



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

YAGLY GRASIELLE DOS SANTOS GOMES

**Cristalização Hidrotérmica do Gel de TiO_2 Obtido pelo Método de
Decomposição de Complexos e Análise de suas Propriedades
Fotocatalíticas**

Catalão - GO

2018



**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Yagly Grasielle dos Santos Gomes

Título do trabalho: Cristalização Hidrotérmica do Gel de TiO₂ Obtido pelo Método de Decomposição de Complexos e Análise de suas Propriedades Fotocatalíticas.

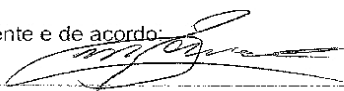
3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Yagly Grasielle dos Santos Gomes.
Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 25 / 10 / 2018

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

YAGLY GRASIELLE DOS SANTOS GOMES

**Cristalização Hidrotérmica do Gel de TiO₂ Obtido pelo Método de
Decomposição de Complexos e Análise de suas Propriedades
Fotocatalíticas**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, para a obtenção do título de mestra em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado.

Catalão - GO

2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Gomes, Yagly Grasielle dos Santos
Cristalização Hidrotérmica do Gel de TiO₂ Obtido pelo Método de Decomposição de Complexos e Análise de suas Propriedades Fotocatalíticas. [manuscrito] / Yagly Grasielle dos Santos Gomes. - 2018.

VII, 78 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2018.

Bibliografia.

Inclui fotografias, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Dióxido de Titânio (TiO₂). 2. Anatase. 3. Rutilo. 4. pH. 5. Fotocatálise. I. Barrado, Cristiano Morita, orient. II. Título.

CDU 546



Relatório de Defesa de Dissertação
 Candidata: **Yagly Grasielle dos Santos Gomes**

Aos 10/10/2018 às 09:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Cristalização Hidrotérmica do Gel de TiO₂ Obtido pelo Método de Decomposição de Complexos e Análise de suas Propriedades Fotocatalíticas.”** apresentada pela candidata: **Yagly Grasielle dos Santos Gomes**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento	Titular	UFG – Catalão

Resultado Final: Aprovada

Parecer da Comissão Julgadora:

A banca atendeu aos critérios de avaliação da banca.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu João Pedro Rocha de Carvalho, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório, que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.



Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado



Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo



Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento

João Pedro Rocha de Carvalho
 Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho
 Assistente em Administração

() Não houve alteração no título. () Houve. O novo título passa a ser:



Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Yagly Grasielle dos Santos Gomes realizada em 10 de Outubro de 2018.

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado

Prof. Dr. Albertineiry Teixeira de Figueiredo

Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento

“Dedico esse trabalho à minha mãe Alair, ao
meu pai Adalberto e aos meus irmãos Mayra e
Adalberto Júnior”

AGRADECIMENTOS

Gratidão é um sentimento belíssimo, que é facilmente sentido, mas raramente expressado. Tenho tanto a agradecer e a tantos que tentarei limitar-me aos que contribuíram de maneira direta para a construção desse trabalho, especificamente, e não para as experiências pessoais também compartilhadas durante esse tempo de mestrado, pois a estes que também tiveram uma importância imensurável o agradecimento será pessoal. Que aqui fique registrado todo meu sentimento de gratidão em vez de palavras.

Ao Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado, orientador e chefe, que esteve sempre disposto a me orientar de maneira prestativa e produtiva. Por ser um orientador extremamente incentivador e um excelente transmissor de conhecimento pelo qual tenho uma grande admiração.

Aos colegas do Laboratório de Óxidos Funcionais Nanoestruturados – LOFN, pela convivência diária durante todo esse tempo, em especial à amiga Ariadne, pelas contribuições diretas nesse trabalho e por desde o início estar sempre disposta a me estender a mão.

Às minhas amigas Andreia e Larissa, que mesmo não sendo da mesma área tiveram uma grande contribuição na construção desse trabalho.

À amiga Sandra, por toda ajuda prestada na reta final do mestrado.

Aos amigos do laboratório de materiais, Murillo e Ana Paula, por todo o apoio prestado na concretização desse trabalho.

À Universidade Federal de Goiás, por permitir que eu concretizasse meu sonho.

À Fapeg, pela concessão de bolsa.

A todos que confiaram em mim, desde sempre.

Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir.

Cora Coralina

RESUMO

Nos últimos anos, o dióxido de titânio TiO_2 vem sendo bastante estudado devido as suas várias propriedades físicas e químicas interessantes, principalmente no que se diz respeito à aplicação em processos fotocatalíticos. Esses processos sempre atraíram o interesse da comunidade científica, principalmente por ser possível a utilização da luz solar como fonte de energia para que a reação aconteça. O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência do pH na cristalização hidrotérmica do gel amorfo de (TiO_2) obtido pelo método de decomposição de complexos por duas rotas distintas variando temperatura e tempo de síntese, onde em uma das rotas os materiais foram cristalizados em um reator de metal e na outra rota utilizou-se um reator de vidro. Tais rotas foram utilizadas por ser um método de processamento relativamente novo, promissor e eficaz para a obtenção desse tipo de material. As amostras obtidas foram caracterizadas por diferentes técnicas: a difração de raios X confirmou a obtenção de materiais monofásicos e também em misturas de fases, com estrutura tetragonal para os polimorfos anatase e rutilo comprovando que o método hidrotérmico é eficiente no controle da síntese das amostras de interesse tendo gastos energéticos bem menores quando comparados a métodos convencionais de cristalização. Utilizando os dados referentes à difração de raio X, foram aferidos os tamanhos de cristalitos (TC) e os valores percentuais de fases presentes em cada amostra. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) e de transmissão (MET), evidenciaram as mudanças no tamanho e na morfologia dos materiais obtidos, especialmente, entre anatase e rutilo quando monofásicos. Os ensaios fotocatalíticos mostraram o melhor desempenho de alguns materiais, principalmente para a amostra cristalizada em valor de pH 7 no reator de vidro, que descoloriu em 99,7% o corante em estudo, isso devido à sua morfologia bem como à composição anatase/rutilo em termos percentuais.

Palavras-chave: Dióxido de Titânio (TiO_2), Cristalização Hidrotérmica, Anatase, Rutilo, pH, Fotocatálise.

ABSTRACT

In recent years, titanium dioxide TiO_2 has been well studied due to its various interesting physical and chemical properties, especially with regard to the application in processes of photocatalytic discoloration. These processes have always attracted the interest of the scientific community, mainly because it is possible to use sunlight as a source of energy for the reaction to happen. The present work had the objective of studying the influence of pH on the hydrothermal crystallization of the amorphous (TiO_2) gel obtained by the complex decomposition method by two different routes varying temperature and time of synthesis, where in one of the routes the materials were crystallized in a reactor metal and on the other synthetic route was used a glass reactor. Such routes were used as a relatively new, promising and efficient processing method for obtaining this type of material. The obtained samples were characterized by different techniques: the X-ray diffraction confirmed the obtaining of monophasic materials and also in mixtures of phases, with tetragonal structure for the polymorphs anatase and rutile, proving that the hydrothermal method is efficient in the synthesis of the samples of interest having energy expenditure when compared to conventional crystallization methods. Using the X-ray diffraction data, the sizes of crystallites (TC), and the percentage values of phases present in each sample were measured. The (MEV/FEG) scanning electron microscopy characterization and (TEM) transmission, evidenced the changes in the size and morphology of the materials obtained, especially between anatase and rutile when single-phase. The photocatalytic tests showed the best performance of some materials, especially for the sample crystallized in pH 7 in the glass reactor, which decoloured the study dye in 99.7% due to its morphology as well as anatase / rutile composition in percentage terms.

Keywords: Titanium Dioxide (TiO_2), Hydrothermal Crystallization, Anatase, Rutile, pH, Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases cristalina do TiO ₂	3
Figura 2 - Sistemas típicos de POA's.....	12
Figura 3 - Mecanismo de fotocatalise na superfície do TiO ₂	14
Figura 4 - Reação de fotocatalise com energias de gap específica para cada polimorfo do TiO ₂	15
Figura 5 - Rota de síntese e cristalização do TiO ₂	21
Figura 6 - Fluxograma detalhado do processo de cristalização realizada no método 1.	22
Figura 7- Reator autoclave hidrotérmico de metal.....	23
Figura 8 - Fluxograma detalhado do processo de cristalização realizada no método 2.	24
Figura 9 - Reator autoclave hidrotérmico de vidro.....	24
Figura 10 - Reator autoclave de teflon.	25
Figura 11 - Forno convencional utilizado na cristalização do gel de TiO ₂	25
Figura 12 -Tempo exato da coleta das alíquotas do ensaios de fotocatalise. ...	32
Figura 13 - Precipitado/gel amorfo de TiO ₂	34
Figura 14 - Estrutura do isopropóxido de titânio.....	35
Figura 15 - Difratoograma das amostras cristalizadas pelo método 1, com valores de pH ácidos.	37
Figura 16 - Difratoograma das amostras cristalizadas pelo método 1, em valores de pH básico.	39
Figura 17 - Amostras cristalizadas em valores de pH 0 e pH 1, das quais apresentaram impurezas.....	41
Figura 18 - Difratoograma referente à amostra em valor de pH 0 sem impurezas, cristalizada pelo método 1.....	42
Figura 19 - Difratoograma das amostras cristalizadas pelo método 2, com valores de pH ácidos.	44
Figura 20 - Difratoograma das amostras cristalizadas pelo método 2, em valores de pH básico.	45
Figura 21 - Difratoograma das amostras cristalizadas pelo método 1 e pelo método 2, em valor de pH 7, comparados à P25.	47
Figura 22 - Difratoograma referente ao material cristalizado a 700 °C e a P25.	48

Figura 23 - Modelo de crescimento ou nucleação de partícula de Ostwald Ripening, as partículas grandes crescem à custa das menores.	50
Figura 24 - Micrografia eletrônica referente às amostras cristalizadas pelo método 1, onde (a), é referente ao valor de pH 0 (FEG/MEV), (b) pH 2 (MET), (c) pH 4 (MET), (d) pH 7 (FEG/MEV), (e) pH 10 (FEG/MEV), (f) pH 12 (FEG/MEV) e (g) pH 14 (FEG/MEV).....	53
Figura 25 - Micrografia eletrônica referente às amostras cristalizadas pelo método 2, em que: (a) refere-se ao valor de pH 0 (FEG/MEV), (b) pH 2 (MET), (c) pH 4 (MET), (d) pH 6 (MET), (e) pH 7 (MET) e (f) pH 9 (MET).	55
Figura 26 - Descoloração do corante Tartrazina apenas com a irradiação da lâmpada.....	57
Figura 27- Gráfico dos ensaios fotocatalíticos referente às amostras cristalizadas pelo método 1, em que (a) 95 → 100 (%) de fotodescoloração, (b) 80 → 95 (%) de fotodescoloração e (c) > 80 (%) de fotodescoloração.	58
Figura 28 - Gráfico dos ensaios fotocatalíticos referente às amostras cristalizadas pelo método 1 que apresentaram os melhores resultados.....	59
Figura 29 - Gráfico dos ensaios fotocatalíticos referente às amostras cristalizadas pelo método 2, em que (a) 95 → 100 (%) de fotodescoloração, (b) 80 → 95 (%) de fotodescoloração e (c) > 80 (%) de fotodescoloração.	60
Figura 30 - Gráfico dos ensaios fotocatalíticos referente às amostras cristalizadas pelo método 2 que apresentaram os melhores resultados.....	61
Figura 31 - Gráfico da ordem de reação referente às amostras cristalizadas pelo método 1.	63
Figura 32 - Gráfico da ordem de reação referente às amostras cristalizadas pelo método 2.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados cristalográficos das três fases cristalinas do TiO ₂	4
Tabela 2- Tabela de detalhamento dos métodos de cristalização usados.	22
Tabela 3 - Amostras cristalizadas pelo método 1, a 200 °C por 2 horas.....	36
Tabela 4 - Quantidade em porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 1, de pH 2 a 6.....	38
Tabela 5 - Quantidade em porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 1, de pH 8 a 12.....	40
Tabela 6 - Quantidade de impureza (Fe) presente nas amostras de pH 0 e pH 1, cristalizadas pelo método 1.....	42
Tabela 7- Amostras cristalizadas pelo método 2, a 95 °C por 72 horas.....	43
Tabela 8 - Quantidade em porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 2, de pH 0 a 6.....	45
Tabela 9 - Quantidade em porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 2.	46
Tabela 10 - Valores de porcentagem anatase/rutilo presente nas amostras de pH 7, comparados à P25.	47
Tabela 11- Tamanho médio de cristalito das amostras cristalizadas pelo método 1.	49
Tabela 12 - Tamanho médio de cristalito das amostras cristalizadas pelo método 2.	51
Tabela 13 - Valores percentuais de descoloração e constante de velocidade aparente para as amostras obtidas pelo método 1.	64
Tabela 14 - Valores percentuais de descoloração e constante de velocidade aparente para as amostras obtidas pelo método 2.	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MATERIAIS CERÂMICOS	1
1.2. DIÓXIDO DE TITÂNIO TiO ₂	2
1.3. PARÂMETROS SINTÉTICOS E A CRISTALIZAÇÃO DO TiO ₂	4
1.4. APLICAÇÃO DO TiO ₂ EM (POA's).....	11
1.5. TIPOS DE SÍNTESE	15
1.5.1. Síntese Híbrida	19
2. OBJETIVOS	20
2.1. OBJETIVO GERAL	20
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. METODOLOGIA	21
3.1. OBTENÇÃO DO PRECIPITADO AMORFO	21
3.2. SÍNTESE E CRISTALIZAÇÃO DO TiO ₂	22
3.2.1. Cristalização pelo Método Convencional	25
3.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	26
3.3.1. Difração de raios X (DRX)	26
3.3.2. Cálculo da Largura à Meia Altura (FWHM) e Tamanho do Cristalito (TC)	27
3.3.3 Quantificação das Fases do TiO₂	28
3.4. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDX/EDS)	29
3.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA.....	30
3.5.1. Microscopia Eletrônica	30
3.5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG e MEV)	30
3.5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	31
3.6. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS	32

3.6.1. Ensaios fotocatalíticos	32
3.6.2. Cinética da Reação	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1. OBTENÇÃO DO PRECIPITADO AMORFO DE (TiO ₂).....	34
4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	36
4.2.1. Método 1	36
4.2.2. Método 2	43
4.3. TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (TC).....	49
4.4. MICROSCÓPIA ELETRÔNICA.....	52
4.5. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS	56
4.5.1. Cinética da Reação	62
5. CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO

1.1. MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos podem ser definidos como compostos sólidos que são obtidos pela aplicação de calor, e às vezes calor e pressão, em que são formados pelo menos por dois elementos, desde que um deles seja um sólido elementar não metálico ou não metálico e os outros elementos podem ser um sólidos metálicos ou outros elementos não metálicos [1]. O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria prima queimada”, isso significa dizer que as propriedades almejavéis desses materiais são atingidas através de um procedimento que envolve um tratamento térmico [2].

Uma definição um pouco mais simples foi dada por Kingery [3], designa a cerâmica como "a arte e a ciência de fazer e usar artigos sólidos, que têm, como componente essencial a argila e são compostos em grande parte de materiais inorgânicos não metálicos". Por outro lado, em uma descrição um pouco mais completa, a cerâmica compreende compostos inorgânicos, não metálicos, não solúveis em água que apresentam contribuições iônicas nas suas ligações químicas e que são mantidos geralmente por ligações covalente e/ou iônica. Juntamente com o desenvolvimento revolucionário da eletrônica na segunda metade do século XX, o enorme potencial dos materiais cerâmicos foi desdobrado e introduzido em um espectro fascinante de dispositivos elétricos e microeletrônicos [4].

A grande variedade de materiais que se enquadram com cerâmica, inclui minerais argilosos, cimento e vidro. Esses materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e calor e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes abrasivos do que metais e polímeros. Com relação à propriedade mecânica dos materiais cerâmicos, são duros, porém muito quebradiços [2].

Normalmente, a forma estrutura cristalina em que os materiais cerâmicos são organizados é mais complexa que a dos metais, posto que eles são formados pelo menos por dois elementos, onde cada tipo de átomo se dispõe de maneira intrínseca no reticulado cristalino. Ademais, as diferentes combinações possíveis dos átomos metálicos e não metálicos possibilitam a formação de

diferentes arranjos estruturais (fases cerâmicas) para a mesma composição [2]. Como referência aos materiais cerâmicos podem ser mencionados os carbonetos, os nitretos, óxidos, silicatos, entre outros [1,3,5].

Na maioria das vezes a palavra cerâmica é associada com escultura, sanitários, azulejos, etc. Apesar de essa visão não está incorreta, ela está incompleta, porque considera apenas a cerâmica tradicional ou à base de silicato. Hoje o campo da ciência ou engenharia cerâmica engloba muito mais do que silicatos e podem ser divididos em cerâmica tradicional e moderna ou avançada. Nossos ancestrais há muito tempo perceberam que algumas “lamas”, quando molhadas, eram facilmente moldáveis em formas desejáveis e que, ao aquecer ficaram rígidas. A formação de artigos úteis da “lama” queimada deve constituir um dos mais antigos e fascinantes empreendimentos humanos [1].

As cerâmicas tradicionais são caracterizadas principalmente por microestruturas porosas com base de silicato bastante grossas, não uniformes e multifásicas. Eles são tipicamente formados pela mistura de argilas. Em um estágio de desenvolvimento muito posterior, outras cerâmicas que não eram argila ou baseados em silicatos e dependentes de matérias-primas muito mais sofisticadas, como óxidos binários, carbonetos, perovskitas e até materiais completamente sintéticos para os quais não existem equivalentes naturais foram descritas, e estas foram chamadas de cerâmicas modernas ou avançadas. As microestruturas dessas cerâmicas modernas eram pelo menos uma ordem de magnitude mais finas e mais homogêneas e muito menos porosas que as de seus equivalentes tradicionais [1].

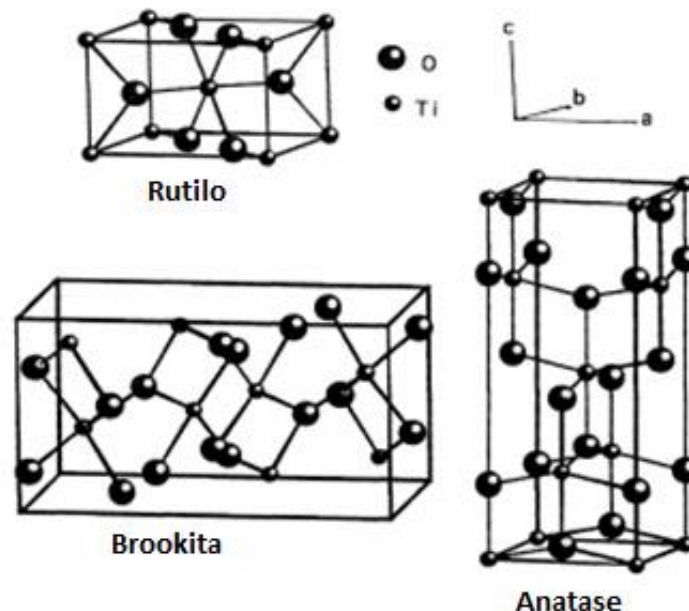
As cerâmicas tradicionais, das quais são à base de argila, são obtidos por um processo simples de moldagem e queima. Já as cerâmicas avançadas têm um processo de síntese mais minucioso em relação às tradicionais, suas aplicações são bem amplas e em oposição às cerâmicas tradicionais, as cerâmicas avançadas são geralmente à base de compostos puros ou quase puros [6].

1.2. DIÓXIDO DE TITÂNIO TiO_2

Na literatura há vários estudos sobre materiais cerâmicos avançados, entre eles, TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , ZnS , CdS , $CdTe$. Todavia, o dióxido de titânio

(TiO₂) se destaca principalmente na aplicação ambiental, em processos fotocatalíticos. O semicondutor dióxido de titânio (TiO₂), tem atraído cada vez mais a atenção no meio acadêmico/científico, devido às suas muitas propriedades físicas e químicas interessantes [7] e pelo fato de possuir uma ampla aplicação em diversas áreas tecnológicas, tais como, na fotocatalise [8], cerâmicas [9], sensores eletroquímicos [10], células solares [11] entre outros, isso devido à sua baixa toxicidade, fotoestabilidade, bem como por sua elevada estabilidade química em uma ampla faixa de pH [12,13,14]. O TiO₂ possui três fases cristalinas, anatase, rutilo e brookita, cujo, as mais significativas são as fases anatase e rutilo [15,16]. Na Figura 1 as fases cristalinas do TiO₂ podem ser visualizadas.

Figura 1 - Fases cristalina do TiO₂.



Fonte: MO, S.-D.; CHING, W. Y., 1995 [17]

Sobre as propriedades das fases cristalina do TiO₂ reportadas na literatura, destaca-se que, a fase rutilo é a termodinamicamente mais estável em altas temperaturas. Enquanto isso, anatase e brookita são obtidas à temperatura mais baixa, sendo que a forma brookita é estável em condições específicas de pressão e a anatase é a fase mais estável na escala nanométrica sendo a mais estudada em aplicações de nanotecnologia [18]. Portanto, à temperatura

ambiente o dióxido de titânio cristaliza na fase anatase, que é termicamente estável até a temperatura de 800 °C, onde ocorre a transição para a fase rutilo que pertence ao sistema tetragonal. Na fase rutilo, o dióxido de titânio também apresenta uma simetria tetragonal estável até o ponto de fusão, 1855 °C [19]. Já a fase brookita cristaliza no sistema ortorrômbico, é metaestável, de difícil síntese e raramente encontrada na natureza [13].

Como o estudo e a compreensão das fases cristalinas do TiO₂ é de grande importância para o desenvolvimento de novos mecanismos de processos de purificação e também para diversas outras áreas, conhecer um pouco de seus dados cristalográficos de acordo com a literatura é de grande relevância. Neste sentido, na Tabela 1 estão listados de maneira sucinta alguns dados cristalográficos do TiO₂.

Tabela 1 - Dados cristalográficos das três fases cristalinas do TiO₂.

Estrutura Cristalina	Simetria	Grupo Espacial	Eixo a (Å)	Eixo b (Å)	Eixo c (Å)	Volume da Célula Unitária (Å ³)	Densidade (g/cm ³)
Anatase	Tetragonal	D4h ¹⁹ I41/amd	3,77	3,77	9,50	136,25	3,89
Rutilo	Tetragonal	D4h ¹⁴ P42/mnm	4,58	4,58	2,95	62,07	4,27
Brookita	Ortorrômbico	Pbca D2h ¹⁵	9,18	5,44	5,14	257,38	4,12

Fonte: SHANNON, R. D.; PASK, J. A., 1964 [20]

1.3. PARÂMETROS SINTÉTICOS E A CRISTALIZAÇÃO DO TiO₂

Nos últimos anos, diversos estudos estão sendo feitos em relação à influência na modificação estrutural e cristalina do dióxido titânio, as quais, estão diretamente relacionadas às alterações nos parâmetros de síntese, tais como: pH e temperatura. Mutuma et al. [21] observou em seu trabalho, o qual partiu da rota

sintética sol-gel modificado, que a variação da temperatura de calcinação de 200 a 800 °C implicaram nas propriedades físico-químicas (tamanho de partícula e cristalinidade) das amostras de TiO₂ sintetizadas, em que, as fases anatase e brookita foram obtidas nas amostras sintetizadas e calcinadas até 800 °C, dependendo também do valor de pH ajustado, isso porque as fases anatase e brookita podem ser obtidas em rotas sintéticas que usam temperaturas menos elevadas para chegar ao produto final.

De acordo com o valor de pH ajustado na síntese, pode-se chegar a uma mistura de anatase, brookita e rutilo ou uma amostra com apenas fase de rutilo pode ser produzida por calcinação adicional das amostras preparadas à temperatura de 600 °C devido à transformação de fase que ocorre durante esse processo. Essa mudança na estrutura do material, se dá devido à elevação na temperatura, pois de acordo com a literatura em condições de temperatura que ultrapassem os 800 °C a fase rutilica torna-se predominante no material [22]. Em contrapartida, com a junção das condições sintéticas pH e temperatura é possível que se direcione a obtenção do produto desejado, como por exemplo, a obtenção TiO₂ rutilico a 600 °C apenas acidificando o meio [21]. Alguns autores atribuem esse fato ao papel desempenhado por cátions e ânions específicos na solução que favorece o crescimento de partículas rutilicas, assim com o aumento da acidez no meio reacional e a concentração da solução aquosa de TiCl₄ favorecem a formação do TiO₂ tipo rutilo [23].

A variação dos valores de pH durante o processo de síntese do material, pode influenciar tanto na obtenção das fases, em que, dependendo do valor de pH ajustado na síntese, pode favorecer a formação de anatase ou rutilo, além de influenciar também no tamanho e na morfologia das partículas. Geralmente, a fase rutilo é a mais estável em valores de pH mais baixos, no entanto, em valores de pH mais elevados, favorece a formação da fase anatase, porém, esse fato não exclui a possibilidade de formação de ambas as fases em toda a faixa de pH [24].

Shahi et al. [24] evidenciaram esse comportamento, onde, cristalizaram o material pelo método hidrotérmico variando o pH do meio, variação esta, ocasionada pelo aumento ou diminuição das concentrações do líquido iônico utilizado para fazer o ajuste de pH. Nas amostras sintetizadas em pH baixo, a

fase rutilo predomina. Esse fato pode ser explicado devido à conectividade do octaedro de TiO_6 , nesse caso seja cineticamente preferida, onde os íons formam uma camada no plano favorável ao crescimento das partículas rútilicas, suprimindo as ligações compartilhadas nas extremidades e aumentando a união entre as partículas, das quais resultam na formação favorável de núcleos de cristal mais rútilicos [24].

Alguns trabalhos reportados na literatura, buscam a obtenção de fases em sua forma pura. A formação de TiO_2 de fase rútilica pura depende fortemente da solução ácida [25]. Jiang et al. [26] em seu trabalho, o qual é baseado na síntese hidrotérmica de TiO_2 , evidenciaram que a fase de rutilo pura TiO_2 pode ser formada em pH 4 ou menor. Em valores de pH mais alto aumenta o crescimento de TiO_2 rútilico com TiO_2 em mistura com a fase anatase. Para avaliar esse fenômeno ocorrido em relação à formação das fases, as amostras sintetizadas tiveram os seus valores de pH variados de 3 a 6, onde apenas as amostras com pH acima de 4 tiveram interferentes de fase anatase.

O surgimento da fase secundária anatase pode estar relacionada com a maior facilidade em que a mesma se forma. Mas, como a fase rutilo é mais estável em temperaturas mais altas, com um tratamento hidrotérmico mais rigoroso ou com uma maior acidificação do meio, as quantidades de traços das partículas de anatase podem ser transformadas na fase rutilo durante o processo de crescimento [25,26].

A utilização de ácidos na síntese do TiO_2 , tem forte interferência no que se diz à tamanho de partículas. Alguns ácidos orgânicos são geralmente usados como modificadores, tais como, como ácido fórmico, ácido acético, ácido dodecanoico, ácido benzóico e ácido gálico [26]. Ambos possuem um grupo carboxila que interagem com o material de maneira a interferir nos comprimentos e nos diâmetros médios dos nanobastões de TiO_2 rútilico resultantes. Jiang et al. [26], além de avaliar a interferência do pH na formação das fases, investigaram a relação com o tamanho das partículas formadas, em que o uso de ácido orgânico mostrou-se favorável à formação de nanobastões de TiO_2 rútilicos de pequeno porte.

O efeito dos modificadores nos comprimentos e diâmetros médios foi mais acentuado na amostra em que foi usado ácido gálico [26]. Quando os ácidos orgânicos contêm dois ou três grupos carboxílicos essas interferências nos tamanhos e diâmetros médios podem ser ainda maiores, tais efeitos foram maiores para as amostras das quais foram usados o ácido tartárico. De modo geral, para os materiais em que esses ácidos citados anteriormente foram utilizados como modificadores, o tamanho médio das partículas foram aproximadamente 67,2 nm de comprimento e 30,6 nm de diâmetro. Por outro lado, uma amostra sintetizada sem utilização de algum tipo de modificador teve seu comprimento médio bem mais elevado, de 105,6 nm e um diâmetro médio de 47,2 nm [26].

A razão pela qual o uso de modificadores interferem de maneira tão significativa no tamanho das partículas, pode estar diretamente relacionada com os grupos presentes em suas estruturas. Como no caso do ácido gálico, as amostras das quais ele foi usado como modificador, estas apresentaram os menores tamanhos entre todas as amostras sintetizadas. Uma molécula de ácido gálico contém um anel benzênico, um grupo carboxila e três grupos hidroxila [26]. Portanto, associa-se que o efeito estérico dos modificadores está presente no processo de crescimento de cristal, de modo que o efeito estérico do anel de benzeno desempenha o papel de controlar efetivamente o crescimento dos cristais. A formação de nanobastões de TiO_2 rutilico com os menores tamanhos de partículas e as distribuições de tamanho mais estreitas, também devem estar ligadas à forte interação entre grupos de três hidroxilas de ácido gálico e a superfície de nanopartículas de TiO_2 protonadas [27].

A presença de íons na solução é, de fato, de suma importância para a formação das fases do material. Imran, Riaz e Naseem [28], investigaram a influência do pH na cristalinidade do material, em que, para valores de pH baixo, 1, o material obtido apresentou amorfismo, embora o aumento do pH para 3 tenha resultado na formação de nanopartículas de titânio de fase rutilica altamente cristalina. O Comportamento amorfo no pH baixo (pH 1) surge devido à baixa concentração de íons hidroxila. Como resultado, o crescimento da fase de titânia não ocorre devido à falta de presença de íons Ti-OH , sucedendo em comportamento amorfo. Como os íons hidroxila desempenham o papel de

“pontes” entre os átomos de Ti, a baixa concentração deles na solução de partida, pode refletir diretamente na cristalinidade do material final. Por essa razão, pode-se sugerir o porquê das partículas aumentarem em valores de pH básico [28].

A questão de controle de fases mudando apenas as condições sintéticas no processo de obtenção do dióxido de titânio, é uma questão de grande interesse e bastante estudada devido à grande aplicabilidade do material. Tsega e Dejene [29] sintetizaram pelo método sol-gel e em diferentes valores de pH (3 a 8) o TiO_2 , acidificando o meio com uma solução de ácido clorídrico (HCl), calcinando as amostras a 500 °C por 2 h e chegaram à conclusão de que os efeitos do pH modificaram as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de nanopartículas de TiO_2 . Em pH 4,4-6,8, apenas a fase anatase do TiO_2 foi observada. Sob forte condição ácida a pH 3,2 rutilo, brookita e anatase coexistem, mas o rutilo é a fase predominante. O valor de deformação aumentou e o tamanho do cristalito diminuiu como o aumento de HCl [29]. A diminuição do tamanho do cristalito em valores de pH abaixo de 5 foi atribuída às interações repulsivas entre o ácido clorídrico e a solução precursora (tri-cloreto de titânio) que inibe a coalescência dos nanocristalitos e impede o crescimento de partículas [30].

É sabido que, os reagentes e condições utilizados na síntese do TiO_2 determinam fortemente as propriedades físicas e químicas chave dos fotocatalisadores. Em particular, as principais propriedades relevantes para o desempenho catalítico são: área superficial, estrutura cristalina e fases cristalinas presentes, química de superfície e comportamento óptico [31]. De modo geral, quanto maior a área da superfície, maior a atividade catalítica, de acordo com as reações envolvidas no processo fotocatalítico. No entanto, em materiais como o TiO_2 , a área da superfície está fortemente ligada ao grau de cristalinidade e tamanho do cristal. Em geral, grandes áreas superficiais correspondem a materiais com cristalinidade relativamente baixa e/ou tamanho de cristal pequeno [32].

Cano-Casanova et al. [33] estudaram em seu trabalho a influência das concentrações de ácidos (HCl) na estruturas do material (TiO_2) preparado pelo método hidrotérmico, variando as concentrações de 0,5 a 12 M. Onde, em geral,

para as maiores concentrações de HCl, a fase predominante foi rutilo, concluindo também que a área superficial diminui à medida que a concentração do HCl aumenta. A formação preferencial de fases não está relacionada somente à concentração de ácido, mas também com a natureza dos ânions usados, que reflete diretamente no processo de nucleação, no crescimento do cristal e a morfologia do TiO₂. Os ânions SO₄²⁻ e CH₃COO⁻ poderiam retardar a formação de rutilo, enquanto esta fase é facilmente formada em HNO₃ ou meio de HCl [34]. Além disso, a presença de ânions Cl⁻ levam a cristais de TiO₂ menores quando comparado aos outros ânions [35].

O método hidrotérmico é amplamente utilizada para a obtenção de TiO₂, dos quais podem ter diversas aplicações. Sun et al. [36] averiguaram em seu trabalho, a eficiência da síntese hidrotérmica na obtenção de nanotubos de TiO₂ a partir de nanofios unidimensionais de TiO₂. A estrutura de TiO₂ que se cristalizou foi anatase. O favorecimento da fase anatase pode ser explicada pela síntese ter sido feita em meio alcalino e em temperatura menos elevada (180 °C). O resultado positivo em relação ao produto final e também sobre a fase formada, mostra o quão importantes são as condições sintéticas para que se chegue ao resultado almejado.

A aplicação de TiO₂ também é relatada na área da saúde, como exemplo, para a utilização em implantes ortopédicos. Essa utilização tem como objetivo minimizar os casos de infecções causadas por implantes feitos de materiais comumente usados. Jaggessar et al. [37] em sua pesquisa, avaliaram várias superfícies nano-texturizadas de TiO₂ sintetizados por meio da síntese hidrotérmica, variando a concentração de NaOH, tempo de reação e temperatura de reação, onde puderam avaliar a influência desses parâmetros principalmente na morfologia do material. Embora todas as micrografias mostrar a formação de estruturas aleatórias, o arranjo e a densidade da nanoestrutura espacial, o tamanho variou com as mudanças nos parâmetros do processo.

A amostra de base (1 M NaOH) resultou em nanofios individuais, espaçados aleatoriamente e distintos um do outro com um comprimento médio de 298 ± 33 nm. A amostra (IncConc), onde a concentração de NaOH foi duplicada (2 M NaOH), mostra uma estrutura muito diferente em comparação com as amostras de base, formando uma “malha de arame” interconectada

formada com grandes comprimentos de fibra (aproximadamente 690-1200 nm) em comparação com os nanopilares individuais observados na outra amostra. A formação dessa malha densamente compactada, pode ser ocasionada pelo aumento do número de locais de nucleação em concentrações mais altas de NaOH. Os nanofios nessa matriz densa formaram-se em ângulos aleatórios até a superfície do substrato, fazendo com que os fios se fundissem com os nanofios vizinhos criando assim uma matriz altamente conectada [38].

O aumento na concentração de NaOH de 1 M (Base) para 2 M (IncConc) implicou em maiores tamanhos de cristalitos. A maior concentração do precursor causou um aumento no crescimento e nucleação dos cristalitos, aumentando o tamanho médio do cristalito [39]. Em contraste, o aumento da temperatura de reação de 120 °C (RedTemp) para 240 °C (Base) resulta em tamanhos menores de cristalito, indicando que a coalescência de cristal (sinterização) é menos efetiva a uma temperatura mais baixa [37].

A importância dos parâmetros de síntese no método hidrotérmico é novamente comprovada no trabalho de Erdogan et al. [40], onde a temperatura, tempo de síntese e a molaridade da solução influenciavam no produto final. Mas a maior influência notada foi em relação à molaridade da solução e principalmente a natureza do íon em questão. Com esse objetivo, a molaridade da solução com ácido nítrico HNO₃ foi variada em (1M, 3M e 8M). Na maioria das amostras cristalizadas, houve a formação do material com mistura de fase anatase e rutilo, ressaltando que a amostra cujo a molaridade foi a mais baixa (1M), teve como única fase cristalizada o TiO₂ anatásico.

As baixas concentrações de HNO₃ produziram cristais de anatase em vez de cristais de rutilo. Meios ácidos geralmente favorecem a formação de rutilo. Quando o HCl é usado no tratamento hidrotérmico do TiO₂, a fase resultante é geralmente rútilica [41]. A síntese hidrotérmica assistida por HNO₃ produziu misturas anatase-rutilo devido ao fato de que Ti tem maior afinidade aos íons NO₃⁻ do que aos íons Cl⁻, o que promoveu a cristalização de anatase. À medida que a concentração de ácido aumentou, a fase de rutilo na estrutura aumentou e a maior quantidade de fase de rutilo foi obtida. Esse fato é consistente com a sugestão de que um grande número de íons NO₃⁻ favoreceriam a ligação compartilhada entre os íons e os complexos [42]. A

ligação compartilhada de canto promove a formação de rutilo, enquanto o anatase é promovida com ligações compartilhada de borda [40]. Shen et al. [43] relataram que a síntese hidrotérmica assistida por HNO_3 com o precursor H-titanato resulta em rutilo puro por divisão de titanatos quando a molaridade do ácido é maior que 7.

Apesar de o dióxido de titânio existir em três fases diferentes, algumas são mais apropriadas para determinada finalidade, por isso ter o controle das fases na rota sintética torna-se de suma importância para o estudo e aplicações desse material. Para a fotoluminescência, por exemplo, materiais sintetizados em pH 7 têm boas propriedades óticas [25], outros trabalhos relatam também que a fase pura anatase é excelente para esse tipo de aplicação [29].

1.4. APLICAÇÃO DO TiO_2 EM (POA's)

Embora o dióxido de titânio possa ser utilizado em várias áreas, a que mais se destaca é em fotocatalise heterogênea. Ohno et al. [44] evidenciaram que a existência das diferentes fases do mesmo semicondutor oferece uma propriedade de efeito de junção sinérgica. Por exemplo, o TiO_2 bifásico com uma mistura anatase/rutilo como a encontrada no material comercial Degussa P-25, que é um bom fotocatalisador, devido à presença desse efeito de junção que aumenta sua separação de elétron-buraco. Sugeriram também que a grande flexão de banda no rutilo é responsável pela alta reatividade dos pós Degussa P-25 (mistura de titânia AR) na oxidação fotocatalítica do naftaleno no ar.

Apesar de a fase brookita ser difícil de ser obtida, Ismail et al. [45] mostraram que a fase do brookita é um fotocatalisador potencialmente bom devido à sua baixa simetria e seu gap de bandas que são próximas ao da anatase. Assim, o TiO_2 bifásico com mistura (AB) ou (AR) tem o potencial de se tornar um melhor fotocatalisador heterogêneo do que o anatase pura devido à maior separação do portador de carga [46].

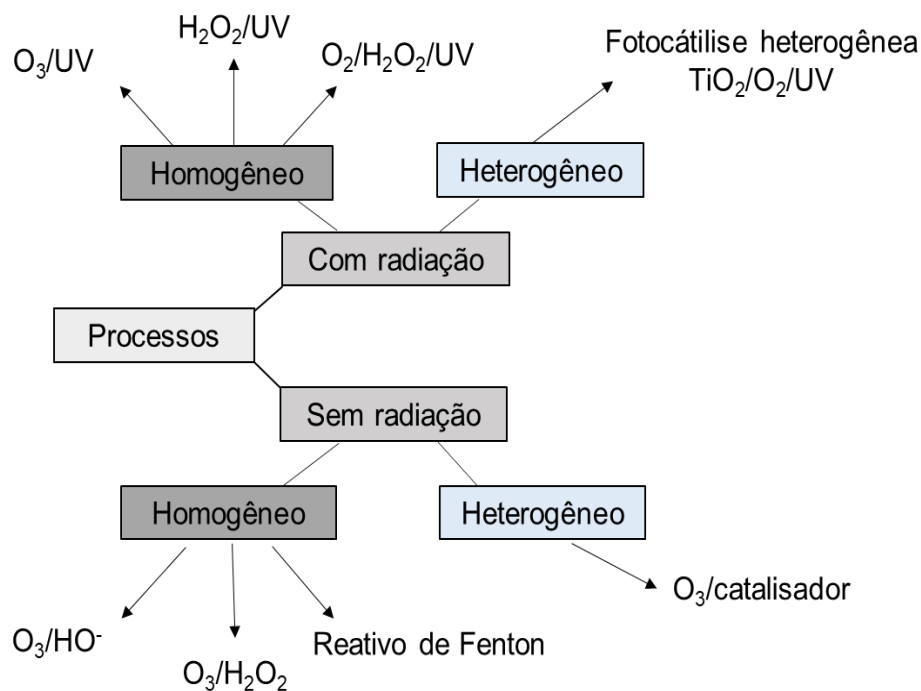
Nesse sentido, o dióxido de titânio (TiO_2) é o composto mais utilizado, pelo fato de ser um material não tóxico, ser quimicamente estável e possuir custo relativamente baixo. Além do mais, o (TiO_2) é um material fotoestável, tornando-o adequado para aplicação em oxidação catalítica, devido ao seu grande

potencial de destruição de poluentes em soluções aquosas através de oxidações direta e indireta.

Esse processo se encaixa no que chama de POA's (Processo Oxidativos Avançados), dos quais, são baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), agente altamente oxidante, podendo reagir com uma grande variedade de classes de compostos orgânicos.

Os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea) [47,48]. Na Figura 2 estão representados os sistemas típicos de POA's.

Figura 2 - Sistemas típicos de POA's.



Nesse processo, o TiO_2 é capaz de atuar como oxidante e redutor, este fato o torna vantajoso em relação aos demais processos nos quais apenas a oxidação da matéria orgânica é possível [49].

De acordo com Souza [50] a pouca eficiência, alto custo e complexidade funcional dos tratamentos existentes para a retirada de substâncias

recalcitrantes em efluentes como por exemplo: a degradação de compostos poluentes provenientes de resíduos das indústrias farmacêuticas fazem com que as tecnologias alternativas tenham ganhado muita atenção nos últimos anos. Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm sido considerados práticas promissoras para a remoção de poluentes orgânicos tóxicos e/ou recalcitrantes em soluções aquosas.

Na maioria das vezes, os compostos encontrados em efluente de refinaria são compostos orgânicos com grande conjugação de ligações duplas. Estas ligações podem ser quebradas com os POA's constituindo moléculas menores, tornando o efluente mais biodegradável. Ademais, um dos motivos dos POA's estarem atraindo cada vez o interesse dos estudiosos é, pelo fato serem mais sustentáveis em longo prazo e proporcionar a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas transformados em CO₂, H₂O e ânions inorgânicos (compostos não tóxicos ou menos tóxicos) [48,51].

A fotocatalise na superfície do TiO₂ é baseada no bombardeado com fótons de luz UV (de uma fonte artificial ou luz solar) [52]. Estes fótons fazem com que os elétrons (e⁻) sobre a superfície do fotocatalisador sejam excitados na banda de valência se a energia dos fótons for maior do que o gap, fazendo com que o (e⁻) suba para a banda de condução. Uma vez que o (e⁻) tenha absorvido a banda de condução (e⁻_{CB}), um buraco positivo é formado na banda de valência (h⁺_{VB}) de acordo com a Figura 3 e Equação 1 [53].

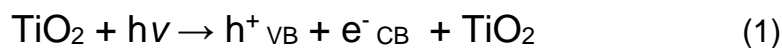
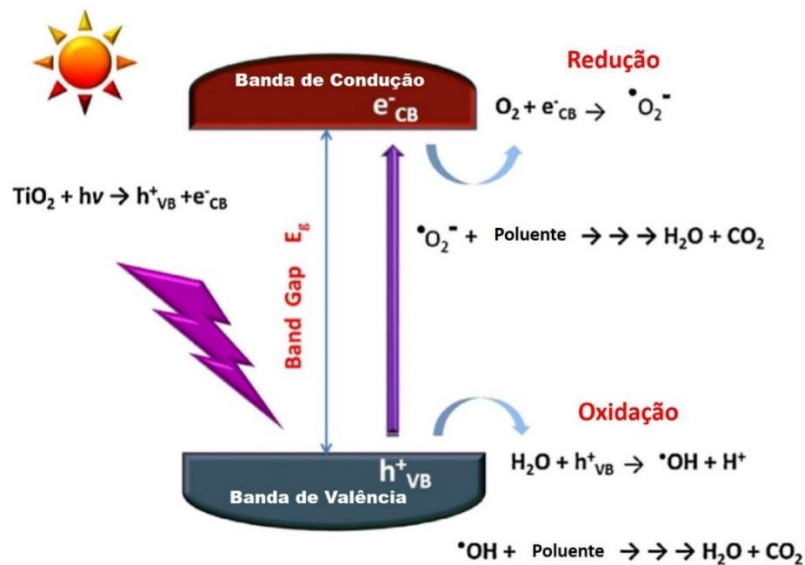
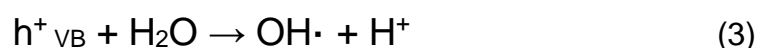


Figura 3 - Mecanismo de fotocatalise na superfície do TiO₂.



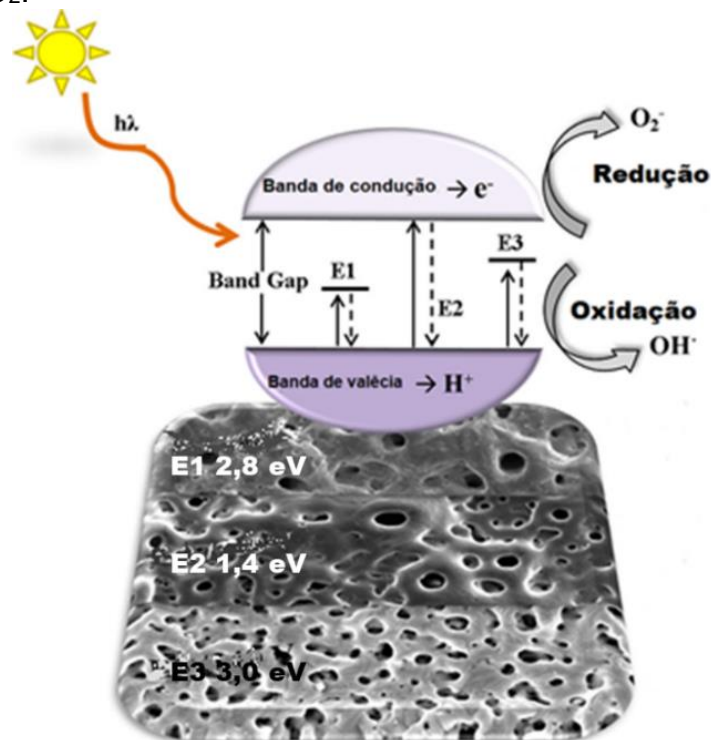
Fonte: BANEJEER, S., 2015 [54]

Os elétrons excitados que estão agora na banda de condução (e^-_{CB}) reagirão com oxigênio (O_2), que produz radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), de acordo com a Equação 2 [53]. Esta espécie reativa de oxigênio é então usada para a degradação de poluentes em água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2). Os radicais superóxido também podem ser usados para etapas secundárias de degradação [55]. Enquanto esta reação está ocorrendo, a oxidação da água forma-se um buraco positivo na banda de valência (h^+_{VB}) [53]. Esta reação gera radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e íons hidrogênio (H^+), de acordo com a Equação 3 [53]. O $\text{OH}\cdot$ reage com os poluentes presentes e forma H_2O e CO_2 .



Para cada fase do TiO_2 , há uma energia de *band gap* específica, que é característica a cada um dos polimorfos, tanto para anatase quanto para rutilo. Na Figura 4 está ilustrado o processo que ocorre na superfície do TiO_2 , com os valores de *gap* referente a cada fase do material.

Figura 4 - Reação de fotocatalise com energias de gap específica para cada polimorfo do TiO₂.



Fonte: FRIEDEMANN, A. E. R., et al., 2018 [56]

De acordo com o trabalho de Friedemann et al.[56], para a amostra E1 e E3, onde a proporção maior é de rutilo, os valores de *gap* apresentados foram 2,8 eV e 1,4 eV, respectivamente, tais valores são característicos para a fase rútilica do TiO₂. Já para a amostra E2, cujo a proporção maior é do polimorfo anatase, o valor do *gap* apresentado foi de 3,0 eV, valor característico atribuído à anatase.

Apesar da capacidade do TiO₂ de atuar como fotocatalisador ter sido descoberta há aproximadamente 90 anos [57], até hoje ele continua a ser um dos fotocatalisadores mais pesquisados devido à sua eficiência.

1.5. TIPOS DE SÍNTESE

O dióxido de titânio é um material bastante usado em várias áreas de estudo, assim o bom desempenho de suas propriedades na maioria das vezes é determinado pela sua estrutura após ser cristalizado. Para isso, é de grande importância que o método utilizado para a sua obtenção/cristalização seja escolhido adequadamente. Assim, vários métodos de obtenção de

semicondutores são descritos na literatura, dentre eles destacam-se: co-precipitação [58], sol-gel [59], método do peróxido oxidante [60] e hidrotérmico [37].

Um dos mais utilizados na síntese do dióxido de titânio é o método de co-precipitação. Esse método é considerado como uma rota promissora para a produção em massa de pós bem dispersos, devido à sua simplicidade geral e custo-efetividade, no qual o controle de tamanho e distribuição de tamanho é obtido controlando-se as taxas relativas de nucleação e crescimento durante o processo de síntese [61]. Nesse rota, o processo de precipitação deve ser quantitativo e simultâneo, sem que ocorra a separação preferencial de alguns dos constituintes nos precipitados formados. Em alguns casos, é necessário um controle rígido de parâmetros como o pH da solução, viscosidade, temperatura, concentração dos reagentes e controle nas diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes que afetam fortemente a cinética de precipitação, para a obtenção de pós com as características adequadas [62,63]. Desta forma, para que o produto desejado obtenha a estequiometria correta, os reagentes de partida necessitam ter os valores da constante de solubilidade muito próximos.

Alguns problemas podem ser minimizados com a utilização do método Sol-Gel, como por exemplo, o problema da homogeneidade. Este processo vem sendo muito usado desde de as últimas duas décadas como método químico na obtenção de cerâmicas e materiais não metálicos como vidros e entre outros, por ser capaz de gerar produtos com elevada pureza, homogeneidade, além de sua versatilidade e boa reprodutibilidade [64]. O método sol-gel pode ser identificado com facilidade, pois trata de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel.

O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro

lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares [65].

O processo sol-gel consiste em selecionar sempre o precursor do material requerido, água e catalisadores necessários. É o precursor que, por sua composição química, na reação leva a formação de partículas coloidais. Os precursores para sintetizar estes colóides consistem de um elemento de metal ou metalóide rodeado por vários ligantes reativos. Alcóxidos são mais usuais porque eles reagem facilmente com água. A água tem função na hidrólise completa e a policondensação do precursor. A cinética da reação é geralmente muito lenta, podendo levar vários dias para que a reação seja concluída. Por isso, há necessidade de adicionar-se os catalisadores para auxiliar na hidrólise dos precursores e torná-lo mais complexa. Vários ácidos minerais e ácidos carboxílicos podem ser aplicados na síntese de sol-gel na função de catalisador, lembrando que a quantidade e o tipo de catalisador utilizado têm um papel fundamental nas propriedades microestruturais, físicas e ópticas de produto final [66]. Um dos grandes problemas encontrados nessa rota sintética é a necessidade da utilização de tratamentos térmicos à temperaturas muito altas para que se obtenha um material cristalino, o que além de ser financeiramente inviável, tratamentos térmicos rigorosos levam à formação de materiais aglomerados.

Sabendo das limitações dos métodos mencionados acima, outra via sintéticas alternativa conhecida como “método do peróxido oxidante” (OPM) foi elaborada para a síntese de materiais avançados. Pois a maior parte destes materiais apresentam algumas propriedades únicas, o que é um resultado do tamanho manométrico das partículas obtidas utilizando algumas condições de processamento especiais. Além do mais, esse método utiliza a água como solvente e um aparato experimental relativamente simples, sem que seja necessário a utilização de compostos tóxicos, possibilitando também a obtenção do material desejado à temperaturas mais brandas. Esta via química embasa-se na reação básica de oxirredução entre Pb_2^+ e peroxo-titanato, alcançando um precipitado amorfo sem que junto desse precipitado haja espécies contaminantes, tais como: carbono e haletos. Esse precipitado amorfo é

completamente transformado na fase perovskita tetragonal em temperaturas superiores a 500 °C. Esse método diminui a temperatura de obtenção do produto, mesmo assim ainda é preciso que se use tratamentos térmicos afim de cristalizar os material [67,68].

Existe também outro método muito usado na síntese de materiais, o método hidrotérmico [69]. A técnica hidrotermal é historicamente enraizada nas ciências geológicas. Em meados do século XIX, o termo "Hidrotermal" foi usado pela primeira vez pelo geólogo britânico Sir Roderick Murchison (1792-1871) para descrever a formação de minerais por soluções de água quente subindo do resfriamento magma. Desde então, um extenso estudo foi realizado para estudar a síntese de novos materiais, o desenvolvimento de novos métodos hidrotérmicos e a compreensão da reação mecanismo. Os químicos hoje em dia geralmente consideram síntese hidrotérmica ou solvotérmica como a síntese por reações químicas de substâncias em um ambiente selado em solução aquosa ou solvente orgânico à temperatura e pressão apropriada. Normalmente, reações hidrotérmicas e solvotérmicas são conduzido em um recipiente (reator de metal ou vidro) especialmente selado ou de alta pressão (autoclave) sob condições subcríticas ou supercríticas de solvente. Os estudos sobre sínteses hidrotérmica e solvotérmica focaram principalmente a reatividade dos reagentes, regularidades de reações e condições sintéticas e sua relação com as estruturas e propriedades dos produtos [70].

Relacionado com os outras maneiras de síntese de semicondutores, o método hidrotérmico possui grande vantagem pelo fato de sua síntese facilitar as questões como simplicidade, precisar de menos passos para ser concluído, rentabilidade, economia de energia, uso de grande volume de equipamentos processo, melhor controle de nucleação, livre de poluição (já que a reação é realizada em um sistema fechado e em água), maior dispersão, maior taxa de reação, melhor controle de forma e menor operação de temperatura na presença de um solvente apropriado. A técnica hidrotermal tem muitas outras vantagens como o seguinte: acelera as interações entre espécies sólidas e fluidas; fase pura e homogênea materiais podem ser alcançados; cinética de reação pode ser melhorada; os fluidos hidrotermais oferecem maior difusividade, baixa viscosidade, e facilitar o transporte de massa, maior poder de dissolução e

também podendo ser realizado em temperaturas menos elevada. O método também possibilita controlar o tamanho de partícula e algumas vezes o controle morfológico [38,71].

1.5.1. Síntese Híbrida

A otimização das rotas sintéticas na obtenção de matérias é de suma importância para que se alcance resultados positivos. Pensando assim, diversas pesquisas têm associado o método hidrotérmico ao sol-gel, com o objetivo de produzir materiais com estruturas diferenciadas. Um exemplo disso pode ser o trabalho de Ribeiro et al. [60] que retratou a obtenção de nanopartículas de TiO_2 com alta cristalinidade das quais foram sintetizada por uma rota híbrida do método do peróxido oxidante (OPM)/hidrotermal.

A princípio, os autores prepararam o gel precursor que utiliza como fonte fornecedora de íons Ti^{4+} o isopropóxido de titânio $(\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o qual foi submetido posteriormente a um tratamento hidrotérmico em intervalos de tempos diferentes. Nesse trabalho, foram obtidas mistura de anatase e rutilo [72]. Os autores concluíram que a fase rutilo foi obtida pela coalescência orientada das partículas com fase anatase devido ao aumento do tempo de tratamento hidrotérmico.

Nesse sentido, a síntese híbrida OPM/hidrotermal, faz a junção do que as duas rotas têm de melhor para ser utilizadas na síntese de materiais que por sinal mostrou-se eficiente e de grande relevância na produção de materiais avançados em especial o TiO_2 . A vantagem de se usar essa rota híbrida na fabricação de TiO_2 , é que os reagentes utilizados na síntese são menos agressivos e a cristalização é feita em solução e em temperaturas brandas, desse modo a formação de partículas aglomeradas é minimizada.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo, avaliar a influência da variação do pH na cristalização do dióxido de titânio (TiO_2) pelo método hidrotérmico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

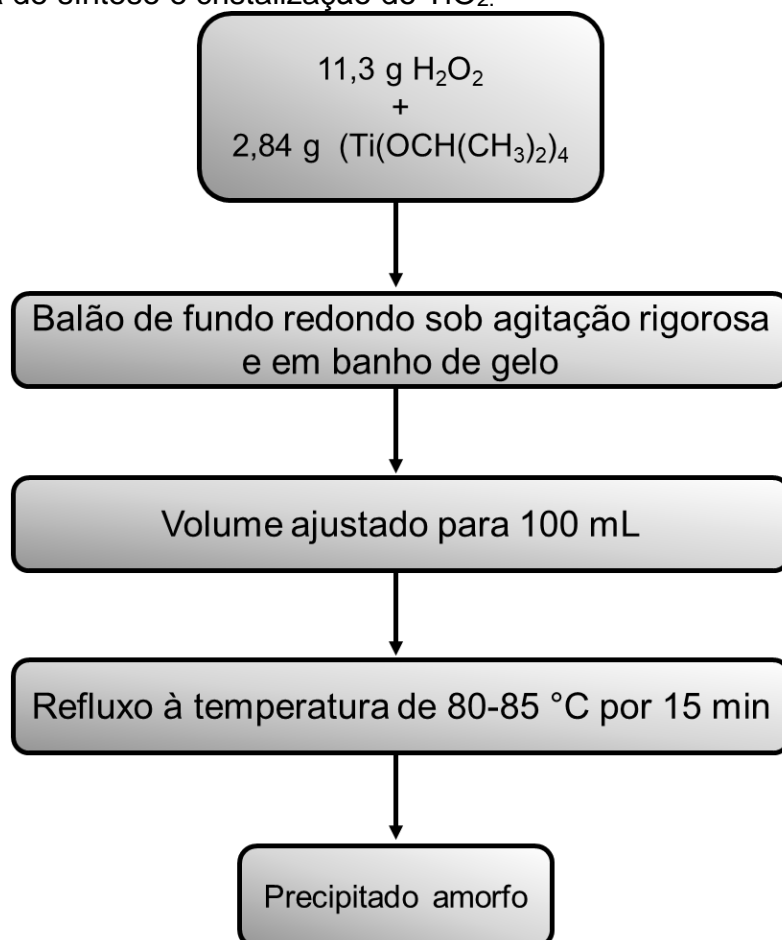
- Obter o gel amorfo de (TiO_2) pelo método de decomposição de complexos;
- Cristalizar o dióxido de titânio (TiO_2) pelo método hidrotérmico;
- Otimizar as condições de síntese do método hidrotérmico na obtenção do TiO_2 ;
- Verificar a influência da variação do pH nas propriedades do material;
- Caracterizar o material obtido por DRX, MEV, FEG e MET.
- Verificar as propriedades fotocatalíticas do material obtido no processo de descoloração do corante orgânico Tartrazina.

3. METODOLOGIA

3.1. OBTENÇÃO DO PRECIPITADO AMORFO

O gel amorfo, precursor da síntese hidrotérmica para a obtenção do TiO_2 cristalino, foi obtido pelo método de decomposição de complexos [72]. Para isso, 11,3 g de peróxido de hidrogênio e 2,84 g de isopropóxido de titânio, foram misturados os em um balão de fundo redondo sob agitação rigorosa em banho de gelo. Em seguida, o volume da solução foi ajustado para 100 mL ainda em agitação por pouco tempo. Os 100 mL de solução foram colocadas em sistema de refluxo à temperatura de 80-85 °C. O tempo médio necessário para a obtenção do gel amarelo e amorfo de TiO_2 foi de 15 min. Na Figura 5 pode ser visualizado o processo sintético para a obtenção do precipitado amorfo.

Figura 5 - Rota de síntese e cristalização do TiO_2 .



3.2. SÍNTESE E CRISTALIZAÇÃO DO TiO₂

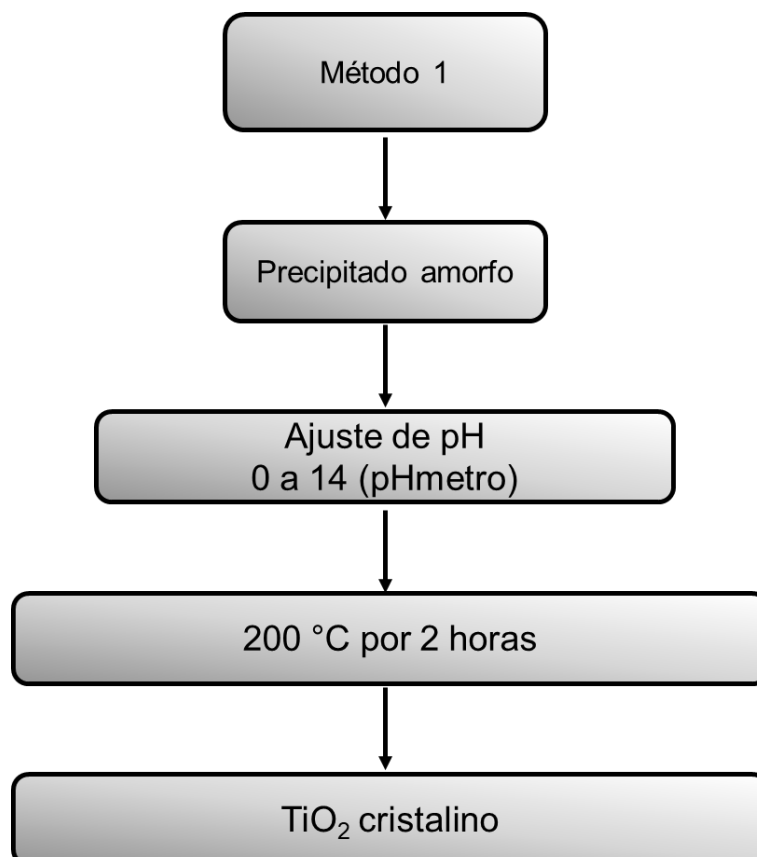
A fim de cristalizar o material, neste trabalho foi utilizado dois métodos:

Tabela 2- Tabela de detalhamento dos métodos de cristalização usados.

Método	Temperatura (°C)	Patamar (Horas)	Reator
1	200	2	Metal
2	95	72	Vidro

Para a o método 1, foi pesado 20 g do gel amorfo de TiO₂, adicionou-se 20 mL de água para que os valores de pH fossem ajustados. Para os meios básico foi adicionado solução de hidróxido de potássio (KOH), e para meios ácido, solução de ácido nítrico (HNO₃). Após o ajuste de pH, o volume da solução foi ajustado para 170 mL, e o processo de cristalização passou por um tratamento térmico à temperatura de 200 °C por 2 horas em agitação constante. Na Figura 6 pode ser visualizado o processo de cristalização realizado no método 1.

Figura 6 - Fluxograma detalhado do processo de cristalização realizada no método 1.



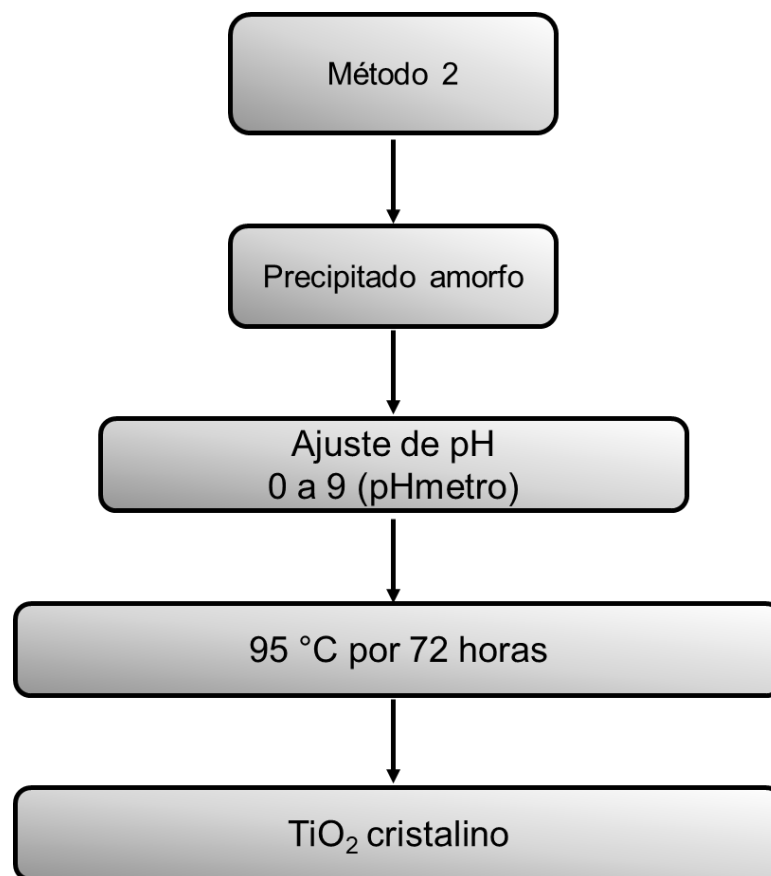
Na Figura 7 é apresentado o equipamento usado nesse processo.

Figura 7- Reator autoclave hidrotérmico de metal.



Para cristalizar o material pelo método 2, primeiramente, foi pesado 20 g do gel amorfo de TiO_2 , adicionou-se 20 mL de água para fazer o ajuste dos valores de pH, em que, os valores de pH que foram possíveis de ser cristalizados por esse método foram de 0 a 9, pois a base (KOH) utilizada para tornar o meio básico, em valores de pH acima de 8 poderia vir a reagir com o próprio material do reator. O volume final da solução já com o valor de pH desejado ajustado foi completado para 200 mL. Por essa rota, o tempo gasto para a obtenção do material foi de 72 horas, na estufa à temperatura de 95 °C. Na Figura 8 pode ser visualizado o processo de cristalização realizado no método 2.

Figura 8 - Fluxograma detalhado do processo de cristalização realizada no método 2.



Na Figura 9 é mostrado o reator autoclave hidrotérmico de vidro usado.

Figura 9 - Reator autoclave hidrotérmico de vidro.



As amostras das quais o valor de pH foi maior que 8, usou-se um reator de teflon, em que, as condições de síntese foram as mesma usadas para o reator

de vidro. Na Figura 10 é visualizado o reator de teflon usado para a cristalização do material em valores de pH acima de 8.

Figura 10 - Reator autoclave de teflon.



No reator de teflon foram cristalizados os materiais com valores de pH maiores que 8.

3.2.1. Cristalização pelo Método Convencional

Para cristalizar o material pelo método convencional, primeiramente foi pesado 10 g do gel amorfo da TiO_2 , colocado em uma barquinha e submetido a um tratamento térmico de 700 °C por 2 horas. Na Figura 11 é ilustrado o forno utilizado para a cristalização do material.

Figura 11 - Forno convencional utilizado na cristalização do gel de TiO_2 .



3.3. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX para analisar qual fase ou fases estão presente em cada amostra, aferir o tamanho médio do cristalito e também quantificar as fases presente em cada amostra.

Ao submeter o material ao feixe monocromático de raio X, ocorrem interferências construtivas e destrutivas por meio dos planos cristalinos da amostra. Interferências construtivas resultam em um conjunto de linhas de difração que são relacionadas ao espaçamento dos retículos do plano cristalino, onde este padrão é específico a cada material, permitindo a identificação das fases dos materiais. É necessário que a Lei de Bragg seja satisfeita para que ocorra o fenômeno da difração de raios X, Equação 4, seja satisfeita:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (4)$$

Em que, n é um número inteiro, d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência do raio X e λ é o comprimento de onda referente à radiação incidente. A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, a qual pode ser aplicada em numerosas áreas do conhecimento, em especial, na engenharia e ciência de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros [2].

Cada tipo de sólido (cristal/material), possui seu padrão de difração único. À vista disso, é possível identificar a composição de materiais utilizando a técnica de difração de raios X. Em uma linguagem mais compreensível, uma rede cristalina pode ser definida como arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura repete-se numa forma periódica tridimensional. Essa definição é o que se convencionou a chamar ordem estrutural à longa distância [73].

À medida que o feixe de raios X incide em uma amostra, isso acontece em diversos ângulos, de tal maneira que, seja construído um gráfico do ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada X. A intensidade do pico gerado

devido à interferência construtiva das ondas espalhadas obtém-se uma série de picos conhecido como padrão de difração ou difratograma da amostra [73]. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Caracterização por raios X, da UFG regional Catalão, em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6100, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, variando 2θ de 20° a 60° . Os mesmos foram indexados e comparados com fixas cristalográficas do arquivo ICDD.

3.3.2. Cálculo da Largura à Meia Altura (FWHM) e Tamanho do Cristalito (TC)

A técnica de difração de raio X (DRX) possibilita não só a identificação de fases dos materiais, como também por meio dela é possível aferir o tamanho médio do cristalito das amostras a partir da Equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (5)$$

em que D representa o tamanho médio do cristalito, k uma constante empírica cujo valor depende da forma da partícula, sendo 0,9 para partículas esféricas de tamanho uniforme e 1,0 para as outras formas [74], λ o comprimento da radiação eletromagnética utilizada, Θ é o ângulo de difração de Bragg e β é a largura à meia altura do pico de difração, que é corrigida pela Equação 6.

$$\beta^2 = (FWHM_{amostra})^2 - (FWHM_{padr\~{a}o})^2 \quad (6)$$

Onde, $FWHM_{amostra}$ é a largura à meia altura do pico difratado da amostra (com intensidade 100%) e $FWHM_{padr\~{a}o}$ a largura à meia altura de um pico difratado do padrão a uma região próxima ao pico da amostra a ser analisado.

3.3.3 Quantificação das Fases do TiO₂

Por meio da metodologia proposta por Spurr e Myres [75] foi calculado a cristalinidade relativa empregando a fração em massa para determinar as porcentagens das fases anatase e rutilo existentes nas amostras. Para a realização dos cálculos, foram empregues duas Equações 7 e 8 como base, referentes à massa da amostra e à intensidade no difratograma:

$$X_A = \frac{W_A}{W_A + W_R} \quad (7)$$

$$\frac{W_A}{W_R} = K \frac{I_A}{I_R} \quad (8)$$

Onde:

X_A - Fração de massa de anatase;

W_A - Massa de anatase;

W_R - Massa de rutilo;

K - Constante de concentração (0,79);

I_R - Intensidade do pico de rutilo (considerando a área integrada).

A partir de então, chega-se à Equação 9, sugerida para anatase:

$$X_A = \frac{1}{1 + \left(\frac{I_R}{K \times I_A} \right)} \quad (9)$$

Tendo essas equações como base, foram aferidos os valores de porcentagem para cada fase presente nas amostras sintetizadas.

3.4. ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDX/EDS)

A técnica EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é uma ferramenta essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Por meio do EDS é possível que se caracterizem os elementos cujo o número atômico seja superior a 11 (limitação do equipamento). O método fundamenta-se no cálculo da intensidade de raios X característicos emitidos pelos elementos que se fazem presentes na amostra.

Ao submeter uma amostra à radiação por um feixe de raios X, os elementos presentes na amostra geram raios X que são intrínsecos aos elementos que a compõe. Os raios gerados são chamados de raios X fluorescentes, dos quais possuem um comprimento de onda e uma energia exclusiva, que são característicos para cada elemento.

Partindo desse princípio, um elétron será ejetado e outro elétron que ocupa um orbital de maior energia pode preencher a lacuna formada, onde a diferença de energia é liberada na forma de um fóton, do qual apresentará a energia característica aos átomos presentes. A radiação fluorescente pode ser mensurada por análise de energia dispersiva e ser gerado um espectro, e através dos picos ocorre a identificação elementar da amostra [76].

Esse método trata-se de uma análise semi-quantitativa fundamentada na medida da intensidade de raios característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada. Essa técnica é muito utilizada para avaliar a composição de materiais/pós, porque a mesma permite que seja feita a detecção ligeira e conjunta dos elementos de forma não destrutiva e sem preparo de amostras [76].

As análises foram realizadas no EDXRF (EDX 7000 SHIMADZU) do Laboratório de Caracterização por Raios X (LC-RX) da UFG-RC.

3.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

3.5.1. Microscopia Eletrônica

As informações que estão diretamente relacionadas com a morfologia e tamanho de partículas das amostras são obtidas através da microscopia eletrônica. O limite superior da magnificação possível com um microscópio óptico é de aproximadamente 2000X. Conseqüentemente, alguns elementos estruturais são muito finos ou pequenos para permitirem usando microscopia óptica. Sob tais circunstâncias, o microscópio eletrônico, que é capaz de aumentos muito maiores, pode ser empregado para o estudo de características micro e nanoestruturas de amostras sólidas (pós e filmes) [2].

3.5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG e MEV)

Essas técnicas fundamenta-se na utilização de um feixe de elétrons de alta energia (feixe primário), em que, o equipamento permite a obtenção de imagens com aparência tridimensional e com elevada resolução da superfície. Após incidir na amostra, o feixe primário gera sinais diferentes que são, por sua vez, captados por detectores diferentes. Dentre os sinais obtidos, os mais utilizados para o registro de imagens são provenientes dos elétrons secundários ou dos elétrons retroespalhados. Essas técnicas fornecem informações a respeito da topografia, textura e de superfície dos materiais [77].

As análises de microscopia foram feitas com a colaboração de duas instituições. As imagens de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, Zeiss Supra 35 usando 2 a 4 kV em diferentes ampliações, disponibilizado pelo LIEC na Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. As imagens de FEG foram realizadas no CRTI-UFG em um equipamento JEOL, JSM – 7100F, com detectores Oxford EDS e WDS.

3.5.1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão, as imagens formadas são provenientes de um feixe de elétrons que passa pela amostra, em que esses feixes são controlados por um conjunto de lentes eletromagnéticas [2]. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela [78]. Por meio da Microscopia Eletrônica de transmissão (MET), os detalhes das características da microestrutura interna tornam-se acessíveis à observação [2].

As medidas de MET foram feitas para as amostras cristalizadas que apresentaram tamanhos de partículas muito pequenas. Tais medidas foram realizadas no LABMIC-UFG em um equipamento JEOL, JEM – 2100, equipado com EDX Thermo scientific.

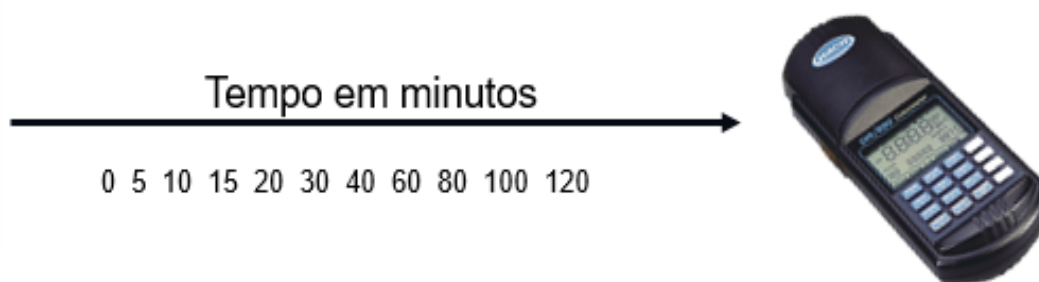
3.6. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

3.6.1. Ensaios fotocatalíticos

Os ensaios de fotocatalise foram realizados com o intuito de verificar se os materiais TiO_2 sintetizados pela síntese híbrida OPM/hidrotermal possuem propriedade fotocatalítica na descoloração do corante Tartrazina. O catalisador dióxido de titânio mostrou-se eficiente nesse processo. Todas as amostras sintetizadas em ambos os métodos passaram por um ensaio fotocatalítico. Os ensaios foram realizados utilizando como valor padrão do fotocatalisador de 100 mg/L e concentração do corante Tartrazina de 50 mg/L e adicionados a 0,7 L de água destilada. Após preparo da solução fotocatalítica, a mesma foi transferida para um reator de vidro, onde, a solução ficou exposta à radiação UV gerada pela lâmpada de gás de mercúrio. O reator possui um fluxo de água para resfriamento da solução durante o tempo de fotodegradação.

Após preparo da amostra na caixa reatora fotoquímica, iniciou-se o ensaio fotocatalítico que teve duração de 120 min. Durante o ensaio foram colhidas as amostras de acordo com a Figura 12 e feita a leitura da absorbância com auxílio de um colorímetro.

Figura 12 -Tempo exato da coleta das alíquotas do ensaios de fotocatalise.



Para avaliar a eficiência do poder de degradação dos materiais sintetizados em relação ao corante, usou-se um padrão de absorbância zero que é feito com a leitura de uma alíquota de água destilada.

3.6.2. Cinética da Reação

A cinética da reação de fotodescoloração do corante orgânico Tartrazina foi investigada de acordo com a lei da velocidades integradas, onde pode-se ainda verificar a ordem da reação conforme a Equação 10.

$$-d[\text{TTZ}]/dt = k[\text{TTZ}] \rightarrow d[\text{TTZ}]/[\text{TTZ}] = -k dt \rightarrow \ln ([\text{TTZ}]_t/[\text{TTZ}]_0) = -kt \quad (10)$$

Considerando a proporcionalidade entre concentração e absorvância validada pela Lei de Lambert-Beer, pode-se reescrever a Equação 10, em função da absorvância, conforme descrito na Equação 11.

$$\ln ([\text{Abs}]_t/[\text{Abs}]_0) = -kt \quad (11)$$

Dessa forma ao plotar um gráfico do tipo $\ln ([\text{Abs}]_t/[\text{Abs}]_0)$, em função do tempo espera-se que um comportamento linear ocorra para reações de primeira ordem. Ainda é possível determinar a constante de velocidade aparente, k_{ap} , que por sua vez é a inclinação da curva expressa como coeficiente angular.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. OBTENÇÃO DO PRECIPITADO AMORFO DE (TiO₂)

A princípio foi preparado o gel amorfo de dióxido de titânio utilizado nas duas rotas propostas para a produção de TiO₂ cristalino. Na Figura 13 pode ser visto o gel amorfo obtido.

Figura 13 - Precipitado/gel amorfo de TiO₂.

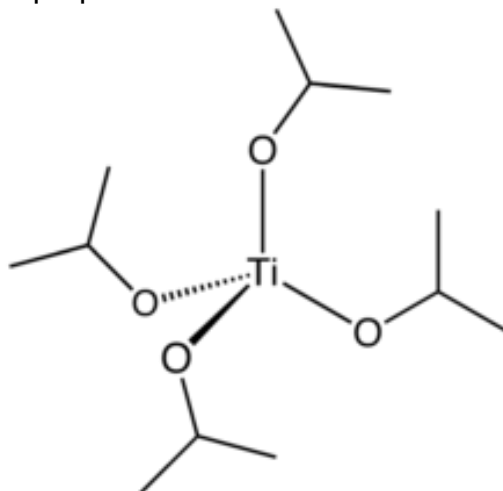


Para a formação das moléculas de dióxido de titânio (TiO₂) sintetizadas e cristalizadas, utilizou como base precursora o isopropóxido de titânio (Ti(OCH(CH₃)₂)₄).

A estrutura dessa molécula é formada por uma cadeia orgânica onde o oxigênio negativamente carregado está ligado covalentemente ao íon Ti⁴⁺ formando um monômero tetraédrico.

O isopropóxido se encaixa no que chama de alcoóxido metálico. Na Figura 14 pode ser visualizada a estrutura do isopropóxido de titânio.

Figura 14 - Estrutura do isopropóxido de titânio.

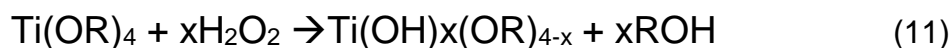


Fonte: BRANDÃO, F. D, 2008 [79]

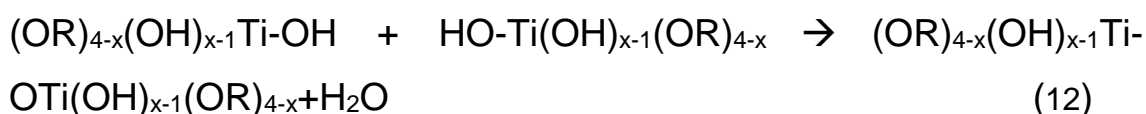
Em meio aquoso, o isopropóxido reage com muita facilidade e a sua transformação pode ser feita por meio de duas rotas: hidrólise e condensação pelos mecanismos de reação de substituição nucleofílica.

Na hidrólise há a transferência de prótons da molécula de água para o alcoóxido formando os monômeros do óxido. Depois acontece a saída das espécies protonadas como o álcool e a água no processo denominado condensação. Este é o mecanismo responsável por unir os monômeros para formar a cadeia tridimensional polimérica [79].

No processo de hidrólise em solução aquosa na presença de peróxido de hidrogênio (OPM) há a formação de um complexo de peróxido de titânio por etapa e hidrólise, segundo a Equação 11.



Numa etapa seguinte acontece o processo de policondensação em que os complexos se ligam para formar a ligação Ti-O-Ti com a eliminação de água ou álcool como mostra a Equação 12.



Por meio dessa reação lenta é possível que se forme um hidróxido amorfo [80,81].

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIO X

4.2.1. Método 1

Os resultados a seguir são referente à primeira etapa de caracterização das amostras feita por difração de raio X. Na Tabela 3 estão listados os materiais cristalizados pelo método 1.

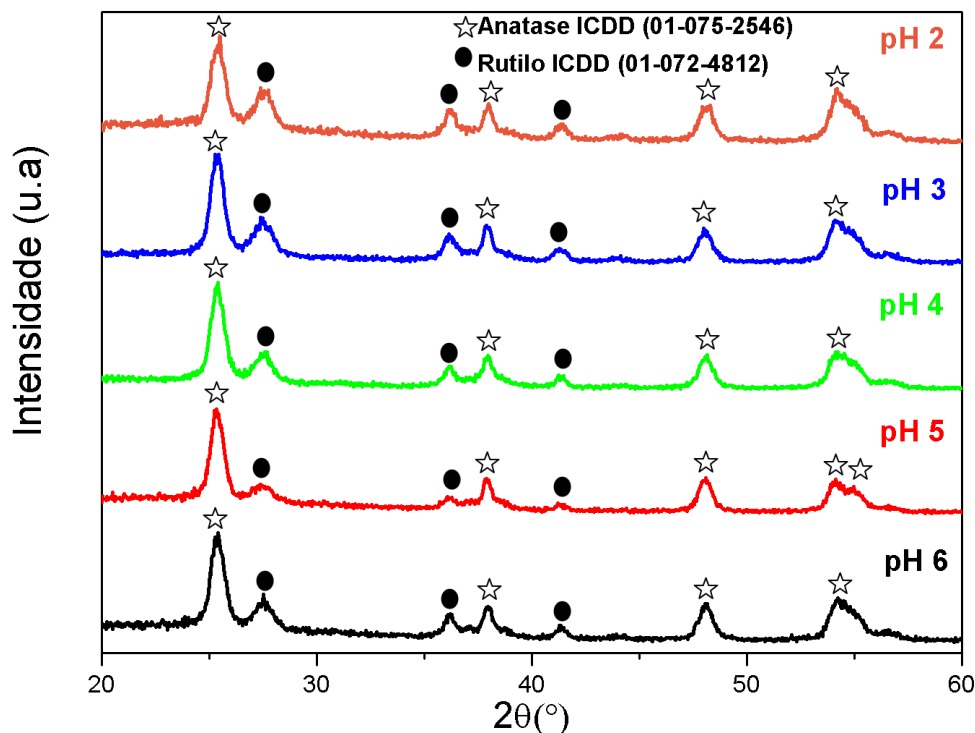
Tabela 3 - Amostras cristalizadas pelo método 1, a 200 °C por 2 horas.

Amostras	Cristalinidade
pH 0	sim
pH 1	sim
pH 2	sim
pH 3	sim
pH 4	sim
pH 5	sim
pH 6	sim
pH 7	sim
pH 8	sim
pH 9	sim
pH 10	sim
pH 11	sim
pH 12	sim
pH 13	não
pH 14	não

A maioria dos materiais obtidos foram cristalinos, exceto as amostras com valores de pH 13 e 14, que tiveram comportamento amorfo. Os difratogramas de

raio x podem afirmar a cristalinidade dos materiais sintetizados. A Figura 15 mostra o difratograma de raio X referente às amostras cristalizadas pelo método 1, em valores de pH ácidos, porém, devido a uma particularidade em suas sínteses os materiais de pH ácido extremo 0 e 1, serão apresentados posteriormente.

Figura 15 - Difratograma das amostras cristalizadas pelo método 1, com valores de pH ácidos.



De acordo com o difratograma acima, é possível verificar a formação das fases do dióxido de titânio pelo método utilizado. Em ambas as amostras, de valores de pH 2 a 6, houve a cristalização dos polimorfos anatase e rutilo.

O método de cristalização usado mostrou-se eficiente na obtenção dos materiais de interesse, em que, as condições de síntese favoreceram tal resultado. A formação do dióxido de titânio em mistura de fase pode estar relacionada com a facilidade da cristalização desses polimorfos na condições de síntese usada. Na Tabela 4 são listados os valores percentuais de anatase e rutilo presente nas amostras de pH 2 a 6, de acordo com a Equação 9.

Tabela 4 - Quantidade em porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 1, de pH 2 a 6.

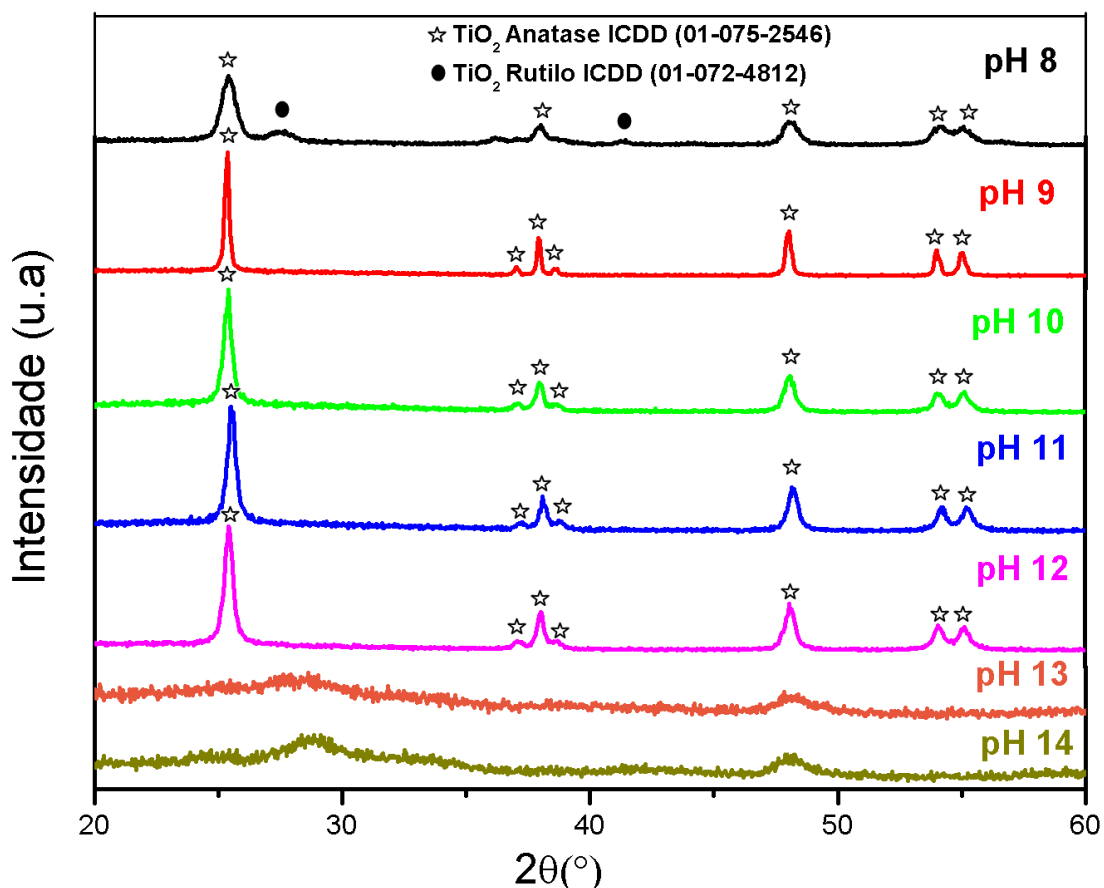
Amostras	Anatase (%)	Rutilo (%)
pH 2	60	40
pH 3	64	36
pH 4	68	32
pH 5	73	27
pH 6	64	36

As amostras pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, tiveram ambas as fases concomitantemente, embora as porcentagens das fases variassem, no entanto, apresentam como fase majoritária a fase anatase. As porcentagens calculadas das fases presentes nas amostras foram tabuladas na tabela acima, de acordo com a Equação 9. Na literatura alguns íons, como por exemplo o Cl^- , favorecem a formação preferencial do polimorfo anatase. Neste trabalho a formação dos materiais em mistura de fases anatase-rutilo, pode ser explicada pela utilização de HNO_3 na síntese hidrotérmica, pois o Ti tem maior afinidade aos íons NO_3^- .

Na síntese de nanoestruturas de TiO_2 por processo hidrotermal, geralmente apenas anatase, apenas rutilo e misturas rutilo-anatase podem ser cristalizadas facilmente. Os resultados estão de acordo com os relatados por vários pesquisadores na literatura [35,82].

Anatase é geralmente a primeira fase cristalizada na síntese de pós de TiO_2 por vários métodos [41,83,84]. Isto é atribuído à menor energia superficial do polimorfo anatase. Embora a energia de Gibbs do rutilo seja menor, a energia de superfície inferior do polimorfo anatase pode favorecer a cristalização do anatase [83,84,85]. Na amostra de pH 8, embora apresente a fase rutilo em sua composição, a fase predominante é anatase, todavia, as amostras com valores de pH 9 a pH 12 consistem apenas na fase anatase, como pode ser visualizada na Figura 16. Por motivos especiais, o material em pH neutro será mostrado separadamente logo a diante.

Figura 16 - Difratograma das amostras cristalizadas pelo método 1, em valores de pH básico.



Cheng et al. [23] sugeriram um mecanismo baseado em seu trabalho usando TiCl_4 como o precursor de titânio. Após a hidrólise do precursor, presume-se que um complexo de Ti (IV) esteja presente com a fórmula $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$ com $m + n = 6$ (correspondentes às ligações octaédricas do Ti). A alta acidez leva a um menor número de grupos OH (pequeno n), enquanto que concentrações baixas de ácido produzirão menos Cl^- e, portanto, um valor menor para m. A ligação entre os octaedros de Ti-O₆ é realizada por uma reação de desidratação entre os ligantes OH de complexos adjacentes $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$.

As ligações compartilhadas de bordas favorecem a estrutura do anatase, enquanto a união compartilhada no canto preferencialmente leva ao rutile. Para formar uma ligação compartilhada por borda, duas reações de desidratação entre um par de $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$ devem ocorrer simultaneamente, o que é menos provável em altas concentrações ácidas. Assim, altas concentrações ácidas parecem preferíveis para sintetizar o polimorfo rutile. Na Tabela 5 podem ser

vistos os valores de porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostra com valores de pH 8 a 12, de acordo com a Equação 9.

Tabela 5 - Quantidade em porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 1, de pH 8 a 12.

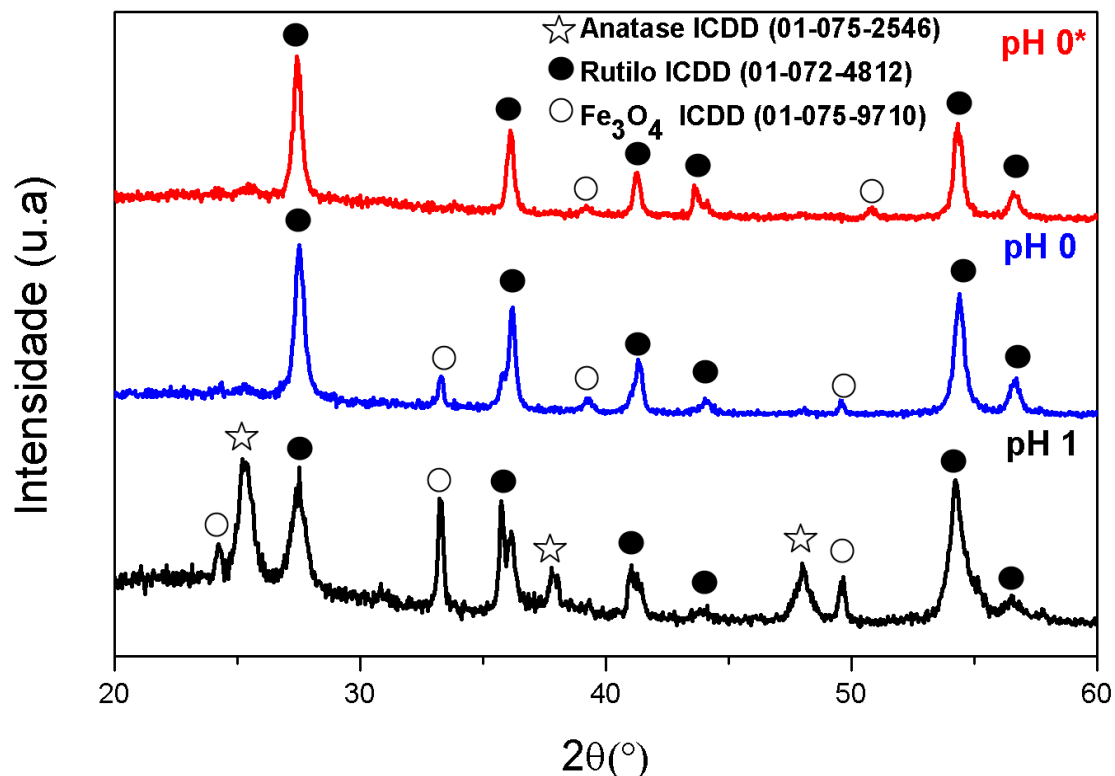
Amostras	Anatase (%)	Rutilo (%)
pH 8	78	22
pH 9	100	--
pH 10	100	--
pH 11	100	--
pH 12	100	--

O aumento dos valores de pH levam à formação de TiO_2 na fase anatase, pois, em um ambiente alcalino esse polimorfo se estabiliza com maior facilidade [30]. Em contrapartida, à medida que a concentração de ácido é aumentada, a fase de rutilo na estrutura aumentou e conseqüentemente maior quantidade de fase rutilo foi obtida para a amostras de pH 1 e pH 0 [40]. Para o valor de pH 0, o material mostrou-se monofásico, com 100% de fase rutilo e o material de pH 1, apresentou 45% anatase e 55% rutilo.

Os valores percentuais das fases anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 1 (Tabela 4 e 5), evidenciam a influência do pH na composição dos materiais, tal como discutido anteriormente, meio ácido favorece a fase rutilo e meio básico favorece a fase anatase.

Uma dificuldade encontrada em nossos experimentos, foi a obtenção dos materiais em valores de pH 0 e pH 1, sem que houvesse o surgimento de impurezas/contaminantes provenientes do próprio material do reator usado no método 1, isso devido à grande concentração de HNO_3 , usado para acidificação do meio sintético. Isso mostra a dificuldade em obter esse material em pH extremamente ácido utilizando um reator de metal. Na Figura 17 estão mostradas os materiais dos quais apresentaram impurezas.

Figura 17 - Amostras cristalizadas em valores de pH 0 e pH 1, das quais apresentaram impurezas.



As quantidades de impureza/ferro/magnetita presente nas amostras foram quantificadas pela técnica de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e confirmadas no DRX, pela ficha ICDD (01-075-9710), em que confirma os picos de ferro presente nas amostras.

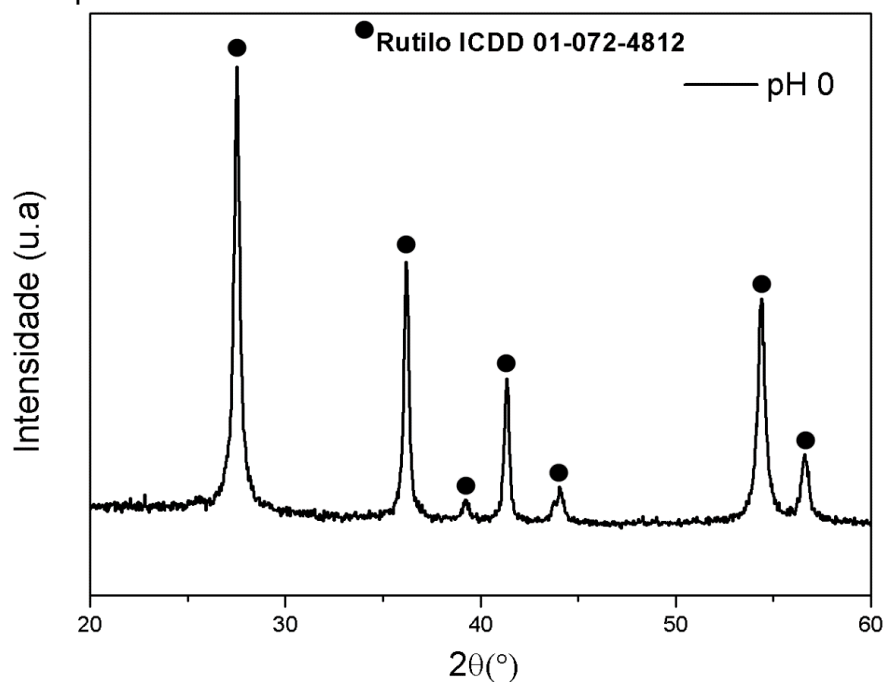
Para a amostra de valores pH 1, em que não foi utilizado um copo de teflon dentro do reator, o valor em porcentagem de impureza foi maior, mas para a amostra cujo pH 0, onde o copo de teflon foi usado, a quantidade de impureza diminuiu em grande parte e para a amostra de pH 0*, que além do copo de teflon, o termopar do reator foi envolvido também com fita de teflon, a quantidade de contaminação foi significativamente minimizada. Na Tabela 6 estão listados os valores em porcentagem de contaminante presente nas amostras, de acordo com o EDX realizado.

Tabela 6 - Quantidade de impureza (Fe) presente nas amostras de pH 0 e pH 1, cristalizadas pelo método 1.

Amostras	Ferro em porcentagem (%)
pH 1	23,495
pH 0	11,941
pH 0*	0,786

Em outras tentativas de sanar esse problema, novas sínteses para o valor de pH 0 foram realizadas até que o material obtido ficasse totalmente livre de impurezas. Desse modo, foi possível a obtenção do material monofásico, apenas na fase rutilo e sem a presença de ferro. Na Figura 18 é ilustrado o material sem contaminantes.

Figura 18 - Difratoograma referente à amostra em valor de pH 0 sem impurezas, cristalizada pelo método 1.



Para a síntese referente ao difratograma acima, todas as partes metálicas do reator foram envolvidas com fita teflon para que a solução ácida não tivesse contato com o mesmo.

4.2.2. Método 2

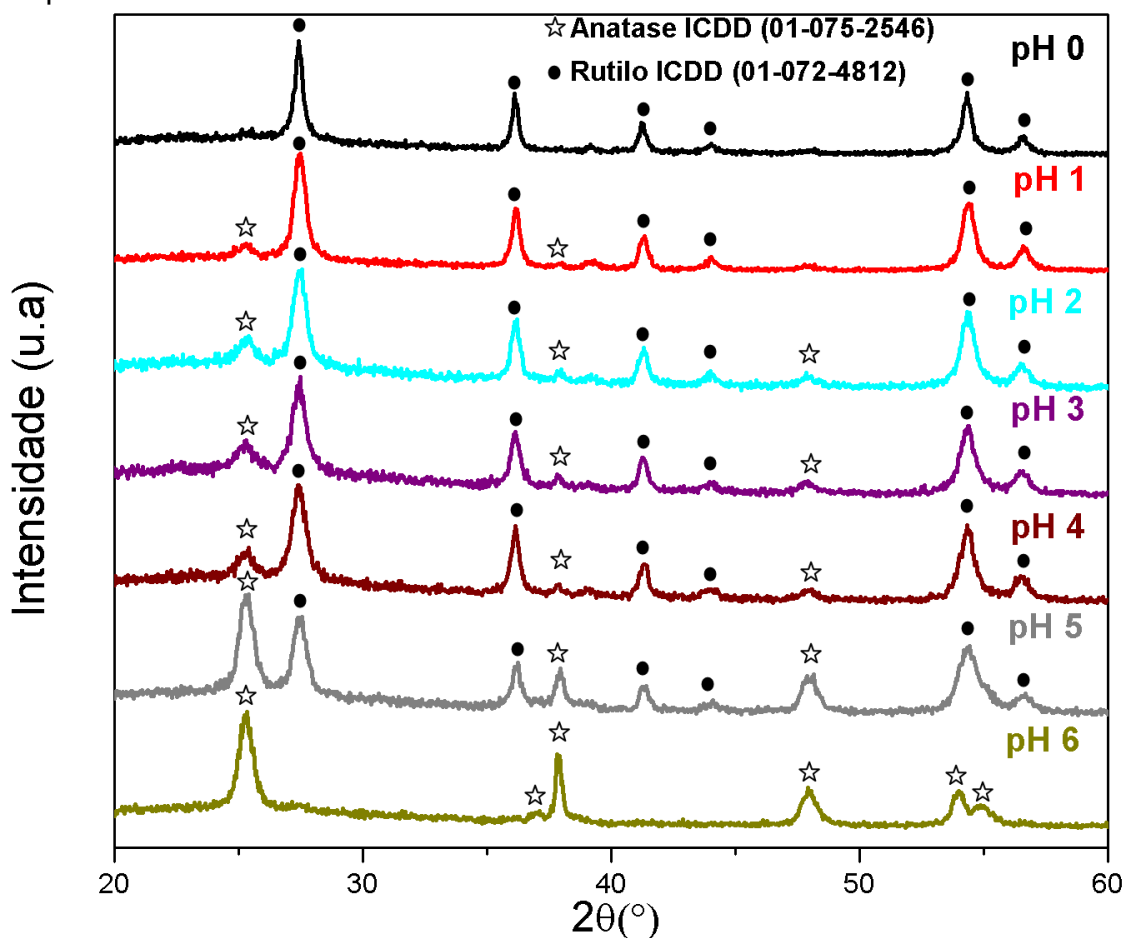
Ao cristalizar os materiais pelo método 2, os resultados obtidos foram similares aos resultados do método 1, principalmente para a amostra de valor de pH 0, isso em termos de composição, o que mostra que o método usado é eficiente na produção de dióxido de titânio livre de contaminantes. Na Tabela 7 estão listados os materiais cristalizados pelo método 2.

Tabela 7- Amostras cristalizadas pelo método 2, a 95 °C por 72 horas.

Amostras	Cristalinidade
pH 0	sim
pH 1	sim
pH 2	sim
pH 3	sim
pH 4	sim
pH 5	sim
pH 6	sim
pH 7	sim
pH 8	sim
pH 9	sim

Todos os materiais sintetizados pelo método 2, foram cristalinos. Na Figura 19 é mostrado o difratograma das amostras cristalizadas em valores de pH ácido.

Figura 19 - Difratoograma das amostras cristalizadas pelo método 2, com valores de pH ácidos.



As amostras com valores de pH 1, pH 2, pH 3 e pH 4 apresentaram majoritariamente a fase rutilo em sua composição. Apesar de a fase rutilo, na maioria das rotas sintéticas usadas para a obtenção de TiO₂, se cristalizar em temperaturas mais elevadas, o surgimento desse polimorfo em grande maioria nessas amostras pode ser explicado pelas mudanças feitas nos parâmetros de síntese, tais como, temperatura e patamar [86].

A junção das condições sintéticas pH, temperatura e maior tempo de cristalização é possível que se direcione a obtenção do produto desejado, como nesse caso, a obtenção de TiO₂ rutilico em temperaturas menos elevadas [21].

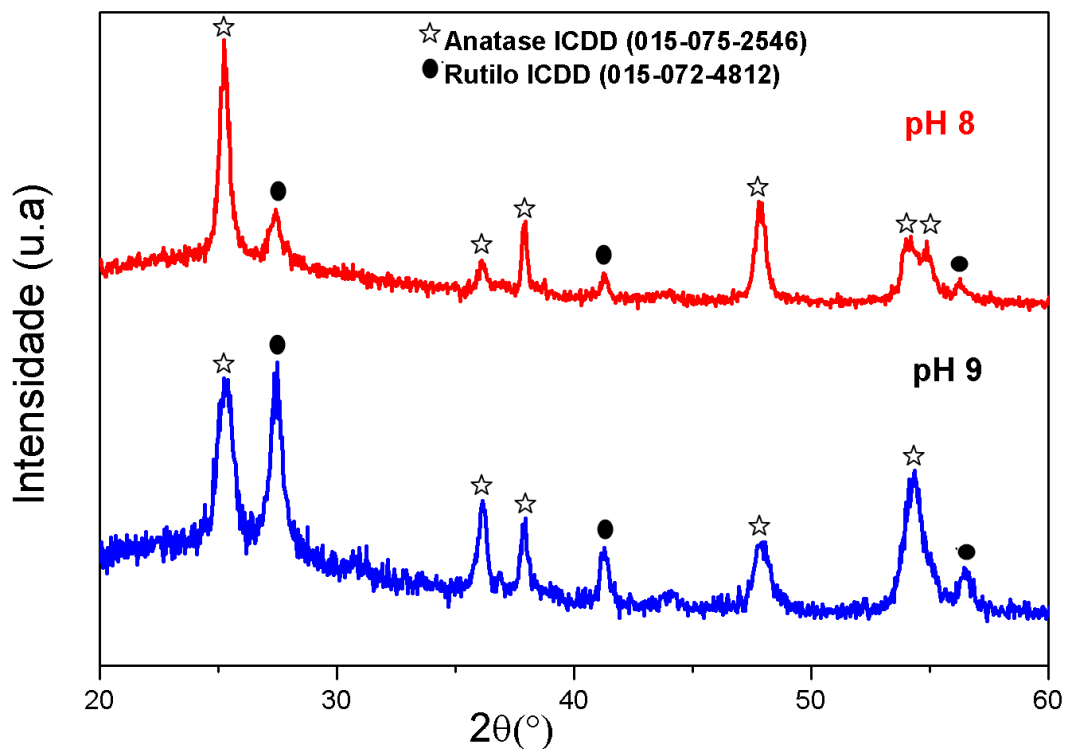
A partir da amostra com valor de pH 5, começa a aparecer quantidades mais significativas de anatase na composição das amostras. No material sintetizado em pH 6, a fase predominante é puramente anatase. Na Tabela 8 estão demonstrados os valores percentuais de anatase e rutilo presente nas amostras de acordo com a Equação 9.

Tabela 8 - Quantidade em porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 2, de pH 0 a 6.

Amostras	Anatase (%)	Rutilo (%)
pH 0	--	100
pH 1	16	84
pH 2	26	74
pH 3	27	73
pH 4	27	73
pH 5	49	51
pH 6	100	--

Os materiais com valores de pH 8 e 9, das quais foram cristalizadas no reator de teflon sob as mesmas condições sintéticas, também apresentaram misturas de fase anatase e rutilo. Na Figura 20 podem ser visualizadas as amostras com valores de pH básico sintetizadas de método 2.

Figura 20 - Difratograma das amostras cristalizadas pelo método 2, em valores de pH básico.



Quando o meio tornou-se menos ácido, a fase anatase começou a cristalizar-se em maiores proporções que nos meios com maior acidez.

A composição/relação das fases cristalizadas pelo método 2, para os pH 8 e 9 estão listadas na Tabela 9, em que também foram calculadas de acordo com a Equação 9.

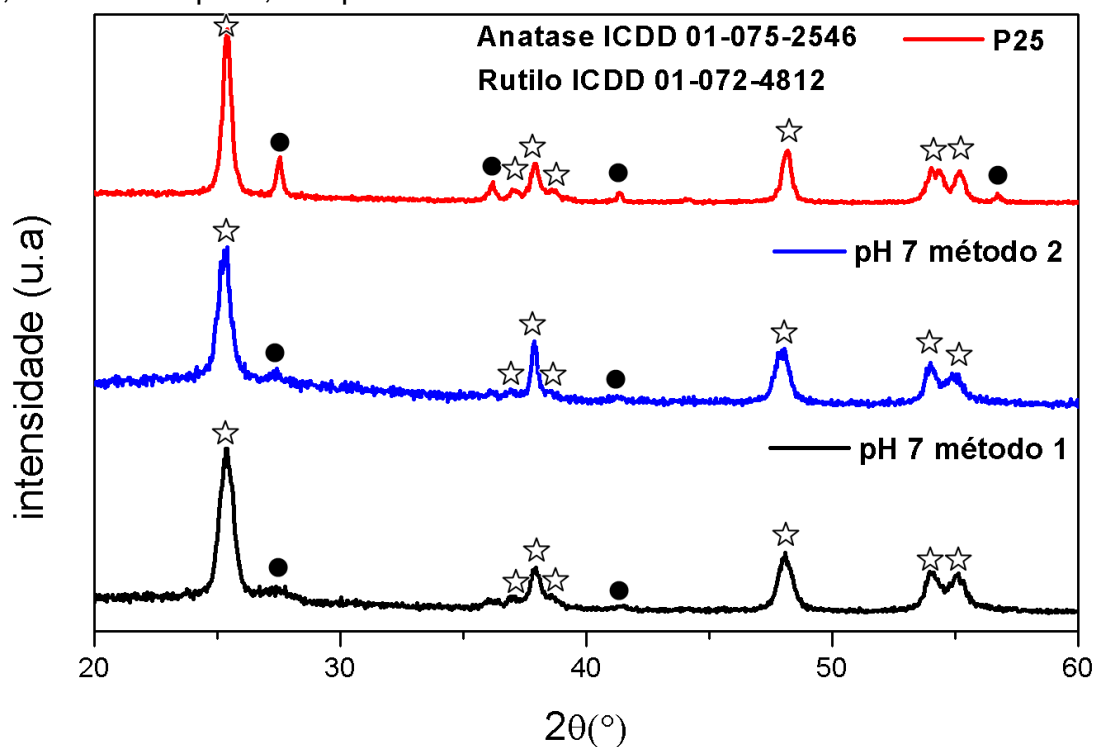
Tabela 9 - Quantidade em porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras cristalizadas pelo método 2.

Amostras	Anatase (%)	Rutilo (%)
pH 8	66	34
pH 9	43	57

Os resultados se assemelham com as amostras cristalizadas pelo método 1, principalmente para as amostras de pH 0 e pH 1, das quais a fase predominante é rutilo.

Um resultado muito importante dos quais devem ser destacados, são as amostra cristalizadas pelo método 1 e pelo método 2, em valores de pH 7, dos quais são semelhantes entre si em termos de composição (relação anatase/rutilo) e também são parecidos com o titânio comercial, P25. Na Figura 21 é ilustrado o difratograma referente a essas amostras.

Figura 21 - Difratograma das amostras cristalizadas pelo método 1 e pelo método 2, em valor de pH 7, comparados à P25.



Apesar de os materiais em valor de pH 7, serem parecidos com o titânio comercial, P25, a amostra de pH 7 sintetizadas pelo método 2 é a que mais se assemelha com a P25, no que se diz respeito à composição.

Na Tabela 10 estão listados os valores em termos de porcentagem de anatase e rutilo presente nas amostras, das quais foram calculadas através da Equação 9.

Tabela 10 - Valores de porcentagem anatase/rutilo presente nas amostras de pH 7, comparados à P25.

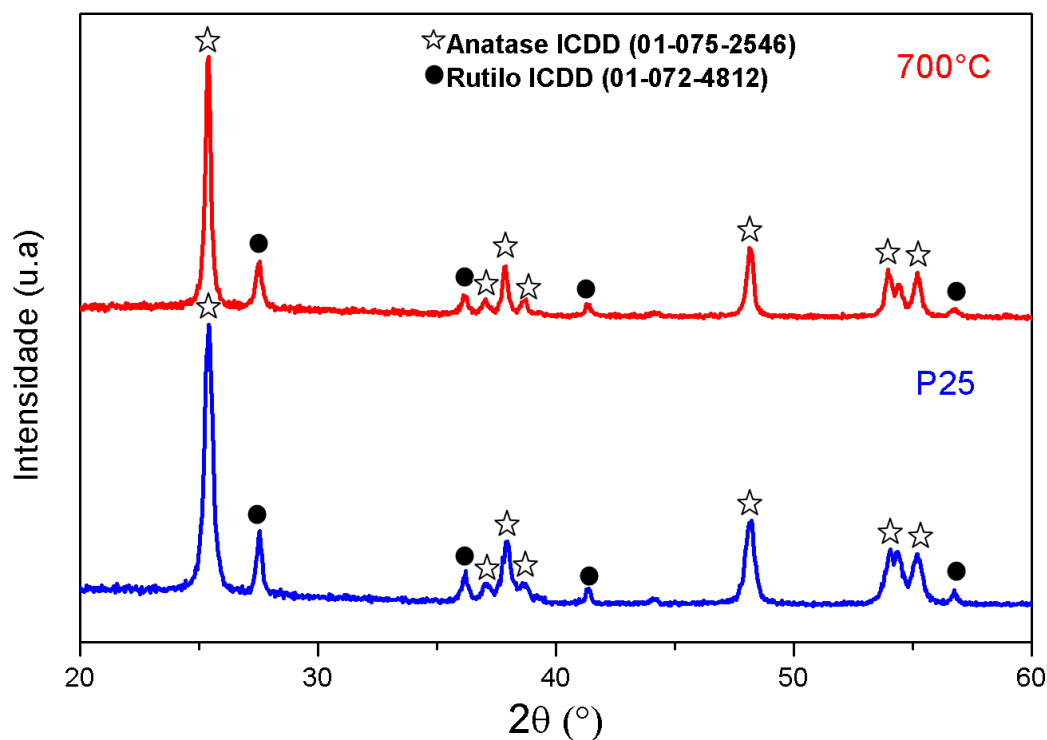
Amostras	Anatase (%)	Rutilo (%)
P25	75	25
pH 7 método 2	75	25
pH 7 método 1	84	16

Em comparação a outros métodos de cristalização convencionais, como por exemplo a queima em fornos à temperaturas elevadas, o método

hidrotérmico torna-se vantajoso, principalmente por possibilitar a obtenção dos materiais em temperaturas mais baixas e conseqüentemente o custo energético usado nessa rota sintética é bem inferior.

Neste trabalho, foi feito um teste de cristalização de um material a 700 °C em um forno convencional e o mesmo mostrou-se semelhante também ao óxido de titânio comercial, P25. Na Figura 22 é ilustrado o difratograma referente ao material cristalizado por um método convencional e a P25.

Figura 22 - Difratograma referente ao material cristalizado a 700 °C e a P25.



De acordo com o difratograma mostrado, o material cristalizado a 700 °C, aparentemente, é bem semelhante ao óxido de titânio comercial, P25. Sobre a composição de ambas as amostras, a relação anatase/rutilo também foi calculada de acordo com a Equação 9, em que para a amostra sintetizada pelo método convencional apresentou 78 % de anatase e 22 % de rutilo.

A composição/quantidade de anatase e rutilo presentes nos materiais sintetizados refletem diretamente em suas propriedades.

4.3. TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (TC)

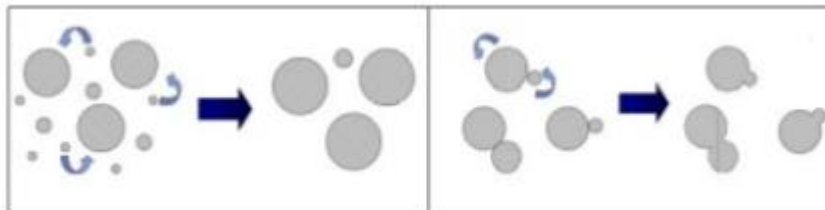
Com o objetivo de avaliar a influência da variação do pH na cristalização hidrotérmica do gel amorfo de TiO_2 , foi calculado o tamanho médio de cristalito de cada material por meio da Equação de Scherrer, que relaciona o alargamento das linhas de difração com a diminuição do tamanho dos cristalitos. Para o cálculo da largura à meia altura (FWHM), foi utilizado como base o pico de maior intensidade (100%), de cada amostra. Os valores do cálculo são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Tamanho médio de cristalito das amostras cristalizadas pelo método 1.

Amostras	Tamanho médio do cristalito (nm)
pH 0	22,2
pH 1	12,4
pH 2	11,3
pH 3	12,0
pH 4	11,5
pH 5	11,5
pH 6	11,9
pH 7	12,9
pH 8	12,3
pH 9	57,5
pH 10	23,2
pH 11	24,1
pH 12	23,1

O processo de crescimento ou nucleação dos materiais pode ser fundamentado pelo mecanismo de Ostwald Ripening ou maturação de Ostwald [87]. O processo em questão baseia-se na redissolução das partículas em solução cujo tamanhos são pequenos, seguidos da recristalização de partículas com massas maiores, e deposição desses materiais, minimizando a área interfacial, de maneira que o material resultante alcance uma maior estabilidade termodinâmica [88]. Na Figura 23 é ilustrado o processo de crescimento das partículas.

Figura 23 - Modelo de crescimento ou nucleação de partícula de Ostwald Ripening, as partículas grandes crescem à custa das menores.



Fonte: MENDONÇA, V. R., 2014 [89]

De acordo com a Figura 23, podemos entender o mecanismo de crescimento ocorrido nos materiais, onde as partículas que possuem menor tamanho se ressolubilizam e por coalescência orientada dos planos, se recristalizam em partículas com tamanhos maiores que as que as deram origem. Por esses processos, as nanopartículas podem crescer pelo alinhamento cristalográfico e coalescência de partículas vizinhas pela eliminação da interface comum [89].

Com base nos valores listados na Tabela 11, é possível observar diferentes valores de tamanho médio de cristalito. No pH 0, o material obtido foi monofásico, apenas a fase rutilo. Nesse sentido, o crescimento do material torna-se diferente dos demais, o que justifica o tamanho diferente. Entretanto, os materiais cujo os valores de pH variaram de 1 a 8, apresentaram valores de TC próximos, tais amostras apresentaram mistura de fase em sua composição em diferentes proporções como estão listados na Tabela 4 e 5. O motivo pelo qual esses materiais não terem variando muito em seus tamanhos pode estar associado a falta de orientação preferencial dos planos da partículas no processo de redissolução e recristalização dos cristais em solução durante o processo sintético.

As amostras sintetizadas em valores de pH superiores a 8, de 9 a 12, resultaram em sua composição apenas o polimorfo anatase. Os valores de TC também foram próximo para as amostras de pH 10 a 12, mas em valor de pH 9, o TC apresentou-se maior em relação aos outros valores de pH. Como já discutido anteriormente, os planos desse material possivelmente sofreram algum tipo de efeito de orientação preferencial, o que levou à formação de partículas com tamanhos maiores que as demais amostras.

De forma análoga aos materiais cristalizados pelo método 1, foi confeccionado uma Tabela (12) em que lista os TC das amostras cristalizadas pelo método 2.

Tabela 12 - Tamanho médio de cristalito das amostras cristalizadas pelo método 2.

Amostras	Tamanho médio do cristalito (nm)
pH 0	24,2
pH 1	16,0
pH 2	13,8
pH 3	12,2
pH 4	13,4
pH 5	12,8
pH 6	16,0
pH 7	14,1
pH 8	19,0
pH 9	15,1

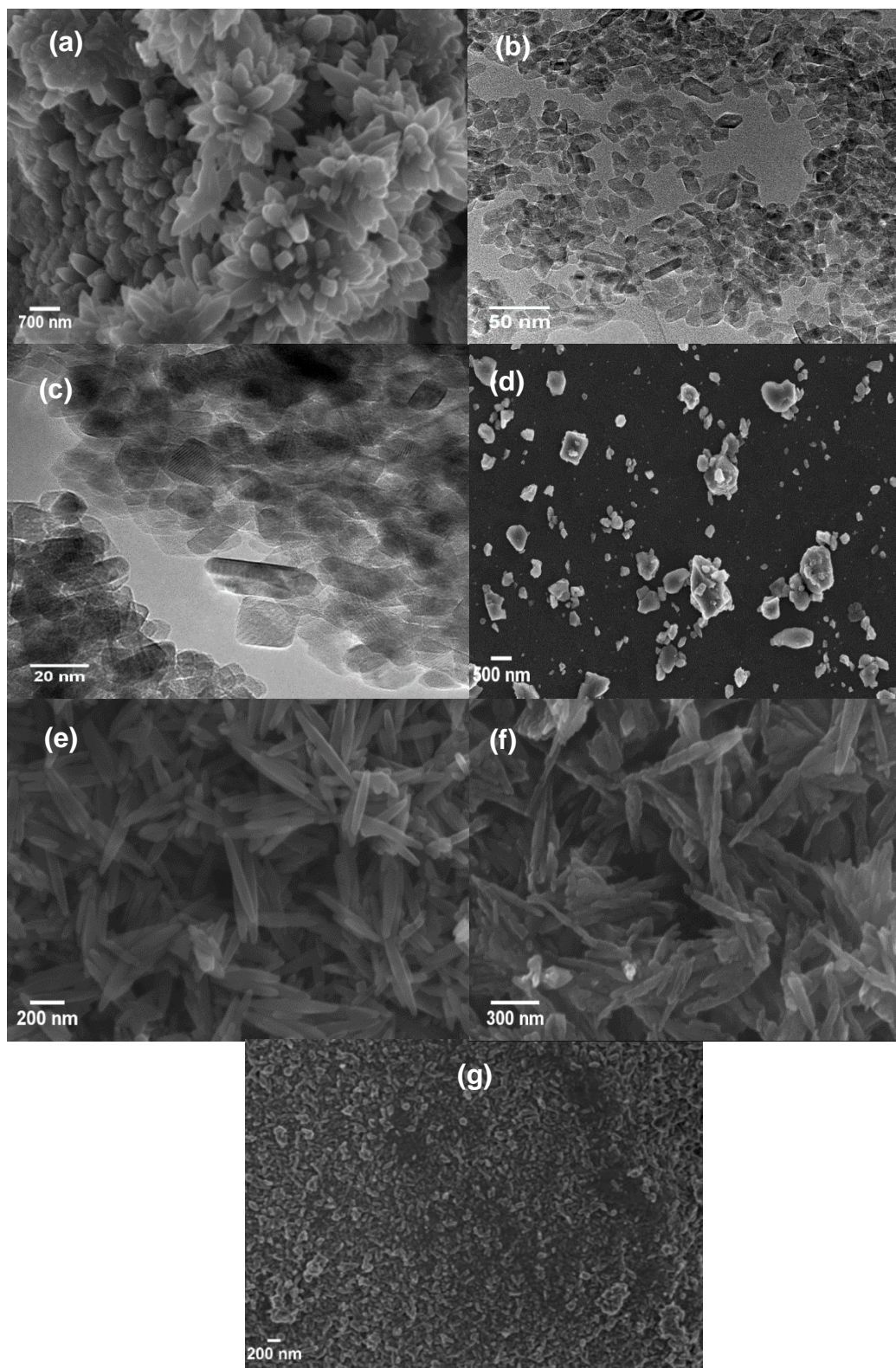
De acordo com os TC aferidos e listado na Tabela 12, que estão diretamente relacionados com os materiais cujo sua cristalização foi feita pelo método 2, é plausível afirmar a diferença ocorrida nos TC quando o pH do meio sintético é alterado. No pH 0, o material obtido foi monofásico, apenas a fase rutilo, do mesmo modo que o pH 0, cristalizado pelo método 1. Como discutido anteriormente, o pH do meio reacional interferiu no crescimento e na obtenção do material final.

Todavia, os demais materiais em que os valores pH variaram de 1 a 9, não mostram grandes diferenças para os valores de TC calculados. Da mesma forma que os materiais sintetizados pelo método 1, esses materiais também exibiram mistura de fase em sua composição e em diferentes proporções, como estão listados nas Tabelas 8 e 9.

4.4. MICROSCÓPIA ELETRÔNICA

A microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram utilizadas para avaliar o tamanho de partícula bem como a morfologia das amostras cristalizadas pelos métodos propostos. Na Figura 24 podem ser visualizadas as amostras cristalizadas pelo método 1. Para as amostras que apresentaram tamanhos de partículas muito pequenos foram realizadas as medidas de Micrografia Eletrônica de Transmissão (MET).

Figura 24 - Micrografia eletrônica referente às amostras cristalizadas pelo método 1, onde (a), é referente ao valor de pH 0 (FEG/MEV), (b) pH 2 (MET), (c) pH 4 (MET), (d) pH 7 (FEG/MEV), (e) pH 10 (FEG/MEV), (f) pH 12 (FEG/MEV) e (g) pH 14 (FEG/MEV).



Na Figura 24 (a), referente ao TiO_2 monofásico, apenas na fase rutilo, pode-se observar que a morfologia do material teve formato semelhante a um botão de flor e os tamanhos das partículas foram maiores do que as demais amostras. Para as amostras (b), (c) em que, os materiais obtidos foram com misturas de fases, entre anatase e rutilo, observou-se que os materiais foram semelhantes entre si, onde as partículas tiveram formato aproximado de um retângulo e seus tamanhos mostraram-se inferiores.

Para a amostra (d), as partículas provavelmente estão muito pequenas que por meio da técnica utilizada não foi possível visualizar com clareza a morfologia do material. Em contra partida as amostra (e) e (f), que também são de materiais monofásicos, porém, somente com o polimorfo anatase, as amostras tiveram formas semelhantes a de grão de arroz. A amostra (g), é referente ao material amorfo, como já foi mostrado pelo DRX.

Algo interessante que deve ser ressaltado sobre esses materiais cristalizados pelo método 1, é que podemos notar de maneira significativa ao comparar, (a) com (e), a mudança na morfologia dos materiais quanto ao polimorfo cristalizado.

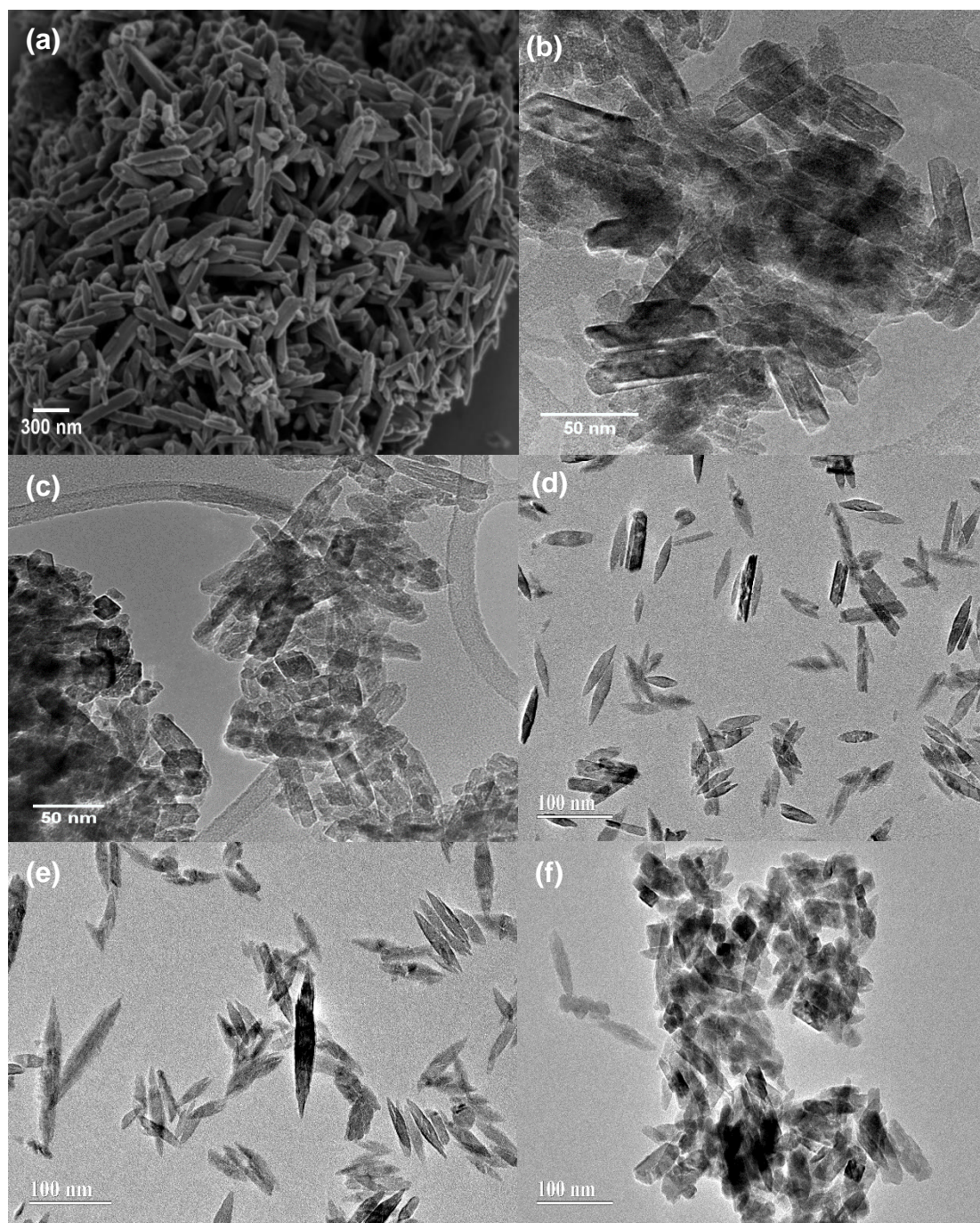
O aspecto morfológico dos materiais têm uma grande influência em sua aplicabilidade. Mesmo os materiais tendo tamanhos de partículas grandes, como é o caso da amostra (a), a área superficial pode ser favorecida pela irregularidade e porosidade presente em sua superfície. Para as amostras (b), (c) e (d), onde as partículas são semelhantes e possuem tamanhos menores, pode haver um favorecimento relacionado ao aumento da área superficial.

Em relação as amostras (e) e (f), apesar de suas morfologias serem alongadas e bem definidas, o que pode vir a ser favorável para a fotocatalise, o material é monofásico, apenas anatase, e como discutido anteriormente, para esse fim, a misturas dos polimorfos anatase e rutilo é mais eficiente no processo de descoloração fotocatalítica. A forma como esses materiais cresceram, como já discutido anteriormente, pode ter sido ocasionada por orientação preferencial dos planos das amostras, favorecendo a coalescência [87], onde na amostra (f), é possível visualizar os grãos se encontrando e unindo-se pelas extremidades.

Para comprovar a eficiência na fotocatalise, ensaios de descoloração fotocatalítica devem ser realizados.

Utilizando os mesmos critérios as mesmas medidas de caracterização e morfológica foram feitas para as amostras obtidas pelo método 2. Na Figura 25 são ilustradas as micrografias relacionadas a estes materiais.

Figura 25 - Micrografia eletrônica referente às amostras cristalizadas pelo método 2, em que: (a) refere-se ao valor de pH 0 (FEG/MEV), (b) pH 2 (MET), (c) pH 4 (MET), (d) pH 6 (MET), (e) pH 7 (MET) e (f) pH 9 (MET).



De acordo com a Figura 25 (a), TiO_2 monofásico, somente na fase rutilo, pode-se notar que a morfologia do material teve formato semelhante a bastonetes e seus tamanhos foram maiores, isto quando relacionados as outras amostras. Para as amostras (b) e (c), a morfologia dos materiais apresenta uma forma retangular e as partículas mostraram-se menores. Já as amostras (d) e (e), em que, apesar de (d), o material obtido ser apenas anatase, a morfologia e o tamanho não mudou muito de (e), onde há mistura de fases, anatase e rutilo. Onde pode concluir que por esse método o crescimento de partículas alongadas é favorecido. Assim como para as amostras cristalizados pelo método 1, o mecanismo de crescimento pode ser explicado com a mesma linha de raciocínio.

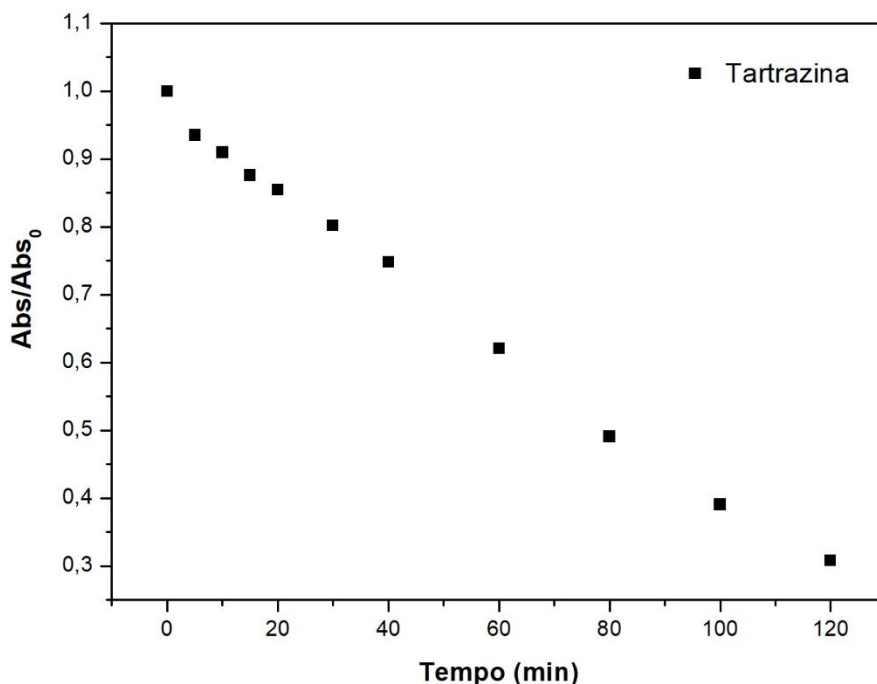
Ao tentar comparar o material cristalizado pelo método 2, com o material cristalizado pelo método 1, no mesmo valor de pH 0 (a), é evidente a grande mudança na morfologia de tais amostras, esse fato pode ser justificado pela variação nos parâmetros de síntese, tais com temperatura e tempo sintético.

Visando a aplicabilidade dos materiais obtidos pelo método 2, espera-se que as amostras que possuem tamanhos menores possuam melhor desempenho no processo de descoloração fotocatalítica, isso devido a maior superfície de contato. Nesse sentido, ensaios fotocatalíticos foram realizados para avaliar a aplicabilidade do material avaliando a descoloração do corante orgânico Tartrazina.

4.5. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

A degradação do corante foi avaliada primeiramente pela irradiação da lâmpada sem presença de catalisador para se analisar o quanto essa irradiação da lâmpada interfere ou possa estar promovendo a fotodegradação/fotodescoloração. Na Figura 26 é ilustrado o gráfico que mostra a ação da luz UV, sobre o corante Tartrazina sem a presença do catalizador.

Figura 26 - Descoloração do corante Tartrazina apenas com a irradiação da lâmpada.

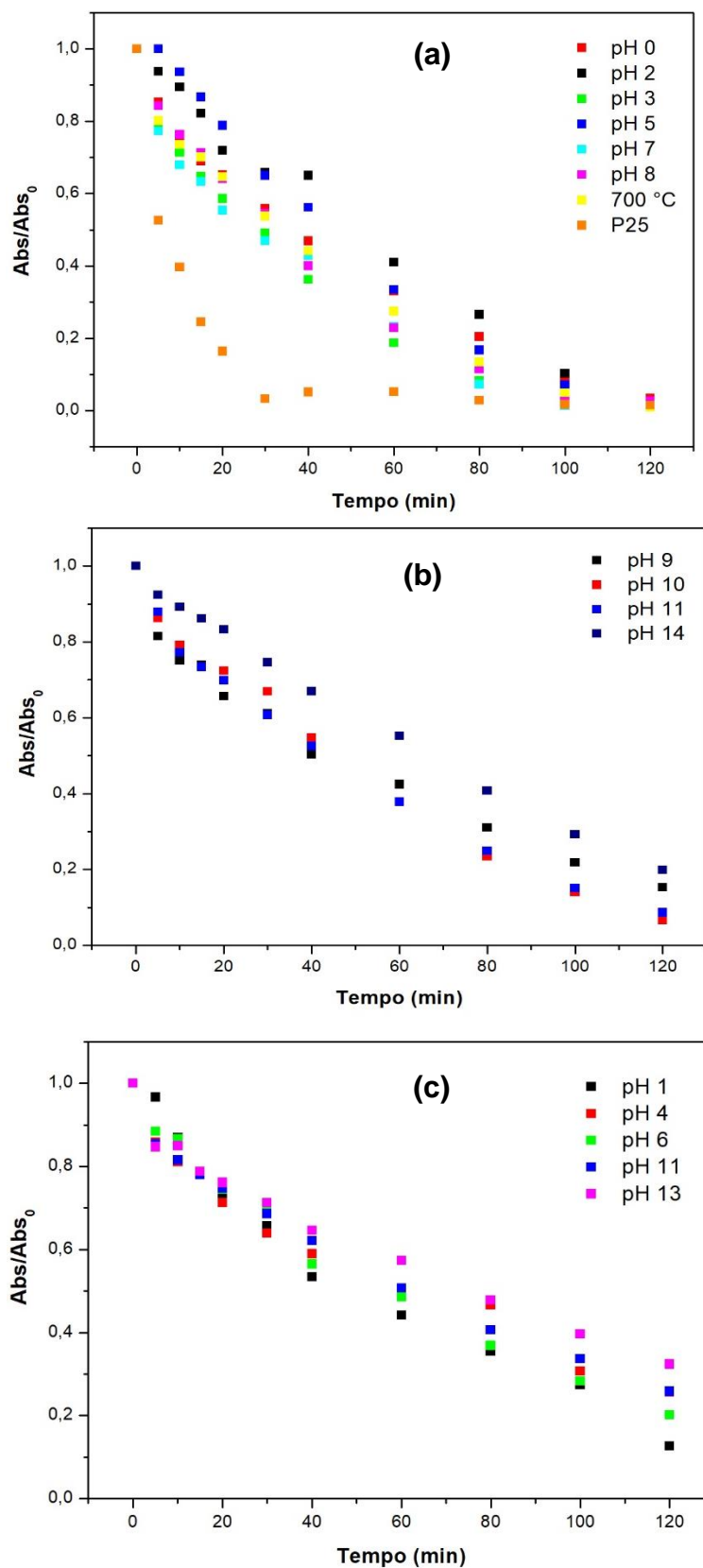


Como pode ser comprovado pela figura acima, o ensaio de fotodescoloração realizado sem a presença do catalizador não foi capaz de apresentar bons resultados nesse processo, descolorindo a solução apenas em 30,8%, mostrando que para que se tenha uma boa descoloração do corante em questão é necessário que a reação aconteça na presença de um fotocatalisador.

A atividade fotocatalítica do TiO_2 sintetizado pelo método hidrotérmico foi realizada com o objetivo de verificar a resposta catalítica deste material em presença de luz ultravioleta na degradação do corante Tartrazina.

Esse resultado está apresentado na Figura 27, referente às amostras cristalizadas pelo método 1, na qual observa-se a descoloração do corante em um período médio de 120 minutos de reação, o que mostra que o corante em estudo é muito fotossensível a esta irradiação.

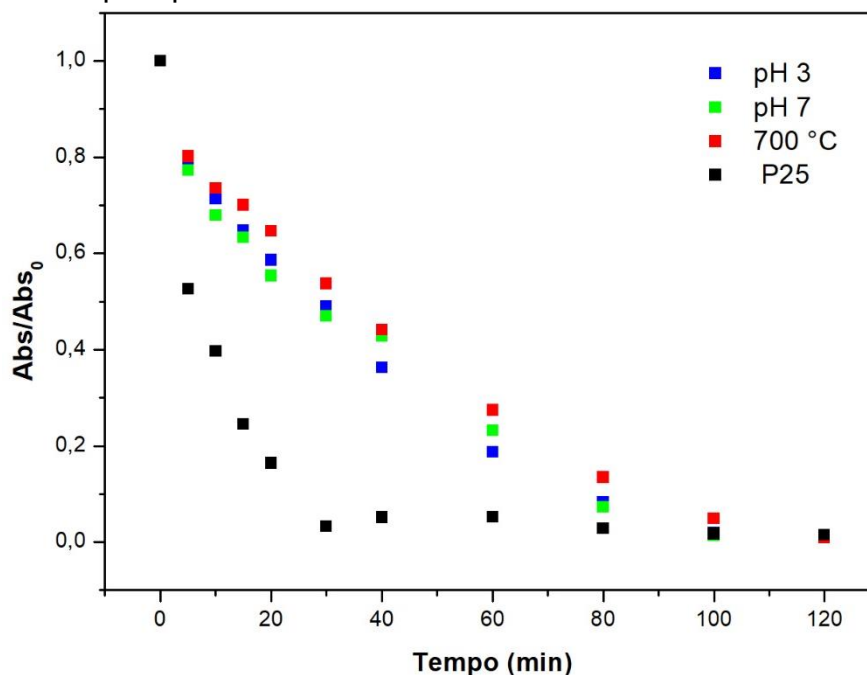
Figura 27- Gráfico dos ensaios fotocatalíticos referente às amostras cristalizadas pelo método 1, em que (a) 95 → 100 (%) de fotodescoloração, (b) 80 → 95 (%) de fotodescoloração e (c) > 80 (%) de fotodescoloração.



Todos os materiais cristalizados pelo método 1 apresentaram propriedade fotocatalítica, alguns não tiveram um bom resultado de descoloração do corante em questão, porém, outros apresentaram uma maior eficiência nesse sentido.

Na Figura 28 está ilustrado o gráfico dos ensaios fotocatalíticos da amostra cristalizadas pelo método 1 que apresentaram os melhores resultados frente à descoloração da Tartrazina.

Figura 28 - Gráfico dos ensaios fotocatalíticos referente às amostras cristalizadas pelo método 1 que apresentaram os melhores resultados.



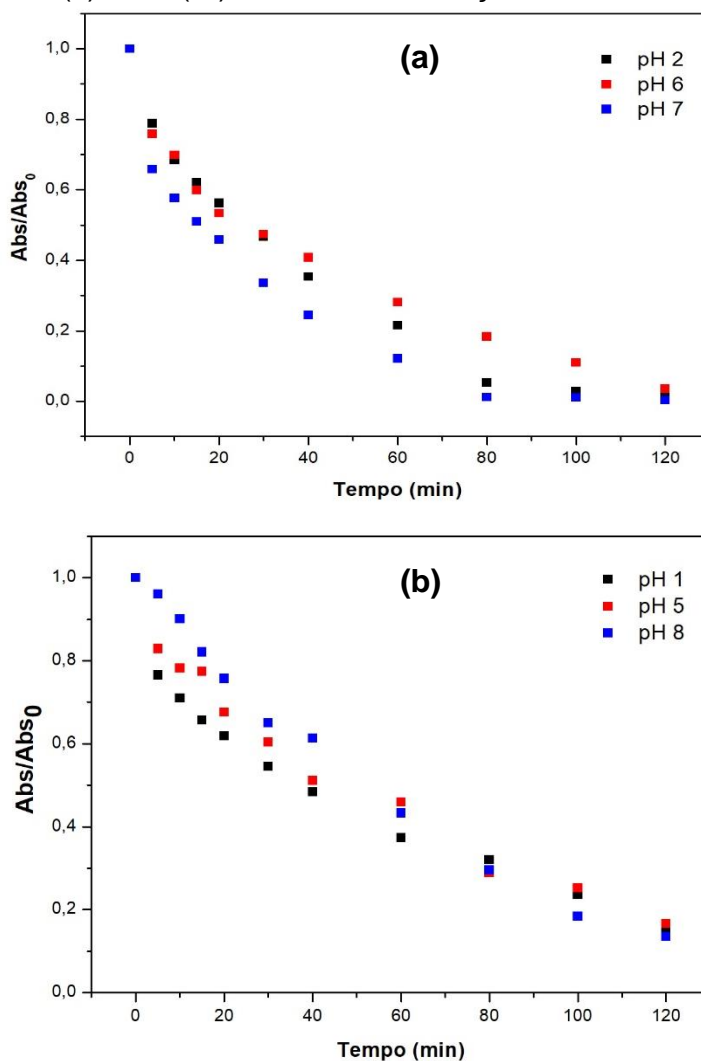
Com base nos valores apresentados de absorvância (Figura 28), observa-se que os catalisadores sintetizados pelo método hidrotérmico (método 1), no valor de pH 7 e 3, e também o material sintetizado pelo método convencional, 700°C, sob a exposição da luz UV, apresentaram uma degradação significativa do corante, a qual pode ser evidenciada pelo decréscimo dos valores de absorvância em um período médio de 120 minutos.

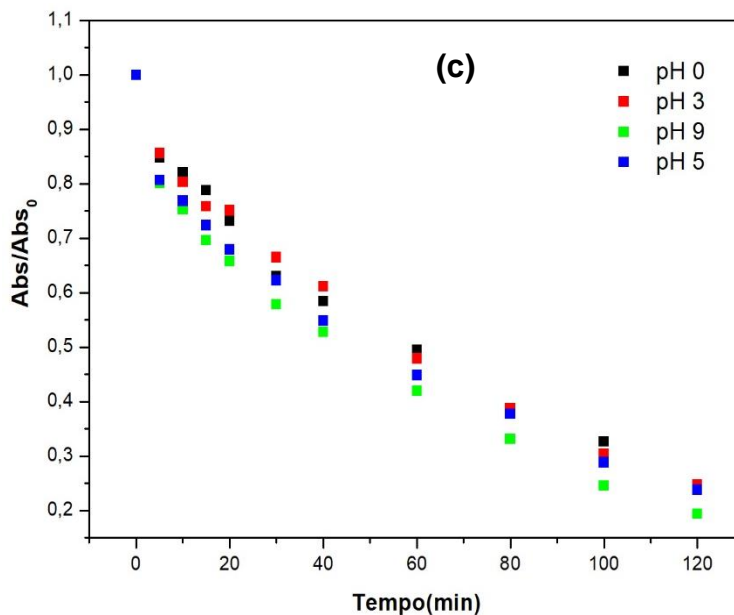
O motivo pelo qual, dentre todos os materiais cristalizados pelo método 1, essas amostras, em especial, tiveram o maior desempenho, pode estar associado à semelhança que esses materiais têm com o óxido de titânio comercial, P25, no que se diz respeito à relação anatase/rutilo presente em cada

uma das amostras, dos quais, tais valores podem ser vistos nas Tabelas 4 e 5, em que, as amostras que variam a sua composição em até 10% da P25, conseguiram ter bons resultados de descoloração. De acordo com Ohno et al. [44] a eficiência da P25 na fotocatalise é devido à mistura dos polimorfos anatase/rutilo de sua composição, que tem uma proporção de 3:1, anatase e rutilo, respectivamente.

Os ensaios de fotocatalise, também foram feitos para os materiais cristalizados pelo método 2. A figura 29 ilustra o gráfico dos ensaios fotocatalíticos realizados para as amostras cristalizadas pelo método 2.

Figura 29 - Gráfico dos ensaios fotocatalíticos referente às amostras cristalizadas pelo método 2, em que (a) 95 → 100 (%) de fotodescoloração, (b) 80 → 95 (%) de fotodescoloração e (c) > 80 (%) de fotodescoloração.

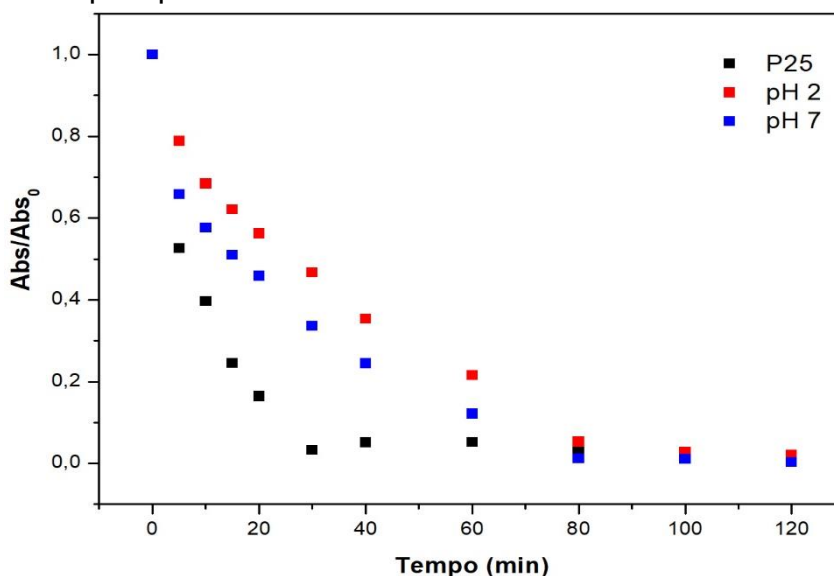




Em relação às amostras sintetizadas pelo método 2, todos os materiais demonstraram ter propriedade fotocatalítica frente à descoloração do corante. Da mesma maneira que as amostras cristalizadas pelo método 1, alguns materiais mostraram ter maior eficiência nesse processo, enquanto outros não tiveram um desempenho tão significativo.

Para a melhor verificação desses resultados, a Figura 30 mostra o gráfico das amostras cristalizadas pelo método 2 que apresentaram os melhores resultados de descoloração do corante pelos materiais.

Figura 30 - Gráfico dos ensaios fotocatalíticos referente às amostras cristalizadas pelo método 2 que apresentaram os melhores resultados.



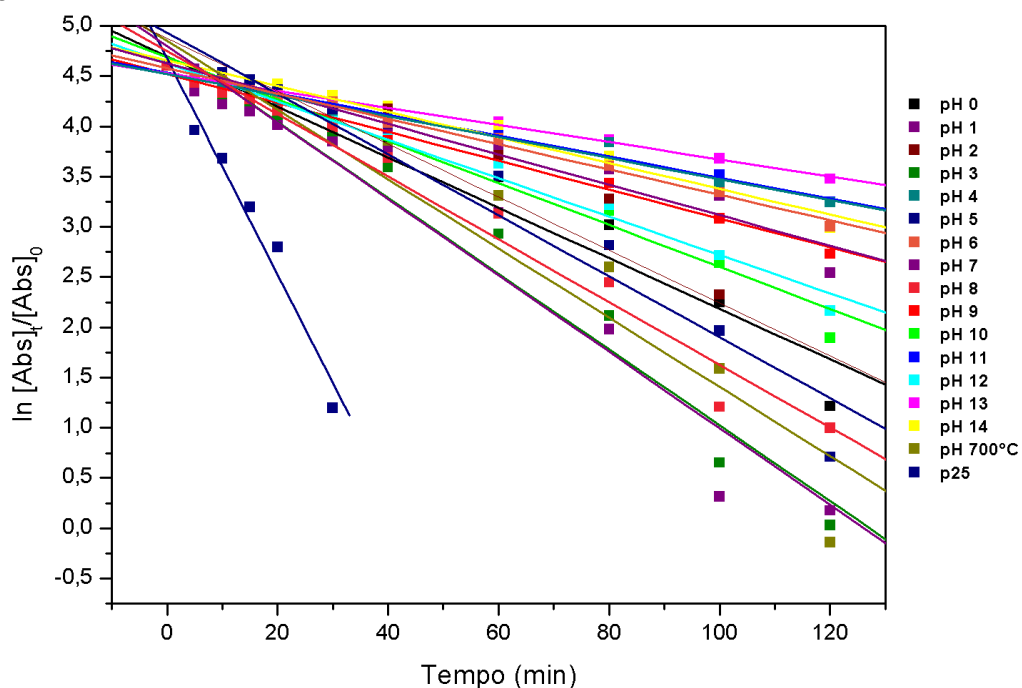
De acordo com os valores que podem ser vistos (Figura 30), referente à absorvância, ressalta-se que os catalisadores sintetizados pelo método hidrotérmico (método 2), no valor de pH 2 e 7, quando submetidos à luz UV, demonstraram um bom desempenho no processo de fotocatalise na descoloração do corante Tartrazina. Esse desempenho pode ser notado pela diminuição dos valores de absorvância no período médio de 120 minutos, referente ao tempo de duração de cada ensaio.

De forma análoga aos resultados dos materiais obtidos pelo método 1, os materiais cristalizados pelo método 2, em destaque, os que tiveram o melhor desempenho de descoloração, também podem ser explicados pela similaridade com a P25. Os valores comprovam essa afirmação podem ser vistos nas Tabelas 8 e 9. O destaque maior é em relação à amostra de valor de pH 7, que, a proporção de anatase/rutilo é idêntica à P25, proporcionando assim, o melhor desempenho de descoloração do corante, nos minutos finais do ensaio, até maior que o da P25 [44]. De acordo com Friedemann [56], a boa atividade fotocatalítica do dióxido de titânio (TiO_2) é decorrente da presença das fases anatase e rutilo em sua composição.

4.5.1. Cinética da Reação

Seguindo o modelo proposto pela Lei das velocidades integradas, construiu-se o gráfico de $\ln ([\text{Abs}]_t/[\text{Abs}]_0)$ versus tempo a fim de determinar a ordem cinética de reação de fotodescoloração do corante orgânico Tartrazina. A Figura 31 mostra a construção deste gráfico.

Figura 31 - Gráfico da ordem de reação referente às amostras cristalizadas pelo método 1.



Conforme observado na Figura 31, há um comportamento linear entre o $\ln ([Abs]_t/[Abs]_0)$ com o tempo e, portanto, isso evidencia que a reação é de primeira ordem com relação a absorvância (consequentemente a concentração de Tartrazina). Os valores das constantes de velocidade aparente, k_{ap} , foram obtidos a partir do coeficiente angular desse gráfico, valores estes, que estão descritos na Tabela 13, juntamente com os valores percentuais de descoloração.

Tabela 13 - Valores percentuais de descoloração e constante de velocidade aparente para as amostras obtidas pelo método 1.

Amostra	(%) de Descoloração	K_{ap}
pH 0	96,6	0,025
pH 1	72,6	0,015
pH 2	97,3	0,026
pH 3	98,9	0,038
pH 4	74,3	0,010
pH 5	98,3	0,030
pH 6	79,8	0,013
pH 7	98,9	0,038
pH 8	97,3	0,031
pH 9	84,6	0,014
pH 10	93,3	0,021
pH 11	74,1	0,010
pH 12	91,2	0,019
pH 13	67,6	0,009
pH 14	80,0	0,013
700 °C	99,1	0,034
P25	98,5	0,108

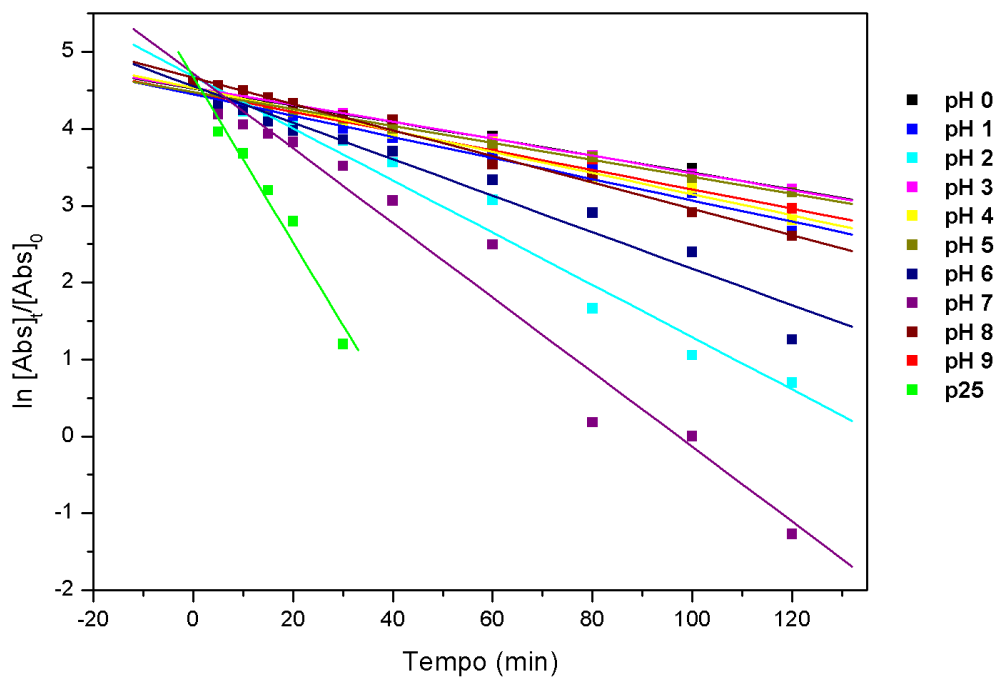
De acordo com os valores de k_{ap} e de porcentagem de descoloração apresentados acima dos quais estão relacionados com os materiais cristalizados pelo método 1, pode verificar que as amostras cujo os valores de pH foram 3, 7 e 8 tiveram os maiores percentuais de descoloração do corante em questão e também maiores valores de k_{ap} . Esses resultados são consequência da morfologia, tamanho da partícula e principalmente de sua composição. Um resultado interessante, é em relação à amostra de valor de pH 0, que apesar de ser um material monofásico, apresentou um bom potencial de descoloração. Esse resultado está de acordo com a afirmação feita por Ohno et al. [44] e Mutuma et al. [21], onde afirma que a fase rutilo possui uma alta reatividade.

Apesar de a P25 possuir um valor de k_{ap} alto, a sua eficiência no processo descoloração é mais acentuado nos minutos iniciais do ensaio. Em

contrapartida, os materiais sintetizados nesse estudo possuem eficácia do início ao fim do processo.

Para as amostras obtidas pelo método 2, o mesmo procedimento de tratamento dos dados foi aplicado a fim de determinar a ordem cinética de reação do corante em estudo. A Figura 32 apresenta o gráfico obtido para $\ln([Abs]_t/[Abs]_0)$ em função do tempo.

Figura 32 - Gráfico da ordem de reação referente às amostras cristalizadas pelo método 2.



Assim como as amostras obtidas pelo método 1, é possível verificar o comportamento linear esperado para processos de primeira ordem de reação. Dessa forma, uma nova tabela é confeccionada com os valores respectivos de constante de velocidade aparente obtidos a partir do coeficiente angular no gráfico bem como os percentuais de descoloração. A Tabela 14 apresenta esses valores.

Tabela 14 - Valores percentuais de descoloração e constante de velocidade aparente para as amostras obtidas pelo método 2.

Amostra	(%) de Descoloração	K_{ap}
pH 0	76	0,011
pH 1	85,5	0,014
pH 2	97,9	0,034
pH 3	75,1	0,011
pH 4	83,2	0,014
pH 5	75,1	0,011
pH 6	96,5	0,024
pH 7	99,7	0,049
pH 8	86,5	0,017
pH 9	73,3	0,013

O material de valor de pH 7 apresentou um excelente desempenho de descoloração fotocatalítica frente ao corante orgânico Tartrazina e alto valor de k_{ap} . As características responsáveis para tais resultados, são tamanho de partícula, morfologia e composição percentual de anatase/rutilo [44], como discutido anteriormente. A amostra pH 7, de acordo com os TC apresentados possui um tamanho de partícula pequeno, aproximadamente 14 nm, e, em relação à micrografia, possui uma morfologia bem definida, com cristais pequenos, consequentemente gerando grande área superficial.

Para as amostras de pH 2 e 6, os resultados também mostraram-se bem satisfatórios, em que, a amostra de pH 6, apesar de ser monofásico, mostrou grande eficiência nesse sentido. De acordo com Wang et al. [90], a anatase é considerado o polimorfo mais ativo do TiO_2 , devido à sua alta afinidade de adsorção por moléculas orgânicas. Analisando a micrografia da amostra pH 6, percebe que a sua morfologia é semelhante à amostra pH 7, assim como o valor de TC aproximado.

Os métodos de cristalização propostos nesse trabalho mostraram-se eficientes na obtenção dos materiais interesse, onde, as técnicas de caracterizações realizadas comprovam a obtenção do produto final desejado, no que se diz respeito às fases cristalinas, tamanhos, composição e morfologia.

Para a aplicação em processos fotocatalíticos os resultados comprovaram que as amostras possuem uma grande eficiência neste sentido.

5. CONCLUSÃO

O precipitado amorfo de (TiO₂) foi obtido com eficiência pelo método de decomposição de complexo.

Os processos de cristalização hidrotérmica propostos no presente trabalho mostrou-se eficaz na síntese do dióxido de titânio em circunstâncias amenas de síntese, ou seja, baixa temperatura, pressão e curto tempo de preparo quando comparado a outros métodos de síntese que requerem altas temperaturas de calcinação, resultando em alto gasto energético e custo elevados. Tais resultados foram comprovados pelos difratogramas das amostras cristalizadas pelo método 1, onde foi possível a obtenção do material em apenas 2 horas de processamento a 200°C.

Os resultados de difração de raios X das amostras cristalizadas por ambos os métodos constataram a obtenção das amostras monofásicas e em mistura de fases, com estrutura tetragonal para os polimorfos anatase e rutilo obtidos. A cristalização de materiais monofásicos e em mistura, evidenciam a possibilidade de controle de fase na utilização dessas rotas sintéticas, em que para a obtenção de um material apenas com a fase rutilo, o pH do meio deve ser ajustado para 0, e para a obtenção de anatase monofásica, pH acima de 9.

A partir dos difratogramas foi possível calcular o tamanho dos cristalitos (TC), que apresenta dimensões variadas, porém, com uma pequena diferença entre si para os materiais com mistura de fases. A grande diferença de TC é mais significativa para os materiais quando apresentam-se monofásicos. O aumento do TC das amostras está relacionada à variação do pH que favorecem o crescimento dos grãos. Ainda com os dados provenientes do DRX foi aferidos os percentuais de fases presente em cada amostra, onde, a amostra de valor de pH 7, cristalizada pelo método 2, teve a composição idêntica a do dióxido de titânio comercial, P25.

As microscopias eletrônicas de varredura e transmissão feitas mostraram as diferenças existentes nas morfologias dos materiais, principalmente, entre as amostras de pH 0 e 10, do método 1, onde para o pH 0, as partículas tiveram forma de botões de flor, já a amostra de pH 10, apresenta morfologia mais

alongada. Por meio das micrografias foi possível aferir os tamanhos reais das partículas, para o pH 0 rútilico, aproximadamente 300 nm e para pH 10 anatásico, cerca de 400 nm.

Os resultados fotocatalise para o TiO_2 pH 7 para ambos os métodos revelam que este material possui boa eficiência como fotocatalisador, principalmente para a amostra de pH 7, cristalizada pelo método 2, que possui composição idêntica à P25, em composição de fase, além de apresentar um tamanho de partícula pequeno e conseqüentemente grande área superficial.

Outros materiais também mostram bom desempenho de descoloração do corante estudado, como por exemplo o pH 5 (método 1), em que teve em sua composição a mistura dos polimorfos anatase e rutilo próximos a da P25, com 73% de anatase e 27% de rutilo.

A metodologia utilizada neste trabalho favoreceu os bons resultados expostos e ainda tem como principais vantagens tempo e custos de síntese reduzido ao ser comparado com métodos convencionais de cristalização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARSOUM, M. W. Fundamentals of ceramics. IOP Publishing Ltd, 2003. ISBN 0750309024.
- [2] WILLIAM, D. C.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução. LTC, 8ª edição, 2012.
- [3] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. Wiley, 1976. ISBN 9780471478607.
- [4] SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic materials. Acta Materialia, v. 48, n. 1, p. 151-178, 2000/01/01/ 2000. ISSN 1359-6454.
- [5] WILLIAM, F. S.; HASHEMI, J. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais. Copyright, 5ª edição, 2012. ISBN 0073529249.
- [6] MAZALI, I. O. Processos químicos de síntese de pós inorgânicos para a produção de cerâmicas avançadas. Revista Científica do IMAPES, Diretor Geral, p. 20-26, 2005.
- [7] PROMNOPAS, W. , et al. Crystalline phases and optical properties of titanium dioxide films deposited on glass substrates by microwave method. Surface and Coatings Technology, v. 306, p. 69-74, 2016/11/25/ 2016. ISSN 0257-8972.
- [8] NA PHATTALUNG, S.; LIMPIJUMNONG, S.; YU, J. Passivated co-doping approach to bandgap narrowing of titanium dioxide with enhanced photocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, v. 200, p. 1-9, 2017/01/01/ 2017. ISSN 0926-3373.
- [9] ZHANG, H. , et al. Blow-bubble to produce ceramic ultra-thin films. Ceramics International, v. 44, n. 5, p. 5799-5802, 2018/04/01/ 2018. ISSN 0272-8842.
- [10] WEI, X.-P. , et al. In-situ non-covalent dressing of multi-walled carbon nanotubes@titanium dioxides with carboxymethyl chitosan nanocomposite electrochemical sensors for detection of pesticide residues. Materials & Design, v. 111, p. 445-452, 2016/12/05/ 2016. ISSN 0264-1275.
- [11] CHEONG, Y. L. , et al. Performance evaluation of titanium dioxide based dye-sensitized solar cells under the influence of anodization steps, nanotube length and ionic liquid-free redox electrolyte solvents. Superlattices and Microstructures, v. 94, p. 74-84, 2016/06/01/ 2016. ISSN 0749-6036.

[12] ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 13, p. 2904-2939, 2011. ISSN 1521-3773.

[13] YOU, Y. F. , et al. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol–gel method. *Ceramics International*, v. 40, n. 6, p. 8659-8666, 2014/07/01/ 2014. ISSN 0272-8842.

[14] MAUČEC, D. , et al. Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. *Catalysis Today*, v. 310, p. 32-41, 2018/07/15/ 2018. ISSN 0920-5861.

[15] JIA, J. , et al. Rutile versus anatase for quantum dot sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, v. 266, p. 103-109, 2018/03/10/ 2018. ISSN 0013-4686.

[16] PRIEBE, J. B. , et al. Solar hydrogen production by plasmonic Au–TiO₂ catalysts: impact of synthesis protocol and TiO₂ phase on charge transfer efficiency and H₂ evolution rates. *Acs Catalysis*, v. 5, n. 4, p. 2137-2148, 2015. ISSN 2155-5435.

[17] MO, S.-D.; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, v. 51, n. 19, p. 13023-13032, 05/15/ 1995.

[18] ANAJAFI, Z.; MARANDI, M.; TAGHAVINIA, N. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanocrystals in different basic pHs and their applications in dye sensitized solar cells. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, v. 70, p. 113-120, 2015.

[19] SILVA, F. Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à base de dióxido de titânio. Belo Horizonte: Instituto de Física–Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

[20] SHANNON, R. D.; PASK, J. A. Topotaxy in the anatase-rutile transformation. 1964.

[21] MUTUMA, B. K. , et al. Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase–brookite–rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 442, p. 1-7, 2015/03/15/ 2015. ISSN 0021-9797.

[22] ALLEN, N. S. , et al. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium

dioxide (TiO₂). *Polymer Degradation and Stability*, v. 150, p. 31-36, 2018/04/01/ 2018. ISSN 0141-3910.

[23] CHENG, H. , et al. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Chemistry of Materials*, v. 7, n. 4, p. 663-671, 1995/04/01 1995. ISSN 0897-4756.

[24] SHAHI, S. K.; KAUR, N.; SINGH, V. Fabrication of phase and morphology controlled pure rutile and rutile/anatase TiO₂ nanostructures in functional ionic liquid/water. *Applied Surface Science*, v. 360, p. 953-960, 2016/01/01/ 2016. ISSN 0169-4332.

[25] SELMAN, A. M.; HASSAN, Z.; HUSHAM, M. Structural and photoluminescence studies of rutile TiO₂ nanorods prepared by chemical bath deposition method on Si substrates at different pH values. *Measurement*, v. 56, p. 155-162, 2014/10/01/ 2014. ISSN 0263-2241.

[26] JIANG, Y. , et al. Effects of organic acids on the size-controlled synthesis of rutile TiO₂ nanorods. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 23, p. 9277-9282, 2007/09/30/ 2007. ISSN 0169-4332.

[27] JIANG, B. , et al. Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers. *Materials Chemistry and Physics*, v. 98, n. 2-3, p. 231-235, 2006.

[28] IMRAN, M.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles by Sol-gel Technique. *Materials Today: Proceedings*, v. 2, n. 10, Part B, p. 5455-5461, 2015/01/01/ 2015. ISSN 2214-7853.

[29] TSEGA, M.; DEJENE, F. B. Influence of acidic pH on the formulation of TiO₂ nanocrystalline powders with enhanced photoluminescence property. *Heliyon*, v. 3, n. 2, p. e00246, 2017/02/01/ 2017. ISSN 2405-8440.

[30] MOLEA, A. , et al. Influence of pH on the formulation of TiO₂ nano-crystalline powders with high photocatalytic activity. *Powder Technology*, v. 253, p. 22-28, 2014.

[31] PULIDO MELIÁN, E. , et al. 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.

[32] SAHNI, S.; REDDY, S. B.; MURTY, B. S. Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route. *Materials Science and Engineering A*, v. 452-453, p. 758-762, 2007.

[33] CANO-CASANOVA, L. , et al. One step hydrothermal synthesis of TiO₂ with variable HCl concentration: Detailed characterization and photocatalytic activity in propene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, p. 645-653, 2018/01/01/ 2018. ISSN 0926-3373.

[34] ZHOU, J. , et al. Effects of acid on the microstructures and properties of three-dimensional TiO₂ hierarchical structures by solvothermal method. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 1, p. 217, April 13 2012. ISSN 1556-276X.

[35] WU, M. , et al. Sol-Hydrothermal Synthesis and Hydrothermally Structural Evolution of Nanocrystal Titanium Dioxide. *Chemistry of Materials*, v. 14, n. 5, p. 1974-1980, 2002/05/01 2002. ISSN 0897-4756.

[36] SUN, Y.-Y. , et al. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanotubes from one-dimensional TiO₂ nanowires on flexible non-metallic substrate. *Ceramics International*, v. 44, n. 3, p. 3501-3504, 2018/02/15/ 2018. ISSN 0272-8842.

[37] JAGGESSAR, A. , et al. Mechanical, bactericidal and osteogenic behaviours of hydrothermally synthesised TiO₂ nanowire arrays. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 80, p. 311-319, 2018/04/01/ 2018. ISSN 1751-6161.

[38] BHADRA, C. M. , et al. Antibacterial titanium nano-patterned arrays inspired by dragonfly wings. *Scientific reports*, v. 5, p. 16817, 2015. ISSN 2045-2322.

[39] YANQING, Z. , et al. Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, n. 5, p. 1547-1551, 2001.

[40] ERDOGAN, N.; OZTURK, A.; PARK, J. Hydrothermal synthesis of 3D TiO₂ nanostructures using nitric acid: Characterization and evolution mechanism. *Ceramics International*, v. 42, n. 5, p. 5985-5994, 2016/04/01/ 2016. ISSN 0272-8842.

[41] WU, M. , et al. Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanosize Rutile and Anatase Particles. *Langmuir*, v. 15, n. 26, p. 8822-8825, 1999/12/01 1999. ISSN 0743-7463.

[42] KLEIN, S. M. , et al. Synthesis of rutile titania powders: Agglomeration, dissolution, and reprecipitation phenomena. *Journal of Materials Research*, v. 18, n. 6, p. 1457-1464, 2011. ISSN 0884-2914.

[43] SHEN, L. , et al. Hydrothermal Splitting of Titanate Fibers to Single-Crystalline TiO₂ Nanostructures with Controllable Crystalline Phase, Morphology, Microstructure, and Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 24, p. 8809-8818, 2008/06/01 2008. ISSN 1932-7447.

[44] OHNO, T. , et al. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *Journal of Catalysis*, v. 203, n. 1, p. 82-86, 2001/10/01/ 2001. ISSN 0021-9517.

[45] ISMAIL, A. A.; KANDIEL, T. A.; BAHNEMANN, D. W. Novel (and better?) titania-based photocatalysts: Brookite nanorods and mesoporous structures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 216, n. 2, p. 183-193, 2010/12/15/ 2010. ISSN 1010-6030.

[46] YU, J. , et al. Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania. *Journal of Catalysis*, v. 217, n. 1, p. 69-78, 2003/07/01/ 2003. ISSN 0021-9517.

[47] NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química nova*, 1998.

[48] AMETA, R. , et al. Chapter 6 - Photocatalysis. In: (Ed.). *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Academic Press*, 2018. p.135-175. ISBN 978-0-12-810499-6.

[49] MOURA, K. F. D. TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante. p. 101., 2013.

[50] SOUZA, B. D. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo. 2010; 160f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)– COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

[51] REZA, K. M.; KURNY, A.; GULSHAN, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Applied Water Science*, v. 7, n. 4, p. 1569-1578, July 01 2017. ISSN 2190-5495.

[52] HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011/02/01 2011. ISSN 1573-4803.

[53] BANERJEE, S. , et al. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 5, n. 15, p. 2543-2554, 2014/08/07 2014. ISSN 1948-7185.

[54] BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176-177, p. 396-428, 2015/10/01/ 2015. ISSN 0926-3373.

[55] SHEMER, G.; PAZ, Y. Interdigitated electrophotocatalytic cell for water purification. *International Journal of Photoenergy*, v. 2011, 2011. ISSN 1110-662X.

[56] FRIEDEMANN, A. E. R. , et al. Photocatalytic activity of TiO₂ layers produced with plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, v. 344, p. 710-721, 2018/06/25/ 2018. ISSN 0257-8972.

[57] SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 42, p. 72-80, 2016.

[58] WATTANAWIKKAM, C.; PECHARAPA, W.; ISHIHARA, K. N. X-ray absorption spectroscopy analysis and magnetic properties of M-doped TiO₂ nanoparticles (M=Co, Mn, Ni and Zn) prepared by co-precipitation method. *Ceramics International*, v. 43, p. S397-S402, 2017/08/01/ 2017. ISSN 0272-8842.

[59] DUBEY, R. S. Temperature-dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Materials Letters*, v. 215, p. 312-317, 2018/03/15/ 2018. ISSN 0167-577X.

[60] RIBEIRO, C. , et al. Anisotropic Growth of Oxide Nanocrystals: Insights into the Rutile TiO₂ Phase. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 16, p. 5871-5875, 2007/04/01 2007. ISSN 1932-7447.

[61] HOUSHIAR, M. , et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 371, p. 43-48, 2014/12/01/ 2014. ISSN 0304-8853.

[62] DU, C. , et al. Synthesis, characterization, and enhanced luminescence of CaWO₄:Eu³⁺/SBA-15 composites. 2012. 6305-6314.

[63] KAKIHANA, M. , et al. Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO₃ at reduced temperatures: implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex. *Journal of sol-gel science and technology*, v. 12, n. 2, p. 95-109, 1998. ISSN 0928-0707.

[64] MACIEL, A. , et al. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. *Cerâmica*, p. 52-57, 2005. ISSN 0366-6913.

[65] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química nova*, p. 171-180, 1995. ISSN 0100-4042.

[66] ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, v. 25, p. 835-841, 2002. ISSN 0100-4042.

[67] CAMARGO, E. R.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M. Low-temperature chemical synthesis of lead zirconate titanate (PZT) powders free from halides and organics. *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, n. 7, p. 1875-1879, 2001.

[68] CAMARGO, E. R. , et al. Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 6, p. 1994-2001, 2004/06/01/ 2004. ISSN 0022-4596.

[69] WANG, C.-L. , et al. Phase formation mechanism of the zinc titanate precursor powders prepared at various pH using a hydrothermal process. *Ceramics International*, v. 41, n. 2, Part A, p. 2028-2041, 2015/03/01/ 2015. ISSN 0272-8842.

[70] FENG, S. H.; LI, G. H. Chapter 4 - Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. In: (Ed.). *Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition)*. Amsterdam: Elsevier, 2017. p.73-104. ISBN 978-0-444-63591-4.

[71] ADSCHIRI, T. , et al. Chapter 11.1.5 - Supercritical Hydrothermal Synthesis A2 - Somiya, Shigeyuki. In: (Ed.). *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*. Oxford: Academic Press, 2013. p.949-978. ISBN 978-0-12-385469-8.

[72] RIBEIRO, C. , et al. Role of the Oriented Attachment Mechanism in the Phase Transformation of Oxide Nanocrystals. *Chemistry – A European Journal*, v. 13, n. 20, p. 5798-5803, 2007.

[73] SHRIVER, D. F. , et al. *Química Inorgânica 4ª*. Porto Alegre: Editora Bookman, 2008.

[74] LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978. ISSN 0021-8898.

[75] SPURR, R. A.; MYERS, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 5, p. 760-762, 1957/05/01 1957. ISSN 0003-2700.

[76] PARREIRA, P. S. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNATEC), da Universidade Estadual de Londrina, ISSN, v. 2178, n. 4507, p. 1-16, 2006.

[77] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdiPUCRS, 2007. ISBN 8574307025.

[78] PADILHA, A. F. Microscopia eletrônica de transmissão. Angelo Fernando Padilha Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EP USP, 2013.

[79] BRANDÃO, F. D. Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO_2 . Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

[80] KATAOKA, F. P. Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico. 2011.

[81] MAHSHID, S.; ASKARI, M.; GHAMSARI, M. S. Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 189, n. 1, p. 296-300, 2007/07/06/2007. ISSN 0924-0136.

[82] HIRANO, M. , et al. Photoactivity and phase stability of ZrO_2 -doped anatase-type TiO_2 directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 170, n. 1, p. 39-47, 2003/01/01/ 2003. ISSN 0022-4596.

[83] KIYOSHI, O. , et al. Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 7, p. 1591-1596, 2001.

[84] SHIN, H. , et al. Crystal phase evolution of TiO_2 nanoparticles with reaction time in acidic solutions studied via freeze-drying method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, n. 1, p. 15-21, 2005/01/01/ 2005. ISSN 0022-4596.

[85] BARNARD, A. S.; CURTISS, L. A. Prediction of TiO₂ Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Letters*, v. 5, n. 7, p. 1261-1266, 2005/07/01 2005. ISSN 1530-6984.

[86] ALI, W. , et al. Morphological control of 1D and 3D TiO₂ nanostructures with ammonium hydroxide and TiO₂ compact layer on FTO coated glass in hydrothermal synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, v. 214, p. 48-55, 2018/08/01/ 2018. ISSN 0254-0584.

[87] LI, J.-G.; ISHIGAKI, T.; SUN, X. Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 13, p. 4969-4976, 2007/04/01 2007. ISSN 1932-7447.

[88] SANTOS, L. M. D. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. 2017.

[89] MENDONÇA, V. R. D. Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas TiO₂/SnO₂. 2014.

[90] WANG, X. , et al. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol. *Journal of Catalysis*, v. 310, p. 100-108, 2014/02/01/ 2014. ISSN 0021-9517.