

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MAIRA MARRA MARIANO

**AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DE TiO₂ OBTIDO POR ROTA SOL-GEL
TRADICIONAL E HIDROTÉRMICA**

BELO HORIZONTE

2019

MAIRA MARRA MARIANO

AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DE TiO₂ OBTIDO POR ROTA SOL-GEL TRADICIONAL
E HIDROTÉRMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Marcello Rosa Dumont

BELO HORIZONTE

2019

MAIRA MARRA MARIANO

AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DE TiO₂ OBTIDO POR ROTA SOL-GEL TRADICIONAL
E HIDROTÉRMICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 03/07/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont – Orientador

Prof. Dra. Aline Silva Magalhães

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais e ao meu irmão, pelo apoio e carinho durante toda a jornada.

Aos meus amigos, por me encorajarem e pela força nos momentos difíceis.

Ao meu namorado Samuel, pelo carinho durante o processo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcello Dumont por me instruir, acompanhar e dividir comigo seu conhecimento.

Ao DEMAT e todos os professores por construírem comigo todo o conhecimento durante a graduação.

RESUMO

O dióxido de titânio é um material abundante na crosta terrestre, que possui propriedades como baixa toxicidade, atividade fotocatalítica, estabilidade química, fotoestabilidade e fotossensibilidade. Por isso é amplamente aplicado em cosméticos, pigmentos, purificação da água e recobrimento anticorrosivo. Entretanto, a maioria das aplicações exige titânia cristalina, e para obtê-la é necessário o uso de elevadas temperaturas, próximas a 400 °C para fase anatase e 800 °C para fase rutilo. Além do elevado gasto energético para se atingir essas temperaturas, o que inviabiliza a utilização de dióxido de titânio em substratos sensíveis à temperatura. Neste trabalho, o TiO₂ foi sintetizado através do método sol-gel, utilizando isopropóxido de titânio, etanol e ácido nítrico como precursores. Posteriormente, o material sintetizado foi submetido à tratamentos térmicos convencionais em diferentes temperaturas e ao tratamento hidrotérmico (HT). Com a utilização do HT a titânia apresentou 83,9% de cristalinidade em baixa temperatura (127 °C), o que possibilita a aplicação do dióxido em substratos mais sensíveis à temperatura. Além disso, o tratamento hidrotérmico possibilitou uma área superficial de 108m².g⁻¹ na amostra, o que é favorável à sua atividade catalítica, e um tamanho médio de cristalito de 14,4 nm.

Palavras-chave: Sol-gel. Dióxido de Titânio. Tratamento hidrotérmico. Anatase. Rutilo.

ABSTRACT

Titanium dioxide is an abundant material in the earth's crust, which has properties such as low toxicity, photocatalytic activity, chemical stability, photostability and photosensitivity. Therefore, it is widely applied in cosmetics, pigments, water purification and anti-corrosion coating. However, most applications require crystalline titania, and to achieve this it is necessary to use high temperatures, close to 400 ° C for anatase phase and 800 ° C for rutile phase. In addition to the high energy expenditure to reach these temperatures, this makes it impossible to use titanium dioxide in substrates sensitive to temperature. In this work, TiO₂ was synthesized by the sol-gel method, using titanium isopropoxide, ethanol and nitric acid as precursors. Subsequently, the synthesized material was subjected to conventional thermal treatments at different temperatures and hydrothermal (HT) treatment. With the use of HT the titania presented 83.9% crystallinity at low temperature (127 ° C), which allows the application of dioxide in substrates more sensitive to temperature. In addition, the hydrothermal treatment allowed a surface area of 108 m².g⁻¹ in the sample, which is favorable for its catalytic activity, and a mean crystallite size of 14.4 nm.

Keywords: Sol-gel. Titanium dioxide. Hydrothermal treatment. Anatase. Rutile.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases cristalinas do dióxido de titânio	14
Figura 2 - Reações gerais do processo sol-gel	16
Figura 3 - Fluxograma do PSG	16
Figura 4 - Processo de gelificação.....	17
Figura 5 - Etapas de agregação de partículas durante a gelificação de sistemas coloidais ...	18
Figura 6 - DRX de dióxido de titânio.....	21
Figura 7 - Imagens de MET de titânia sintetizada por PSG, com tratamento convencional e hidrotérmico	22
Figura 8 - Estrutura molecular do TTIP	23
Figura 9 - Fluxograma de métodos utilizados.....	24
Figura 10 - Fluxograma de métodos: Preparo das amostras 2 a 6.....	25
Figura 11 - Tipos de isotermas segundo relatório da IUPAC	29
Figura 12 - Tipos de histerese segundo relatório da IUPAC.....	29
Figura 13 - Dióxido de titânio sintetizado após secagem.....	30
Figura 14 - Amostras 1, 2, 3, 4 e 5 após tratamento térmico	31
Figura 15 - TG da amostra 1 de TiO ₂	32
Figura 16 - Imagens de MEV das amostras de TiO ₂	33
Figura 17 - MEV com maior ampliação da amostra 1	34
Figura 18 - MEV com maior ampliação da amostra 2	34
Figura 19 - MEV com maior ampliação da amostra 6	35
Figura 20 - Difratoograma das amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6	36
Figura 21 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 1	38
Figura 22 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 3.	38
Figura 23 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 4.	39
Figura 24 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 5.	40
Figura 25 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 2.	40
Figura 26 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 6.	41
Figura 27 - Comportamento das amostras quanto à área superficial	43
Figura 28 - Comportamento das amostras quanto ao tamanho médio de poros (DFT)	43
Figura 29 - Comportamento das amostras quanto à cristalinidade	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição nacional das reservas minerais de titânio.....	13
Tabela 2 - Amostras de TiO ₂	26
Tabela 3 - Parâmetros de degasagem das amostras	28
Tabela 4 - Resultado EDX das amostras 1, 2 e 6.....	35
Tabela 5 - Análise DRX das amostras	37
Tabela 6 - Tamanho médio de poros e valor da área superficial das amostras.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de raios x

FRX – Fluorescência de raios x

HT – Tratamento hidrotérmico

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MM – Massa molar

PSG – Processo sol-gel

TiP – Isopropóxido de Titânio

TTiP – Tetraisopropóxido de Titânio

u.a – Unidades arbitrárias

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 O dióxido de Titânio.....	13
3.2 O processo sol-gel	15
3.2.1 <i>Formação do sol</i>	16
3.2.2 <i>Gelificação</i>	16
3.2.3 <i>Envelhecimento</i>	18
3.2.4 <i>Secagem</i>	19
3.2.5 <i>Densificação</i>	19
3.3 Tratamento hidrotérmico	20
3.4 Síntese de TiO ₂ pelo método sol gel.....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Materiais	24
4.2 Métodos	24
4.2.1 <i>Síntese do dióxido de titânio</i>	25
4.2.2 <i>Caracterização do TiO₂</i>	26
4.2.2.1 Termogravimetria (TG)	26
4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
4.2.2.3 Fluorescência de Raios X	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
5.1 Síntese do dióxido de titânio	30
5.2 Termogravimetria (TG)	31
5.3 Microscopia eletrônica de varredura	32
5.4 Fluorescência de Raios X	35
5.5 Difração de Raios X	35
5.6 Adsorção Gasosa	37
5.7 Comparativo de amostras	43
6 CONCLUSÃO.....	45

7 REFERÊNCIAS46

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material encontrado em abundância na crosta terrestre, e amplamente utilizado industrialmente como pigmento branco, revestimento anticorrosivo, para purificação de água e absorção de raios UV em cosméticos (DE LUCCA BRAGA, 2018). Isso se deve às suas propriedades, como estabilidade química em diferentes pHs, semicondutividade, fotossensibilidade, fotoestabilidade e atividade catalítica (BATISTA, 2010).

Para a maioria das aplicações da titânia, é necessário que o material se encontre na sua forma cristalina, que pode ser anatase, rutilo ou broquita, sendo as duas primeiras as mais comuns. A titânia amorfa se converte em anatase em temperaturas a partir de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e a anatase, que é uma fase metaestável, se converte em rutilo em temperaturas próximas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (VIANA, 2011).

As altas temperaturas necessárias para a cristalização da titânia inviabilizam a utilização de revestimentos de TiO_2 em substratos sensíveis à temperatura, como polímeros, que têm uma baixa temperatura de fusão, e metais que podem ter sua composição de fases e estrutura interna alteradas quando submetidos à altas temperaturas (SECK et al., 2013).

No presente trabalho, o dióxido de titânio foi sintetizado pela rota sol-gel, que consiste na obtenção de uma solução coloidal precursora (sol), que passa por reações de hidrólise e condensação até que forma uma rede reticulada (gel), e após secagem e densificação, é obtida a titânia (VIANA, 2011).

Como alternativa à densificação, nesse trabalho foi utilizado o tratamento hidrotérmico, para que o material cristalize em temperaturas mais baixas, através da aplicação simultânea de temperatura e pressão (PULIDO MELIÁN et al., 2012). Com isso, há uma diminuição no gasto energético necessário para que a titânia se torne cristalina. Além disso, seria possível a utilização do material como revestimento em substratos com sensibilidade à temperatura, como os polímeros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter dióxido de titânio cristalino à 127 °C, com a utilização de tratamento hidrotérmico, e em altas temperaturas através de tratamento térmico convencional (calcinação).

2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar uma solução estável contendo precursores de TiO_2 através da rota química sol-gel.

Obter a partir da solução precursora o dióxido de titânio cristalino em diferentes temperaturas de calcinação (127 °C, 180 °C, 280 °C e 600 °C).

Obter a partir da solução precursora o dióxido de titânio cristalino por meio de tratamento hidrotérmico.

Caracterizar os pós obtidos utilizando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e adsorção gasosa.

Observar a evolução da morfologia do dióxido de titânio tratado desde a temperatura de secagem até a de cristalização por calcinação.

Comparar os resultados encontrados no tratamento hidrotérmico com os resultados na calcinação e evidenciar uma correlação entre elas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O dióxido de Titânio

O elemento químico titânio foi descoberto no ano de 1791, em forma de ilmenita (FeTiO_3), por William Gregor. A descoberta foi confirmada em 1794 por Martin Klaproth, que estudou o material encontrado e deu à ele o nome de titânio (VIANA, 2011). Entretanto, por limitação tecnológica da época, o titânio não foi extraído do mineral. Foi em 1910 que Matthew Hunter desenvolveu um processo para a obtenção do titânio com 99,9 % de pureza, através do aquecimento do tetracloreto de titânio com sódio em temperaturas acima de 700 °C (SEEBER, 2008). Na Tabela 1 é mostrada a distribuição das reservas minerais de titânio no Brasil. É possível observar que no país, a maior quantidade do titânio encontrado na natureza está na forma anatase. É possível observar também que a maior reserva do país se encontra no estado de Minas Gerais. Segundo Viana (2011), em cenário mundial, é mais comum encontrar o material na forma de ilmenita.

Tabela 1 - Distribuição nacional das reservas minerais de titânio

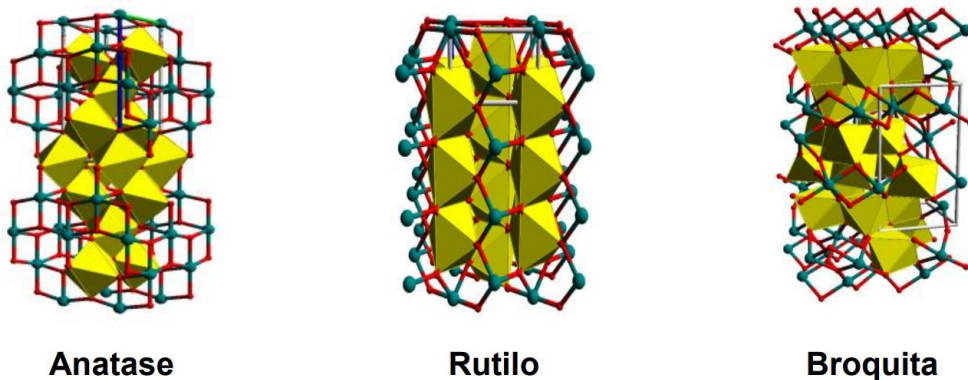
Estado	Reserva medida (10^3 t)		
	Ilmenita	Rutilo	Anatase
Bahia	2645	161	-
Espirito Santo	1015	1	-
Goiás	17	-	15683
Minas Gerais	1639	-	250382
Paraíba	2261	1137	-
Pernambuco	454	-	-
Rio de Janeiro	40	3	-
Rio Grande do Sul	6	-	-
São Paulo	32468	-	-
Total	40545	1302	266065

Fonte: Adaptado de MAGALHÃES BALTAR et al., 2007

Apesar das propriedades e dos estudos realizados desde a época da descoberta, 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado na forma metálica, e sim como dióxido de titânio (TiO_2) (VIANA, 2011). O dióxido de titânio, TiO_2 , é uma matéria prima para a produção de material cerâmico de coloração naturalmente branca. Tem propriedades interessantes, como: baixa toxicidade, estabilidade química em diferentes pHs, fotoestabilidade e fotossensibilidade, além de ser encontrado em abundância na natureza (BATISTA, 2010). O material é amplamente utilizado como fotocatalisador, purificação da água, pigmento branco, recobrimento anticorrosivo, sensor de gases e na absorção de raios UV em cosméticos (URBANO *et al.*, 2011).

O TiO_2 apresenta três fases cristalinas distintas: anatase, rutilo e broquita. A fase anatase é a mais estudada entre as três, possui estrutura cristalina tetragonal, com quatro átomos por célula unitária e é considerada metaestável (FUJISHIMA, ZHANG e TRYK, 2008). Devido à sua grande área superficial, propriedades físico-químicas, boa estabilidade química, e custo relativamente baixo quando comparado à fase rutilo, esta fase cataliticamente ativa é a mais empregada em descontaminação da água (RODRIGUEZ *et al.*, 2019). A fase rutilo possui estrutura cristalina tetragonal com 2 átomos por célula unitária e é a mais estável termodinamicamente. A broquita possui estrutura ortorrômbica com oito átomos por célula unitária e é, dentre as três, a fase cristalina menos estudada para a titânia, principalmente por sua falta de simetria estrutural e dificuldade de obtenção da fase pura (GONGBING ZHOU, 2019). As estruturas cristalinas das três fases são mostradas na Figura 1, sendo a primeira e a terceira metaestáveis. A fase cristalina interfere diretamente nas propriedades da titânia (FUJISHIMA, ZHANG e TRYK, 2008).

Figura 1 - Fases cristalinas do dióxido de titânio



Fonte: GONGBING ZHOU, 2019

Após a síntese, o TiO_2 é obtido como pó amorfo. Segundo Viana (2011), material amorfo tende a se converter na fase anatase em temperaturas entre 400 °C e 500 °C. Já a fase anatase se converte em rutilo a partir de 800 °C, ou quando submetida à tratamentos térmicos com longa duração.

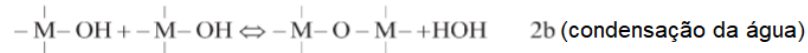
3.2 O processo sol-gel

O processo sol-gel consiste na conversão de uma solução em gel após reações químicas. Este é um método versátil, uma vez que pode produzir géis, pós, vidros, filmes, entre outros (VOROTILOV, ORLOVA e PETROVSKY, 1991). Dentre outras vantagens, o processo é pouco agressivo ao meio-ambiente (A.J. LÓPEZ, J. RAMS, A. UREÑA, 2011).

O processo sol-gel (PSG) foi utilizado industrialmente pela primeira vez para recobrimento de vidros com óxidos pela empresa Schott Glass em 1939. Nessa mesma época, estudos sobre a rota se intensificaram e foi descoberto que o gel não perde a sua estrutura quando submetido a secagem supercrítica, onde o solvente presente nos poros da rede tridimensional sublima. Isso permitiu a produção de sólidos com elevada porosidade (SANTILLI e PULCINELLI, 1995). Nos anos 60, foi comprovada a viabilidade de controlar as reações de hidrólise e condensação da rota sol-gel para obter vidros multicomponentes. Já nos anos 70, houveram muitos estudos visando a utilização do PSG para obter corpos monolíticos de sílica, que são utilizados para fabricar fibras óticas. Na década de 80, a técnica foi amplamente estudada e desenvolvida quando foi descoberta a possibilidade de preparar compósitos de géis impregnados com cadeias poliméricas (SANTILLI e PULCINELLI, 1995).

O PSG necessita de uma solução precursora, que passa por reações, geralmente de hidrólise, que faz com que o precursor se torne uma solução coloidal. Nas condições adequadas, as moléculas interagem, formando uma rede contínua, chamada gel (VIANA, 2011). Geralmente, as soluções precursoras utilizadas são alcóxidos de alguns metais. Estes tipos de soluções apresentam a fórmula geral: M-OR, onde “M” representa o metal, “R” o radical orgânico e “O” o átomo de oxigênio. As reações de hidrólise e de condensação, que tradicionalmente ocorrem no processo, estão representadas na Figura 2.

Figura 2 - Reações gerais do processo sol-gel



Fonte: ALVES KOPP, 2008

Na figura 3 é mostrado o fluxograma geral do PSG.

Figura 3 - Fluxograma do PSG



Fonte: Próprio autor

3.2.1 Formação do sol

A primeira etapa do processo sol-gel é a formação do sol, que é a solução precursora do processo. Os componentes devem ser misturados até a homogeneidade, formando uma solução translúcida, a turbidez pode ser um indicativo de segregação e precipitação de componentes (ALVES KOPP, 2008).

As soluções podem ter base alcoólica ou aquosa, que variam de acordo com o precursor utilizado. Após a formação do sol, o processo continua para a etapa de gelificação.

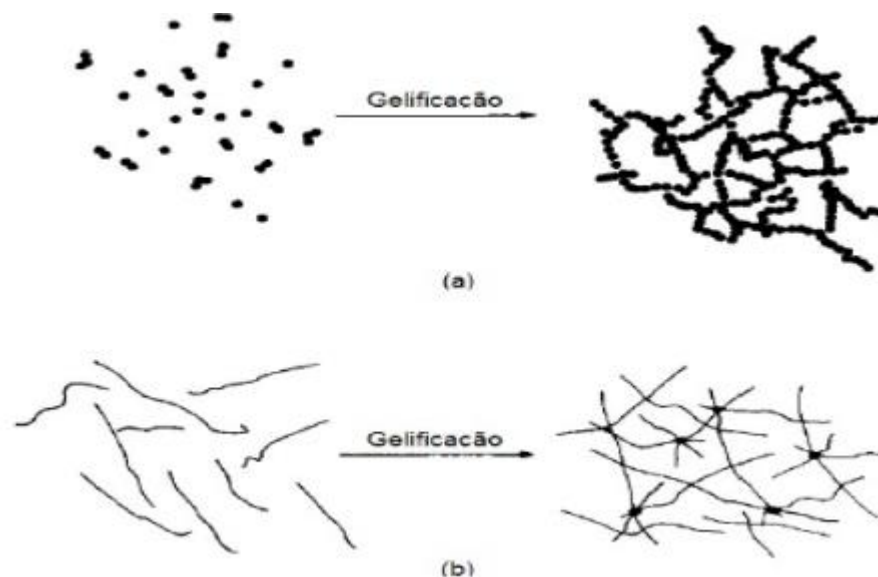
3.2.2 Gelificação

A gelificação é a segunda etapa do processo e corresponde à transição de sol para gel e é caracterizada pelo aumento de viscosidade da solução. Essa transição é irreversível e pode ser motivada pela adição de reagentes, concentração do sol e controle do pH (ALVES KOPP,

2008). Durante a gelificação, o sistema apresenta duas fases: a rede tridimensional de óxido e o solvente no interior de seus poros.

Esta etapa ocorre de maneira distinta em sistemas coloidais, aqueles formados por partículas com tamanhos de 1 nm a 100 nm dispersas em meio líquido; e poliméricos, onde são formados monômeros dispersos no solvente. A diferença no processo de gelificação é mostrada na Figura 4. No primeiro tipo, gel coloidal, ela ocorre pela agregação linear de partículas, formando uma rede, conforme detalhado na Figura 5. No segundo tipo, gel polimérico, ocorre reações de polimerização e a gelificação ocorre devido à interação de cadeias lineares (DE LUCCA BRAGA, 2018).

Figura 4 - Processo de gelificação

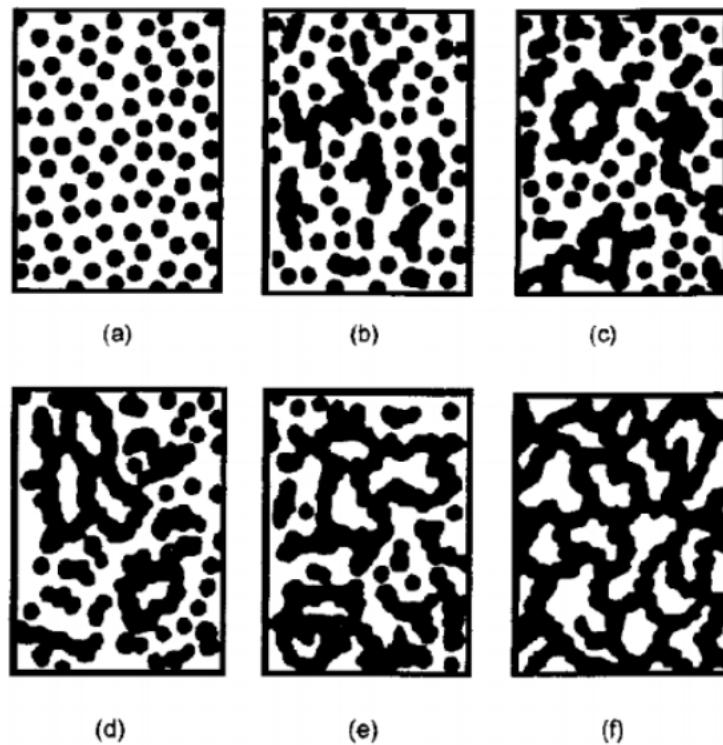


(a) Sistemas coloidais e (b) sistemas poliméricos

Fonte: SANTILLI e PULCINELLI, 1995

Na etapa (a) as partículas coloidais se encontram dispersas na solução. Então, elas começam a se ligar, formando cadeias tridimensionais pequenas e ramificadas, como mostrado em (b). Em (c) é possível observar a formação de cadeias maiores e de regiões de microgel. Quando essas regiões passam a ocupar aproximadamente metade do volume da solução, a viscosidade aumenta, tendendo ao infinito e é possível observar o comportamento elástico. Nesse ponto, ocorre a transição para gel (d). A tendência, é que as cadeias continuem aumentando, formando uma rede até que a região de gel tenha ocupado todo o volume de sol (e, f) (DE JESUS, 2015).

Figura 5 - Etapas de agregação de partículas durante a gelificação de sistemas coloidais



(a) partículas em solução, (b) início da formação de cadeias, (c) aumento das cadeias, (d) transição para gel, (e) aumento do volume de gel e (f) ocupação de todo o sistema.

Fonte: BRINKER et al., 1990

Os géis formados, são classificados de acordo com o tipo de ligação responsável pela formação do gel, e podem ser (ALVES KOPP, 2008):

- **Lamelares:** São sistemas ordenados, com lamelas paralelas. Este tipo de gel é encontrado em alguns materiais naturais, como argilas.
- **Químicos:** Esse tipo ocorre quando a rede polimérica responsável pela formação do gel é obtida através de reações químicas. Um exemplo é o gel de poliacrilamida.
- **Físicos:** As ligações presentes nesses géis são fracas e ocorrem com a variação de parâmetros como pressão e temperatura. Alguns exemplos são a gelatina e o agar-agar.
- **Partículas agregadas:** Esse tipo de gel é considerado intermediário entre os físicos e os químicos. São partículas formadas por reações químicas que se agregam através de ligações fracas. A sílica gel é um exemplo deste tipo.

3.2.3 *Envelhecimento*

A terceira etapa do processo sol-gel é denominada envelhecimento. Nesta etapa, o gel é deixado em repouso antes de passar pela secagem. Ocorre uma migração lenta dos solventes presentes no interior dos poros. Ao passar por esse processo, algumas propriedades físicas do gel podem ser alteradas, pela ocorrência de polimerização, mudança de fase e diminuição na proporção solvente/soluto por evaporação (ALVES KOPP, 2008).

É durante a formação e envelhecimento do gel que ocorre a reação de hidrólise, uma parte importante do processo. Este processo resulta na diminuição do tamanho médio das cadeias formadas (ALVES KOPP, 2008).

3.2.4 Secagem

Durante a secagem ocorre a evaporação da maior parte do solvente. Esta etapa em materiais cerâmicos é um ponto crítico, que tem sido alvo de muitos estudos. A contração irregular pode gerar tensões residuais que não são desejadas no material (ALVES KOPP, 2008).

A via escolhida para a síntese do material interfere diretamente nesta etapa. A utilização de solvente alcoólico diminui consideravelmente o tempo necessário para secagem, se comparado ao aquoso (CHAKRABARTI et al., 1992). Isso ocorre devido à menor temperatura de evaporação do solvente.

É também durante a secagem que é definido o tipo de gel resultante do processo, podendo ser: xerogel, aerogel, vapogel, criogel e sonogel (CHAKRABARTI et al., 1992).

3.2.5 Densificação

A última etapa do processo sol-gel é conhecida como densificação, ou calcinação. Neste momento, ocorre o tratamento térmico dos géis obtidos durante a secagem. A densificação é uma etapa importante, pois define a fase cristalina e, conseqüentemente as características e propriedades do material final. Geralmente, os géis são submetidos a temperaturas elevadas que possibilitam a formação de fases cristalinas estáveis no óxido formado. Durante a esta etapa, ocorre a diminuição de massa do material, devido à desidratação e à queima de resíduos orgânicos (ALVES KOPP, 2008).

3.3 Tratamento hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico (HT) é uma alternativa para a realização da densificação no processo sol-gel. Geralmente, após a secagem é obtido um pó amorfo, que necessita de temperaturas elevadas para se tornar cristalino. Este tratamento consiste na aplicação simultânea de temperatura e pressão controladas no material com a utilização de autoclave ou reator, geralmente em meio aquoso. Seu objetivo é reduzir a temperatura necessária para atingir uma fase cristalina estável no material (DE LUCCA BRAGA, 2018).

O tratamento possui baixo custo operacional, utiliza equipamentos simples e é versátil, permite que sejam alterados condições e parâmetros que levam à propriedades diferentes no material final (DE LUCCA BRAGA, 2018).

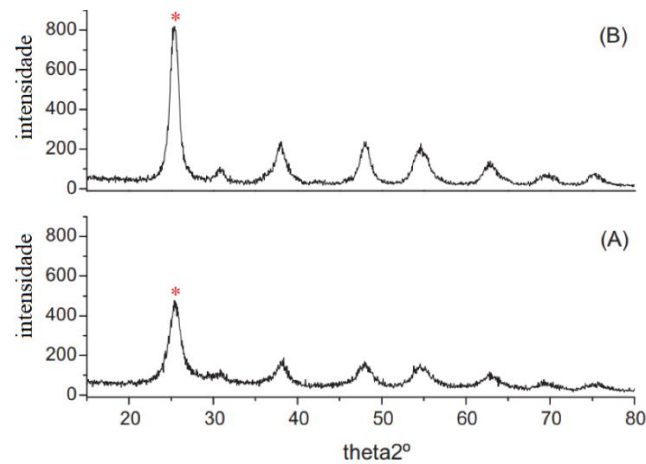
Se realizado em baixas temperaturas, é uma técnica amigável ao meio ambiente por ser realizada em meio aquoso fechado e usar a água como meio de reação. Dessa forma, os reagentes podem ser captados e reutilizados após o fim do procedimento. Geralmente são utilizadas temperaturas entre 100 °C e 300 °C para que a ebulição da água gere uma pressão de vapor e não haja a necessidade de aplicação externa de pressão (WONG; TAN; MOHAMED, 2011).

Além disso, o método tem apresentado algumas vantagens quando comparado ao tratamento térmico tradicional, como: maiores valores de área superficial específica, formação de cristais menores e maior estabilidade das partículas (SECK et al., 2013). Para materiais como a titânia que tem aplicações relacionadas a atividade catalítica, essas características de partículas são importantes (VIANA, 2011).

Para que se obtenha o material com a estrutura desejada é importante que se tenha muita atenção em sua rota de produção. O HT é sensível a pH, temperatura e tempo de tratamento à que a amostra é submetida (WONG; TAN; MOHAMED, 2011).

A técnica vem sendo muito estudada e já possui alguns resultados positivos. Restrepo, Valencia e Marin (2010) conseguiram obter a fase anatase do dióxido de titânio após a realização de tratamento hidrotérmico à 200 °C, por 2 horas. Pulido Melián et al. (2012) conseguiram obter a fase anatase no TiO₂ através de tratamento hidrotérmico à 120 °C, 198 kPa por 24 horas. Na Figura 6, são mostrados os difratogramas de raios X da titânia sintetizada pelo método sol gel com tratamento térmico tradicional e com tratamento hidrotérmico.

Figura 6 - DRX de dióxido de titânio



(a) Seco à 120 °C e (b) com tratamento hidrotérmico

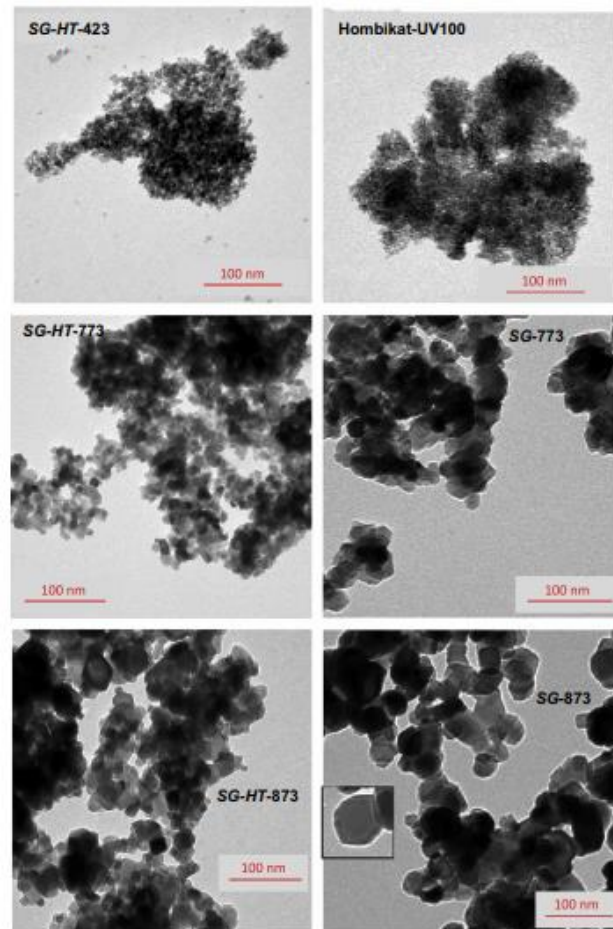
Fonte: Adaptado de PULIDO MELIÁN et al., 2012

É possível observar que as amostras possuem fases e difratogramas parecidos. Entretanto, o pico característico da fase anatase, sinalizado pelo asterisco, é mais intenso e estreito na amostra tratada hidrotérmicamente (B). Isso é um indicativo que, neste caso específico, houve aumento de tamanho de grão com a utilização do método hidrotérmico, mostrado pelo aumento da largura a meio pico da amostra (PULIDO MELIÁN et al., 2012).

Além disso, os estudos de Seck *et al.* (2013) concluíram que o tratamento hidrotérmico favorece a cristalização, que resulta em um tamanho menor de partícula, quando comparado a tratamentos convencionais. Isso pode ser observado na Figura 7 onde está demonstrado um resultado da microscopia eletrônica de transmissão (MET) de amostras sintetizadas por sol-gel e tratamento térmico convencional, identificadas por SG seguido da temperatura de densificação em Kelvin; e as amostras sintetizadas por sol-gel com tratamento hidrotérmico, identificadas por SG-HT, também seguidas pela temperatura utilizada. A imagem identificada como *Hombikat-UV100*, é de um fotocatalisador comercial utilizado para comparação.

É possível observar que a forma das partículas é semelhante para os dois tipos de tratamento: convencional e HT. Entretanto, para todas as temperaturas estudadas pelo autor, as amostras HT apresentaram um tamanho menor de partícula, que proporciona um aumento de área superficial e, conseqüentemente, aumento da atividade catalítica.

Figura 7 - Imagens de MET de titânia sintetizada por PSG, com tratamento convencional e hidrotérmico



Fonte: SECK et al., 2013

3.4 Síntese de TiO₂ pelo método sol gel

A titânia pode ser produzida sinteticamente por diferentes rotas, que resultam em produtos diferentes, como: filmes, pós, cristais, entre outros. As rotas são diferenciadas de acordo com o método utilizado para a obtenção do material (DE LUCCA BRAGA, 2018).

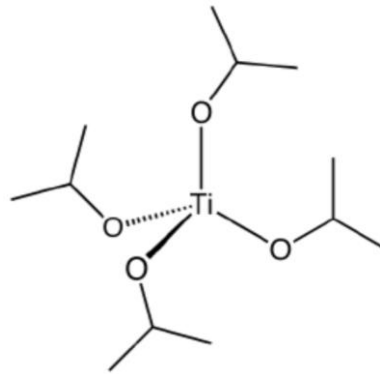
O método sol gel é um dos mais empregados para obter o dióxido de titânio na forma de pó e vem ganhando espaço na produção de filmes, demonstrando sua versatilidade. Para a utilização dessa rota, é importante controlar a estequiometria da reação, para que se obtenha o tamanho de grão, morfologia e pureza desejados (BATISTA, 2010).

Uma das vantagens da utilização do PSG é a facilidade de modificar a rota, sendo possível, e relativamente simples, adicionar elementos, como íons dopantes, que melhoram as características do TiO₂ produzido para a aplicação desejada (BATISTA, 2010). Chen e

Dionysiou (2006) utilizaram o método sol-gel modificado para obter um filme de dióxido de titânio menos poroso sob o substrato de aço inoxidável. Além disso, após modificação, o filme apresentou maior aderência ao aço do que aqueles produzidos pela rota não modificada.

Para a síntese de TiO_2 por sol-gel, um dos principais precursores utilizados é o tetraisopropóxido de titânio (TTIP), cuja estrutura molecular está mostrada na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura molecular do TTIP



Fonte: DE LUCCA BRAGA, 2018

Como solvente, utiliza-se um álcool, que evita a separação inicial das fases. Além disso, é comum a utilização de catalizadores ácidos, como: ácido acético, ácido nítrico e ácido fluorídrico, que tornam agilizam a reação de hidrólise (DE LUCCA BRAGA, 2018).

As reações químicas de hidrólise (Equação 1) e condensação alcoólica (Equação 2) e condensação aquosa (Equação 3), podem ser descritas de maneira específica para a síntese de titânia (DE LUCCA BRAGA, 2018).

Hidrólise:



Condensação alcoólica:



Condensação aquosa:



4 MATERIAIS E MÉTODOS

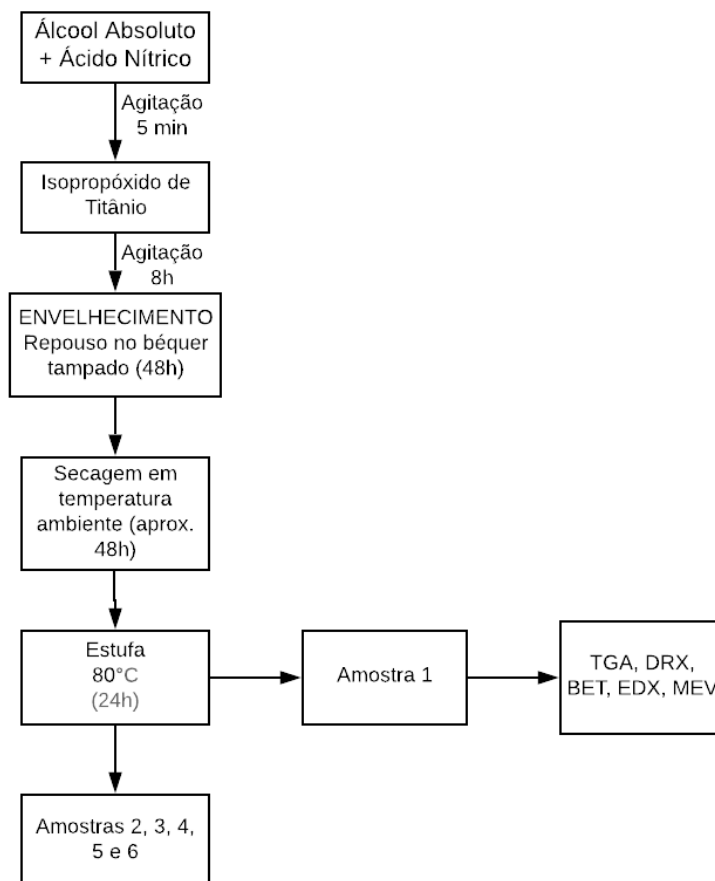
4.1 Materiais

Os materiais foram utilizados da forma como recebidos, sem purificação ou caracterização prévia. Como precursor, foi utilizado o Tetraisopropóxido de Titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), Sigma-Aldrich, $\text{MM} = 284,22 \text{ g.mol}^{-1}$ e pureza de 97,0 %. Como solventes foi utilizado o Álcool Etílico Absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Labsynth, $\text{MM} = 46,07 \text{ g.mol}^{-1}$ e como pureza de 99,5 %. Como catalisador foi utilizado o Ácido Nítrico (HNO_3), Labsynth, $\text{MM} = 63,01 \text{ g.mol}^{-1}$ e pureza de 65,0 %.

4.2 Métodos

Os métodos utilizados na rota sol-gel na preparação das amostras e a caracterização da amostra 1 estão descritos no fluxograma da Figura 9.

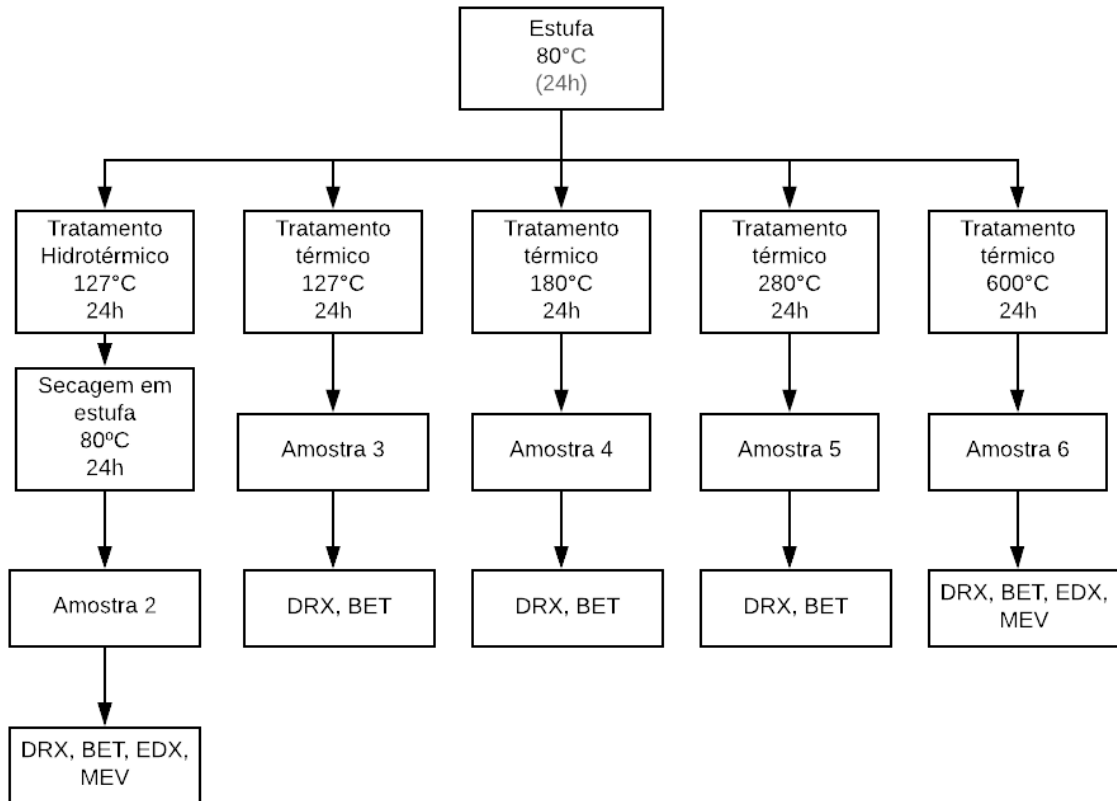
Figura 9 - Fluxograma de métodos utilizados



Fonte: Próprio autor

A continuação dos métodos para a preparação das demais amostras estão descritos no fluxograma da Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma de métodos: Preparo das amostras 2 a 6



Fonte: Próprio autor

4.2.1 Síntese do dióxido de titânio

O TiO_2 foi obtido por via alcóolica, de acordo com o método e a proporção molar de álcool:isopropóxido:ácido de 16:1:1, definidos por Vasconcelos et al. (2012). O álcool etílico e o ácido nítrico foram mantidos em agitação por 5 minutos utilizando agitador magnético modelo C-Mag HS 7 do fabricante IKA. Então, foi adicionado lentamente o precursor isopropóxido de titânio (TiP) e a solução foi mantida hermeticamente tampada em agitação por 8 horas.

A solução permaneceu em repouso por 48 horas na etapa de envelhecimento. O material obtido foi submetido à processo de secagem à temperatura ambiente por 48 horas e, posteriormente, foi colocado na estufa por 24 horas a 80 °C. O TiO_2 sintetizado foi separado em seis amostras distintas e cada uma delas foi submetida à um determinado processo de

tratamento térmico. As temperaturas foram escolhidas arbitrariamente, de forma a cobrir a faixa desde a secagem (80 °C) até a uma temperatura acima da esperada de cristalização do TiO₂ amorfo em anatase (600 °C) (VIANA, 2011) . Comparativamente uma amostra foi submetida à tratamento hidrotérmico em temperatura de 127 °C. A temperatura e equipamento de tratamento térmico das amostras são mostradas na tabela 2.

Tabela 2 - Amostras de TiO₂

Amostra	Tipo de densificação	Equipamento	Temperatura
1	Convencional	Estufa Cienlab	80 °C
2	Hidrotérmico	Autoclave Primatec CS75	127 °C
3	Convencional	Estufa Cienlab	127 °C
4	Convencional	Forno SPLabor SP 1200	180 °C
5	Convencional	Forno SPLabor SP 1200	280 °C
6	Convencional	Forno SPLabor SP 1200	600 °C

Fonte: Próprio autor

A amostra 1 não passou por nenhum tratamento térmico posterior à secagem.

A amostra 2 foi submetida à tratamento hidrotérmico na autoclave vertical Primatec CS75, à 127 °C e pressão de 506625 N.m⁻², por 24 horas.

A amostra 3 foi tratada termicamente em estufa com circulação de ar Cienlab, na temperatura de 127 °C por 24 horas.

As amostras 4, 5, e 6 foram tratadas termicamente em forno SPLabor SP 1200, nas temperaturas de 180 °C, 280 °C e 600 °C, respectivamente, por 24 horas.

Previamente ao processo de caracterização, todas as amostras foram finamente cominuídas utilizando gral e pistilo.

4.2.2 Caracterização do TiO₂

Para caracterizar as amostras, foram utilizadas as seguintes técnicas: Termogravimetria (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX) e Análise de área superficial.

4.2.2.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria foi utilizada para a análise térmica do material. A amostra 1 foi analisada no equipamento DTG-60H da Shimadzu, iniciando em temperatura ambiente até a temperatura de 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar.

4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras 1, 2 e 6 foram depositadas em fita de carbono, metalizadas por 3 minutos com corrente de 1,5 mA no Quick Coater Sanyo Electron SSX-550 e, posteriormente analisadas no equipamento Shimadzu SSX-550, com diferentes ampliações.

4.2.2.3 Fluorescência de Raios X

O FRX foi utilizado para identificar semiquantitativamente os componentes químicos presentes nas amostras 1, 2 e 6. O ensaio foi realizado no equipamento Shimadzu EDX-720 com atmosfera de ar.

4.2.2.4 Difração de Raios X

Para observar a cristalinidade e a fase cristalina presente no material, as seis amostras foram submetidas ao ensaio de DRX. Os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro Philips PANalytical, modelo PW1710, usando radiação CuK α ($\lambda = 1,54$ nm) operado a 35 kV e 50 mA, com varredura contínua de $2\theta = 3,0^\circ$ a $2\theta = 89,9^\circ$ com passo de $0,06^\circ$.

A identificação e cálculo do percentual das fases, assim como o cálculo do tamanho médio de cristalito foram feitos com o auxílio do software *XPowder*, utilizando os cards 781510 0.022 *Rutile* e 861157 *Anatase syn* da base de dados PDF2. O cálculo da composição de fases é feito pelo software com base no valor da área sob os picos de cada fase, calculado pelo método dos quadrados mínimos. O tamanho de cristalito é calculado com base na largura a meio pico, utilizando o método Scherrer.

Para calcular o tamanho médio de cristalito, foi feita uma média simples dos valores encontrados para tamanho de cristalito nos 5 principais picos de cada amostra.

4.2.2.5 Adsorção Gasosa

As seis amostras foram submetidas à análise de área superficial por adsorção de nitrogênio, no equipamento Quantachrome NOVA 2200. As isotermas foram obtidas a 77 K por imersão em banho de nitrogênio líquido. Previamente, as amostras passaram por um processo de degasagem, utilizando tempo e temperatura descritos na Tabela 3. Os parâmetros utilizados na degasagem foram escolhidos garantindo uma alta temperatura para eliminar o gases adsorvidos sem ultrapassar os valores de temperatura nos tratamentos térmicos.

Tabela 3 - Parâmetros de degasagem das amostras

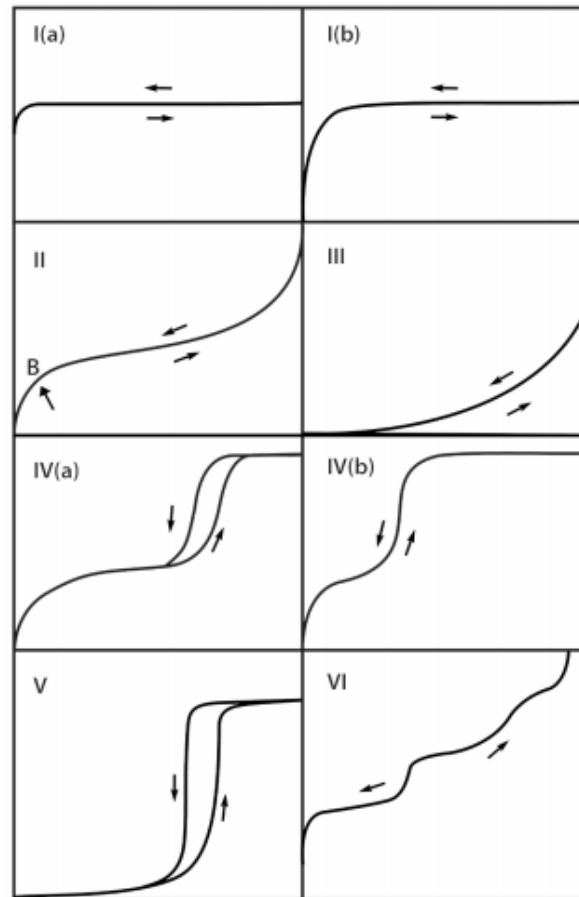
Amostra	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	24	100
2	24	100
3	24	100
4	12	150
5	12	200
6	12	200

Fonte: Próprio autor

Para o cálculo da área superficial específica foi utilizado o modelo matemático Brunauer-Emmett-Teller (BET) multiponto (CORPORATION, 2013). Para a obtenção da distribuição e tamanho médio de poros do material foram utilizados os modelos: DFT (*density functional theory*), ideal para materiais microporosos (LANDERS; GOR; NEIMARK, 2013), considerando o modelo de equilíbrio NLDF para poro cilíndrico de carbono à 77 K; e BJH (Barrett, Joyner, e Halenda), ideal para materiais que apresentam mesoporos e macroporos (MICROMERITICS, 1877).

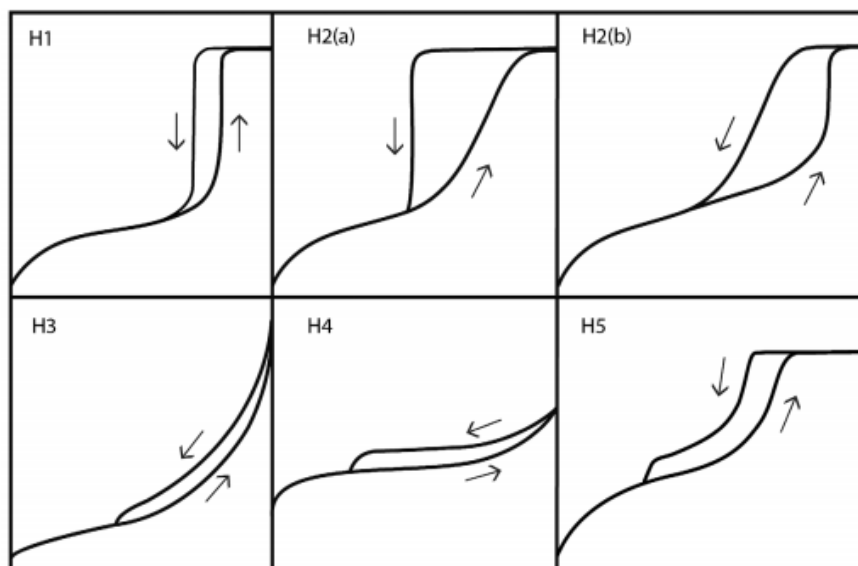
Para a análise das isotermas, usou-se como base o relatório técnico da IUPAC (THOMMES et al., 2015), que classifica as curvas quanto a seus formatos, mostrados na figura 11, e tipos de histerese, mostrados na figura 12.

Figura 11 - Tipos de isotermas segundo relatório da IUPAC



Fonte: Thommes et al., 2015

Figura 12 - Tipos de histerese segundo relatório da IUPAC



Fonte: Thommes et al., 2015

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese do dióxido de titânio

A solução precursora obtida apresentou aspecto translúcido, incolor e estável até o final do envelhecimento, não apresentando sinais de precipitação de partículas, aglomerados ou alterações de coloração. Após o período de envelhecimento, houve um aumento de viscosidade perceptível na solução, que indica a formação do gel (ALVES KOPP, 2008).

A secagem em temperatura ambiente eliminou grande parte dos solventes presente no sistema, e foi obtido um pó aglomerado de coloração branca na placa de Petri, como mostrado na Figura 13. O dióxido de titânio sintetizado via sol-gel por De Lucca Braga (2018) também apresentou aglomerados após a secagem, o que mostra uma tendência da rota.

Os aglomerados foram desfeitos com auxílio de pistilo e gral antes da separação das amostras obtendo um pó branco finalmente cominuído o qual foi separado em seis amostras.

Figura 13 - Dióxido de titânio sintetizado após secagem

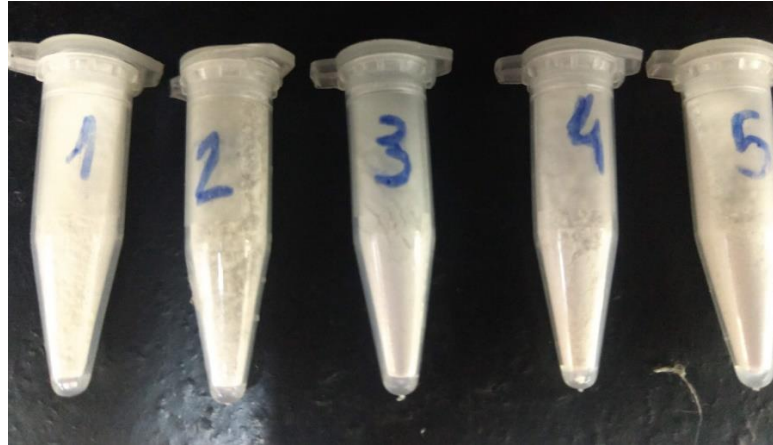


Fonte: Próprio autor

Cada amostra passou pelo tratamento térmico previsto e ao final deste processo os pós, apesar de terem sido submetidas a tratamentos térmicos distintos, apresentaram aparência semelhante. Mantiveram a coloração branca inicial e apresentaram novamente aglomerados,

que precisaram ser desagregados mecanicamente antes de serem submetidas à caracterização. Na Figura 14 são apresentadas as amostras 1 a 5 após o tratamento térmico.

Figura 14 - Amostras 1, 2, 3, 4 e 5 após tratamento térmico



Fonte: Próprio autor

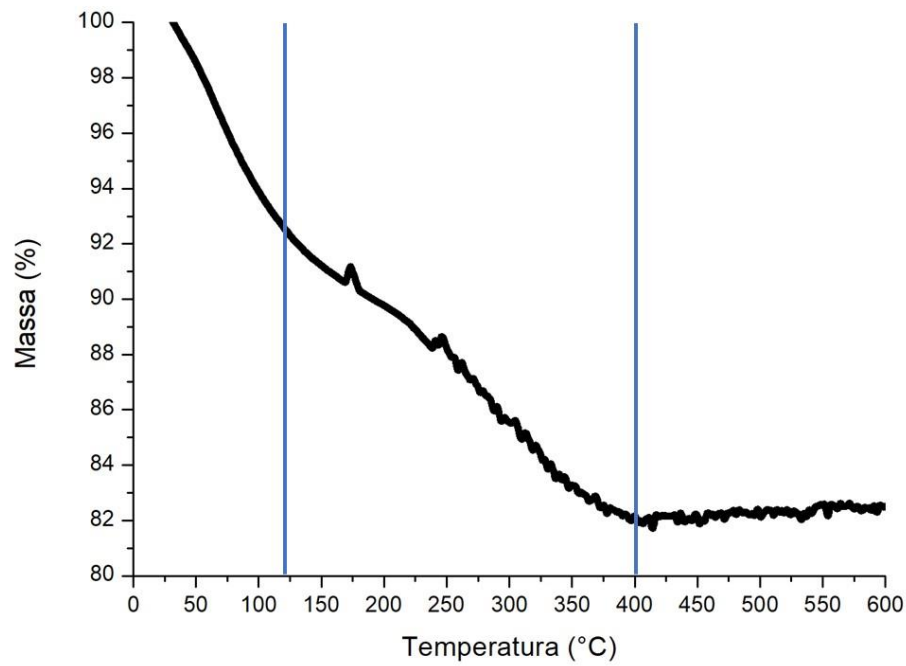
5.2 Termogravimetria (TG)

O resultado do ensaio de termogravimetria (TG) para a amostra 1 está apresentado na Figura 15. Foi observada uma contínua redução de massa a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 400 °C com redução de 18 % em sua massa. O gráfico pode ter seu comportamento dividido em três faixas: 25°C a 120°C, 120°C a 400 °C e 400°C a 600°C. Na faixa de 25 °C a 120 °C há uma perda de 8 % de massa do material, que é característica da evaporação da água adsorvida na superfície das partículas (MAHMOOD; TEZCAN; KARDAŞ, 2018). A pequena perda observada se justifica pela secagem prévia do material a 80 °C por 24 h onde parte dos solventes evapora. Na faixa de 120 °C à 400 °C há uma perda menos acentuada, de 10 % da massa inicial da amostra, relacionado à evaporação e degradação térmica de solventes orgânicos (MAHMOOD; TEZCAN; KARDAŞ, 2018), que para essa rota podem ser resíduos de ácido nítrico, de isopropóxido de titânio, etanol ou isopropanol. A partir de 400 °C, o material apresenta comportamento estável, sem apresentar perda de massa, que representa um resíduo seco de 82 %.

De acordo com a curva termogravimétrica obtida, é possível observar que as amostras tratadas termicamente ou hidrotêrmicamente em temperaturas inferiores à de 400 °C podem apresentar resíduos de água, solventes ou precursores orgânicos adsorvidos em sua superfície,

pois somente após essa temperatura o material para de perder massa, ou seja, são removidos todos os solventes..

Figura 15 - TG da amostra 1 de TiO₂



22

Fonte: Próprio autor

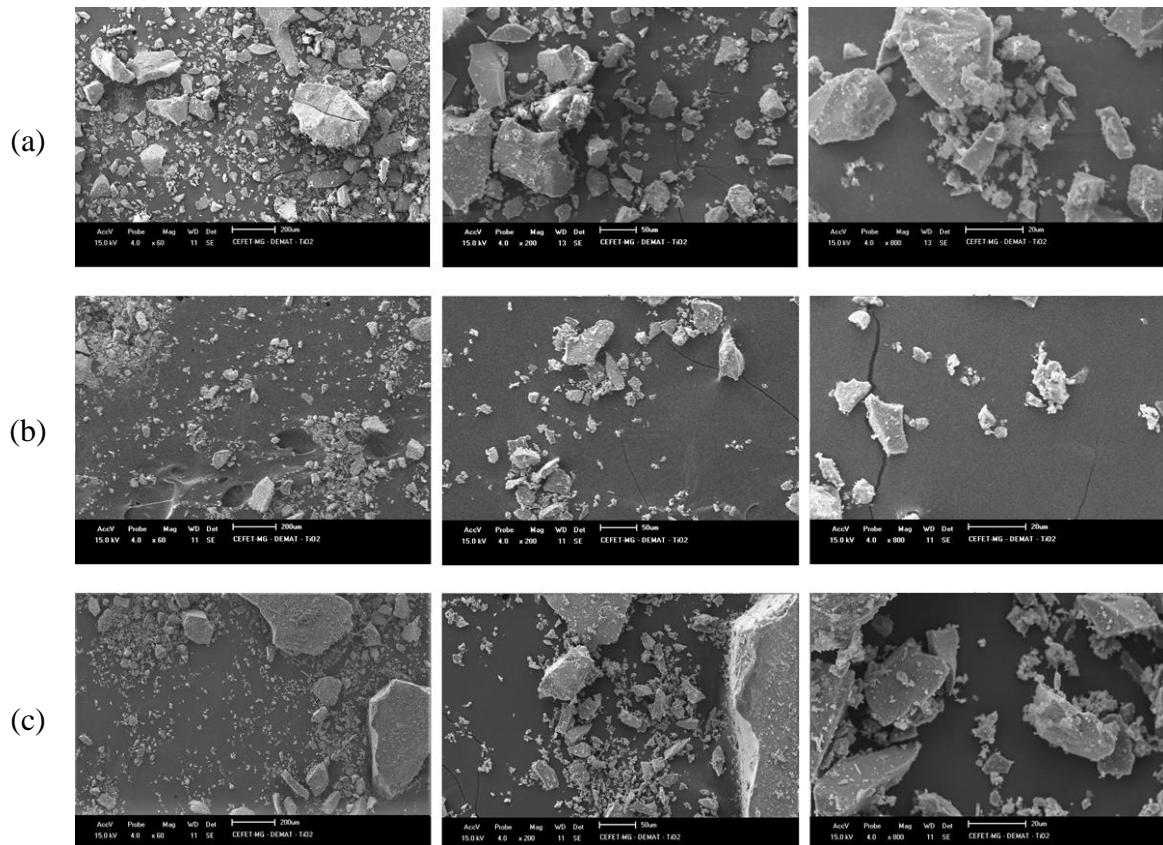
5.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os resultados obtidos com a microscopia eletrônica de varredura são apresentados na Figura 16. Nas imagens apresentadas, o fundo liso e contínuo corresponde à fita de carbono.

É possível observar que todas amostras apresentam partículas de tamanho e forma irregulares, com aspecto de fratura frágil. Isso ocorre, pois após síntese e densificação o material foi desagregado com a utilização de pistilo e gral. Foram feitas imagens com ampliações maiores, mostradas nas Figuras 17, 18 e 19 onde é possível comparar a superfície das partículas fragmentadas. Comparando as imagens obtidas é possível observar que as partículas da amostra 1 possuem superfície mais irregular que as demais. Isso pode ser um indicativo de maior porosidade na superfície. Visto que a amostra 1 não foi tratada termicamente sendo referência ao material obtido na síntese após secagem. É esperada para esta amostra uma baixa, ou nenhuma, cristalinidade. As amostras 2 e 6 apresentaram partículas com superfícies

similares, aspecto mais regulares e menos rugosos que a amostra 1 sendo um indicativo de maior densificação. Saini et al. (2007) obteve superfícies regulares nas nanopartículas de dióxido de titânio calcinadas 400 °C, que cristalizaram em fase anatase. O pó amorfo, que não passou por calcinação apresentou uma superfície menos contínua.

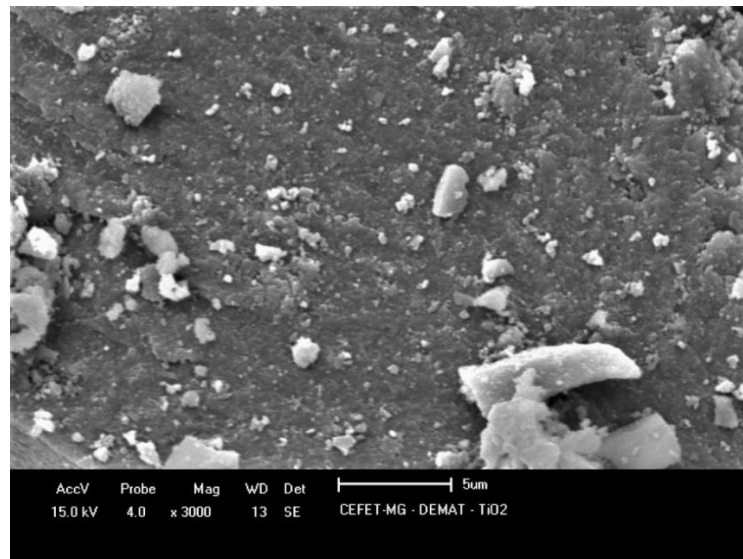
Figura 16 - Imagens de MEV das amostras de TiO₂



(a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 6

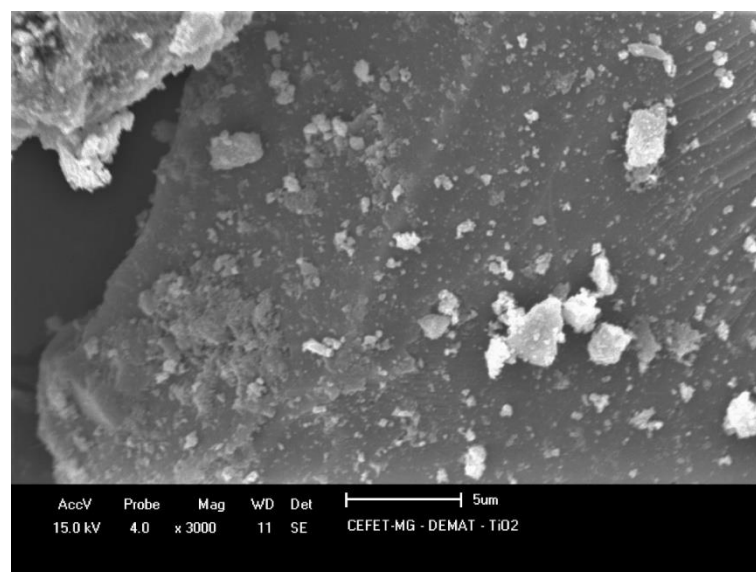
Fonte: Próprio Autor

Figura 17 - MEV com maior ampliação da amostra 1

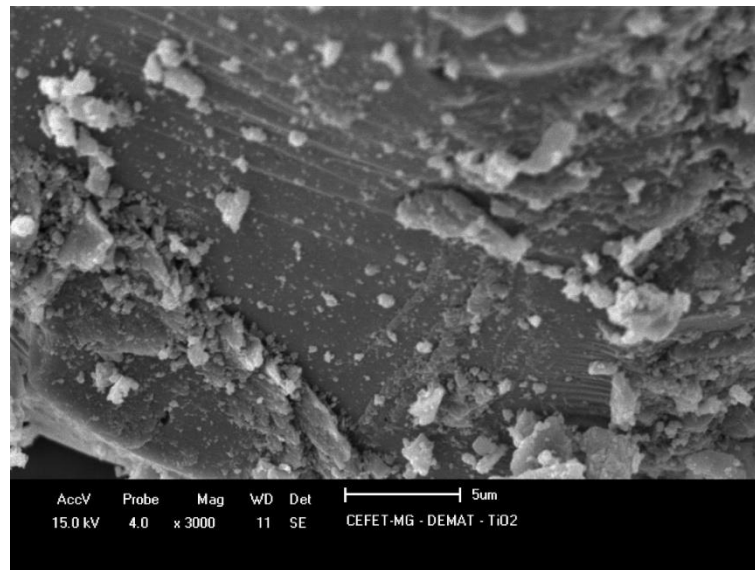


Fonte: Próprio Autor

Figura 18 - MEV com maior ampliação da amostra 2



Fonte: Próprio autor

Figura 19 - MEV com maior ampliação da amostra 6

Fonte: Próprio autor

5.4 Fluorescência de Raios X

Os resultados de FRX para as amostras 1, 2 e 6, calculados na forma de óxido, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado EDX das amostras 1, 2 e 6

Óxido	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 6
TiO ₂	99,8 %	99,8 %	99,8 %
Contaminantes	0,2 %	0,2 %	0,2 %

Fonte: Próprio autor

Foi comprovado que o material obtido é um óxido de titânio onde os elementos Ti e O foram predominantes. Também foi observado o alto grau de pureza do TiO₂. Para a interpretação deste ensaio, é importante ressaltar que os dados obtidos são semiquantitativos (FERRETTI, 2009). O percentual de contaminantes foi de apenas 0,2%.

É possível afirmar que os resultados do ensaio foram satisfatórios, pois obteve-se um percentual de titânia próximo à 100% em todas as amostras analisadas.

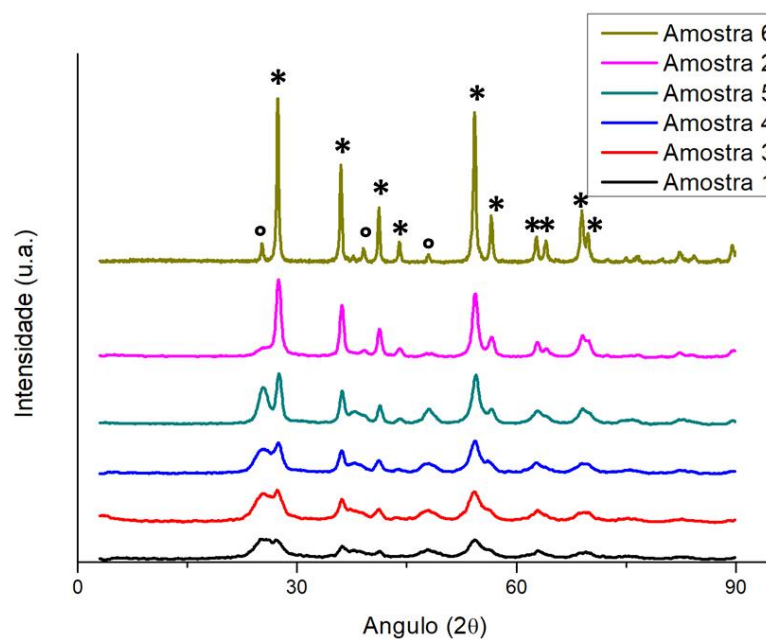
5.5 Difração de Raios X

Os difratogramas obtidos na análise das seis amostras são mostrados na Figura 20, o percentual de cristalinidade e tamanho médio de cristalito para cada amostra são apresentados na Tabela 5.

Observa-se os principais picos da fase anatase, os quais estão sinalizados pelo círculo, e os principais picos da fase rutilo, os quais são destacados com o asterisco. Estas fases foram identificadas através da similaridade com os cards 781510 0.022 Rutile e 861157 Anatase syn, da base de dados PDF2. Através da análise destes dados é possível observar que a rota sol-gel utilizada favorece a formação da fase rutilo, provavelmente devido ao longo tempo de densificação (VIANA, 2011) utilizado nos tratamentos térmicos. Nos difratogramas é possível observar que os picos referentes à essa fase estão presentes em todas as amostras e são predominantes, mesmo na fase mais amorfa. Isso é reforçado pelo percentual de rutilo encontrado em cada amostra, que é apresentado na tabela.

Na tabela, observa-se que as amostras 1, 3 e 4 são predominantemente amorfas, apresentando um percentual de cristalinidade de 1,4%, 12% e 35,6%, respectivamente. As amostras 5 e 6 apresentaram 31,6% e 5,7 % de fase amorfa, respectivamente. Ou seja, são predominantemente cristalinas. Já a amostra 2, que passou pelo HT apresentou 83,9% de cristalinidade, valor intermediário entre as amostras 5 e 6. O tamanho médio de cristalito aumentou com o aumento da cristalinidade, saindo de 3,8 nm na amostra 1 para 27,4 nm na amostra 6.

Figura 20 - Difratograma das amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6



Fonte: Próprio Autor

Tabela 5 - Análise DRX das amostras

Amostra	% Anatase	% Rutilo	% Amorfo	Tamanho médio de cristalito (nm)
1	0,3	0,9	98,6	3,8
3	7,6	4,4	88	4,6
4	9,8	25,8	64,4	4,8
5	19,6	48,8	31,6	9,0
2	16,3	67,7	16,1	14,4
6	6,9	87,4	5,7	27,4

Fonte: Próprio Autor

Além disso, é possível observar que, para as amostras que foram submetidas a tratamento térmico convencional, o aumento da temperatura de calcinação resulta num aumento da cristalinidade do material.

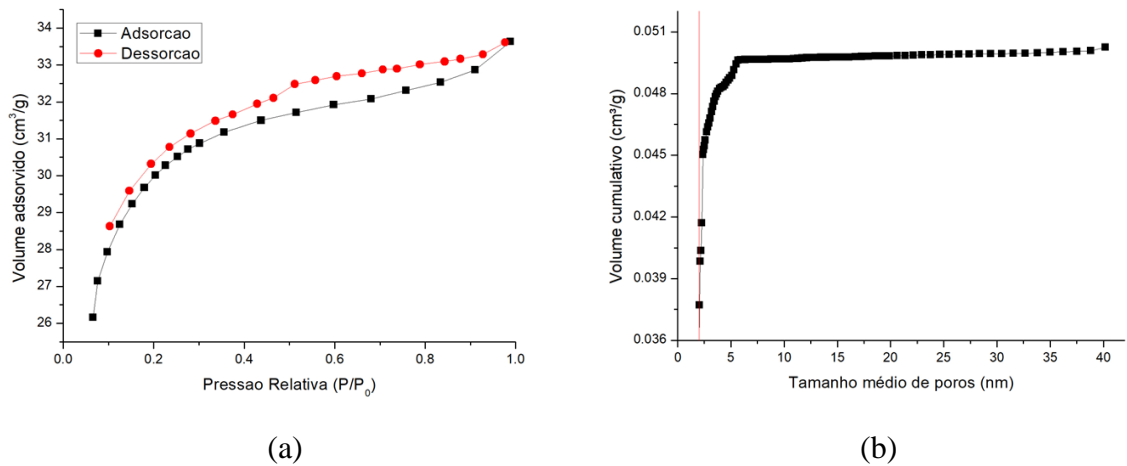
A amostra 2 (tratada hidrotermicamente à 127 °C) apresentou cristalinidade de 84 %, consideravelmente superior à amostra 3, tratada à mesma temperatura em estufa, que apresentou uma cristalinidade de apenas 12 %. O valor obtido na amostra de HT foi próximo ao da amostra 6 (tratada a 600 °C), de 94,3 %. Esses são indícios de que o tratamento hidrotérmico foi bem sucedido e atingiu seu objetivo de gerar uma maior cristalização no material mesmo em baixa temperatura. O resultado foi semelhante ao encontrado por Seck et al. (2013), que obteve uma cristalinidade de 100 %, semelhante no material tratado hidrotermicamente à 150°C e convencionalmente à 500 °C.

5.6 Adsorção Gasosa

Como resultado da adsorção gasosa realizada nas amostras, foram obtidas as isotermas de adsorção, a distribuição de tamanho de poros, o valor de área superficial e de diâmetro médio de poros. Para a análise dos dados, foi utilizado o relatório publicado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC (THOMMES et al., 2015). Para a análise, é levado em conta o formato da curva, dessa forma, são desconsiderados os valores apresentados no eixo y. As amostras 1, 3 e 4 apresentaram comportamento parecido no ensaio, como é possível observar

nas Figuras 21, 22 e 23 onde são apresentadas as isotermas obtidas e a distribuição cumulativa do tamanho médio dos poros em função do volume adsorvido.

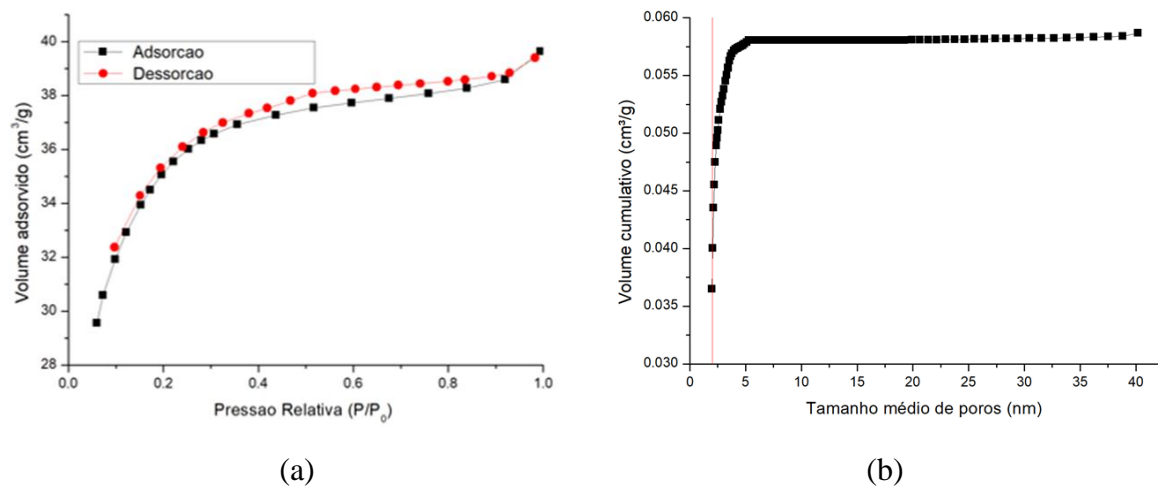
Figura 21 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 1



(a) Isotherms and (b) distribution of pores

Fonte: Próprio autor

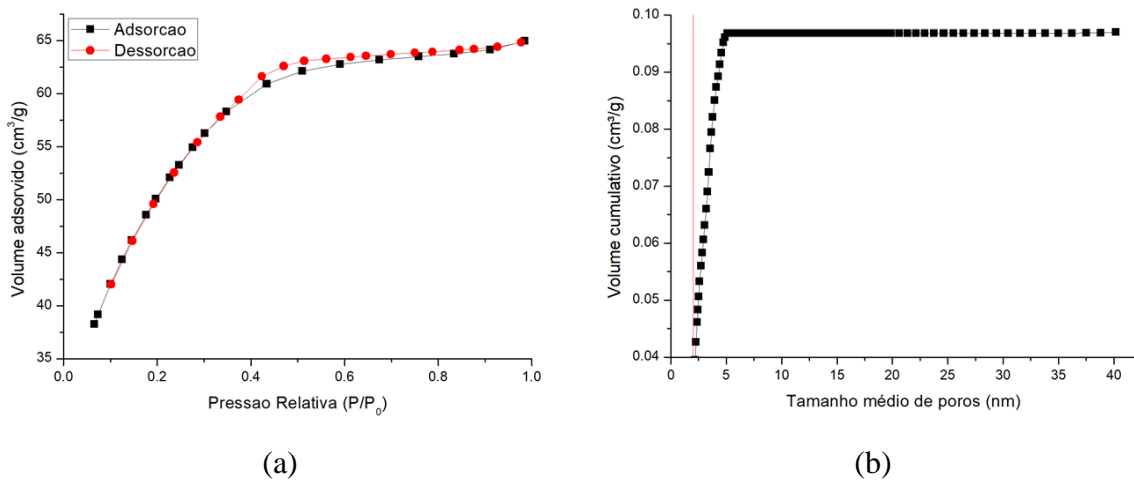
Figura 22 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 3.



(a) Isotherms and (b) distribution of pores

Fonte: Próprio autor

Figura 23 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 4.



(a) Isotermas e (b) distribuição de poros

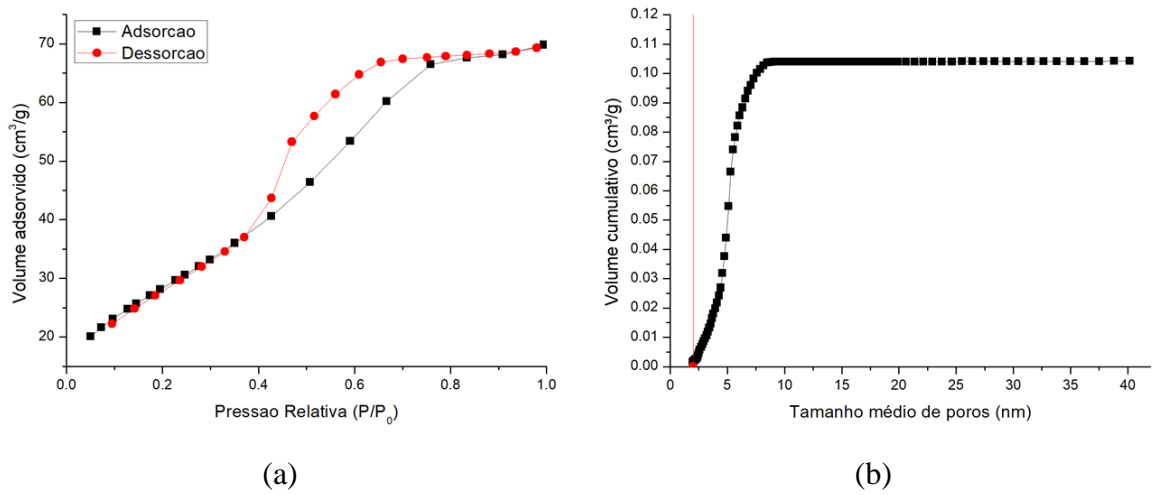
Fonte: Próprio autor

É possível observar que as isotermas apresentam comportamento crescente na adsorção e decrescente na dessorção, com tendência a apresentarem um valor finito quando a pressão relativa se aproxima de 1. O formato das curvas se aproxima dos tipos Ib e IVa estipulados pelo relatório, característicos de materiais microporosos com a presença de pequenos mesoporos, e materiais mesoporosos. A ocorrência de histerese do tipo 4 confirma a presença de micro e mesoporos (THOMMES et al., 2015). Este comportamento é reforçado pela curva à direita, que mostra que a maioria dos poros são encontrados na faixa próxima à dos microporos (até 2nm), sendo caracterizados como microporos. É importante ressaltar que o equipamento utilizado não identifica macroporos e inicia sua medição próximo ao fim da faixa de microporos, sua primeira medida de tamanho de poro ocorre em 1,946 nm.

A amostra 5, que tem seus dados apresentados na Figura 24. Apresentou comportamento diferente das anteriores. Sua isoterma se parece com os tipos IVa e V, possui adsorção com crescimento contínuo em pressões relativas mais baixas, quando se aproxima do valor de 1 no eixo x, apresenta um platô. Os tipos são característicos de material mesoporosos e da presença de micro e mesoporos, respectivamente. Além disso, é possível observar a ocorrência de histerese tipo 2b, associada à presença de mesoporos obstruídos (THOMMES et al., 2015).

As amostras 2 e 6 apresentaram a isoterma com formato semelhante, mas com a histerese diferente, o que resultou em uma distribuição de poros distinta. Isso pode ser observado nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

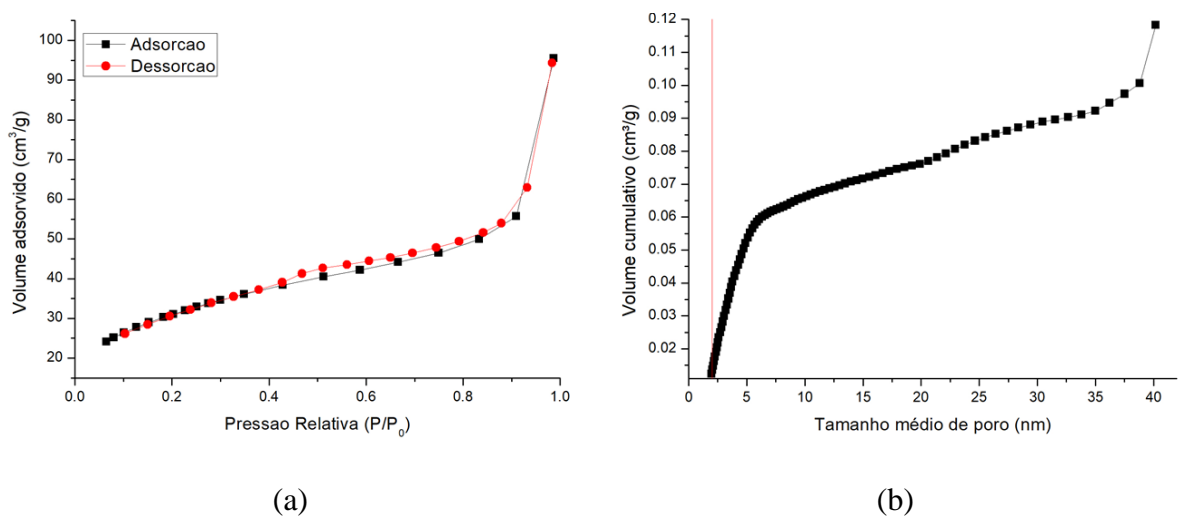
Figura 24 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 5.



(a) Isothermas e (b) distribuição de poros

Fonte: Próprio autor

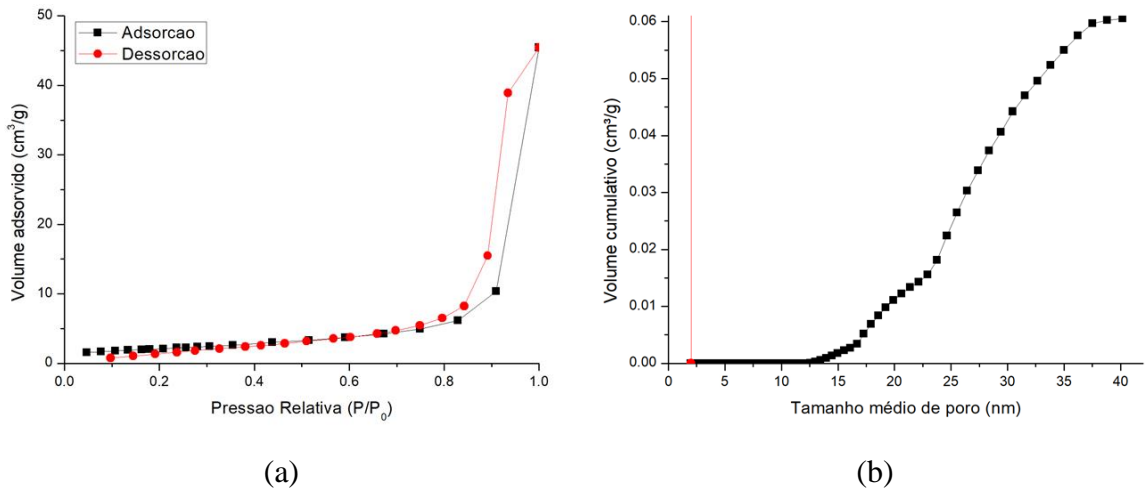
Figura 25 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 2.



(a) Isothermas e (b) distribuição de poros

Fonte: Próprio autor

Figura 26 - Gráficos de adsorção gasosa da amostra 6.



(a) Isotermas e (b) distribuição de poros

Fonte: Próprio autor

Nas amostras 2 e 6, as isothermas tem adsorção crescente e dessorção decrescente, com valor de volume adsorvido que tende a infinito quando a pressão relativa é próxima de 1. De acordo com relatório da IUPAC, as curvas se aproximam do tipo II, característico de materiais macroporosos ou não porosos. Na amostra 2 a presença de histerese do tipo 3 indica a presença de meso e macroporos. Já na amostra 6, ocorre a histerese do tipo 1, que indica a presença de mesoporos distribuídos em uma faixa estreita de tamanho (THOMMES et al., 2015). As curvas de distribuição de tamanho de poros confirmam as análises anteriores, pois na Figura 22 é possível ver que há uma distribuição grande de tamanho de poros. E na figura 23 é possível ver a presença de mesoporos que se concentram em uma faixa mais estreita, de 20 a 30 nm.

Foram analisados também os valores de tamanho médio de poro, de acordo com as metodologias DFT e BJH, e área superficial das amostras, que são apresentados na Tabela 6. A porosidade calculada por DFT é ideal para analisar as amostras 1, 3, 4 e 5, pois de acordo com as isothermas, apresentam microporos. Já o método BJH é ideal para as amostras 2 e 6, que apresentam características de macroporos, segundo suas isothermas (MICROMERITICS, 1877).

Observa-se que as amostras 1 e 3 apresentaram tamanho médio de poro iguais, próximo à faixa de microporos (2,04 nm) e área superficial próxima, 94 e 111 m².g⁻¹, respectivamente. A amostra 4 apresenta um aumento na área superficial e no tamanho médio de poros quando comparada às amostras anteriores, 177 m².g⁻¹ e 2,36 nm. Nas amostras 5 e 6,

que são tratadas convencionalmente a temperaturas mais elevadas, ocorre um decréscimo grande na área superficial, que é de $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na amostra 5 e $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na amostra 6. O tamanho de poros é maior quando comparado às demais amostras: 4,90 nm para a amostra 5 e 2,17 nm para a amostra 6. A amostra 2 apresentou área de $108 \text{ m}^2/\text{g}$ e poros com tamanho médio de 1,42 nm. Considerando o método DFT a amostra 6 apresentou um tamanho médio de poro distorcido.

Tabela 6 - Tamanho médio de poros e valor da área superficial das amostras

Amostra	Tamanho médio de poro (DFT) (nm)	Tamanho médio de poro (BJH) (nm)	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
1	2,04	1,41	94
3	2,04	1,38	111
4	2,36	1,40	177
2	2,60	1,42	108
5	4,90	3,77	10
6	23,77	2,17	8

Fonte: Próprio autor

O resultado encontrado é promissor, pois mostra que a amostra 2, mesmo com maior cristalinidade, continua com valores elevados de área superficial e poros menores. Isso é interessante para a utilização do material em atividades que necessitem de atividade catalítica. A amostra 6, que tem cristalinidade próxima à da amostra 2, apresentou área superficial muito menor que as demais, o que pode indicar menor eficiência na atividade catalítica (VIANA, 2011).

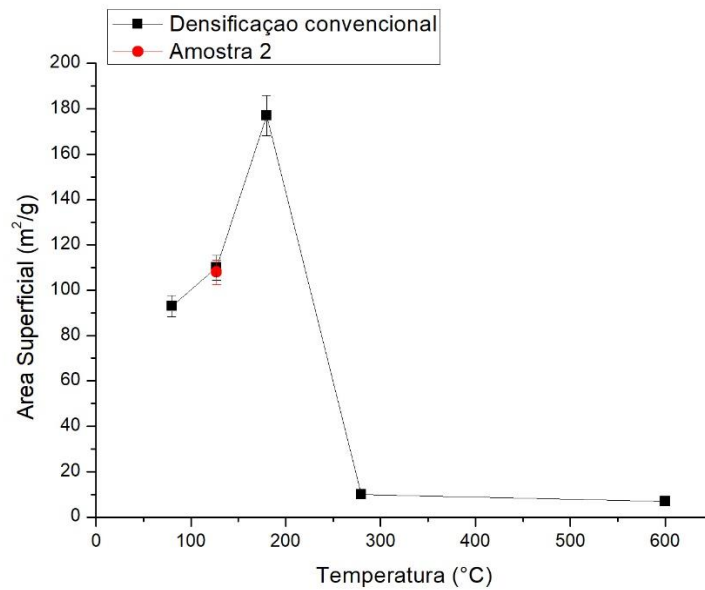
Observa-se que com o tratamento hidrotérmico foi possível aliar o aumento da cristalinidade do material, que conhecidamente aumenta sua resistência mecânica, com a permanência de área superficial próxima à de valores encontrados em amostras predominantemente amorfas.

O resultado mostra uma tendência do HT em preservar a área superficial do material, o que também é identificado nos resultados de Braga (2018), que obteve titânia com área superficial de $167 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ em sua amostra seca e tratada hidrotérmicamente, e $48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ em sua amostra seca e calcinada. Pulido Melián et al. (2012) encontrou área superficial de $178 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ no TiO_2 HT à $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e $24,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na amostra calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, reforçando a tendência descrita.

5.7 Comparativo de amostras

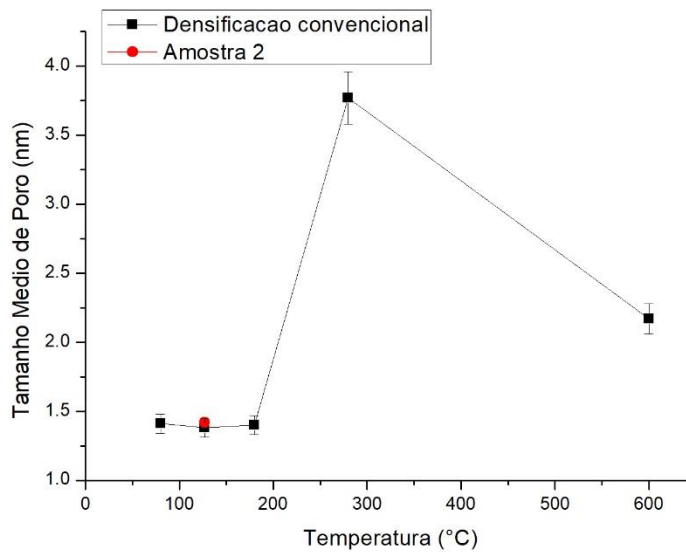
Os gráficos das Figuras 27, 28 e 29 mostram o comportamento das amostras estudadas quanto à área superficial, tamanho médio de poros, segundo método DFT, e percentual de cristalinidade, respectivamente.

Figura 27 - Comportamento das amostras quanto à área superficial

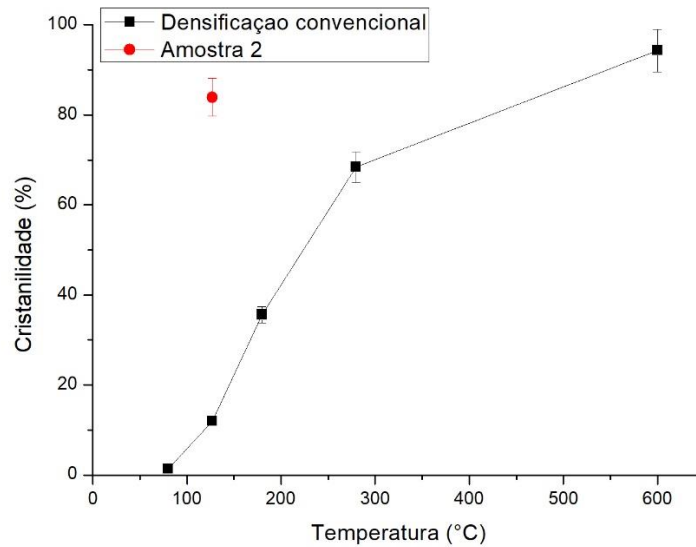


Fonte: Próprio autor

Figura 28 - Comportamento das amostras quanto ao tamanho médio de poros (DFT)



Fonte: Próprio autor

Figura 29 - Comportamento das amostras quanto à cristalinidade

Fonte: Próprio autor

É possível observar que o tratamento hidrotérmico apresentou resultados semelhante de tamanho de poro e área superficial quando comparado à amostra densificada convencionalmente à mesma temperatura. Quando a cristalinidade é analisada, este comportamento é diferente. A cristalinidade obtida na amostra 2 é semelhante à uma densificação convencional de aproximadamente 500 °C, considerando o comportamento do gráfico mostrado na figura 29.

Os resultados obtidos são promissores, pois mostram que o HT tornou possível combinar propriedades importantes para a aplicação catalítica do material, que são: cristalinidade e área superficial elevada, e pequeno tamanho de poros.

6 CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram a possibilidade de obtenção de titânia cristalina em baixas temperaturas com a utilização de tratamento hidrotérmico. Como observado, a amostra HT obteve cristalinidade próxima à da amostra calcinada a 600 °C. Percebeu-se também, que o tratamento não convencional preserva a elevada área superficial do material, que possui valores próximos ao de amostras amorfas.

A solução base para a execução da rota sol-gel foi estável, translúcida e sem precipitados. Dessa forma, foi possível obter a dióxido de titânio cristalino com a calcinação em diferentes temperaturas. Além disso, a partir da solução obteve-se titânia cristalina com a utilização de tratamento hidrotérmico.

Os pós obtidos foram caracterizados com a utilização das técnicas de adsorção gasosa, difração de raio-x, espectroscopia de raio-x, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Dessa forma, foi possível analisá-los quanto ao comportamento térmico, composição química e morfologia.

As análises realizadas possibilitaram a observação da evolução morfológica do TiO₂, tratado da temperatura de secagem à calcinação. Para as amostras densificadas em condições convencionais (1, 3, 4, 5 e 6), a morfologia apresenta uma evolução contínua com o aumento da temperatura: aumenta-se a cristalinidade, o tamanho médio de poros e há uma redução na área superficial.

A amostra 2, tratada hidrotermicamente não segue a evolução contínua de morfologia relacionada à temperatura observada nas demais amostras. Ela foi submetida à mesma temperatura da amostra 3, entretanto, apresentou: cristalinidade elevada (83,9 %), mais próxima à obtida na amostra 6 (94,3 %); morfologia semelhante à da amostra 6 na microscopia; área superficial semelhante à da amostra 3 (amostra 2 – 108 m².g⁻¹, amostra 3 – 111 m².g⁻¹); e uma tendência à ocorrência de macroporos, como na amostra 6. Ou seja, o tratamento hidrotérmico permitiu a cristalização da amostra em baixas temperaturas, mantendo sua área superficial próxima à do material predominantemente amorfo.

7 REFERÊNCIAS

- ALVES, A. K. **Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO₂ por Electrospinning e Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica.** Rio Grande do Sul: UFRS, 2008. 118 p.
- BATISTA, Paulo dos Santos. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio.** 2010. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
- CHAKRABARTI, S.; SAHU, J.; BISWAS, A.; ACHARYA, H. N. Relationship between weight loss and shrinkage during gel drying. **Journal of Materials Science Letters**, 11, 1992. 763-766.
- CHEN, Yongjun; DIONYSIOU, Dionysios D.. TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. **Applied Catalysis B**. Cincinnati, p. 255-264. set. 2005.
- MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION. **Gas Adsorption Theory.** Norcross: Micromeritics Instrument Corporation, 2008. Color.
- JESUS, M. A. **Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ pelo método sol-gel.** 2015. 125f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2015.
- DE LUCCA BRAGA, Rafael Mouco. **Desenvolvimento de filmes finos e precipitados de dióxido de titânio pelo processo sol-gel e tratamento hidrotérmico.** 2018. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- FERRETTI, M. **Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais.** Revista CPC, n. 7, p. 74–98, 2009.
- LANDERS, J.; GOR, G. Y.; NEIMARK, A. V. Physicochemical and Engineering Aspects Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 437, p. 3–32, 2013.
- BALTAR, Carlos Adolpho Magalhães; SAMPAIO, João Alves; ANDRADE, Mônica Calixto de. Minerais de Titânio. In: CETEM (Org.). **Rochas e Minerais Industriais**. 2. ed. Ouro Preto: Cetem, 2008. p. 841-863.
- MAHMOOD, Asad; TEZCAN, Fatih; KARDAS, Gulfeza. Thermal decomposition of sol-gel derived Zn_{0.8}Ga_{0.2}O precursor-gel: A kinetic, thermodynamic, and DFT studies. **Acta Materialia**. Adana, p. 152-159. abr. 2018.
- PÚLIDO MELIAN, E.; DIAZ, O. G.; RODRIGUEZ, J. M. Effect of hydrothermal treatment

on structural and photocatalytic properties of TiO₂ synthesized by sol–gel method. **Applied Catalysis A: General**, v. 411-412, p. 153-159, 2012.

VALENCIA, S.; MARIN, J. M.; RESTREPO, G. Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles using the sol-gel method and a hydrothermal treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, p. 9-14, 2010.

SAINI, K. K. et al., Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by solgel dip coating process. **Jornal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2469-2473, Maio. 2007.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. C. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, n.2, p.171-180, 1995.

SECK, E.I.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; MELIAN, E. P. Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol–gel and sol–gel–hydrothermal synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.400, p.31-40, 2013.

SEEBER, Allan. **Estudo da Sinterização de Titânio Puro em Descarga Elétrica Luminescente em Regime Anormal**.2008. 101 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution** (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9–10, 2015.

VASCONCELOS, D.; COSTA, V.; NUNES, E.; SABINONI, A.; GASPARON, M.; VASCONCELOS, W. Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel. **Materials Sciences and Applications**, Belo Horizonte, 2011.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel**. 2011. 138f. Tese (Doutorado) – Ciências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.

WONG, C. L.; TAN, Y. N.; MOHAMED, A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1669-1680, 2011.