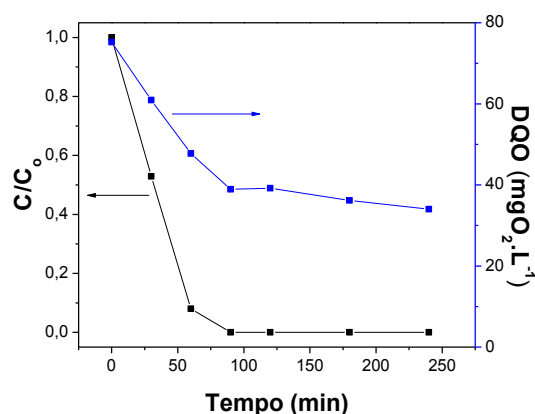
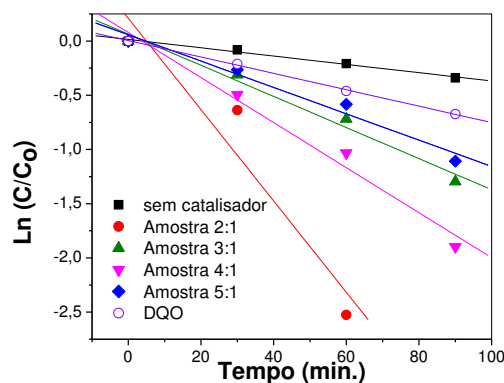


Figura 4.14. Cinética de pseudo-primeira ordem das amostras de TiO₂ obtidas pelo método Pechini para a fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila.



A análise da Figura 4.14 e da Tabela 4.5 indica que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve adequadamente a cinética de descoloração da solução de alaranjado de metila, exceto na presença da amostra 2:1. No entanto, para esta amostra a

redução de DQO se ajusta adequadamente a este modelo, indicando que a fotodegradação sobre o anatásio segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. De acordo com a Tabela 4.5, o aumento na constante específica de velocidade aparente da fotodescoloração do alaranjado de metila em comparação com a reação na ausência de catalisador confirma a contribuição do catalisador para o processo global.

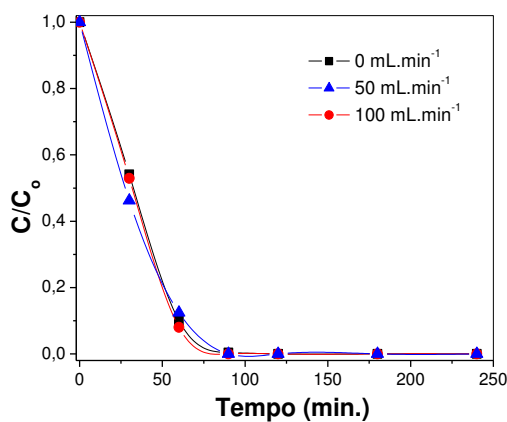
Tabela 4.5. Descoloração (%), constante específica de velocidade aparente e o coeficiente de correlação da fotodescoloração e fotodegradação do alaranjado de metila.

| Amostras | Descoloração (% _{90 min}) | k_{ap} (min ⁻¹) | R ² |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------|
| - | 29 | 0,00383 | 0,995 |
| 2:1 | 100 | 0,04208 | 0,961 |
| | 49* | 0,00756* | 0,999* |
| 3:1 | 73 | 0,01434 | 0,990 |
| 4:1 | 85 | 0,02077 | 0,990 |
| 5:1 | 67 | 0,01214 | 0,986 |

*Dados da fotodegradação na presença da amostra 2:1.

A Figura 4.15 ilustra o efeito da vazão de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica na fotodescoloração do alaranjado de metila na amostra 2:1. As curvas de descoloração em função do tempo praticamente se sobrepõem, indicando que as taxas de descoloração são bem próximas. Isto indica que para a amostra 2:1, o oxigênio dissolvido na solução inicial de corante é suficiente para promover o seu bom desempenho.

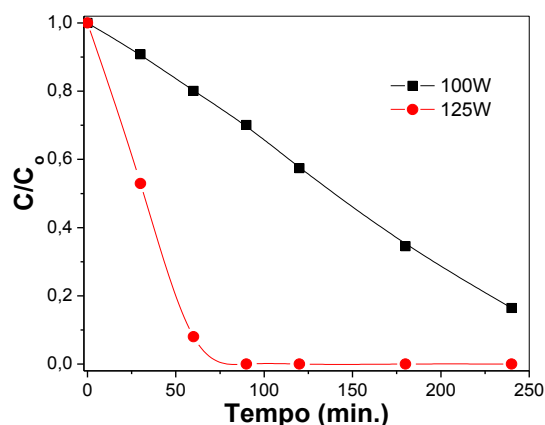
Figura 4.15. Efeito da vazão de oxigênio sobre a atividade fotocatalítica da amostra 2:1.



A Figura 4.16 ilustra o efeito da potência da radiação no meio reacional na amostra 2:1. A potência da lâmpada utilizada nos testes fotocatalíticos foi de 125W.

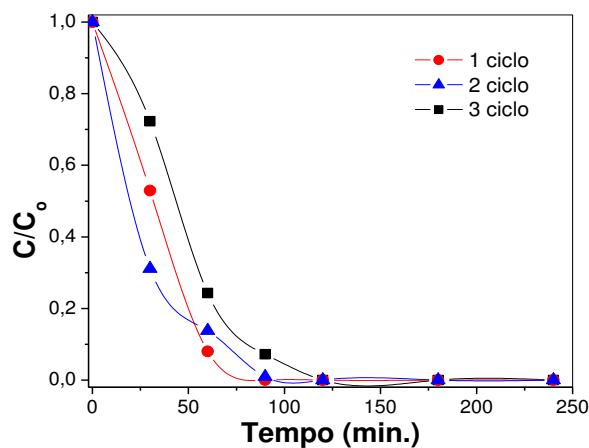
Então, para verificar o efeito da potência da radiação foi utilizada uma potencia menor de 100W e a partir da Figura 4.16, pode-se observar que ao diminui a potência da lâmpada não houve uma completa fotodescoloração do corante alaranjado de metila. Comprovando com isso que a potência utilizada de 125 W foi suficiente para aumenta a taxa de descoloração do corante, já que mais espécies oxidantes são liberadas pelo fotocatalisador, já tendo uma completa descoloração em 90 minutos de reação.

Figura 4.16. Efeito da potência da radiação no meio reacional.



A Figura 4.17 apresenta o teste de reuso da amostra 2:1. A desativação da amostra 2:1 foi avaliada em 3 ciclos reacionais e, conforme está ilustrado na Figura 4.17, não há perda significativa de atividade entre os ciclos sucessivos, o que torna este material de potencial interesse para aplicações práticas. Observou-se também que para os três ciclos reacionais a completa fotodescoloração foi atingida em 90 minutos da reação.

Figura 4.17. Teste de reuso da amostra 2:1.



CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se considerar:

- As amostras de TiO_2 podem ser sintetizadas pelo método Pechini de forma relativamente simples tornando um material viável e eficiente para obtenção de partículas cristalinas, puras e nanométricas.
- As análises termogravimétrica e termodiferencial a degradação do polímero e a formação do composto estável.
- Os espectros vibracionais de infravermelho mostraram comportamento semelhante para todas as amostras, com uma tendência de formação de uma banda em torno de 512 cm^{-1} característico de ligações O-Ti-O essa banda foi comprovada com trabalhos encontrados na literatura.
- A análise de difração de raios X mostrou a formação das fases anatásio e rutilo e pelo alargamento dos picos, comprovou-se a características nanométricas das partículas das amostras de TiO_2 e a formação de TiO_2 cristalino.
- Apenas a proporção de 2:1 produziu amostra monofásica. Para as demais condições avaliadas 3:1, 4:1 e 5:1 contribuíram para formação e aumento da fase secundária, e a formação da fase rutilo favoreceu o aumento no tamanho de cristalito e no tamanho de partícula, conseqüentemente, ocorreu uma redução da área específica.
- Os perfis de isotermas das amostras mostraram que são materiais mesoporosos (dimensão de poros entre 10-250 Å).
- Quanto à morfologia, todas as amostras apresentaram aglomerados não uniformes, de formato irregular, constituído de nanopartículas e que o aumento da relação entre

o ácido cítrico e o cátion metálico não alterou os aspectos morfológicos das amostras.

- As amostras de TiO_2 produzidos pelo método Pechini apresentaram alta atividade na fotodescoloração e fotodegradação do corante alaranjado de metila. Contudo, a atividade foi associada ao teor da fase anatásio nas amostras, de modo que a amostra 2:1 contendo a fase pura foi a mais ativa. Além disso, a área específica pode ter influenciado o desempenho das amostras, já que a amostra 4:1 também apresentou uma boa atividade fotocatalítica.
- A potência da lâmpada afetou de modo significativo o desempenho das amostras de TiO_2 , mas a variação da vazão de O_2 borbulhada na solução não causou mudanças significativas da amostra 2:1.
- A amostra 2:1, contendo apenas a fase anatásio, permaneceu praticamente estável em três ciclos reacionais de 240 minutos. De acordo com a análise de DQO, as reações de fotodegradação e de fotodescoloração do corante seguem cinéticas diferentes. Nas condições em que a fotodescoloração é máxima, a fotodegradação ainda é incompleta, mas permite atingir os limites estabelecidos na legislação nacional.
- A flexibilidade do método Pechini permitindo a variação das proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico foi fundamental para se fazer uma análise qualitativa por difração de raios X, e a quantificação por refinamento dos parâmetros estruturais, pelo método de Rietveld para identificar as fases e suas proporções presentes nas amostras, permitindo um estudo mais detalhado da sua atividade fotocatalítica e confrontar como os trabalhos encontrados na literatura.
- Diante de todo o estudo, pode-se observar que o método Pechini destacou-se como um método competitivo com relação os encontrados na literatura para a produção em escala laboratorial do TiO_2 .

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados promissores de elevada atividade fotocatalítica alcançada pelas amostras de TiO_2 com proporção entre o ácido cítrico e cátion metálico de 2:1 e 4:1 a busca por soluções que venham justificar de forma precisa o processo de descoloração da atividade fotocatalítica é de grande relevância. Logo, sugere-se:

- Estudar a síntese do TiO_2 puro e dopado com outras proporções de metal: ácido cítrico: etilenoglicol com o objetivo de obter a completa eliminação da matéria orgânica a temperaturas menores, e com isso, estudar a otimização da estrutura cristalina.
- Estudar a avaliação fotocatalítica usando outros tipos de corante.
- Estudar a ampliação da temperatura de calcinação em diferentes proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico, para verificar qual a temperatura de transformação da fase anatásio e rutilo e avaliar o seu desempenho fotocatalítico.
- Comparar os pós e filmes obtidos para aplicações fotocatalíticas.

REFERÊNCIAS

- ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; DI PAOLA, A.; GARCIA-LOPEZ, E.; LODDO, V. MARCI, G.; PALMISANO, L. Preparation and photoactivity of nanostructured TiO₂ particles obtained by hydrolysis of TiCl₄. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects*, v. 265, p. 23–31, 2005.
- AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 1, p. 77 - 84, 2006.
- AKURATI, K. K.; VITAL, A.; DELLEMANN J. P.; MICHALOW, K.; GRAULE, T.; FETTI, D.; BAIKER, A. Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* v.79, p.53-62, 2008.
- ALMEIDA, E. P.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M.; RIBEIRO, P. C.; KIMINAMI, R. H. G. A. Avaliação de filmes utilizando a técnica dip-coating na síntese por reação de combustão do TiO₂. **VI Encontro Técnico de Materiais e Química (ETQM)**, Rio de Janeiro, 2010.
- ALEM, A.; SARPOOLAKY, H.; KESHMIRI, M. Titania ultrafiltration membrane: preparation, characterization and photocatalytic activity. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 629-635, 2009.
- ALI, H. M.; MESALAM, M. M. A.; SHORBAGY, M. M. E. Structure and optical properties of chemically synthesized titanium oxide deposited by evaporation technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 71, p.51-55, 2010.
- AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO L.; SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.7, p. 127-144, 2006.
- AZÁROFF, L. V, *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company, 1968.

BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**, 2010, 122p. Tese em Química, Universidade Federal de Uberlândia-MG.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; SANTOS, C. O. P. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, p. 1189-1190, 2000.

BOKHIMI, X.; PEDRAZA, F. Characterization of brookite and a new corundum-like titania phase synthesized under hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 2456–2463, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

CAITEANU, D.; GYÖRGY, E.; GRIGORESCU, S.; MIHAILESCU, I. N.; PRODAN, G.; CIUPINA, V. Growth of oxide thin films for optical gas sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 4582-4586, 2006.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32 p. 33–177, 2004.

CARRENO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINE, A.; PROBST, L. F. D. Sintetização, Caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂, **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 935-942, 2002.

CARMO, A. C. P. **Investigação da estabilidade térmica e das propriedades elétricas do TiO₂ em função da dopagem com Ce(SO₄)₂**, 2008, 80f. Dissertação de mestrado em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide, **Program Solid State Chemistry** v. 32, p. 33-37, 2004.

CASALI, G. P. **Pigmentos de TiO₂ dopado com os metais de transição cromo e manganês**, 2001, 112p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

CASSANO, A. E., ALFANO, O. M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalysis reactors, **Catalysis Today**, v. 58, n. 2–3, pp. 167-197, 2000.

CÂMARA, S. C. **Síntese e caracterização a nível nanométrico da fase Li₂ (M)Ti₃O₈, M=Zn, Co e Ni pelo método Pechini**, 2004, 112p. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

CHAMBERS, S. A. Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics. **Surface Science Reports**, v. 61, p. 345-381, 2006.

CHENG, P.; DENG, E. C.; GU, E. M.; SHANGGUAN, E. W. Visible-light responsive zinc ferrite doped titania photocatalyst for methyl orange degradation. **Journal Material Science**, v.42, p. 9239–9244, 2007.

CHRISTY, P. D.; JOTHI, N. S. N.; MELIKECHI, N.; SAGAYARAJ, P. Synthesis, structural and optical properties of well dispersed anatase TiO₂ nanoparticles by non-hydrothermal method. **Crystal Research and Technology**, v. 44, n. 5, p. 484-488, 2009.

CONAMA (Conselho Nacional do meio Ambiente). Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Brasília-BR, 2005.

COPAM (Conselho Permanente de Meio Ambiente), Deliberação Normativa n° 10, de 16 de dezembro de 1986. Belo Horizonte-MG, 1987.

CONSEMA (Conselho Estadual de Meio Ambiente). Resolução n° 128, de 24 de novembro de 2006. Porto Alegre, 2006.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F. L. S.; NEIVA, L. S. S.; ALVES-JR, KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.23 p. 14-19, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, p. 255-259, 2006.

DING, X. Z.; LIU, X. H. Correlation between anatase – to rutile transformation and growth in nanocrystalline titanium powders. **Journal of Materials Research**, v.13, n 9, p. 2556 -2559, 1998.

DUBROVINSKY, L. S.; DUBROVINSKAIA, N. A.; SWAMY, V.; MUSCAT, J.; HARRISON, N. M.; AHUJA, R.; HOLM, B. JOHANSSON, B. The Hardest Known Oxide. **Nature**, v. 410, p. 653- 654, 2001.

EATON, A.; CLESCERI, L.; GREENBERG, A. Standard Methods for Examination the water and wastewater, **Americam Public Health Associattion**, Washington, 1995.

FOX, M. A.; DULAY, M. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 341-357, 1993.

FREITAS, N. L.; ALMEIDA, E. P.; COUTINHO, J. P.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de TiO₂ por reação de combustão usando dihidrazida oxálica como combustível. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife – PE, 14 a 17 de setembro de 2008.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature** (London) v. 238, n. 37-38, p. 5358, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendu Chimie**, v.9, p.750-760. 2006.

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificacion de águas por fotocatalisis heterogenea: estado del art. In: CYTED. **Eliminacion de contaminantes por fotocatalisis heterogenea**, 2001.

GARGORI, C.; CERRO, S.; GALINDO, R.; MONROS, G. In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by non-conventional methods. **Ceramics International**, v.36, p. 23–31, 2010.

GRANT F.A. Properties of Rutile (Titanium Dioxide) **Reviews of Modern Physics**, v. 31, n. 3, p. 646-673, 1959.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface and Porosity**, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.

HAUGEN, A. B.; KUMAKIRI, I.; SIMON, C.; EINARSRUD, M. A. TiO₂, TiO₂/Ag and TiO₂/Au photocatalysts prepared by spray pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v 31, p. 291-298, 2011.

HIDALGO, M. C.; AGUILAR, M.; MAICU, M.; NAVIO, J. A.; COLON, G. Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 129, p. 51-52, 2007.

HEMISSI, M.; AMARDJIA-ADNANI, H.; PLENET, J. C. Titanium oxide thin layers deposited by dip-coating method: Their optical and structural properties. **Current Applied Physics**, v. 9, p.717–721, 2009.

HERMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v. 53, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J. M.; DUCHAMP, C.; KARKMAZ, M.; HOAI, B. T.; LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 624–629, 2007.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, **Chemical Revist**, v. 95, p. 69–96, 1995.

HUSSAIN, R.; CECCARELLI, D. L.; MARCHISIO, D. F.; RUSSO, N.; GEOBALDO, F. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 45-51, 2010.

HU, C.; DUO, S.; LIU, T.; XIANG, J.; LI, M. Comparison of photocatalytic performance of anatase TiO₂ prepared by low and high temperature route. **Applied Surface Science** v. 257, p. 3697–3701, 2011.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHMEMANN, D. Environmental application of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HOSSEIN-BABAEI, F.; KESHMIRI, M.; KAKAVAND, M.; TROCZYNSKI, T. A resistive gas sensor based on undoped p-type anatase. **Sensors and Actuators b Chemical**, v. 110, n. 1, p. 28-35, 2005.

ISIDORO, R. A. **Desempenho de membranas híbridas nafion-TiO₂ e eletrocatalisadores de Ptsn/c em células a combustível do tipo p em alimentadas**

com etanol e com H₂/CO em alta temperatura, 2010. Dissertação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais. IPEN.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

KAKIHANA, M. Sol-gel Preparation of High Temperature Super Conducting Oxides, **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v.6, n. 7, 1996.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M., Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method, **Bulletin of Chemistry Society of Japan**, v.72 p.1427, 1999.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. In “**X-ray diffraction procedures**”, Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.

KUMARESAN, L. PRABHU, A.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN V. Synthesis of mesoporous TiO₂ in aqueous alcoholic medium and evaluation of its photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, p.445–452, 2011.

KUMAR, K. N. P.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J.; OKUBO, T.; NAGAMOTO, H.; MOROOKA, S. Densification of nanostructures titanium assisted by a phase transformation. **Nature**. v. 358, n. 42, p. 48-51, 1992.

KUMAR, K. N. P.; ZASPALIS, V.T.; KEIZER, K.; BURGGRAAF. A.J. Drying process in the formation of sol-gel-derived TiO₂ ceramic membrane. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147-148, p. 375-381, 1993.

LACERDA, C. A. **Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico com óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio**, 2010. Dissertação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto.

LAW, W. S.; LAM, S. W.; GAN, W. Y.; SCOTT, J.; AMAL, R. Effect of film thickness and agglomerate size on the superwetting and fog-free characteristics of TiO₂ films. **Thin Solid Films** v. 517, p. 5425–5430, 2009.

LEITE, E. R.; SOUZA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of Polymerization on pH Synthesis of SrTiO₃: Part I, Characteristics of the Polymeric

Precursors and Thermal Composition, **Cerâmica International**, v. 21, p. 143-152, 1995a.

LEITE, E. R. ;VARELA, J. A.; LONGO E.; PASKOCIMASA. C. A. Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part II. Particle and Agglomerate Morphologies, **Ceramics International**, v.21, p.153, 1995b.

LEVIN E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. F. Phase Diagrams for Ceramists. 3 Edição. M.K. Reserve. **The American Ceramic Society**, Columbus, Ohio, 1974.

LI, Y., SUN, X.; LI, H.; WANG, S.; WEI, Y U. Preparation of anatase nanoparticles with high thermal stability and specific surface area by alcohothermal method. **Powder Technology**, v. 194, p. 149-152, 2009.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, JR. J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 735-758, 1995.

LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis (Review). **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p.89-114, 1999.

LIMA, R. C. **Pigmentos nanométricos de alumina dopada com ferro, níquel e manganês**, 2006. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.

LOPES, K. P. **Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados**, 2004. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

LUIS, A. M.; NEVES, M. C.; MENDONÇA, M. H.; MONTEIRO, O. C. Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 20–25, 2011.

MACHADO, A. E. H., V. VELANI, *et al.* Characterization and evaluation of the photocatalytic capacity of TiO₂/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites. **International Journal of Photoenergy**, v. 32, p.1 - 12. 2008.

MATTHEWS, R. W. Kinetics and photocatalytic oxidation of organic Solutes over titanium dioxide, **Journal Catalysis**. v.113, p. 549-555, 1988.

MOREIRA, R. In Anais do 6^o Encontro de Catálise Norte/Nordeste, Aracaju, 2006, 119-146.

MOURÃO, H. J. L.; MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p.2181-2190, 2009.

MUNIZ, E. C.; GOES, M. S.; SILVA, J. J.; VARELA, J. A.; JOANNI, E.; PARRA, R.; BUENO, P. R. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. **Ceramics International**. v. 37 p.1017-1024, 2011.

NAVROTSKY, A.; JAMIESON, J. C.; KLEPPA, O. J. Enthalpy of Transformation of a High-Pressure Polymorph of Titanium Dioxide to the Rutile Modification. **Science** 20 v. 158, n. 3799, p. 388-389, 1967.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21 n. 1, p. 69-72, 1998.

NUNES, L. **Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores**, 2009, 119p. Dissertação em Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

OCHO, Y.; ORTEGÓN, Y.; VARGAS, M.; RODRÍGUES PÁEZ. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. **Suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales**, v. 3, p. 931-937, 2009.

PARMAR, K. P. S.; RAMASAMY, E.; LEE J. W.; Lee, J. S.. A simple method for producing mesoporous anatase TiO₂ nanocrystals with elevated photovoltaic performance. *Scripta Materialia*, v. 62, p. 223-226, 2010.

PARMON, V.; EMILINE, A. V.; SERPONE, N. Glossary of terms in photocatalytic and rasiocatalysis. **International Journal Photoenergy**, v.4, p. 91-131, 2002.

PECHINI, M. P. **Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating**. Method using the same to for a capacitor. Us Patent 3.330.697, n.3,330, 697, July11, d1967.

RIBEIRO C.; BARRADO, C. M.; CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Phase Transformation in Titania Nanocrystals by the Oriented Attachment Mechanism: The Role of the pH Value. **Chemistry Journal**, v. 15, p. 2217-2222, 2009.

RIBEIRO, C.; VILA, C.; STROPPA, D. B.; MASTELARO, V. R.; BETTINI, J.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Anisotropic Growth of Oxide Nanocrystals: Insights into the Rutile TiO₂ Phase. *Journal Physical Chemical*, v. 111, p. 5871-5875, 2007.

RIBEIRO, M. A. **Síntese e caracterização de pós e filmes de ZnO dopado com cobalto obtidos pelo método Pechini, 2008.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química, UFCG, Campina Grande.

RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographic*, v. 22, p. 151, 1967.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**, 2^a ed., p.127, 1938.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha, *Cerâmica*. v. 56 p. 162-167, 2010.

SANTOS, S. F.; ANDRADE, M. C.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; OGASAWARA, T. Pigmentos para aplicação em cerâmicas dentárias. Comunicação Técnica elaborada para IV Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais - COLAOB - CT2006-089-00- Caxambu – MG, 08 a 11 de agosto de 2006.

SANTOS, J. M. **Desenvolvimento de biocidas inorgânicos a base de óxidos de titânio e silício com prata para desinfecção de águas contaminadas com microrganismo**, 2010. Programa de Pós- Graduação Interunidades em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, Botucatu.

SANSONOV, G.V., **The oxide handbook**, IFI/Plenum Press, New York, 1982.

SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica*, v. 39, n. 259, p. 11-16, 1993.

SELVIN, R.; HSU, H. L.; ARUL, N. S.; MATHEW, S. Comparison of photo-catalytic efficiency of various metal oxide photo-catalysts for the degradation of methyl orange. *Science of Advanced Materials*, v. 2, 58–63, 2010.

SEO, Y. G.; KIM, M. A.; LEE, H.; LEE, W. Solution processed thin films of non-aggregated TiO₂ nanoparticles prepared by mild solvothermal treatment. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, p. 332–335, 2011.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTT, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure e Applied Chemical**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SIMÕES, A. N.; VIEIRA, D. A.; SILVA, M. C.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.4.2, p. 26-31, 2009.

SIRTORE, C.; ALTVATER, P. K.; FREITAS, A. M.; ZAMORA, P. P. in Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, v. 2, p. 1020-1024, 2005.

SMITH, W. F. **Structure and properties of engineering alloys**. New York: McGraw-Hill series in materials science and engineering, ed. 2, p.630, 1993.

STROPPA, D. G.; GIRALDI, T. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1706-1709, 2008.

SWAMY, V.; GALE, J. O.; DUBROVINSKY, L. S. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 887-895, 2001.

SYAFEI, A.D. L.; CHENG-FANG, W.U.; CHUNGH, S I. N. Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO₂-coated membrane under UV irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 323, p. 112–119, 2008.

TADOKORO, S. K.; MUCCILO, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte 1: Síntese e caracterização, **Cerâmica**, v. 46, p.230, 2000.

TAI, L. W.; LESSING, P. A. **Modified-intermediate processing of perovskite powders:Part II: Processing for fine, nanoglomerated Sr-doped lanthanum chromites powders**. Journal Material Resistent. V. 7, p. 511-519, 1992.

TELEKI, A.; PRATSINIS, S. E.; KALYANASUNDARAM, K.; GOUMAB, P. I. Sensing of organic vapors by flame-made TiO₂ nanoparticles. **Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 683-690, 2006.

TELLEZ L.; RUBIO, F.; PENA-ALONSO, R.; RUBIO, J. Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FTIR) de La copolimerización de TEOS y PDMS em

presencia de TBTBol. **Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 43 (5), p. 883-890, 2004.

VIANA, K. M. S.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Avaliação do desempenho de membranas de TiO₂ para tratamento de efluentes em escala de bancada, **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (17º CBECIMat)**, 15 a 19 de Novembro, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

VIEIRA, F. T. G.; MELO, D. S.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E., PASKOCIMAS, C. A.; JUNIOR, W. S.; SOUZA, S. I. M. G. The influence of temperature on the color of TiO₂:Cr pigments. **Materials Research Bulletin** 44, p. 1086–1092, 2009.

VILAR, M. A. **Obtenção de TiO₂ pelo método Pechini visando a desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de água**. 2004. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

VENKATACHALAN, V.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Sol-gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: it photocatalytic performance. **Journal of Materials Chemistry and Physics**, v. 104, p. 454-459, 2007.

VYACHESLAV, N. K.;N. SERPRONE. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.50, p.25203-25209, 2006.

WANG, N.; YANG, J.; HE, H. A novel two-step method to synthesize lotus-leaf-structured TiO₂ nanocrystals with good photocatalytic activity. **Powder Tecnology**, v. 208, p-744-746, 2011.

WANG, J. J.; SANDERSON, B. J. S.; WANG, H. Cyto- and genotoxicity of ultrafine TiO₂ particles in cultured human lymphoblastoid cells. **Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**,v. 628 (2), p. 99-106, 2007.

WEI, Z.; ZHONG, X.; WU, X.; YUAN, L.; SHU, Q.; LI, W.; XIA, Y. Low temperature deposition of nanocrystalline TiO₂ films: enhancement of nanocrystal formation by energetic particle bombardment. **Journal of Physics D:Applied Physics** v.40, p. 219-226, 2007.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H., X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram, **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22-31, 1953.

WOITCICK, J. C.; NELSON, E. J.; KRONIK, L.; JAIN, M.; CHELIKOWSKY, J. R.; HESKETT, D.; BERMAN, L. E.; HERMAN, G. S., Hybridization and Bond-Orbital Components in Site-Specific X-Ray Photoelectron Spectra of Rutile TiO₂. **Physical Review Letters**, v.89, p.077401, 2002.

WU, L.; LI, X.; WANG, Z.; WANG, X.; LI, L.; FANG, J. ; WU, F. GUO, H. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO₄ from ilmenite. **Powder Technology**, v.199, p.293-297. 2010.

YANG, H.; ZANG, K.; SHI, R.; LI, X.; DONG, X. YU, Y. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions. **Journal of Allys and Compounds**. v. 413, p. 302-306, 2006.

YANG, J. S.; KIM, D. H.; BU, S. D.; NOH,; DHARK, S. H.; KHIM, Z. G., Lyo, I. W., Oh, S.J. Surface structures of a Co-doped anatase TiO₂ (001) film investigated by scanning tunneling microscopy. *Applied Physics Letters*, v.82, n.18, p.3080, 2003.

YOUNG, R. A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C. O., Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, **User's Guide** 2000.

XINGWANG, Z., M. ZHOU, *et al.* Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, p.285-293, 2005.

XU, S. DU, A. J., LIU, J., NG, J., SUN, D. D. Highly efficient CuO incorporated TiO₂ nanotube photocatalyst for hydrogen production from water. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 6560- 6568, 2011.

ZANETTI, S. M. Filmes de SiTiO₃ obtidos através de precursores poliméricos, 1997. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos..

ZANG, J.; XIAO, X.; NAN, J. Hydrothermal-hydrolysis synthesis and photocatalytic properties of nano-TiO₂ with na adjustable crystalline structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 617-622, 2010.

ZOCCAL, J. V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico. 2010.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal da São Carlos.

ZUO, G. M.; CHENG, Z. X.; CHEN, H.; LI, G. W.; MIAO, T. Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, p. 158-163, 2006.

ZYWITZKI, O. T.; MODES, H.; SAHM, P.; FRACH, K.; GOEDICKE, D. GLÖß, Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse. **Magnetron Sputtering. Surface and Coatings Technology**, v. 180 –181, p. 538–543, 2004.

APÊNDICE

As Tabelas de A1 a A4 mostram os planos cristalinos (h k l), as intensidades (I), os valores de 2θ , de $\sin \theta$, de $\beta \cos \theta / \gamma (\lambda)$ e os tamanho de cristalito (D), para as amostras de TiO_2 com relação ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

Tabela A1 - Planos cristalográficos (h k l), as intensidades (I), os valores de 2θ , de $\sin \theta$, de $\beta \cos \theta / \gamma (\lambda)$ e os tamanho de cristalito (D), para relação ácido cítrico/cátions metálicos de 2:1.

| Fases | Planos h k l | I (%) | 2θ | $\sin \theta$ | $\beta \cos \theta / (\lambda)$ | D (nm) |
|----------|-----------------|-------|-----------|---------------|---------------------------------|--------|
| Anatásio | 1 0 1 | 100,0 | 25,37 | 0,2197 | 0,00588 | 17 |
| | 1 0 3 | 6,2 | 37,03 | 0,3176 | 0,00590 | 17 |
| | 0 0 4 | 19,0 | 37,88 | 0,3247 | 0,00592 | 17 |
| | 1 1 2 | 7,2 | 38,64 | 0,3309 | 0,00593 | 17 |
| | 2 0 0 | 24,9 | 48,11 | 0,4076 | 0,00627 | 16 |
| | 1 0 5 | 15,8 | 52,04 | 0,4387 | 0,00647 | 15 |
| | 2 1 1 | 15,5 | 53,98 | 0,4539 | 0,00659 | 15 |
| | 2 0 4 | 2,7 | 55,14 | 0,4628 | 0,00666 | 15 |
| | 1 1 6 | 11,8 | 62,19 | 0,5165 | 0,00714 | 14 |
| | 2 2 0 | 5,1 | 62,86 | 0,5209 | 0,00719 | 13 |
| | 1 0 7 | 5,5 | 68,86 | 0,5655 | 0,00766 | 13 |
| | 2 1 5 | 0,5 | 70,36 | 0,5762 | 0,00777 | 12 |
| | 3 0 1 | 8,5 | 74,17 | 0,6031 | 0,00806 | 12 |
| | 2 0 6 | 2,3 | 75,15 | 0,6098 | 0,00809 | 12 |
| | 0 0 8 | 0,4 | 76,11 | 0,6165 | 0,00826 | 12 |

Tabela A2 - Planos cristalográficos (h k l), as intensidades (I), os valores de 2θ , de $\sin \theta$, de $\beta \cos \theta / \gamma (\lambda)$ e os tamanho de cristalito (D), para relação ácido cítrico/cátions metálicos de 3:1.

| Fases | Planos h k l | I (%) | 2θ | $\sin \theta$ | $\beta \cos \theta / (\lambda)$ | D (nm) |
|----------|-----------------|-------|-----------|---------------|---------------------------------|--------|
| Anatásio | 1 0 1 | 100,0 | 25,51 | 0,2208 | 0,00344 | 29 |
| | 1 0 3 | 6,2 | 37,16 | 0,3187 | 0,00375 | 27 |
| | 0 0 4 | 19,0 | 38,01 | 0,3257 | 0,00377 | 26 |
| | 1 1 2 | 7,2 | 38,78 | 0,3320 | 0,00379 | 26 |
| | 2 0 0 | 24,9 | 48,25 | 0,4088 | 0,00395 | 25 |
| | 1 0 5 | 15,8 | 52,17 | 0,4398 | 0,00400 | 25 |
| | 2 1 1 | 15,5 | 54,10 | 0,4548 | 0,00403 | 25 |
| | 2 0 4 | 2,7 | 55,28 | 0,4639 | 0,00403 | 25 |
| | 1 1 6 | 11,8 | 62,32 | 0,5175 | 0,00408 | 25 |
| | 2 2 0 | 5,1 | 62,90 | 0,5218 | 0,00409 | 25 |
| | 1 0 7 | 5,5 | 68,97 | 0,5662 | 0,00409 | 24 |
| | 2 1 5 | 0,5 | 70,50 | 0,5772 | 0,00409 | 24 |
| | 3 0 1 | 8,5 | 74,27 | 0,6037 | 0,00408 | 24 |
| | 2 0 6 | 2,3 | 75,27 | 0,6174 | 0,00407 | |
| | 0 0 8 | 0,4 | 76,26 | 0,6174 | 0,00407 | 25 |

| Rutilo | 1 1 0 | 100,0 | 27,64 | 0,2389 | 0,00225 | 44 |
|--------|-------|-------|-------|--------|---------|----|
| | 1 0 1 | 44,5 | 36,28 | 0,3114 | 0,00185 | 54 |
| | 2 0 0 | 6,6 | 39,40 | 0,3371 | 0,00176 | 57 |
| | 1 1 1 | 16,7 | 41,45 | 0,3539 | 0,00173 | 58 |
| | 2 1 0 | 5,6 | 44,25 | 0,3767 | 0,00172 | 58 |
| | 2 1 1 | 48,5 | 54,53 | 0,4581 | 0,00200 | 50 |
| | 2 2 0 | 14,3 | 56,83 | 0,4759 | 0,00212 | 47 |
| | 0 0 2 | 6,5 | 62,96 | 0,5222 | 0,00248 | 40 |
| | 3 1 0 | 6,8 | 64,26 | 0,5318 | 0,00257 | 39 |
| | 2 2 1 | 0,4 | 65,72 | 0,5426 | 0,00267 | 37 |
| | 3 0 1 | 15,6 | 69,21 | 0,5679 | 0,00291 | 34 |
| | 1 1 2 | 7,9 | 70,00 | 0,5736 | 0,00298 | 34 |
| | 3 1 1 | 0,9 | 72,61 | 0,5922 | 0,00316 | 32 |
| | 3 2 1 | 0,2 | 74,61 | 0,6061 | 0,00331 | 31 |

Tabela A3 - Planos cristalográficos (h k l), as intensidades (I), os valores de 2θ , de $\text{sen}\theta$, de $\beta\cos\theta/\gamma(\lambda)$ e os tamanho de cristalito (D), para relação ácido cítrico/cátions metálicos de 4:1.

| Fases | Planos h k l | I (%) | 2θ | $\text{sen}\theta$ | $\beta\cos\theta/\gamma(\lambda)$ | D (nm) |
|----------|-----------------|-------|-----------|--------------------|-----------------------------------|--------|
| Anatásio | 1 0 1 | 100,0 | 25,42 | 0,2201 | 0,00330 | 30 |
| | 1 0 3 | 6,2 | 37,06 | 0,3179 | 0,00329 | 30 |
| | 0 0 4 | 19,0 | 37,90 | 0,3248 | 0,00330 | 30 |
| | 1 1 2 | 7,2 | 38,69 | 0,3313 | 0,00330 | 30 |
| | 2 0 0 | 24,9 | 48,17 | 0,4081 | 0,00350 | 30 |
| | 1 0 5 | 15,8 | 52,09 | 0,4391 | 0,00337 | 29 |
| | 2 1 1 | 15,5 | 54,00 | 0,4540 | 0,00338 | 29 |
| | 2 0 4 | 2,7 | 55,20 | 0,4633 | 0,00339 | 29 |
| | 1 1 6 | 11,8 | 62,24 | 0,5169 | 0,00346 | 29 |
| | 2 2 0 | 5,1 | 62,81 | 0,5211 | 0,00346 | 29 |
| | 1 0 7 | 5,5 | 68,87 | 0,5655 | 0,00353 | 28 |
| | 2 1 5 | 0,5 | 70,44 | 0,5767 | 0,00355 | 28 |
| | 3 0 1 | 8,5 | 74,16 | 0,6030 | 0,00360 | 27 |
| | 2 0 6 | 2,3 | 75,18 | 0,6100 | 0,00361 | 27 |
| 0 0 8 | 0,4 | 76,18 | 0,6170 | 0,00362 | 28 | |
| Rutilo | 1 1 0 | 100,0 | 27,54 | 0,2381 | 0,00133 | 75 |
| | 1 0 1 | 44,5 | 36,20 | 0,3107 | 0,00110 | 91 |
| | 2 0 0 | 6,6 | 39,30 | 0,3363 | 0,00105 | 95 |
| | 1 1 1 | 16,7 | 41,35 | 0,3531 | 0,00102 | 98 |
| | 2 1 0 | 5,6 | 44,15 | 0,3759 | 0,00100 | 100 |
| | 2 1 1 | 48,5 | 54,44 | 0,4574 | 0,00107 | 93 |
| | 2 2 0 | 14,3 | 56,74 | 0,4752 | 0,00111 | 90 |
| | 0 0 2 | 6,5 | 62,89 | 0,5217 | 0,00127 | 79 |
| | 3 1 0 | 6,8 | 64,16 | 0,5311 | 0,00132 | 76 |
| | 2 2 1 | 0,4 | 65,63 | 0,5419 | 0,00136 | 75 |

| | | | | | | |
|--|-------|------|-------|--------|----------|----|
| | 3 0 1 | 15,6 | 69,12 | 0,5673 | 0,00148 | 68 |
| | 1 1 2 | 7,9 | 69,93 | 0,5731 | 0,00150 | 66 |
| | 3 1 1 | 0,9 | 72,53 | 0,5916 | 0,005916 | 63 |
| | 3 2 1 | 0,2 | 74,51 | 0,6054 | 0,00160 | 60 |

Tabela A4 - Planos cristalográficos (h k l), as intensidades (I), os valores de 2θ , de $\sin\theta$, de $\beta\cos\theta/\gamma(\lambda)$ e os tamanho de cristalito (D), para relação ácido cítrico/cátions metálicos de 5:1.

| Fases | Planos h k l | I (%) | 2θ | $\sin\theta$ | $\beta\cos\theta/\gamma(\lambda)$ | D (nm) |
|----------|-----------------|-------|-----------|--------------|-----------------------------------|-----------|
| Anatásio | 1 0 1 | 100,0 | 25,38 | 0,2197 | 0,00306 | 33 |
| | 1 0 3 | 6,2 | 37,02 | 0,3175 | 0,00322 | 31 |
| | 0 0 4 | 19,0 | 37,86 | 0,3244 | 0,00323 | 31 |
| | 1 1 2 | 7,2 | 38,65 | 0,3310 | 0,00324 | 31 |
| | 2 0 0 | 24,9 | 48,13 | 0,4078 | 0,00337 | 30 |
| | 1 0 5 | 15,8 | 52,06 | 0,4388 | 0,00342 | 29 |
| | 2 1 1 | 15,5 | 53,96 | 0,4537 | 0,00344 | 29 |
| | 2 0 4 | 2,7 | 55,16 | 0,4630 | 0,00346 | 29 |
| | 1 1 6 | 11,8 | 62,21 | 0,5166 | 0,00354 | 28 |
| | 2 2 0 | 5,1 | 62,78 | 0,5209 | 0,00355 | 28 |
| | 1 0 7 | 5,5 | 68,83 | 0,5652 | 0,00362 | 28 |
| | 2 1 5 | 0,5 | 70,40 | 0,5765 | 0,00364 | 27 |
| | 3 0 1 | 8,5 | 74,12 | 0,6027 | 0,00368 | 27 |
| | 2 0 6 | 2,3 | 75,14 | 0,6098 | 0,00369 | 27 |
| | 0 0 8 | 0,4 | 76,15 | 0,6167 | 0,00371 | 27 |
| Rutilo | 1 1 0 | 100,0 | 27,51 | 0,2378 | 0,00124 | 81 |
| | 1 0 1 | 44,5 | 36,15 | 0,3103 | 0,00106 | 94 |
| | 2 0 0 | 6,6 | 39,27 | 0,3361 | 0,00105 | 95 |
| | 1 1 1 | 16,7 | 41,31 | 0,3528 | 0,00106 | 95 |
| | 2 1 0 | 5,6 | 44,12 | 0,3757 | 0,00110 | 90 |
| | 2 1 1 | 48,5 | 54,40 | 0,4571 | 0,00142 | 71 |
| | 2 2 0 | 14,3 | 56,71 | 0,4750 | 0,00152 | 66 |
| | 0 0 2 | 6,5 | 62,83 | 0,5212 | 0,00180 | 55 |
| | 3 1 0 | 6,8 | 64,14 | 0,5310 | 0,00187 | 54 |
| | 2 2 1 | 0,4 | 65,59 | 0,5417 | 0,00193 | 52 |
| | 3 0 1 | 15,6 | 69,09 | 0,5671 | 0,00210 | 47 |
| | 1 1 2 | 7,9 | 69,87 | 0,5727 | 0,00215 | 47 |
| | 3 1 1 | 0,9 | 72,51 | 0,5914 | 0,00229 | 44 |
| | 3 2 1 | 0,2 | 74,49 | 0,6053 | 0,00239 | 42 |

ANEXO I

I - Caracterização Textural por Adsorção de N₂

Quando uma superfície limpa de um sólido qualquer for exposta a uma mistura de gases, a concentração deles ou de um deles, sobre a superfície do sólido, será muito maior do que no centro da massa gasosa. Essa tendência à acumulação de uma superfície a outra dá-se o nome adsorção. Ela ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração, perpendiculares sobre o seu plano, balanceadas em relação aos átomos do interior do sólido, e, portanto, possuem certo grau de insaturação (REYNOLDS, 1989 *apud* TORRES, 2007).

A adsorção é um fenômeno espontâneo que ocorre com a diminuição da variação da energia padrão livre superficial (ΔG°), e da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há um decréscimo na variação da entropia, ΔS° . A equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

onde, ΔG° é a variação de energia padrão livre de Gibbs; ΔH° é a variação padrão da entalpia; ΔS° é a variação padrão da entropia; e, T a temperatura absoluta; mostra que a variação padrão da entalpia (ΔH°) do sistema terá que diminuir, isto é, a adsorção é um processo exotérmico (REYNOLDS, 1989 *apud* TORRES, 2007).

Dependendo da força da adsorção, isto é, da força das interações que ocorrem entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente, podemos diferenciar dois tipos principais de adsorção: física e química.

Na adsorção química ocorre a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, a maioria dos processos necessita de ativação, sendo bem mais vagarosa que uma adsorção física.

II - Isotermas de adsorção

A quantidade adsorvida no método da adsorção de gases depende da temperatura (T), pressão (P) e interação potencial (E) entre o gás (adsorbato) e a superfície (adsorvente). Na mesma pressão de equilíbrio, a massa (m) do gás adsorvido em uma unidade de massa e temperatura do adsorvente é:

$$m = f(P, T, E). \quad (17)$$

Usualmente, a quantidade adsorvida é medida à temperatura constante, onde:

$$m = f(P,E).$$

(18)

No gráfico da massa (m) versus pressão (P), a temperatura constante chama-se isoterma de adsorção da interface particular gás-sólido. O estudo das isotermas é a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico (BRUNAUER et al., 1938, 1940).

A adsorção de N_2 a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos com diâmetros de poro entre 2-50nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2nm, denominados de microporos. Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extrai informações como a área específica, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros (GREGG e SING, 1982).

A adsorção física envolve o fenômeno de condensação ou atração por força de Van der Waals. O calor liberado durante uma adsorção física, em 1 mol de gás adsorvido, é geralmente em torno de 2 a 6 Kcal/mol, podendo ocorrer até 20 Kcal/mol. A adsorção física é causada por forças de interação molecular, provocando uma espécie de condensação do vapor para formar líquido ou a liquefação de um gás. A adsorção física exibe características que são apropriadas para determinações de área específica, e, por isso, existem equipamentos que utilizam este tipo de adsorção para cálculos precisos de área específica e porosidade. Em relação à especificidade, na adsorção física, por ser efetivamente um processo de condensação do gás, o adsorbato é capaz de produzir uma ou mais camadas sobre o sólido inerte; os poros podem ser preenchidos pelo adsorbato para medidas de volume de poros. Sendo assim, a adsorção física não é específica, podendo cobrir totalmente a superfície do sólido; é reversível, permitindo que tanto a adsorção como a dessorção sejam estudadas (REYNOLDS, 1989 *apud* TORRES, 2007).

As isotermas obtidas, teórica ou empiricamente, podem frequentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido (V) em função da pressão do gás (P). A Tabela A apresenta uma série de equações de isotermas de adsorção, propostas, por alguns pesquisadores ao longo de seu desenvolvimento histórico (CIOLA, 1981 *apud* TORRES, 2007).

TABELA A

Equações das isotermas de adsorção.

| <i>Nome</i> | <i>Equação de isoterma</i> | <i>Aplicação (adsorção)</i> |
|--|---|-----------------------------|
| Langmuir | $\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{pK}{1 + pK}$ | Física e Química |
| Freundlich | $V = kp^n, n \geq 1$ | Física e Química |
| Henry | $V = k'p$ | Física e Química |
| Temkin | $\frac{V}{V_m} = \theta = \frac{1}{a} \ln C_0 p$ | Química |
| Brunauer, Emmett e Teller (BET) | $\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{p}{p_0}$ | Física em multicamada |

Fonte: CIOLA, 1981.

Nestas equações:

V = volume adsorvido (geralmente expresso em cm^3 e em ml nas condições normais de temperatura e pressão);

V_m = volume requerido para cobrir a superfície do adsorvente com uma camada monomolecular de adsorbato;

θ = fração da monocamada coberta à pressão de equilíbrio p ;

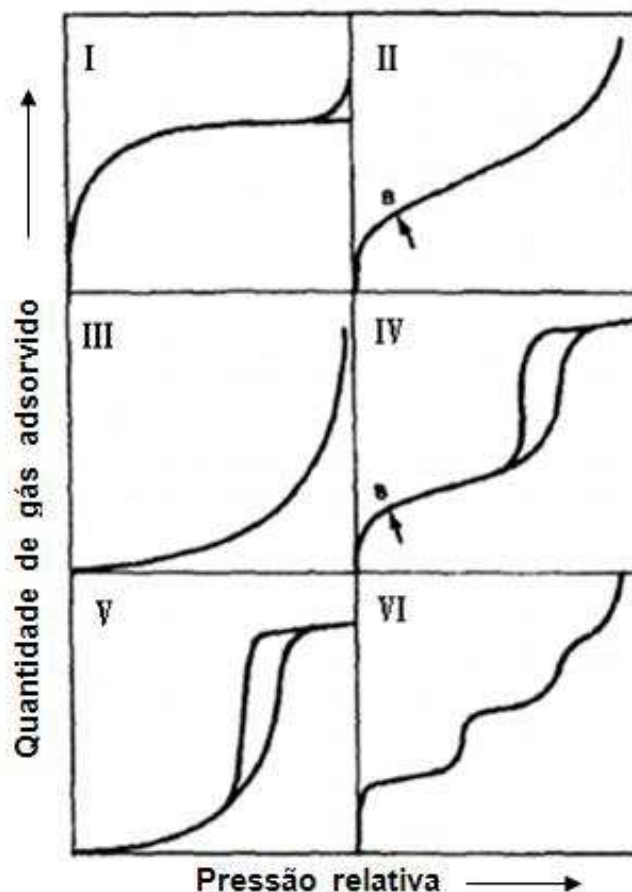
p_0 = pressão de vapor do adsorbato; sendo todos os outros símbolos constantes.

Brunauer, Deming, Deming & Teller (BDDT), depois de extensiva pesquisa na literatura, concluíram que toda isoterma de adsorção obtida de dados experimentais deve se adequar a um dos 6 (seis) tipos de isotermas, e cada tipo reflete diferentes condições e características das substâncias envolvidas. Na literatura, existem milhares de isotermas de adsorção, medidas em uma larga variedade de sólidos. Entretanto, a maioria dessas isotermas, que resultam de adsorção física, pode convenientemente ser agrupada nos seis tipos mencionados como isotermas BET (BRUNAUER et al., 1938, 1940 e GREGG e SING, 1982) ou simplesmente de classificação Brunauer ou BDDT (Figura A). Para obtenção das curvas são construídos gráficos de V em função de P/P_0 , onde V é o volume do gás adsorvido, P_0 é a pressão de saturação e P/P_0 representa a pressão relativa. As isotermas tipo IV e V possuem histerese, que ocorre devido às diferenças existentes na quantidade de massa adsorvida com a quantidade desorvida

numa mesma pressão relativa. Mas, efeitos de histerese são susceptíveis a aparecer nas isotermas de outros tipos também. Além dos clássicos, há casos de fronteira difíceis de relacionar a um tipo exato de isoterma.

Figura A: Tipos de isotermas de adsorção na classificação IUPAC.

Fonte: GREGG e SING, 1982.



Isotermas I: A adsorção ocorre em poucas camadas moleculares. Esta condição é encontrada também na quimissorção, na qual a aproximação assintótica a uma quantidade limite indica que todos os sítios superficiais foram ocupados. Em adsorção física, ocorre em pós microporosos (menores que 20 Å), e a superfície exposta é quase que exclusivamente dentro dos microporos. A baixas pressões relativas, as moléculas do gás encontram o potencial coincidente com o aumento da quantidade de gás adsorvido. A altas pressões relativas, não ocorre praticamente nenhuma adsorção adicional.

Isotermas II: Ocorre em pós não porosos ou macroporosos. Um ponto de inflexão **a** ocorre geralmente perto do término da primeira monocamada adsorvida e, com o aumento da pressão relativa, as outras são adsorvidas sucessivamente.

Isotermas III: O calor de adsorção do adsorbato é menor que o seu calor de liquefação. Por isso, a adsorção adicional é facilitada porque a interação adsorbato/camada adsorvida é maior que a interação adsorbato/superfície adsorvente. Essa isoterma é característica de materiais não pososos ou macroporosos.

Isotermas IV: Adsorventes porosos com raio variando de 15 – 1000 Å. A inclinação aumenta com a elevação da pressão relativa devido à maior quantidade de adsorbato nos poros. Como no tipo II, o ponto de inflexão **b** ocorre próximo ao término da primeira monocamada.

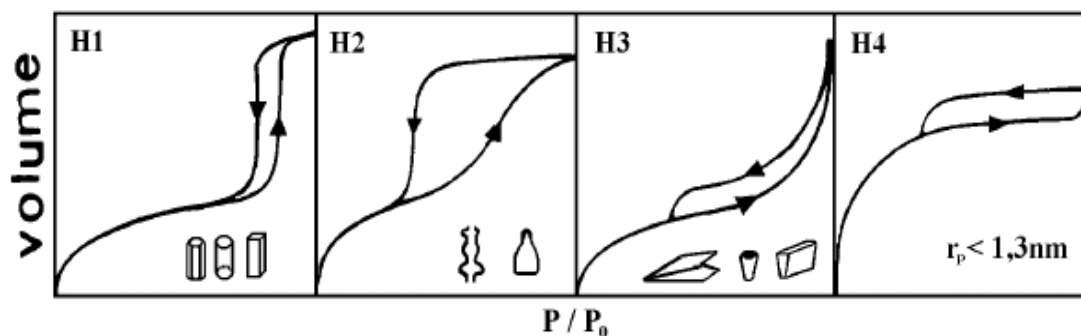
Isotermas V: Resultam da pequena interação potencial adsorvente/adsorbato, como no tipo III. São características de materiais mesoporosos ou microporosos.

Isotermas VI: Adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme. Trata-se de um novo tipo de isoterma, relativamente rara, de particular interesse teórico.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada, principalmente, pela geometria dos poros. Tanto o perfil das isotermas, quanto a da histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido (SANTILLI e PULCINELLI, 1993). Os tipos mais freqüentes de histereses, observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo o IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), em quatro tipos (BRAUNAUER et al., 1940; SANTILLI e PULCINELLI, 1993; STORCK et al., 1998; GREGG e SING, 1982) representados pela Figura B.

Figura B: Tipos mais freqüentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.

Fonte: BRUNAUER et al., 1940.



A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida.

A seguir, a Tabela B mostra a classificação dos materiais segundo a dimensão dos poros baseado nas propriedades de adsorção, segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry).

TABELA B

Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

| <i>Classificação do Diâmetro (nm)</i> | |
|---------------------------------------|-----------------|
| Microporos | $\phi < 2$ |
| Mesoporos | $2 < \phi < 50$ |
| Macroporos | $\phi > 50$ |

Fonte: SING et al., 1985.