

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE DE MATERIAIS COMPÓSITOS  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  VIA SOL-GEL PARA  
ADSORÇÃO DE ÁGUA**

**Autora: Susana Fátima Resende**  
**Orientador: Wander Luiz Vasconcelos, Ph. D.**  
**Co-orientador: Manuel Houmard, Dr.**

**Janeiro, 2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Susana Fátima Resende**

**SÍNTESE DE MATERIAIS COMPÓSITOS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> VIA SOL-GEL PARA  
ADSORÇÃO DE ÁGUA**

**Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais**

**Área de conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais**

**Orientador: Wander Luiz Vasconcelos, Ph. D.**

**Co-orientador: Manuel Houmard, Dr.**

**Belo Horizonte**

**2014**

Resende, Susana Fátima.

R433s

Síntese de materiais compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> via sol-gel para adsorção de água [manuscrito] / Susana Fátima Resende . – 2014.  
xviii, 115 f., enc.: il.

Orientador: Wander Luiz Vasconcelos.  
Co-orientador: Manuel Houmard.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografias.

1. Engenharia química - Teses. 2. Adsorção - Teses. I. Vasconcelos, Wander Luiz. II. Houmard, Manuel. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)

*“ Nossa maior fraqueza é a  
desistência. O caminho mais  
certo para o sucesso é sempre  
tentar apenas uma vez mais.”*

*Thomas A. Edson*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar e sobre todas as coisas, agradeço a Deus.

Aos meus pais, Rosa e Celso, meu irmão Humberto e minha avó Terezinha, por todo o apoio e carinho.

Ao meu marido, Luiz Alberto, por todo amor, carinho e paciência.

Aos meus tios José Eustáquio e Cleide pela calorosa e longa hospedagem.

Ao meu orientador Professor Wander Vasconcelos e ao meu co-orientador Professor Manuel Houmard pela orientação, oportunidade, apoio, paciência e amizade.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Cerâmicos pelo acolhimento, em especial a Renata pelas longas noites de sínteses e as diversas orientações, ao Eduardo pelas caracterizações e ensinamentos, ao Douglas, Janaína, Karina, Francislayne, Daniela, Sônia, Daiana, Marcus e Sr. Urias pelas tardes descontraídas no laboratório e por toda a ajuda.

Aos colegas do PPGEQ, Izabela, Carolina, Juliana, Luiza, Grazielle, Pedro e Bruno por todas as tardes que passamos juntos resolvendo listas enormes de exercícios e pela amizade que brotou destas tardes.

Ao departamento de Engenharia Química bem como aos professores e funcionários em especial a coordenadora Professora Vanessa Lins pela disponibilidade e boa vontade.

A todos os professores, desde o Ensino Fundamental até a Pós-Graduação, que contribuíram nesta caminhada, em especial ao professor Helvécio Menezes que plantou a semente do interesse pela pesquisa.

A CAPES, pela bolsa concedida.

<b>SUMÁRIO</b>	
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iv
<b>SUMÁRIO</b> .....	v
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiii
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES</b> .....	xv
<b>RESUMO</b> .....	xvii
<b>ABSTRACT</b> .....	xviii
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	1
<b>1.1. Introdução</b> .....	2
<b>1.2. Objetivos</b> .....	4
<b>1.3. Referências</b> .....	5
<b>CAPÍTULO 2 - ADSORVENTES DE ÁGUA</b> .....	6
<b>2.1. Adsorção</b> .....	7
<b>2.1.1. Zeólitos</b> .....	11
<b>2.1.2. Alumina</b> .....	13
<b>2.1.3. Sílica</b> .....	14
<b>2.1.4. Novos adsorventes</b> .....	15
<b>2.2. Referências</b> .....	16
<b>CAPÍTULO 3 - PROPRIEDADES DO TiO<sub>2</sub></b> .....	19
<b>3.1. Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	20
<b>3.2. Estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub></b> .....	20
<b>3.3. Propriedades semicondutoras do TiO<sub>2</sub></b> .....	23
<b>3.3.1. Propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub></b> .....	26
<b>3.3.2. Super-hidrofilicidade fotoinduzida do TiO<sub>2</sub></b> .....	27
<b>3.3.3. Aplicações da super-hidrofilicidade</b> .....	34
<b>3.4. Referências</b> .....	38
<b>CAPÍTULO 4 - COMPÓSITOS TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b> .....	41
<b>4.1. Compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b> .....	42
<b>4.2. Acidez superficial dos compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b> .....	45
<b>4.3. Referências</b> .....	48
<b>CAPÍTULO 5 - PROCESSOS DE SÍNTESE</b> .....	50
<b>5.1. Processos de síntese</b> .....	51
<b>5.1.1. Sol-gel</b> .....	51

5.1.1.1. Reações sol-gel .....	54
5.1.2. Síntese sol-gel hidrotermal .....	56
5.2. Referências .....	60
<b>CAPÍTULO 6 - METODOLOGIA.....</b>	<b>62</b>
6.1. Reagentes.....	63
6.2. Técnicas utilizadas para caracterização dos pós.....	64
6.2.1. Análise termogravimétrica (TGA) .....	64
6.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	64
6.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	64
6.2.4. Difração de raios X (DRX) .....	65
6.2.5. Ensaios de adsorção e dessorção de nitrogênio e vapor de água .....	66
6.2.6. Ensaios por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios X dispersivo em energia (EDS).....	67
6.3. Procedimentos para a síntese .....	67
6.4. Referências .....	70
<b>CAPÍTULO 7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>71</b>
7.1. Caracterização dos materiais obtidos pela rota A (usando P123).....	72
7.1.1. Avaliação por difração de raios X.....	72
7.1.2. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	73
7.1.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	75
7.1.4. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa .....	76
7.2. Caracterização dos materiais obtidos pela rota B (usando SDS).....	79
7.2.1. Avaliação por difração de raios X.....	79
7.2.2. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	80
7.2.3. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa .....	80
7.3. Comparação das amostras sintetizadas pelas duas rotas diferentes.....	82
7.4. Caracterização dos materiais obtidos variando a razão molar P123/Ti .....	83
7.4.1. Avaliação por difração de raios X.....	83
7.4.2 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	84
7.4.3 Análise termogravimétrica (TG).....	85
7.4.4. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	87
7.4.5. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	88
7.4.6. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa .....	89
7.5. Avaliação da influência da razão molar H <sub>2</sub> O/Ti na ASE do TiO <sub>2</sub> .....	92

<b>7.5.1. Avaliação por difração de raios X.....</b>	<b>92</b>
<b>7.5.2. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>94</b>
<b>7.5.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>95</b>
<b>7.5.4. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa .....</b>	<b>96</b>
<b>7.6. Caracterização do composto TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>98</b>
<b>7.6.1. Avaliação por difração de raios X.....</b>	<b>99</b>
<b>7.6.2. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>100</b>
<b>7.6.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>102</b>
<b>7.6.4. Análise termogravimétrica (TG).....</b>	<b>103</b>
<b>7.6.5. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....</b>	<b>104</b>
<b>7.6.6. Análise por espectrometria de raios X dispersivo em energia (EDS).....</b>	<b>105</b>
<b>7.6.7. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio .....</b>	<b>106</b>
<b>7.6.8. Avaliação por adsorção gasosa de vapor de água.....</b>	<b>109</b>
<b>7.7. Referências .....</b>	<b>111</b>
<b>CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Adsorção versus absorção [3].....	07
<b>Figura 2.2.</b> Tipos de adsorção [9].....	08
<b>Figura 2.3.</b> Célula cristalina de um zeólito: tipo A (a) e tipo X, Y ou faujasita (b) [5].....	12
<b>Figura 2.4.</b> Representação esquemática da estrutura da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [33].....	13
<b>Figura 2.5.</b> Representação esquemática do SiO <sub>4</sub> na sílica-gel [5].....	14
<b>Figura 3.1.</b> Diagrama de fases do sistema Ti-O [4].....	20
<b>Figura 3.2.</b> Estruturas cristalográficas das fases anatásio (a), rutilo (b) e bruquita (c) do TiO <sub>2</sub> , adaptado de Houmard <i>et al.</i> [8].....	21
<b>Figura 3.3.</b> Representação esquemática dos níveis de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes, adaptado de Santos [16].....	24
<b>Figura 3.4.</b> Ilustração esquemática da formação de cargas fotogeradas (h <sup>+</sup> e e <sup>-</sup> ) sob absorção de luz UV, adaptado de Nakata <i>et al.</i> [10].....	24
<b>Figura 3.5.</b> Caminhos da recombinação dos pares elétron-buraco [19].....	25
<b>Figura 3.6.</b> Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor [30].....	26
<b>Figura 3.7.</b> Perfil do ângulo de contato de uma gota de água, adaptado de Houmard <i>et al.</i> [8].....	28
<b>Figura 3.8.</b> Ilustração do mecanismo para o efeito da SHF medido em superfícies de TiO <sub>2</sub> , adaptado de Thompson <i>et al.</i> [35].....	29
<b>Figura 3.9.</b> Mecanismo da SHF por produção de defeitos induzidos pela irradiação UV [40].....	30
<b>Figura 3.10.</b> Ilustração esquemática da mudança reversível na quantidade de grupos hidroxila em TiO <sub>2</sub> sob irradiação de luz UV e no escuro [44].....	32
<b>Figura 3.11.</b> Modelo redox combinado para o efeito da SHF, em que todas as áreas de redução e oxidação são formadas espontaneamente. Em (a) e (b) os buracos reagem com água para produzir uma variedade de porções hidrofílicas [34].....	33
<b>Figura 3.12.</b> Diagrama esquemático do processo de descontaminação ocorrendo em uma superfície autolimpante (a), demonstração da aplicação destas superfícies no ramo da construção civil (b) [34].....	34
<b>Figura 3.13.</b> Uma superfície hidrofóbica antes da irradiação ultravioleta (a); Uma superfície altamente hidrofílica com irradiação ultravioleta (b); Exposição de um	

vidro revestido de TiO <sub>2</sub> ao vapor de água: a formação de nevoeiro (gotículas de água) impediu ver o texto no papel colocado atrás do vidro (c); Criação por irradiação ultravioleta de uma superfície anti-embaçante: a elevada hidrofobicidade impede a formação de gotículas de água, fazendo com que o texto fique claramente visível (d) [32].....	35
<b>Figura 4.1.</b> Evolução do ângulo de contato da água com o tempo de envelhecimento para os filmes compósitos sintetizados a partir de sílica reativa (Δ) e não reativa (▲) com 60 % mol de sílica, e para um filme de sílica puro (□). O gráfico inserido ilustra os ângulos de contato da água, medidos depois de oito semanas de envelhecimento em condições ambiente para os filmes compósitos derivado de sílica reativa (Δ) e não reativa (▲) com vários teores de sílica [22].....	44
<b>Figura 4.2.</b> Ilustração das ligações Ti-O-Si propostas pelo modelo de Tanabe <i>et al.</i> [15] para descrever a acidez superficial de óxidos metálicos binários. Sílica em titânia (a), e titânia em sílica (b).....	46
<b>Figura 4.3.</b> Adsorção de água em superfícies TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> , acidez de Lewis, adaptado de Guan <i>et al</i> [23].....	46
<b>Figura 5.1.</b> Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado (a) e formação de gel polimérico (b) [10,11].....	52
<b>Figura 5.2.</b> Ilustração das modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel [18].....	53
<b>Figura 5.3.</b> Esquema do aparato experimental para reações hidrotermais [12].....	57
<b>Figura 6.1.</b> Padrão de difração das fases cristalinas anatásio e rutilo do TiO <sub>2</sub> , segundo a AMCSD [1].....	66
<b>Figura 6.2.</b> Fluxograma da metodologia usada na síntese do TiO <sub>2</sub> , segundo Kwak <i>et al.</i> [2].....	68
<b>Figura 6.3.</b> Fluxograma da metodologia usada na síntese do TiO <sub>2</sub> , segundo Davis <i>et al.</i> [3].....	68
<b>Figura 6.4.</b> Fluxograma da metodologia usada na síntese do SiO <sub>2</sub> , segundo Houmard <i>et al.</i> [4].....	69
<b>Figura 6.5.</b> Fluxograma da metodologia usada na síntese do TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	69
<b>Figura 7.1.</b> Comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas a partir da	

rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	73
<b>Figura 7.2.</b> Comparação dos espectros FTIR das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	75
<b>Figura 7.3.</b> Comparação das imagens MEV-FEG das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento (a e c) e com tratamento para remoção do <i>template</i> (b e d).....	76
<b>Figura 7.4.</b> Comparação das isotermas de adsorção-dessorção das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	77
<b>Figura 7.5.</b> Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	78
<b>Figura 7.6.</b> Comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	79
<b>Figura 7.7.</b> Comparação das imagens MEV-FEG das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento (a) e com tratamento para remoção do <i>template</i> (b).....	80
<b>Figura 7.8.</b> Comparação das isotermas de adsorção-dessorção das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	81
<b>Figura 7.9.</b> Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	82
<b>Figura 7.10.</b> Comparação dos difratogramas típicos das amostras sintetizadas com e sem a utilização do <i>template</i> P123.....	84
<b>Figura 7.11.</b> Comparação dos espectros FTIR das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti ao espectro do P123 puro.....	85
<b>Figura 7.12.</b> Comparação das curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.....	86
<b>Figura 7.13.</b> Etapa de filtração e lavagem do pó obtido pelo tratamento hidrotermal.....	87
<b>Figura 7.14.</b> Comparação das curvas calorimétricas das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.....	88

<b>Figura 7.15.</b> Comparação das imagens MEV-FIB das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti. Sendo TiO <sub>2</sub> -0 (a), TiO <sub>2</sub> -2 (b), TiO <sub>2</sub> -4 (c) e TiO <sub>2</sub> -6 (d).....	89
<b>Figura 7.16.</b> Comparação das isotermas de adsorção-dessorção das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.....	90
<b>Figura 7.17.</b> Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.....	91
<b>Figura 7.18.</b> Comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas variando a razão molar H <sub>2</sub> O/Ti.....	93
<b>Figura 7.19.</b> Comparação dos espectros FTIR das amostras sintetizadas variando a razão molar H <sub>2</sub> O/Ti.....	95
<b>Figura 7.20.</b> Comparação das imagens MEV-JEOL das amostras sintetizadas variando a razão molar H <sub>2</sub> O/Ti, sendo 5H <sub>2</sub> O-Ti (a), 20H <sub>2</sub> O-Ti (b), 50H <sub>2</sub> O-Ti (c)...	96
<b>Figura 7.21.</b> Comparação das isotermas de adsorção-dessorção das amostras sintetizadas variando a razão molar H <sub>2</sub> O/Ti.....	97
<b>Figura 7.22.</b> Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas variando a razão molar H <sub>2</sub> O/Ti.....	98
<b>Figura 7.23.</b> Comparação dos difratogramas das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito, sem tratamento térmico e tratadas a 800 °C.....	100
<b>Figura 7.24.</b> Comparação dos espectros FTIR das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito, sem tratamento térmico e tratadas a 800 °C.....	102
<b>Figura 7.25.</b> Comparação das imagens MEV-FIB típicas das amostras de TiO <sub>2</sub> puro (a) ao compósito (b).....	103
<b>Figura 7.26.</b> Comparação das curvas termogravimétricas das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito.....	104
<b>Figura 7.27.</b> Comparação das curvas calorimétricas das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito.....	105
<b>Figura 7.28.</b> Comparação do espectro EDS das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito, sem tratamento térmico e tratadas a 800 °C.....	106
<b>Figura 7.29.</b> Comparação das isotermas de adsorção-dessorção das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito e a sílica gel comercial.....	108
<b>Figura 7.30.</b> Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito e a sílica gel comercial.....	108

**Figura 7.31.** Comparação das isotermas de adsorção das amostras de TiO<sub>2</sub> puro ao compósito e a sílica gel comercial, utilizando vapor de água como adsorbato.... 110

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Aplicações típicas de adsorventes comerciais, adaptado de Thomas <i>et al.</i> [11].....	09
<b>Tabela 2.2.</b> Comparação das propriedades físicas dos adsorventes mais usados para desidratação de gases [12,26,27].....	11
<b>Tabela 3.1.</b> Dados das estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> [9].....	22
<b>Tabela 3.2.</b> Energia de <i>band gap</i> e comprimentos de onda de semicondutores empregados na fotocatalise [12].....	23
<b>Tabela 3.3.</b> Principais aplicações da SHF, adaptado de Fujishima <i>et al.</i> [22].....	36
<b>Tabela 5.1.</b> Principais métodos de síntese via sol gel do compósito TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> [22].....	59
<b>Tabela 6.1.</b> Principais reagentes utilizados na síntese dos pós pelo processo sol-gel.....	63
<b>Tabela 7.1.</b> Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	73
<b>Tabela 7.2.</b> Comparação das propriedades estruturais das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	77
<b>Tabela 7.3.</b> Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	80
<b>Tabela 7.4.</b> Comparação das propriedades estruturais das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do <i>template</i> .....	81
<b>Tabela 7.5.</b> Relação entre a razão molar P123/Ti e o nome dado à amostra.....	83
<b>Tabela 7.6.</b> Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras sintetizadas com e sem utilização do <i>template</i> P123.....	84
<b>Tabela 7.7.</b> Comparação das propriedades estruturais das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.....	90
<b>Tabela 7.8.</b> Relação entre a razão molar H <sub>2</sub> O/Ti e o nome dado à amostra.....	92
<b>Tabela 7.9.</b> Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas variando a razão molar H <sub>2</sub> O/Ti.....	94
<b>Tabela 7.10.</b> Comparação das propriedades estruturais das amostras de TiO <sub>2</sub> sintetizado variando a razão molar H <sub>2</sub> O /Ti.....	97

<b>Tabela 7.11.</b> Relação entre o tratamento e o nome dado à amostra.....	99
<b>Tabela 7.12.</b> Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito, sem tratamento térmico e tratadas a 800 °C.....	100
<b>Tabela 7.13.</b> Comparação das propriedades estruturais das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito e a sílica gel comercial.....	107
<b>Tabela 7.14.</b> Comparação das propriedades estruturais das amostras de TiO <sub>2</sub> puro ao compósito e a sílica gel comercial, utilizando vapor de água como adsorvato.....	109

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

$\approx$  - aproximadamente

AcAc – 2,4-pentanodiona (acetilcetona)

Ads. – adsorvido

ASE – área superficial específica

BC – banda de condução

BV – banda de valência

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barret-Joyner-Halenda

Cel – célula

$\Delta$  - calor

$\Delta E$  – variação de energia

DA - Dubinin-Astakhov

DFT - teoria de densidade funcional

DRX - difração de raios X

DSC – calorimetria exploratória diferencial

$e^-_{bc}$  – elétron na banda de condução

EDS – espectrometria de raios X dispersivos em energia

$E_g$  – energia da banda proibida

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

$\gamma$  – energia de superfície

$\gamma_{LV}$  – energia de interface líquido-vapor

$\gamma_{SL}$  – energia de interface sólido-líquido

$\gamma_{SV}$  – energia de superfície sólido-vapor

$h$  – constante de Plank

$h^+_{bv}$  – buraco na banda de valência

$\lambda$  – comprimento de onda

MET - microscopia eletrônica de transmissão

MEV - microscopia eletrônica de varredura

$\nu$  – frequência

pH – potencial hidrogeniônico

P123 - poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol)

SDS – dodecilsulfato de sódio

SH – super-hidrofilicidade



SHF – super-hidrofilicidade fotoinduzida

TEOS – tetraortosilicato

TIPT – tetraisopropóxido de titânio IV

$\theta$  - ângulo teta

TGA - análise termogravimétrica

UV – ultravioleta

■ - vacância

ZSM - zeolite socony mobil

## RESUMO

A presença de água pode desencadear sérios prejuízos nos mais diversos ramos da indústria. A necessidade de controle da umidade levou ao desenvolvimento de uma série de materiais adsorventes de água. Porém, apesar de muito usados estes materiais apresentam uma série de restrições o que torna desejável o desenvolvimento de materiais com maior eficiência no processo. Uma nova alternativa pode ser o uso do compósito  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  que apresenta uma super-hidrofilicidade natural, persistente no tempo e fotorregenerável através da sua exposição à luz ultravioleta. As principais características que têm influência na sua propriedade super-hidrofílica e na sua possível capacidade de adsorção são a fase cristalina, a área superficial específica e a distribuição de tamanhos de poros, por isso o método de síntese deve permitir o controle de tais parâmetros. Dessa forma, tal compósito foi obtido através da associação do processo sol-gel com o tratamento hidrotermal e posteriormente caracterizado através de técnicas como isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e de vapor de água, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, entre outras. A síntese do compósito foi bem sucedida, comprovada pela caracterização do mesmo. De acordo com as análises, pode se afirmar que foi depositada uma camada fina de  $\text{SiO}_2$  na superfície das partículas do  $\text{TiO}_2$  anatásio. Tal fato permitiria a utilização das propriedades fotoinduzidas do  $\text{TiO}_2$  sem seu comprometimento pela camada de  $\text{SiO}_2$ , além de aumentar o caráter super-hidrofílico do material devido as interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

**ABSTRACT**

The presence of water can trigger serious damage in various branches of industry. The need for humidity control led to the development of a number of water adsorbent materials. Although widely used these materials have a number of limitations which makes desirable the development of materials with higher efficiency in the process. A new alternative may be the use of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite which has natural persistent super-hydrophilicity and then can be regenerated simply by exposure to ultraviolet light. The main features that have direct influence on its super-hydrophilic property and water adsorption are crystalline phase, specific surface area and pore size distribution, so the synthesis method should allow the control of such parameters. Thus, such composite has been obtained by combining the sol-gel process with the hydrothermal treatment and characterized using techniques such as adsorption-desorption isotherms of nitrogen and water vapor, X-ray diffraction, infrared spectroscopy Fourier transform, among others. In agreement to its characterization, the composite synthesis was successful. We may state that it was deposited a thin layer of  $\text{SiO}_2$  on the surface of the anatase  $\text{TiO}_2$  particles. This fact should allow the use of the  $\text{TiO}_2$  photoinduced properties without their commitment due to a thick  $\text{SiO}_2$  layer, and in addition should increase the super-hydrophilic character of the material by the presence of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  interfaces.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO GERAL**

## 1.1. Introdução

Materiais com propriedades adsorventes tem sido foco de muitas pesquisas no atual cenário mundial. Isto se deve a sua vasta aplicabilidade que vai desde a remoção de poluentes a até mesmo a simples adsorção de água. A presença de umidade, apesar de parecer um problema corriqueiro, pode desencadear sérios prejuízos nos mais diversos ramos da indústria. Um bom exemplo é a aceleração do processo de corrosão, além disso, quando a água esta presente na fase sólida pode bloquear válvulas, acessórios, e até mesmo linhas de gás o que é um risco em unidades que trabalham com produtos reativos. A presença de umidade, ainda, pode favorecer o desenvolvimento de microorganismos e reações químicas indesejáveis, tais como hidratação, hidrólise, etc. [1].

Diante disso, o estudo de materiais com capacidade de adsorção de água tem sido alvo de muitas pesquisas principalmente no campo de condicionamento de ar, em que a desumidificação é frequentemente um requisito e em áreas que a secagem de gás é um processo fundamental como em unidades químicas e petroquímicas [1]. Dentre os principais adsorventes de água podem se destacarem, a sílica gel, a alumina ativada, as peneiras moleculares (zeólitos) e alguns polímeros. Apesar desses materiais apresentarem propriedades desejáveis para este fim também contam com algumas desvantagens, como elevados custos e altas temperaturas de regeneração (zeólitos), baixa tolerância a meios ácidos (zeólitos e alumina), tendência a reidratação (alumina) e baixa capacidade de adsorção a temperaturas superiores a 200 °C (sílica) [2,3]. Tal fato torna necessário o investimento em pesquisas para melhorar o desempenho destes materiais bem como o desenvolvimento de novos adsorventes de água que apresentem melhores propriedades.

Nas últimas décadas, descobriu-se que o  $\text{TiO}_2$  apresenta super-hidrofilicidade (SH) ao ser exposto à irradiação ultravioleta (UV) [4-6]. Além disso, o  $\text{TiO}_2$  apresenta fácil regeneração, baixo custo e estabilidade térmica [7], estas propriedades aliadas a super-hidrofilicidade fotoinduzida (SHF) o torna um material promissor para a adsorção de água. Porém, de acordo com Fujishima *et al.* [8], o efeito da SH aumentada se reverte para o estado hidrofóbico normal, durante o armazenamento do material no escuro. Sendo que ao ser novamente exposta à irradiação UV a superfície volta a ser SH. Considerando os aspectos práticos, nem sempre é possível a irradiação UV permanentemente, portanto, se faz necessário o uso de materiais que possuam propriedade SH que sejam persistentes no tempo na ausência de luz UV. A fim de

melhorar essas características, Fujishima *et al.* [9] verificaram que pela adição de  $\text{SiO}_2$  ao  $\text{TiO}_2$  o ângulo de contato da água reduzia e a hidrofobicidade persistia por mais tempo em um local escuro. Permpom *et al.* [10] desenvolveram uma metodologia em que filmes compósitos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  exibiam uma inesperada SH natural sem exposição a luz UV e esta propriedade persistia ao longo do tempo, na ausência da mesma. Além disso, Perpoom *et al.* [10], mostraram também que quando os filmes compósitos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  são depositados a partir de uma suspensão cristalina de  $\text{TiO}_2$  eles se tornam fotoativos. Assim, quando as propriedades SH começam a desaparecer devido a uma progressiva contaminação por carbono, a fotoatividade dos filmes compósitos permite uma fácil fotorregeneração através de uma exposição rápida à luz UV.

De um modo geral, independente do mecanismo a ser considerado o principal fator que contribui para SH do compósito  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  é o aumento da acidez superficial causada pela adição de  $\text{SiO}_2$  ao  $\text{TiO}_2$  levando a formação de grupos hidroxila na sua superfície. Logo, a SH é um fenômeno superficial que associada a uma alta área superficial específica (ASE) do compósito pode levar a produção de um material com alta adsorção de água. Outro fator importante a ser considerado é a obtenção de  $\text{TiO}_2$  cristalino na forma anatásio pois, essa é a forma fotoativa deste óxido necessária para a fotorregeneração das propriedades do compósito. Assim, o grande desafio é obter um material com alta ASE na fase cristalina anatásio a baixa temperatura, uma vez que o tratamento térmico necessário para a obtenção da fase cristalina contribui para uma indesejável diminuição da ASE.

## 1.2. Objetivos

- Desenvolvimento de  $\text{TiO}_2$  com estabilidade térmica e elevada área superficial específica na sua fase cristalina anatásio;
- Avaliação de algumas rotas de síntese de  $\text{TiO}_2$ ;
- Variação de alguns parâmetros de síntese na rota que se mostrar mais eficiente;
- Desenvolvimento de materiais compósitos  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  com propriedades de adsorção de água.

### 1.3. Referências

- [1] S. Sircar, M. B. Rao, T. C. Golden, *Surface Science and Catalysis*, 99 (1996) 629.
- [2] P. Gandhidasan, A. A. Al-Farayedhi, A. A. Al-Mubarak, *Energy* 26 (2001) 855.
- [3] T. H. C. Yeo, I. A. W. Tan, M. O. Abdullah, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 3355.
- [4] N. Masatoshi, S. Lucel, A. Toru, H. Yoshinori, *Surf. Sci.* 507 (2002) 778.
- [5] J. Liu, J. C. Yu, *J. Photochem. Photobiol. A* 116 (1998) 63.
- [6] K. S. Guan, Y. S. Yin, *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 10.
- [7] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, *Electrochimica Acta* 84 (2012) 103.
- [8] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515.
- [9] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 2569.
- [10] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J. C. Joud, M. Langlet, *J Mater Sci* 41 (2006) 7650.

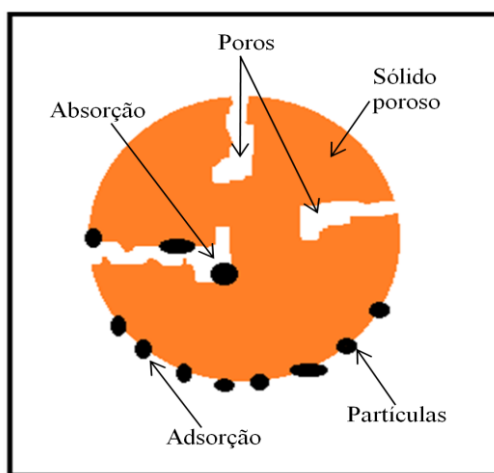


# **CAPÍTULO 2**

## **ADSORVENTES DE ÁGUA**

## 2.1. Adsorção

A adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância em uma interface. Enquanto a absorção é um processo que ocorre quando as moléculas do adsorvente penetram na camada superficial e entram na estrutura (*bulk*) do sólido [1,2]. A Figura 2.1, mostra as diferenças entre os processos de adsorção e absorção, é importante mencionar que a adsorção também pode ocorrer na superfície dos poros dependendo de seu tamanho e forma. Às vezes é difícil, impossível ou irrelevante distinguir entre adsorção e absorção neste caso usa-se o termo sorção que é mais amplo e engloba ambos os fenômenos [2].

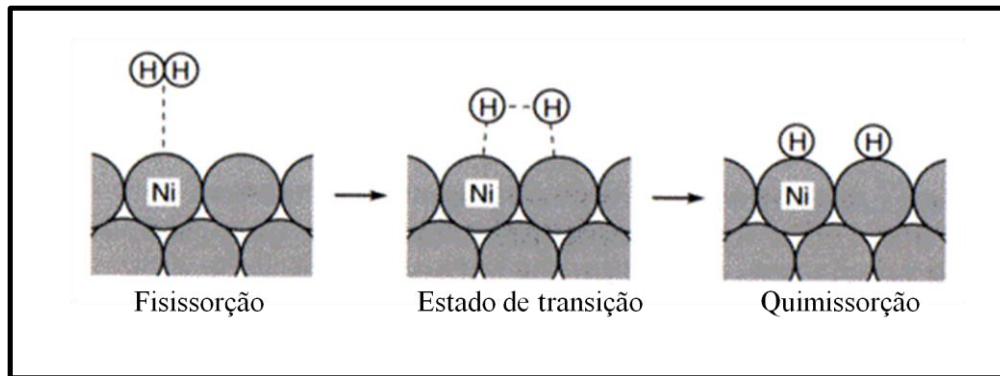


**Figura 2.1.** Adsorção versus absorção [3].

Assim, a adsorção é um fenômeno resultante da interação entre um sólido (adsorvente) e um fluido (adsorvato) [4,5]. Tal processo ocorre quando o adsorvato se fixa a uma superfície com função adsorvente [2]. Os locais na superfície adsorvente onde as forças de ligação entre os átomos individuais da estrutura sólida não são completamente saturadas são denominados centros ativos. Nesses centros ocorre a adsorção [5]. Diferentes tipos de interações são responsáveis pelas ligações que mantêm juntos o adsorvente e o adsorvato [6,7].

O processo de adsorção pode ser dividido em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), Figura 2.2. Na fisissorção, o adsorvato é adsorvido sem haver mudanças em sua natureza química, ou seja, nenhuma ligação química é quebrada ou formada. Esse tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou uma molécula é ligado à superfície de um sólido adsorvente por forças de Van der Waals e interações de hidrogênio. Já na quimissorção o adsorvato sofre mudanças químicas, pois ocorre com a formação de ligação iônica ou covalente. Neste caso, o adsorvente e o adsorvato

devem ser vistos juntos como uma nova entidade única [7,8]. Este tipo de adsorção ocorre quando um átomo ou molécula é ligado à superfície de um sólido adsorvente através da sobreposição de orbitais, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de fortes ligações químicas [7].



**Figura 2.2.** Tipos de adsorção [9].

Qualquer sólido é capaz de adsorver certa quantidade de fluido, o grau de adsorção no estado de equilíbrio, depende da temperatura, da pressão e da área de superfície efetiva do sólido [10,11]. A adsorção aumenta com o aumento da pressão e diminui com um aumento de temperatura. [12,13]. Sólidos adsorventes têm uma variedade de aplicações industriais, (Tabela 2.1). Em especial a adsorção de gases e vapores por sólidos microporosos tem atraído muita atenção por causa da sua grande importância prática no campo da separação e purificação de gases, e problemas ambientais [14].

**Tabela 2.1.** Aplicações típicas de adsorventes comerciais, adaptado de Thomas *et al.* [11].

<b>Tipo</b>	<b>Aplicações típicas</b>
<b>Sílica-gel</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Secagem de gases;</li> <li>• Dessecante em embalagens;</li> <li>• Controle de ponto de orvalho de gás natural.</li> </ul>
<b>Alumina ativada</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Secagem de gases;</li> <li>• Remoção de compostos de flúor em processos de alquilação.</li> </ul>
<b>Carvão ativado</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remoção de odores de gases;</li> <li>• Recuperação dos vapores de solventes;</li> <li>• Remoção de SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>;</li> <li>• Purificação de hélio;</li> <li>• Limpeza de efluentes gasosos nucleares;</li> <li>• Purificação da água, incluindo a remoção de fenol, compostos halogenados, pesticidas, etc.</li> </ul>
<b>Zeólitos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Secagem de gases;</li> <li>• Purificação de hidrogênio;</li> <li>• Recuperação de dióxido de carbono;</li> <li>• Separação de oxigênio e argônio;</li> <li>• Remoção de acetileno, propano e butano do ar;</li> <li>• Separação de olefinas e aromáticos a partir de parafinas, bem como separação de cadeias normais e ramificadas;</li> <li>• Recuperação de monóxido de carbono e hidrogênio de metano;</li> <li>• Purificação de efluentes gasosos nucleares;</li> <li>• Controle de poluição, incluindo a remoção de Hg, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, de gases.</li> </ul>
<b>Polímeros e Resinas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purificação da água, incluindo a remoção de compostos orgânicos persistentes;</li> <li>• Recuperação e purificação de esteróides, aminoácidos e polipeptídios;</li> <li>• Separação de ácidos graxos de água e tolueno;</li> <li>• Separação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos;</li> <li>• Recuperação de proteínas e enzimas.</li> </ul>

O vapor de água é, provavelmente, a impureza indesejável mais comum em correntes de gás. Normalmente, não é o próprio vapor de água que é indesejável, mas

sim sua fase líquida ou sólida que pode se formar a partir do gás, quando ele é comprimido e arrefecido. A água líquida quase sempre acelera a corrosão e o gelo (ou sólidos hidratados) pode bloquear válvulas, acessórios, e até mesmo linhas de gás [15]. Assim, a remoção de traços de água a partir de um fluido (gás ou líquido) é um processo importante para evitar a condensação e solidificação de água na tubulação e equipamentos, eliminar a corrosão nos equipamentos, proteger contra reações químicas indesejáveis, tais como hidratação, hidrólise, etc., impedir o envenenamento de catalisadores, atender às especificações de composição do produto e atender os requisitos de desumidificação no campo de condicionamento de ar [16-19].

A seleção de um adsorvente apropriado para uma dada aplicação é um problema complexo. Para os sólidos adsorventes utilizados na desidratação de gás, as seguintes propriedades são desejáveis [20-22]:

- Alta capacidade de adsorção em equilíbrio (alta ASE). Adsorventes comerciais possuem uma área superficial específica de 500 m<sup>2</sup>/g a 800 m<sup>2</sup>/g, isso reduz o volume de adsorvente necessário e a quantidade de calor para a regeneração;
- Alta seletividade, isso minimiza a remoção indesejável de componentes de interesse e reduz os gastos operacionais;
- Fácil regeneração. A baixa temperatura de regeneração minimiza as necessidades energéticas;
- Boas propriedades mecânicas, barato, não corrosivo, não tóxico, quimicamente inerte e de baixas alterações de volume nos processos de adsorção e dessorção de água. Esses fatores diminuem a necessidade de manutenção minimizando as perdas relacionadas com o tempo de inatividade na produção.

Os adsorventes sólidos geralmente utilizados para a desidratação de gás são aqueles que podem ser regenerados e, conseqüentemente, utilizados para vários ciclos de adsorção-dessorção [23,24]. No processo de adsorção, a eficiência da desidratação é determinada principalmente pelas características porosas das partículas sólidas utilizadas como adsorvente [25].

Devido a sua capacidade de adsorção e armazenamento de água, alguns sólidos têm sido alvo de crescente atenção nos últimos anos [14]. Muitos materiais adsorventes, tais como carbonos, géis de sílica e de alumina, são amorfos e contêm redes complexas de micro, meso e macroporos interligados. Em contraste, em adsorventes zeolíticos os poros têm dimensões precisas [11]. Adsorventes como a sílica gel, o zeólito ou a

alumina ativada têm afinidade especial com substâncias polares como a água. Estes adsorventes são denominados hidrofílicos. Adsorventes não polares, tais como carvão ativado, polímeros adsorventes e silicatos têm pouca afinidade à água e são denominados hidrofóbicos [5].

Portanto, os principais sólidos adsorventes de água são as peneiras moleculares, em particular os zeólitos, a sílica gel e a alumina [26]. Uma comparação das propriedades físicas de cada um desses adsorventes é mostrada na Tabela 2.2. E uma descrição mais detalhada é apresentada a seguir.

**Tabela 2.2.** Comparação das propriedades físicas dos adsorventes mais usados para desidratação de gases [12,26,27].

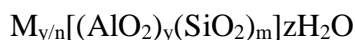
Propriedades	Sílica gel	Alumina	Peneiras Moleculares
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	750-830	200-350	650-800
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,4-0,45	0,21	0,27
Diâmetro médio de poros (Å)	22	26	4-5
Capacidade de adsorção (kg <sub>água</sub> /100kg <sub>dessecante</sub> )	7-9	4-7	9-12
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	721	800-880	690-720
Capacidade calorífica (J/kg.K)	920	240	200
Temperatura de regeneração (°C)	230	240	290
Calor de dessorção (J)	3256	4183	3718

### 2.1.1. Zeólitos

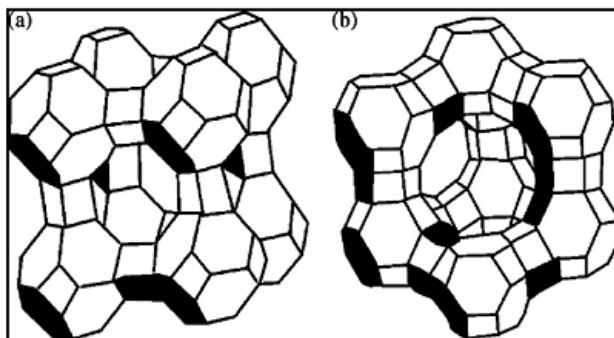
As peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias, são altamente porosas e com uma área de superfície muito elevada. Elas consistem em compostos naturais ou sintéticos, tais como zeólitos, argilas, vidros porosos, carvão ativado, etc. [28]. Os zeólitos são um tipo de cristal de aluminossilicato, altamente poroso, composto por metais alcalinos ou alcalinos terrosos [5,29,30]. São formados por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> com uma rede cristalina precisa e uniforme [5]. Estes tetraedros são os blocos de construção básicos para várias estruturas de zeólitos [30].

Já foram encontrados 30 tipos de cristais de zeólitos em minas de todo o mundo, um exemplo é a faujasita [5,31]. Porém, as alterações geológicas que originam os zeólitos são reações muito lentas, ocorrendo ao longo de milhares de anos, já que a

cristalização desses materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em soluções salinas ou alcalinas, em altas temperaturas [28]. Por isso muitos tipos de zeólitos sintéticos têm sido desenvolvidos (Figura 2.3), eles são nomeados por uma letra ou grupo de letras, tais como tipo A, tipo X, tipo Y, e tipo ZSM (*Zeolite Socony Mobil*) [5,31]. Zeólitos artificiais têm maior massa específica e melhor desempenho de transferência de calor, mas eles são mais caros do que os zeólitos naturais [5]. Segundo Tan *et al.* e Wang *et al.* [5,29] a fórmula química dos zeólitos é:



Onde  $y$  e  $m$  são números inteiros e  $m/y$  é igual ou maior do que 1,  $n$  é a valência química do íon positivo de  $M$  e  $z$  é o número de moléculas de água no interior de uma unidade de célula do cristal.



**Figura 2.3.** Célula cristalina de um zeólito: tipo A (a) e tipo X, Y ou faujasita (b) [5].

As principais características de um zeólito [1,15,20] são:

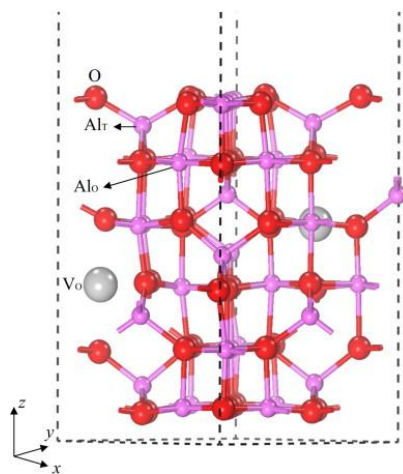
- Capacidade relativamente elevada de adsorção em baixas concentrações do material a ser adsorvido (capaz de desidratar teores de água abaixo de 0,1 ppm);
- Boa capacidade de desidratação antes de processos criogênicos;
- Alta afinidade para compostos insaturados e do tipo polar;
- Excelente para a remoção de  $H_2S$ ,  $CO_2$ , hidrocarbonetos pesados líquidos, desidratação em altas temperaturas, além de ser altamente seletivo;
- Maior resistência ao entupimento e alta remoção de impureza;
- Altos custos devido ao seu processo de fabricação (troca iônica) e a necessidade de elevadas temperaturas para a regeneração.

O comportamento de adsorção de água em zeólitos depende de vários parâmetros, tais como a estrutura porosa, a razão Si/Al da estrutura do zeólito, e as espécies de cátions trocadas [25]. A principal força motriz para a adsorção é a alta

superfície polar no interior dos poros, devido à natureza iônica da maioria dos zeólitos, que atua como local de adsorção extremamente eficaz para os compostos polares, tais como água e sulfeto de hidrogênio [23,30].

### 2.1.2. Alumina

Os adsorventes baseados em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) incluem materiais impuros que ocorrem naturalmente, tais como bauxita e materiais puros como a alumina ativada derivada de géis ou minerais cristalinos [12]. A maioria das aluminas são produzidas por precipitação a partir de uma solução de aluminato pelo processo Bayer [19,32]. Várias formas estáveis e transitórias de alumina podem ser formadas. As formas termodinamicamente estáveis, como a alfa alumina são de pouca utilidade para a aplicação em secagem por causa de sua baixa ASE e porosidade. As aluminas de transição tais como a gama (Figura 2.4) e a eta, que são formadas pela desidratação térmica de hidróxidos de alumínio, são utilizadas principalmente como adsorventes de água [19].



**Figura 2.4.** Representação esquemática da estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [33].

A alumina ativada é uma forma de elevada área porosa de óxido de alumínio com a fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . A sua superfície é mais polar do que a da sílica gel refletindo a natureza anfótera do alumínio. Dado que a alumina ativada tem uma capacidade mais elevada para a água do que a sílica gel a temperaturas elevadas ela é utilizada principalmente como um adsorvente para os gases quentes, incluindo o ar, mas, em muitas aplicações comerciais foi substituída por materiais zeolíticos [11]. As principais características da alumina [11,12,22] são:



- Baixo calor de regeneração (em relação aos zeólitos);
- Boa capacidade de adsorção a temperaturas elevadas;
- Baixo custo em relação aos demais adsorventes;
- Tendência em adsorver hidrocarbonetos pesados tornando difícil sua regeneração;
- Tendência a reidratação, o que destrói sua atividade.

### 2.1.3. Sílica

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) pode ser natural ou sintética, cristalina ou amorfa. A sílica natural pode ser encontrada na forma de silicatos incluindo o talco, vermiculita, montimorrilonita, caolinita, entre outros. Sua forma cristalina apresenta polimorfos nas formas  $\alpha$  e  $\beta$  do quartzo, tridimita, coesita e cristobalita [34]. A sílica gel é um tipo amorfo de sílica sintética [5], pode ser representada pela fórmula  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [15]. É uma rígida e contínua rede de sílica coloidal, ligada a pequenos grãos de  $\text{SiO}_4$  hidratado como mostrado na Figura 2.5 [5]. É produzida pela reação do silicato de sódio com o ácido sulfúrico, lavagem para remoção do sulfato de sódio, e secagem do hidrogel para produção do adsorvente comercial, o produto obtido retém traços de água quimicamente ligada (cerca de 5 %) [5,15]. O centro de adsorção da sílica gel é o grupo hidroxila na estrutura, devido à sua polaridade e a capacidade de formar interações de hidrogênio com óxidos polares tal como água e álcool [5].

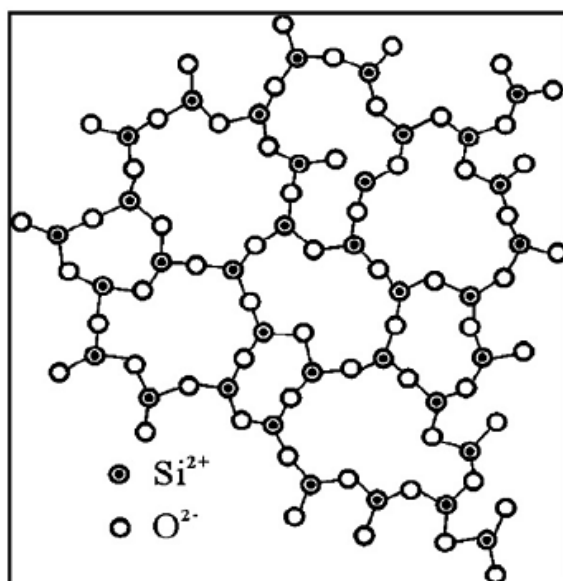


Figura 2.4. Representação esquemática do  $\text{SiO}_4$  na sílica-gel [5].

A sílica gel [5,12,15,22,35] é caracterizada por:

- Ser altamente porosa;
- Ser facilmente regenerada;
- Ter alta capacidade de adsorção de água (pode adsorver 45 % do seu próprio peso em água);
- Ter baixo custo;
- Ter boas propriedades de adsorção;
- Ter tendência em quebrar quando em contato com água líquida;
- Diminuir sua capacidade de adsorção se for superaquecida e perder água (temperatura inferior a 200 °C).

#### 2.1.4. Novos adsorventes

Apesar das diversas vantagens apresentadas por tais adsorventes eles também contam com algumas desvantagens já mencionadas, como elevados custos e altas temperaturas de regeneração (zeólitos), baixa tolerância a meios ácidos (zeólitos e alumina), tendência a reidratação (alumina) e baixa capacidade de adsorção a temperaturas superiores a 200 °C (sílica). Tal fato torna necessário o desenvolvimento de pesquisas para melhorar as propriedades destes adsorventes de água.

Muitos estudos [36-39] concentraram-se em melhorar o desempenho dos adsorventes utilizando materiais compósitos. Huang *et al.* [40] utilizaram sílica-gel e carvão ativado como um compósito adsorvente e relataram uma boa capacidade de adsorção. Chejne *et al.* [41] avaliaram o desempenho da sílica gel e do zeólito 13X incorporados com os sais higroscópicos LiBr, CaCl<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>. Eles obtiveram resultados superiores quando a sílica gel (mesoporosa), em vez do zeólito (microporoso) foi usado como suporte para o CaCl<sub>2</sub>. Isto é explicado pela menor dispersão do sal higroscópico no suporte microporoso e seu bloqueio de muitos dos microporos, os quais foram, por conseguinte inacessíveis ao vapor de água. Por fim, Mathiowitz *et al.* [42] propuseram um novo conceito para a preparação de dessecantes baseado em blendas poliméricas.

Além disso, existem estudos que buscam o desenvolvimento de novos materiais, ou seja, materiais que ainda não foram aplicados à adsorção de água, mas que tenham um potencial para tanto. Nas últimas décadas, descobriu-se que o dióxido de titânio TiO<sub>2</sub> apresenta SH ao ser exposto a irradiação UV [43-45]. Essa SHF acompanhada de propriedades tais como fácil regeneração, baixo custo e estabilidade térmica pode torná-lo um material promissor para a adsorção de água.

## 2.2. Referências

- [1] H. J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics And Chemistry Of Interfaces*. Wiley-Vch Verlag Gmbh And Co. Kгаа, Weinheim, 2006.
- [2] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniwska, *Pure & App. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [3] Adsorção versus absorção. Disponível em:  
<http://www.webapps.cce.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/sorp/sorp.html>.  
Acessado em: 23/04/2013.
- [4] Y. Fan, L. Luo, B. Souyri, *Renew Sust Energy Rev* 11 (2007) 1758.
- [5] T. H. C. Yeo, I. A. W. Tan, M. O. Abdullah, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 3355.
- [6] L. N. H. Arakaki, Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, Unicamp, 2000, Tese de Doutorado, 117p.
- [7] V. V. Oliveira, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008, Dissertação de Mestrado, 90p.
- [8] R. Ballini, G. Bosica, D. Fiorini, A. Palmieri, *Tetrahedron* 61 (2005) 8971.
- [9] Tipos de adsorção. Disponível em: [http://www.chemiedidaktik.uni-upptal.de/alte\\_seite\\_du/material/exarbeiten/Exarbeit-Alex/a\\_6.htm](http://www.chemiedidaktik.uni-upptal.de/alte_seite_du/material/exarbeiten/Exarbeit-Alex/a_6.htm). Acessado em: 23/04/2013.
- [10] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid & surface chemistry*, Elsevier Science, Oxford, 1992.
- [11] W. J. Thomas, B. Crittenden, *Adsorption Technology & Design*, Elsevier, Oxford, 1998.
- [12] P. Gandhidasan, A. A. Al-Farayedhi, A. A. Al-Mubarak, *Energy* 26 (2001) 855.
- [13] Petroleum Extension Service. *Field handling of natural gas*, The University of Texas at Austin, 1972.
- [14] M. B. Kim, Y. K. Ryu, C. H. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 951.
- [15] A. L. Kohl, R. B. Nielsen, *Gas Purification*, Gulf Publishing Co., Houston, 1997.
- [16] D. Basmadjian, *Advances in Drying* 3 (1984) 307.
- [17] G. Keller, R. A. Anderson, C. M. Yon, *Handbook of Separation Process and Technology*, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [18] A. L. Kohl, F. C. Riesenfeld, *Gas Dehydration and Purification*, Gulf Publishing Co., Houston, 1979.

- [19] S. Sircar, M. B. Rao, T. C. Golden A., *Surface Science and Catalysis* 99 (1996) 629.
- [20] J. M. Campbell, *Gas Conditioning and Processing*, Campbell Petroleum Series, Norman, OK, 1992.
- [21] U. Daiminger, W. Lind, *World Refining* 14 (2004) 32.
- [22] S. Mokhatab, W. A. Poe, J. G. Speight, *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*, Elsevier, Oxford, 2006.
- [23] S. Ranjani, S. Ming, F. Edward, P. James, H. Duane, *Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon*, National Energy Technology Laboratory, USA, 2005.
- [24] M. Ezzat, H. Amer, A. W. Nashed, *Alexandria Engineering Journal* 50 (2011) 431.
- [25] T. Yamamotoa, Y. H. Kimb, B. C. Kimb, A. Endoa, N. Thongprachana, T. Ohmoria, *Chemical Engineering Journal* 181 (2012) 443.
- [26] P. D. M. Netusil, *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 471.
- [27] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, *Chem Eng J* 155 (2009) 553.
- [28] A. J. S. Mascarenhas, E. C. Oliveira, H. O. Pastore, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola Edição especial – Maio 2001*.
- [29] L. W. Wang, R. Z. Wang, R. G. Oliveira, *Renew Sust Energy Rev* 13 (2009) 518.
- [30] Kh. Mohamadbeigy, Kh. Forsat, R. Binesh, *Petroleum & Coal* 49 (2007) 41.
- [31] Y. H. Zhang, *Adsorption function*. Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House, Shanghai, 1989.
- [32] K. P. Goodboy, H. L. Fleming, *Chem. Eng. Prog.*, 11 (1984) 63.
- [33] Y. Chen, C. Ouyang, S. Shi, Z. Sun, L. Song, *Physics Letters A* 373 (2009) 277.
- [34] E. D. Degens, *Topics in current chemistry Inorganic Biochemistry*, Springer-Verlag, New York, 1976.
- [35] T. K. Ghosh, A. L. Hines, *Surface Science and Catalysis* 120 (1998) 879.
- [36] K. Daou, R. Z. Wang, Z. Z. Xia, G. Z. Yang, *Int. J. Refrigeration* 30 (2007) 68.
- [37] G. Restuccia, A. Freni, S. Vasta, Y. Aristov, *Int. J. Refrigeration* 27 (2004) 284.
- [38] L. W. Wang, R. Z. Wang, Z. S. Lu, C. J. Chen, K. Wang, J. Y. Wu, *Carbon* 44 (2006) 2671.
- [39] Y. I. Aristov, G. Restuccia, G. Cacciola, V. N. Parmonm, *Appl. Therm. Eng.* 22 (2002) 191.

- [40] H. Huang, T. Oike, F. Watanabe, Y. Osaka, N. Kobayashi, M. Hasatani Appl. Therm. Eng. 30 (2010) 1193.
- [41] F. B. Cortes, F. Chejne, F. C. Marin, A. F. P. Cadenas, C. M. Castilla, Energy Conversion and Management 53 (2012) 219.
- [42] E. Mathiowitz, J. S. Jacob, Y. S. Jong, T. M. Hekal, W. Spano, R. Guemonprez, Journal of Applied Polymer Science 80 (2001) 317.
- [43] N. Masatoshi, S. Lucel, A. Toru, H. Yoshinori, Surf. Sci. 507 (2002) 778.
- [44] J. Liu, J. C. Yu, J. Photochem. Photobiol. A 116 (1998) 63.
- [45] K. S. Guan, Y. S. Yin, Materials Chemistry and Physics 92 (2005) 10.

# **CAPÍTULO 3**

## **PROPRIEDADES DO TiO<sub>2</sub>**

### 3.1. Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )

O titânio foi descoberto, em 1791, por William Gregor ao realizar experiências de tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. O nome titânio tem origem na palavra grega *titanes*, que na mitologia grega é um dos filhos de *Urano* (Céu) e *Gaia* (Terra) [1].

O Titânio metálico não é encontrado livre na natureza, porém é o nono elemento químico em abundância na crosta terrestre, ocorrendo na forma de combinações químicas, geralmente, com oxigênio e ferro. O diagrama de fases titânio-oxigênio é muito rico com muitas fases estáveis em uma variedade de estruturas cristalinas, Figura 3.1. Dos diversos minerais portadores do metal, somente a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), o leucoxeno e o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) são utilizados comercialmente para a obtenção de titânio. Minerais concentrados de titânio, particularmente ilmenita e rutilo, constituem as matérias primas mais demandadas pela indústria de transformação tendo alcançado uma produção mundial em 2011 de 6,7 Mt [2,3]. Dentre seus compostos, o de maior uso (95 %) é o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , cuja produção mundial em 2007 era de 5,7 milhões de toneladas [2].

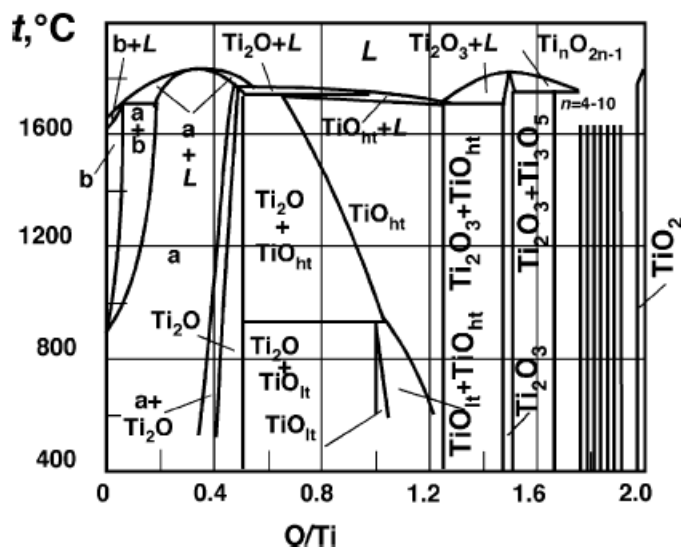
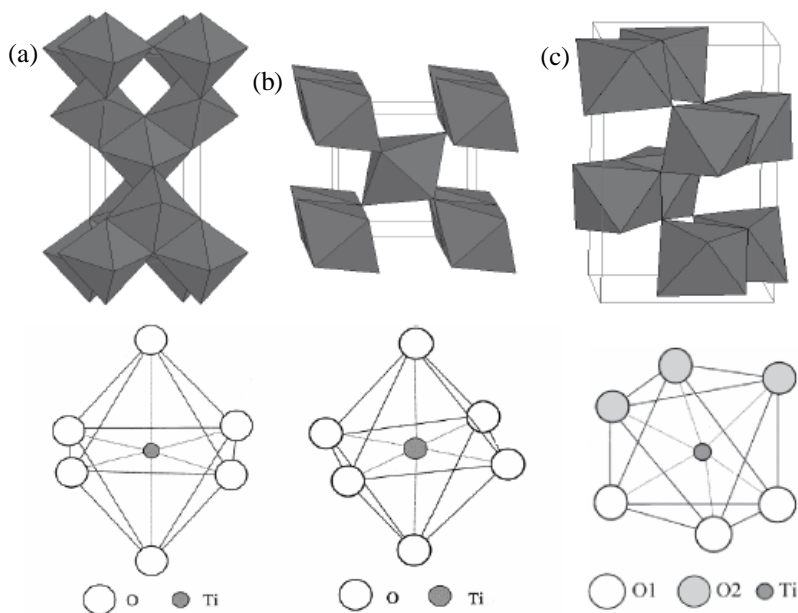


Figura 3.1. Diagrama de fases do sistema Ti-O [4].

### 3.2. Estrutura cristalina do $\text{TiO}_2$

O dióxido de titânio é encontrado em várias formas cristalinas, sendo as mais conhecidas rutilo, anatásio e bruquita [5], Figura 3.2. As fases anatásio e rutilo ocorrem naturalmente, podendo ser também sintetizadas em laboratório. A fase anatásio é

formada a partir de 300 °C, a transição de fase de anatásio para rutilo ocorre normalmente no intervalo de 500 °C a 800 °C, dependendo das condições de preparo, sendo que a partir de aproximadamente 800 °C somente há a ocorrência da fase rutilo. Apesar de também ocorrer naturalmente é muito difícil sintetizá-la, por isso a fase bruquita é menos estudada [6,7].



**Figura 3.2.** Estruturas cristalográficas das fases anatásio (a), rutilo (b) e bruquita (c) do  $\text{TiO}_2$ , adaptado de Houmard *et al.* [8].

Assim como os demais polimorfos do  $\text{TiO}_2$ , estas três estruturas são compostas por octaedros ( $\text{TiO}_6$ ) com um átomo de titânio central rodeado por seis átomos de oxigênio. Cada polimorfo se difere pela distorção dos octaedros e a organização de suas cadeias. Nas fases anatásio e rutilo, o dióxido de titânio apresenta uma simetria tetragonal [4]. No caso da forma anatásio as malhas cristalográficas estão ligadas através dos vértices das unidades de octaedros, enquanto na forma rutilo elas estão ligadas pelas arestas. Como resultado, a fase rutilo é mais compacta do que a forma anatásio. As densidades destes dois compostos são  $3,79 \text{ g/cm}^3$  para o anatásio e  $4,13 \text{ g/cm}^3$  para o rutilo [8], Tabela 3.1. Já a fase bruquita cristaliza no sistema ortorrômbico e é metaestável, difícil de sintetizar e raramente encontrada na natureza [4].



**Tabela 3.1.** Dados das estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub> [9].

Propriedades	Anatásio	Rutilo	Bruquita
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbico
Constante de rede (Å)	$a = b = 3,784$ $c = 9,515$	$a = b = 4,5936$ $c = 2,9587$	$a = 9,184$ $b = 5,447$ $c = 5,154$
Molécula (cel)	2	2	4
Volume/molécula (Å <sup>3</sup> )	34,061	32,2160	32,172
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,79	4,13	3,99
Comprimento de ligação Ti-O (Å)	1,937 (4) 1,965 (2)	1,949 (4) 1,980 (2)	1,87-2,04
Ângulo de ligação O-Ti-O	77,7° 92,6°	81,2° 90,0°	77,0°-105°

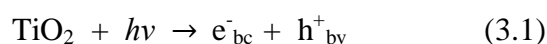
O dióxido de titânio tem propriedades químicas, fotoindutoras e semicondutoras singulares que aliadas a fatores atrativos como estabilidade química e térmica, custo e toxicidade relativamente baixos [10] o tornam um material atrativo. Suas principais aplicações são em pigmentação, fotocatalise, biomedicina, materiais eletrocromicos, superfícies autolimpantes, fotólise de água, células solares, materiais super-hidrofílicos, entre outras [11]. Está disponível comercialmente nas estruturas cristalinas: anatásio e rutilo. No entanto, devido ao fato das malhas cristalográficas estarem ligadas de formas diferentes, ocorre diferenças na estrutura eletrônica, particularmente com os valores dos *gaps* de 3,20 eV e 3,02 eV para o anatásio e o rutilo respectivamente [8], Tabela 3.2. Devido à energia do *gap* da forma anatásio ser maior do que a do *gap* do rutilo, a recombinação elétron/buraco ocorre com maior frequência e probabilidade na fase rutilo, sendo este o principal motivo para a maior atividade fotocatalítica da forma anatásio [12,13]. A elevada atividade fotocatalítica da forma anatásio também se deve à sua banda de condução com potencial mais negativo e uma maior mobilidade dos elétrons numa constante dielétrica menor e uma densidade menor [5]. Ainda, a fase anatásio é formada em temperaturas menores do que 600 °C, favorecendo a formação de partículas com grande ASE e elevada densidade de sítios ativos na sua superfície e, assim, apresentando um maior rendimento quântico [12,14]. E por fim, é fotoquimicamente estável, ou seja, sua transformação em rutilo a baixas temperaturas é tão lenta que pode ser negligenciada [5].

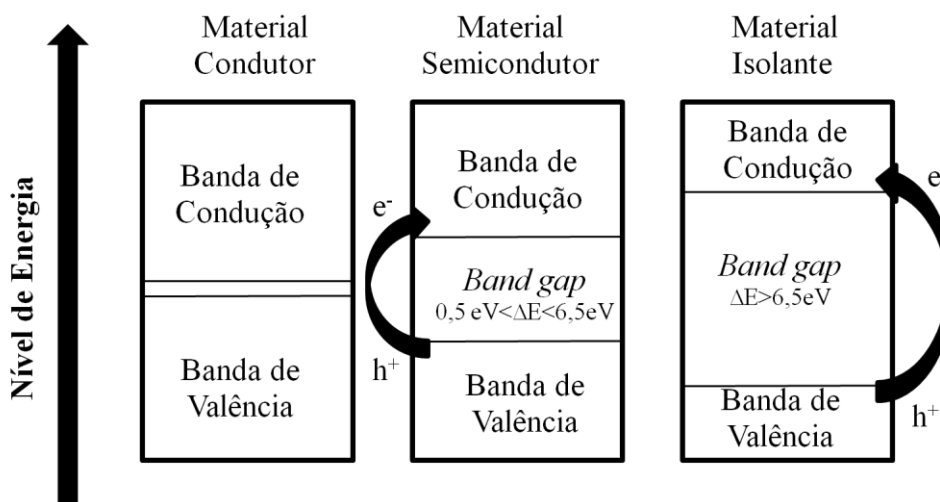
**Tabela 3.2.** Energia de *band gap* e comprimentos de onda de semicondutores empregados na fotocatalise [12].

Semicondutor	Eg (eV)	$\lambda$ (nm)
CdS	2,4	517
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	539
MoS <sub>2</sub>	1,75	709
SrTiO <sub>3</sub>	3,2	388
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	3,0	413
TiO <sub>2</sub> (anatásio)	3,2	388
WO <sub>3</sub>	2,8	443
ZnO	3,2	388
ZnS	3,6	344

### 3.3. Propriedades semicondutoras do TiO<sub>2</sub>

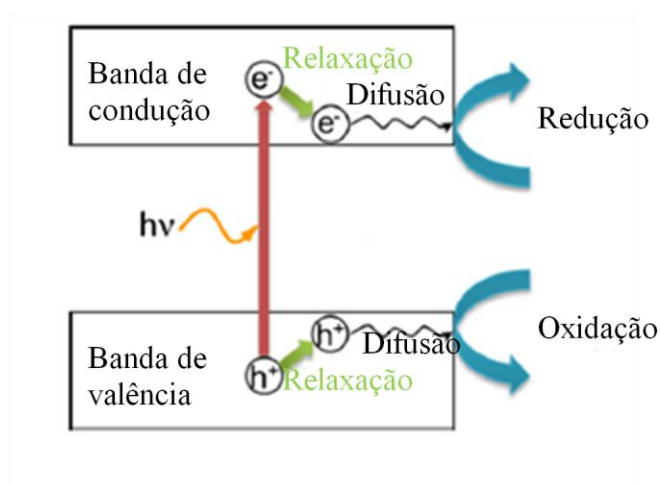
Os semicondutores (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS e ZnS) possuem uma estrutura eletrônica caracterizada por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, sendo a região entre elas chamada de *band gap* [15], Figura 3.3. Uma forma de promover esta excitação eletrônica nos semicondutores é através da irradiação com luz UV, também chamada de excitação fotoinduzida. Neste caso quando um fóton tem uma energia  $h\nu$  igual ou maior à energia da *band gap*,  $E_g$ , do semicondutor, um elétron,  $e^-_{bc}$ , é promovido da banda de valência, BV, para a banda de condução, BC, deixando um buraco,  $h^+_{bv}$  [16,17], Reação 3.1. Para tal energia fotoelétrica (3,2 eV anatásio ou 3,0 eV rutilo) é necessário um comprimento de onda de luz,  $\lambda$ , menor que 390 nm para o anatásio e menor que 415 nm para o rutilo [18].





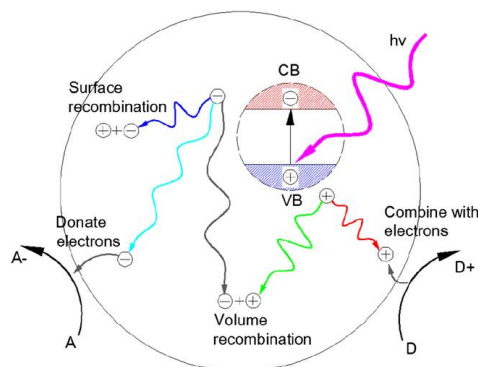
**Figura 3.3.** Representação esquemática dos níveis de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes, adaptado de Santos [16].

Quando um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução são originados sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Ilustração esquemática da formação de cargas foto-geradas ( $h^+$  e  $e^-$ ) sob absorção de luz UV, adaptado de Nakata *et al.* [10].

Os elétrons no estado excitado da banda de condução e os buracos da banda de valência podem se recombinar e dissipar a energia na forma de calor, ficarem presos em estados metaestáveis na superfície ou no volume, ou reagir com doadores e receptores de elétrons adsorvidos na superfície do semiconductor ou em torno da dupla camada elétrica das partículas carregadas [17,19], Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Caminhos da recombinação dos pares elétron-buraco [19].

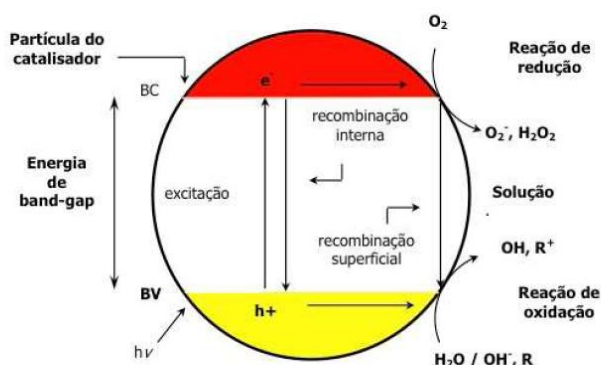
As propriedades fotoinduzidas do  $\text{TiO}_2$  tem sido alvo de muitas pesquisas desde que Fujishima e Honda [20] publicaram, na revista *Nature* em 1972, um trabalho que tratava da fotoeletrolise da água usando radiação UV e ânodos de titânia, gerando hidrogênio e oxigênio [21]. Os estudos vão desde a conversão de energia solar em outras formas de energia, a quebra da água para produção de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ , destruição de microrganismos como bactéria e vírus, controle de odor, fotocatalise ambiental até a SHF, que associada a fotocatalise dá origem as superfícies autolimpantes e anti-embaçantes [17,22,23].

Um dos aspectos mais interessantes é que no  $\text{TiO}_2$  a fotocatalise e a SHF podem ocorrer simultaneamente sobre a mesma superfície, embora os mecanismos sejam diferentes [22,24]. Dependendo da composição e do processamento, a superfície pode ter um caráter mais fotocatalítico e menos super-hidrofílico, ou vice-versa [22,24,25]. O efeito sinérgico da fotocatalise e da SHF pode ser explicado como se segue. Devido ao aumento de grupos OH adsorvidos na superfície causados pela SHF, a atividade fotocatalítica é melhorada [24,26,27]. Então a SHF pode melhorar a fotocatalise. Por outro lado, a superfície pode adsorver compostos contaminados que tendem a transformar a superfície hidrofílica em hidrofóbica. Neste caso a fotocatalise pode decompor os compostos orgânicos na superfície resultando na recuperação da SH. Assim, a fotocatalise pode melhorar a SH e manter esta característica por um longo período de tempo [27,28].

Como pode ser observado, as propriedades fotocatalíticas e super-hidrofílicas são bastante relacionadas e por isso alvos de frequentes confusões. Diante de tal fato, a fim de evitar eventuais confusões entre tais propriedades, as mesmas serão esclarecidas a seguir.

### 3.3.1. Propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub>

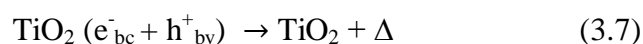
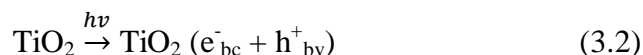
A atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> é um processo bem conhecido e utilizado, na maioria das vezes, para degradar ou transformar os compostos orgânicos (ou inorgânicos) em substâncias menos prejudiciais a saúde. Este processo se dá por um sistema heterogêneo (polifásico) consistindo de partículas do semiconductor fotocatalítico, que estão em contato com um fluido, isto é, uma fase líquida ou gasosa [8]. O princípio da fotocatalise heterogênea consiste na separação de cargas na superfície do semiconductor induzida pela irradiação UV [29]. No caso do TiO<sub>2</sub> isto se deve exclusivamente ao elétron desemparelhado em sua órbita mais externa [18]. O mecanismo geral para a fotocatalise heterogênea ainda não está totalmente esclarecido, havendo controvérsias entre vários pesquisadores sobre o assunto. Assim para efeito de demonstração será assumido o mecanismo mais aceito pela comunidade científica. Como já esclarecido anteriormente, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de um buraco (h<sup>+</sup>) na banda de valência (Reação 3.2) [16]. A Figura 3.6 mostra o mecanismo de formação de pares elétron/buraco quando a partícula de TiO<sub>2</sub> é irradiada com energia fotoelétrica  $h\nu$  adequada [30].



**Figura 3.6.** Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor [30].

Os buracos mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH [15]. Devido a este potencial suficientemente positivo os buracos fotogerados na banda de valência difundem para a superfície do semiconductor e reagem com as moléculas de água adsorvida (moléculas doadoras), formando radicais hidroxila (OH•) (Reações 3.3 e 3.4) [15,23]. Estes buracos fotogerados e os radicais hidroxila oxidam moléculas orgânicas nas proximidades da superfície do semiconductor. Ao mesmo

tempo, os elétrons (potencial redox de -0.52V versus eletrodo padrão de hidrogênio, a pH 7) na banda de condução normalmente participam do processo de redução, tipicamente reduzindo o oxigênio molecular (moléculas receptoras) do ar para produzir radicais aniônicos ( $O_2^{\cdot-}$ ,  $HO_2^{\cdot}$ , etc.) na presença de água, Reações 3.5 e 3.6 [23,31].



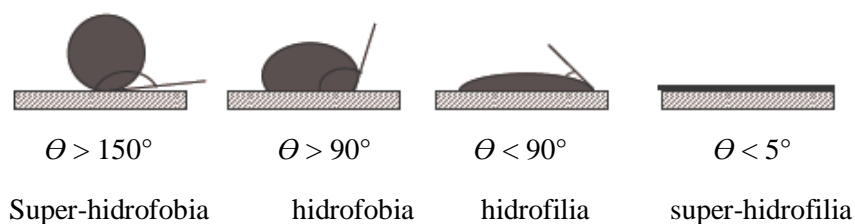
A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/buraco o qual resulta na liberação de calor [30], Reação 3.7.

### 3.3.2. Super-hidrofilicidade fotoinduzida do $TiO_2$

Além do efeito foto-oxidativo observado em superfícies de  $TiO_2$ , recentemente estas superfícies estão sendo mais estudadas, com o objetivo de compreender o efeito da SH induzida por irradiação UV relatada pela primeira vez por Fujishima *et al.* em 1997 [32]. O fenômeno descoberto por Fujishima *et al.* [32] foi denominado “superfície anfifílica fotoinduzida”, pois quando uma película de titânia foi iluminada com luz UV, o ângulo de contato para a água diminuiu para perto de  $0^\circ$ . E o mesmo aconteceu também com líquidos orgânicos, daí o termo “superfície anfifílica”. Fujishima *et al.*[32] sugeriram que a presença de dois tipos de superfícies com dezenas de escalas nanométricas foram responsáveis pela elevada afinidade para a água e os líquidos orgânicos. Aqui nos atenuaremos apenas a sua afinidade com água, pois este é o foco do trabalho.

A hidrofiliçidade é uma característica de um material que exibe afinidade com a água. Assim um material super-hidrofílico é um material que têm muita afinidade por água. Além de adsorverem água facilmente, compostos hidrofílicos também têm uma alta energia de superfície e a capacidade de criar interações de hidrogênio com a água. O  $\text{TiO}_2$  adquire SH sob irradiação UV, o que permite o completo espalhamento da água na sua superfície com um ângulo de contato próximo a zero [8].

O formato que uma gota de líquido assume em contato com uma superfície sólida depende do ângulo  $\theta$  que a gota de líquido faz com a superfície sólida, Figura 3.7. O líquido molhará completamente a superfície quando  $\theta = 0^\circ$  porque a nova superfície criada possui energia de superfície,  $\gamma$ , menor do que a superfície original sólido-gás (isto é,  $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$ ). No outro extremo, a ausência completa de molhamento ocorre quando  $\theta = 180^\circ$ . O molhamento parcial existe no intervalo de ângulos de contato compreendidos entre  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ . O molhamento de um sólido por um líquido ocorre quando a interação entre as moléculas do líquido com a interface sólida é maior do que a interação das moléculas entre si. Envolve, portanto, três fases, sendo que pelo menos duas delas são fluidas (líquido ou gás). O molhamento (ou não molhamento) é severamente alterado pela presença de contaminantes adsorvidos na superfície sólida. De fato, uma das maiores dificuldades na medida de ângulo de contato é a obtenção de superfícies limpas e homogêneas.



**Figura 3.7.** Perfil do ângulo de contato de uma gota de água, adaptado de Houmard *et al.* [8].

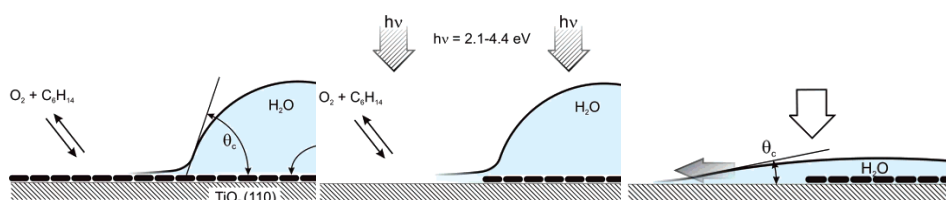
A superfície do  $\text{TiO}_2$  apresenta inicialmente ângulo de contato de várias dezenas de graus, dependendo da sua rugosidade e de outras condições. Quando esta superfície é exposta à luz UV, o ângulo de contato da água diminui até quase  $0^\circ$ , isto é, a água se espalha sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$ . Neste estágio, a superfície é super-hidrofílica [23]. A SHF resulta de mecanismos que ainda não são muito bem conhecidos havendo uma série de divergências entre pesquisadores. Em resumo, o que se pode afirmar é que conforme publicado por Wang *et al.* [33] um conceito básico proposto para o

mecanismo é a formação de grupos hidroxila, provavelmente em locais onde houve adsorção dissociativa de água em vacâncias de oxigênio. Isto foi demonstrado observando parte do espectro infravermelho que mostrou o reversível crescimento e decaimento de um pico a  $3695\text{ cm}^{-1}$  atribuído à formação de grupos hidroxila. Mesmo as ideias dos mecanismos propostos se tornando muito mais detalhadas a mesma ideia básica ainda é válida [34].

De acordo com Fujshima *et al.* e Yates *et al.* [34, 35] os possíveis mecanismos para explicar a SHF são:

- Fotocatálise das camadas de contaminantes hidrofóbicos

Modelo postulado por Gao *et al.* e Nakamura *et al.* [36,37] nele o efeito da SHF do  $\text{TiO}_2$  simplesmente envolve a remoção fotocatalítica de uma monocamada hidrofóbica de contaminação orgânica. A superfície do  $\text{TiO}_2$  limpa obtida é super-hidrofílica (Figura 3.8). Mais tarde tornou-se cada vez mais evidente que os dois efeitos, embora muito estreitamente relacionados na verdade são efeitos distintos. Tal fato foi comprovado por Miyauchi *et al.* [38] em experiências que envolveram a comparação de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrTiO}_3$  preparados na forma de filmes policristalinos em vidro. Ambos foram capazes de decompor fotocataliticamente azul de metileno, mas a película  $\text{SrTiO}_3$  não se tornou hidrofílica sob iluminação UV. Além disso, outros óxidos de metais também foram examinados para verificar sua atividade hidrofílica e fotocatalítica [39]. Os seguintes compostos exibiram o efeito fotocatalítico:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{ZnO}$ , com  $\text{SnO}_2$  exibindo apenas um ligeiro efeito. E os seguintes compostos exibiram SHF:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Os outros óxidos estudados foram:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Este último grupo não exibiu nenhum efeito. Estes resultados são uma das mais convincentes provas no que se refere a distinguir os dois efeitos.

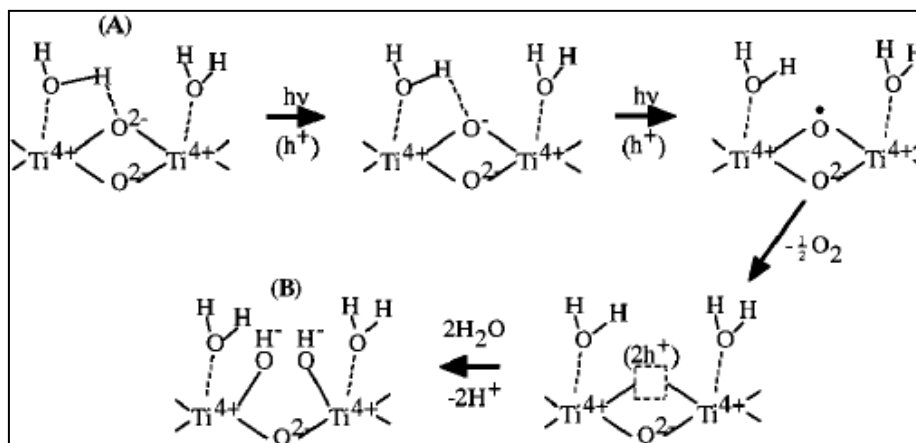
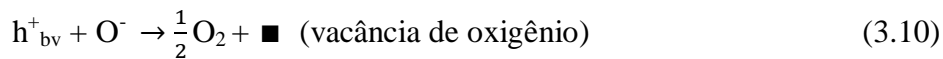


**Figura 3.8.** Ilustração do mecanismo para o efeito da SHF medido em superfícies de  $\text{TiO}_2$ , adaptado de Thompson *et al.* [35].



- Produção de defeitos induzidos por irradiação UV

Primeiramente proposto por Fujishima *et al.* [32], envolve a produção de íons  $\text{Ti}^{3+}$  na superfície como resultado da ejeção de átomos de oxigênio da rede (Figura 3.9). Os defeitos, conhecidos como vacâncias de oxigênio ou sítios  $\text{Ti}^{3+}$ , quando produzido na superfície por ativação térmica, causam dissociação de água e produção de espécies  $\text{OH}^-$  adsorvidas, que são naturalmente hidrofílicas (Reações 3.8 a 3.13).



**Figura 3.9.** Mecanismo da SHF por produção de defeitos induzidos pela irradiação UV [40].

Porém este modelo falha como resultado de duas observações científicas principais:

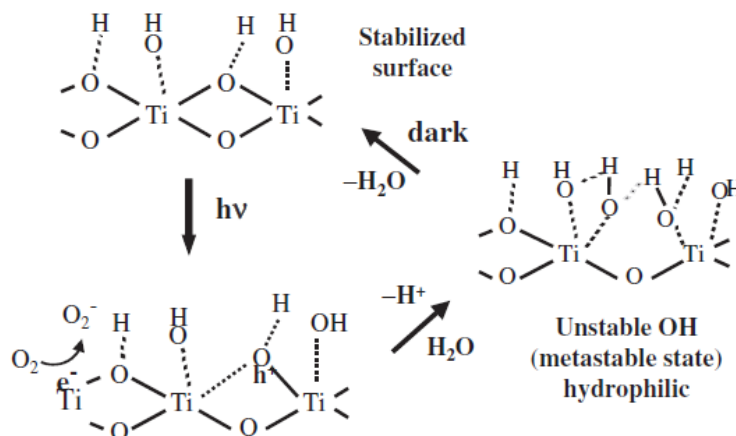
- (1) Defeitos superficiais não são produzidos por irradiação UV. Quase 99 % dos raios ultravioleta que efetivamente chegam à superfície da Terra são do tipo

UV-A (400–320 nm) e o restante é radiação UV-B (320–280 nm) que é parcialmente absorvida pelo ozônio da atmosfera, pois a radiação UV-C (280-100 nm) é totalmente absorvida pelo oxigênio e o ozônio da atmosfera. Neste caso temos um comprimento de onda,  $\lambda$ , entre 400 nm e 280 nm logo a energia dos fótons varia de 3,1 eV a 4,4 eV. Bouzoubaa *et al.*[41] mostraram através de cálculos DFT que a energia de formação de uma vacância “O” pode ser da ordem de aproximadamente 7 eV para superfícies de rutilo, confirmando que a irradiação UV tem energias de fótons significativamente inferiores e não podem ser responsáveis pela formação de vacância.

- (2) Defeitos de superfície produzidos por tratamento térmico controlado de recozimento não afetam a energia de interação entre as moléculas de H<sub>2</sub>O e a superfície. Na obra de White *et al.* [42] foi demonstrado que as moléculas de H<sub>2</sub>O dissociam-se no sítio do defeito, mas a hidroxilação não modifica a energia de interação com as moléculas de água adsorvidas posteriormente.

- Ruptura de ligações Ti-O induzidas por irradiação UV

O modelo proposto por Sakai *et al.* [43] sugere que o efeito hidrofílico induzido por irradiação UV é devido a modificações na superfície, as quais, os buracos fotogerados, e não os elétrons, são responsáveis pela conversão hidrofílica. Isto é, os buracos fotogerados produzidos no volume do TiO<sub>2</sub> difundem para a superfície e são capturados pelas armadilhas nos sítios de oxigênio. A maioria dos buracos capturados são consumidos ao reagir com os compostos orgânicos ou água adsorvida, produzindo radicais OH. No entanto, uma pequena parte dos buracos capturados podem reagir com o próprio TiO<sub>2</sub>, quebrando a ligação entre a malha titânio e os íons de oxigênio pela coordenação de moléculas de água no sítio do titânio. As moléculas de água coordenadas liberam um próton para compensação de carga e, em seguida, um novo grupo OH se forma, levando ao aumento do número de grupos OH na superfície, Figura 3.10. Esses novos grupos OH coordenados isolados produzidos por irradiação de luz UV são termodinamicamente menos estáveis, em comparação com os primeiros grupos OH duplamente coordenados. Portanto, a energia de superfície do TiO<sub>2</sub> com a superfície coberta com grupos OH termodinamicamente menos estáveis, é maior do que a da superfície do TiO<sub>2</sub> coberta com os grupos OH iniciais.



**Figura 3.10.** Ilustração esquemática da mudança reversível na quantidade de grupos hidroxila em TiO<sub>2</sub> sob irradiação de luz UV e no escuro [44].

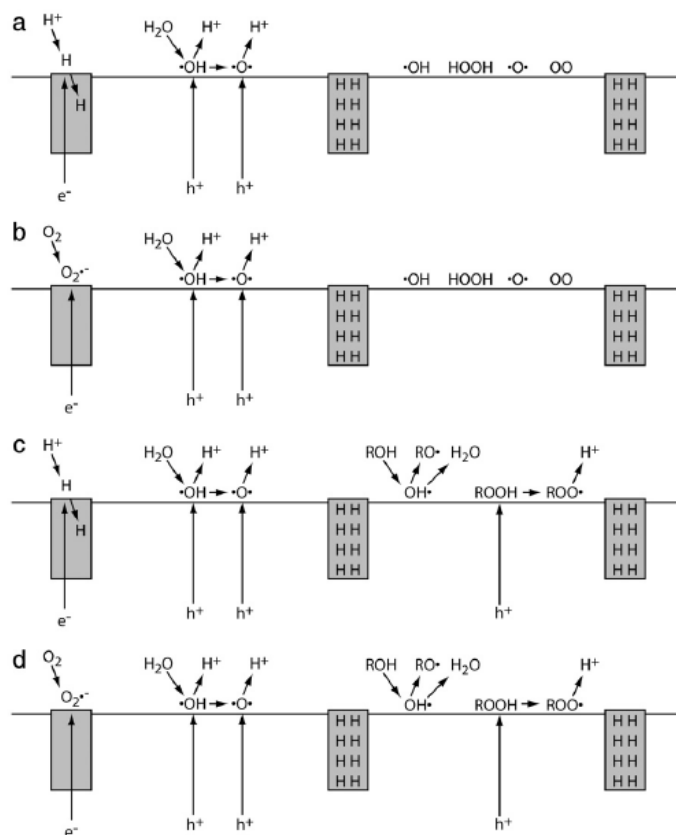
Experiências realizadas por Zubkov *et al.* [45] sugerem que este modelo seja inválido, ou seja, não ocorrem alterações no caráter das ligações superficiais dos grupos Ti-OH e moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvida devido à iluminação UV. Estas experiências envolveram medições de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) feitas após 200 minutos de irradiação da amostra e nenhuma alteração espectral foi observada na região de estiramento da hidroxila, entre 3800 cm<sup>-1</sup> e 3000 cm<sup>-1</sup>.

- Mecanismo redox combinado

Este mecanismo é uma modificação do modelo da fotocatalise de camadas de contaminantes hidrofóbicos. Nele não há pretensão de igualar os mecanismos de fotocatalise e SHF e sim a previsão de que os dois mecanismos ocorrem paralelamente. O modelo redox combinado propõe que as regiões de redução e oxidação são formadas espontaneamente:

- Quando não há presença de composto orgânico:
  - Na ausência de oxigênio, prótons são reduzidos para produzir átomos de hidrogênio (Figura 3.11a);
  - Na presença de oxigênio o último é reduzido para superóxido ou peróxido de hidrogênio (Figura 3.11b). Nestes dois casos os buracos podem reagir com a água para produzir uma variedade de possíveis porções hidrofílicas;
- Quando há presença de composto orgânico:

- Na ausência de oxigênio, prótons são novamente reduzidos, enquanto que um composto orgânico é oxidado (Figura 3.11c);
- Na presença de oxigênio, o último é novamente reduzido, enquanto que um composto orgânico é oxidado (Figura 3.11d).



**Figura 3.11.** Modelo redox combinado para o efeito da SHF, em que todas as áreas de redução e oxidação são formadas espontaneamente. Em (a) e (b) os buracos reagem com água para produzir uma variedade de porções hidrofílicas [34].

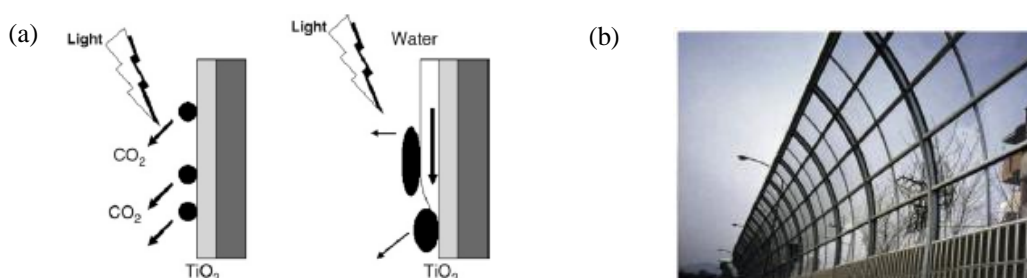
Como podem ser observados mesmo os mecanismos mais aceitos pela comunidade científica apresentam uma série de inconveniências, o que mostra que ainda será necessária uma série de estudos para se chegar ao mecanismo verdadeiro. Tal fato gera inúmeros trabalhos com o intuito de encontrar propriedades do  $TiO_2$  que o tornem super-hidrofílico na presença de irradiação UV. Fujishima *et al.* [33,46] verificou que no escuro os grupos hidroxila recentemente formados sobre a superfície do  $TiO_2$  depois da irradiação UV podem ser oxidados por  $O_2$  e que as vacâncias de oxigênio podem ser recuperadas voltando assim gradualmente a superfície hidrofóbica. Isto é atribuído a sítios fotorreduzidos que podem ser reoxidados, enquanto os grupos hidroxila

fracamente ligados são substituídos por oxigênio [8]. A partir dos resultados de Zubkov *et al.* [45] pode ser visto que uma atmosfera rica em  $O_2$  acelera o processo de SHF sob irradiação UV. É importante ter em mente, no entanto, que o  $O_2$  acelera a recuperação do comportamento menos hidrofílico original no escuro [34]. Tal fato comprova que as propriedades SHF do  $TiO_2$  dependem fortemente da atmosfera ambiente. Outro fator importante é a relação entre as reações fotoinduzidas e a estrutura superficial do  $TiO_2$ , de acordo com o relatório de Watanabe *et al.* [47] ocorre um aumento da rugosidade superficial durante a iluminação UV que volta a sua textura suave original no escuro. Mais recentemente, um estudo realizado por Hennessy *et al.* [48] mostrou um aumento na rugosidade aparente durante a iluminação UV, na ausência de armadilhas de buraco.

Assim como pôde ser visto, existem vários candidatos a entidades de superfícies que possam melhorar as propriedades hidrofílicas do  $TiO_2$ , o desenvolvimento de um mecanismo específico sem limitações para o efeito da SHF é um esforço contínuo.

### 3.3.3. Aplicações da super-hidrofilicidade

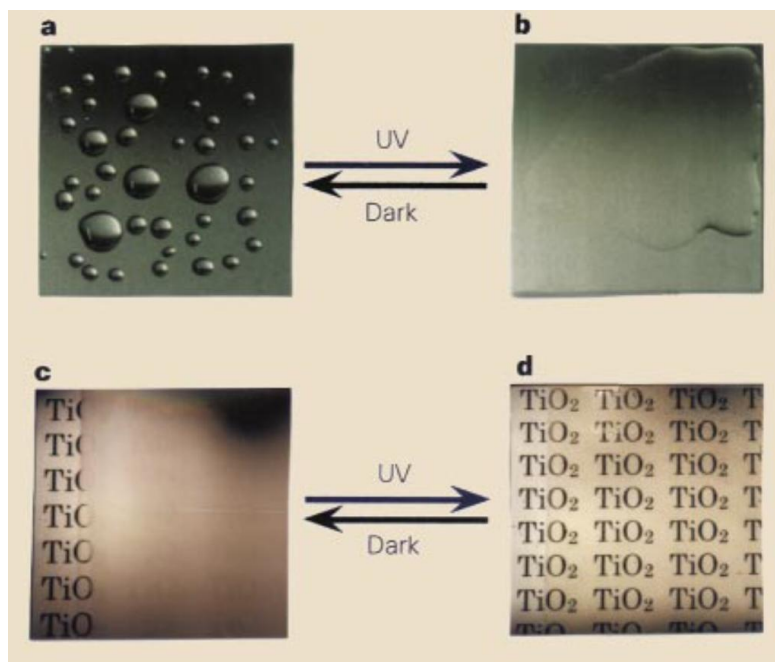
A combinação de propriedades oxidativas e SHF mantém as superfícies do  $TiO_2$  limpas por um longo período de tempo sob a luz solar sem exigir cuidados especiais como proposto pelo mecanismo de fotocatalise de camadas de contaminantes hidrofóbicos. Esta capacidade é chamada de "efeito autolimpante", e tem sido aplicadas às paredes, janelas, etc. (Figura 3.12) [23].



**Figura 3.12.** Diagrama esquemático do processo de descontaminação ocorrendo em uma superfície autolimpante (a), demonstração da aplicação destas superfícies no ramo da construção civil (b) [34].

Além disso, quando se tem uma superfície super-hidrofílica a água se espalha uniformemente em toda ela, evitando o seu embaçamento, resultando nas superfícies anti-embaçantes. O embaçamento da superfície de espelhos e vidros ocorre quando o ar

úmido resfria nas superfícies, formando muitas gotas de água. Essas gotículas, que vão desde micrômetros a milímetros, tendem a dispersar a luz prejudicando a claridade visual. O resultado desta propriedade é que se a quantidade de água é relativamente pequena, a camada de água torna-se muito fina e evapora rapidamente. Se a quantidade de água é maior, ela forma uma camada semelhante a um filme, que também tem alta claridade visual (Figura 3.13) [34].



**Figura 3.13.** Uma superfície hidrofóbica antes da irradiação ultravioleta (a); Uma superfície altamente hidrofílica com irradiação ultravioleta (b); Exposição de um vidro revestido de  $\text{TiO}_2$  ao vapor de água: a formação de nevoeiro (gotículas de água) impediu ver o texto no papel colocado atrás do vidro (c); Criação por irradiação ultravioleta de uma superfície anti-embaçante: a elevada hidrofiliabilidade impede a formação de gotículas de água, fazendo com que o texto fique claramente visível (d) [32].

A Tabela 3.3, a seguir, demonstra as principais aplicações da SHF.

**Tabela 3.3.** Principais aplicações da SHF, adaptado de Fujishima *et al.* [22].

<b>Propriedade</b>	<b>Categoria</b>	<b>Aplicações</b>
<b>Autolimpante</b>	Estradas	Iluminação de túneis, sinais de trânsito e paredes à prova de som;
	Casas	Azulejo nas paredes da cozinha e banheiros, azulejos exteriores, telhados e janelas;
	Edifícios	Painéis de alumínio, telhas, tijolo de construção, vidros;
	Agricultura	Estufas de vidro;
	Equipamentos elétricos e eletrônicos	Monitores de computador e cobertura de vidro para células solares;
	Veículos	Revestimentos de superfícies exteriores de janelas e faróis;
	Necessidades diárias e produtos de consumo	Talheres, utensílios de cozinha e spray de tintas anti-incrustantes;
	Tintas	Tintas de uso geral e revestimentos.
<b>Anti-embaçante</b>	Casas	Espelhos para banheiros e armários;
	Equipamentos elétricos e eletrônicos	Trocadores de calor para aparelhos de ar condicionado e equipamentos de transmissão elétrica de alta tensão;
	Veículos	Superfícies internas de janelas, retrovisores, espelhos e pára-brisas;
	Instrumentos ópticos	Lentes ópticas;
<b>Biocompatibilidade</b>	Instrumentos médicos	Lentes de contato e catéteres.

Além destas aplicações acreditamos que um material super-hidrofílico possa ser também utilizado como um potencial adsorvente de água em vários processos como, por exemplo, durante a secagem de gases. Para tanto é preciso aperfeiçoar algumas características deste material como, por exemplo, o fato do efeito da hidrofiliidade aumentada ser revertida para o estado hidrofóbico normal, durante o armazenamento do material no escuro. Este processo exige quantidades variáveis de tempo, sendo que ao ser novamente exposta à irradiação UV a superfície se torna hidrofílica novamente. Porém, ao se considerar os aspectos práticos, nem sempre é possível à irradiação UV

permanentemente. Assim, se faz necessário o uso de materiais que possuam propriedade SHF que sejam persistentes no tempo na ausência de luz UV [34]. A fim de melhorar essas características, Fujishima *et al.* [49] tentaram incorporar vários aditivos ao  $\text{TiO}_2$  e verificaram que pela adição de  $\text{SiO}_2$ , o ângulo de contato da água reduzia logo após a produção do compósito e a SH persistia por mais tempo em um local escuro. O próximo capítulo detalha o efeito da adição de  $\text{SiO}_2$  ao  $\text{TiO}_2$ .



### 3.4. Referências

- [1] C. A. M. Baltar, J. A. Sampaio, M. C. Andrade, Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, CETEM, Rio de Janeiro, 2005.
- [2] J. F. Santos, Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Relatório Técnico 36, Perfil do Titânio 2010, Disponível em:  
[http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano\\_duo\\_decenal/a\\_mineracao\\_brasileira/P16\\_RT36Perfil\\_do\\_Titxnio.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf). Acessado em: 02/05/2013.
- [3] A. A. A. Neto, Sumário Mineral 2012. Disponível em:  
[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7410](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7410). Acessado em: 02/05/2013.
- [4] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53.
- [5] D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, J Mater Sci 46 (2011) 3669.
- [6] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, Chem. Mater 11 (1999) 2770.
- [7] L. J. Alemany, M. A. Banares, E. Pardo, F. M. Jimenez, J. M. Blasco, Materials Characterizations, 44 (2000) 271.
- [8] M. Houmard, Grenoble, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Politécnico de Grenoble, 2009, Tese de Doutorado, 232p.
- [9] G. S. Mital, T. Manoj, Physical Chemistry 56 (2011) 1639.
- [10] K. Nakata, A. Fujishima, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13 (2012) 169.
- [11] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Berger, H. Jha, P. Schmuki, Electrochemistry Communications 12 (2010) 1352.
- [12] W. L. Silva, Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRGS, 2012, Dissertação de Mestrado, 100p.
- [13] M. I. Litter, Applied Catalysis B: Environmental 23 (1999) 89.
- [14] J. M. Herrmann, H. Tahiri, C. Guillard, Catalysis Today 54 (1999) 131.
- [15] R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim, Química Nova 21 (1998) 69.
- [16] S. A. L. Santos, Naviraí, Programa de Pós-Graduação em Química, UEMS, 2010, Trabalho de Conclusão de Curso, 53p.
- [17] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [18] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, water research 44 (2010) 2997.

- [19] G. Liu, N. Hoivik, K. Wangn, H. Jakobsen, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 (2012) 53.
- [20] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37.
- [21] D. Li, K. Xiong, Z. Yang, C. Liu, X. Feng, X. Lu, *Catalysis Today* 175 (2011) 322.
- [22] A. Fujishima, T. N. Rao, D. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1.
- [23] K. Nakata, T. Ochiaiaia, T. Murakamia, A. Fujishima, *Electrochimica Acta* 84 (2012) 103.
- [24] K. Guan, *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 155.
- [25] Y. C. Lee, Y. P. Hong, H. Y. Lee, H. Kim, Y. J. Jung, K. H. Ko, H. S. Jung, K. S. Hong, *J. Colloid Interface Sci.* 267 (2003) 127.
- [26] P. F. Schwarz, N. J. Turro, S. H. Bossmann, A. M. Braun, A. M. A. A. Wahab, H. Dürr, *J. Phys. Chem., B* 101 (1997) 7127.
- [27] V. Shpovalov, E. V. Stefanovich, T. N. Truog, *Surf. Sci. Lett.* 498 (2002) 103.
- [28] T. Watanabe, *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 31 (1996) 837.
- [29] H. G. Oliveira, Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química, UNICAMP, 2008, Dissertação de Mestrado, 115p.
- [30] R. G. Flores, Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFSM, 2008, Dissertação de Mestrado, 76p.
- [31] J. Bennani, R. Dillert, T. M. Gesing, D. Bahnemann, *Separation and Purification Technology* 67 (2009) 173.
- [32] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431.
- [33] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.* 10 (1998) 135.
- [34] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515.
- [35] T. L. Thompson, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4428.
- [36] Y. F. Gao, Y. Masuda, K. Koumoto, *Langmuir* 20 (2004) 3188.
- [37] M. Nakamura, K. Makino, L. Sirghi, T. Aoki, Y. Hatanaka, *Surf. Coat. Technol.* 169 (2003) 699.
- [38] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3.
- [39] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2812.

- [40] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3023.
- [41] A. Bouzoubaa, A. Markovits, M. Calatayud, C. Minot, *Surf. Sci.* 583 (2005) 107.
- [42] J. M. White, J. Szanyi, M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9029.
- [43] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1028.
- [44] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005) 8269.
- [45] T. Zubkov, D. Stahl, T. L. Thompson, D. Panayotov, O. Diwald, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15454.
- [46] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir* 14 (1998) 5918.
- [47] K. I. Katsumata, A. Nakajima, T. Shiota, N. Yoshida, T. Watanabe, Y. Kameshima, K. Okada, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 180 (2006) 75.
- [48] D. C. Hennessy, M. Pierce, K. C. Chang, S. Takakusagi, H. You, K. Uosaki, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6173.
- [49] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 2569.

**CAPÍTULO 4**  
**COMPÓSITOS  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

#### 4.1. Compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

De um modo geral independente do mecanismo a ser considerado o principal fator que contribui para a SH do TiO<sub>2</sub> é a formação de grupos hidroxila na sua superfície. Logo, a eficiência da conversão hidrofílica na superfície da titânia é melhorada aumentando estes grupos [1].

Em 1999 Fujishima *et al.* [2] publicaram um trabalho, no qual verificaram que a adição de SiO<sub>2</sub> ao TiO<sub>2</sub> reduzia o ângulo de contato da água logo após a produção do compósito e a SH persistia por mais tempo em um local escuro. Eles investigaram o efeito da quantidade de SiO<sub>2</sub> adicionado nas propriedades SH do TiO<sub>2</sub> e verificaram uma faixa ótima entre a adição de 10 % a 30 % molar de SiO<sub>2</sub> ao TiO<sub>2</sub>. Além disso, eles observaram que a adição de SiO<sub>2</sub> inferior a 30 % molar tem um efeito inibidor sobre a transformação de anatásio para rutilo e no crescimento dos cristais de anatásio na calcinação obtendo assim grande ASE [2]. Tais fatos foram comprovados mais tarde por diversos trabalhos que mostraram que a adição de SiO<sub>2</sub> ao TiO<sub>2</sub> retarda sua cristalização. Lee *et al.* [3] revelaram que, durante a calcinação do filme misto, a transformação da fase amorfa para anatásio, bem como a transformação da fase anatásio para rutilo, foi deslocada para temperaturas mais elevadas quando o teor de SiO<sub>2</sub> é aumentado. Yu *et al.* [4,5] mostraram que a adição de SiO<sub>2</sub> teve um efeito inibidor sobre o crescimento dos cristais de TiO<sub>2</sub>, porque o contato entre partículas de TiO<sub>2</sub> foi barrada pelo SiO<sub>2</sub>, durante o processo de crescimento ativado termicamente. Huang *et al.* [6] propõe que a ligação Ti-O-Si é responsável por melhorar a estabilidade térmica do TiO<sub>2</sub> e suprimir a transformação de fase de anatásio para rutilo. Guan *et al.* [7,8] sugeriram que a adição de SiO<sub>2</sub> pode aumentar a acidez superficial de filmes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, o que aumentaria o teor de hidroxila na superfície de filmes compósitos, resultando em melhores propriedades hidrofílicas.

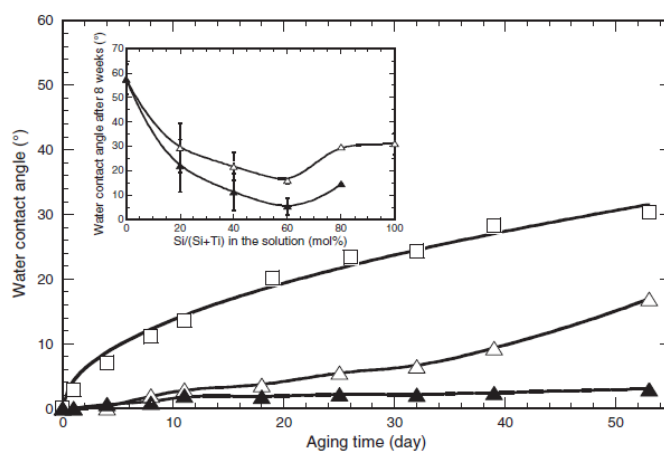
Apesar dos estudos mencionados trazerem um grande avanço no que diz respeito à persistência da SHF, ainda era necessária a presença de luz UV para ativação da mesma. Porém, em um trabalho publicado em 2006, Permpom *et al.* [9] mostraram que filmes compósitos de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> elaborados através de uma rota sol-gel exibiam uma inesperada SH natural sem exposição a luz UV e esta propriedade persistia ao longo do tempo, na ausência de qualquer luz UV. Além disso, Permpom *et al.* [9], mostraram também que quando os filmes compósitos de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> são depositados a partir de uma suspensão cristalina de TiO<sub>2</sub> anatásio eles se tornam fotoativos. Assim, quando as propriedades super-hidrofílicas começam a desaparecer devido a uma progressiva

contaminação por carbono, a fotoatividade dos filmes compósitos permite uma fácil fotorregeneração através de uma exposição rápida à luz UV. Houmard *et al.* [10] otimizaram a estrutura dos compósitos e observaram uma excelente persistência da SH natural para um filme compósito de composição molar  $60\text{TiO}_2\text{-}40\text{SiO}_2$ . Assim, dependendo das condições experimentais, Houmard *et al.* [10] observaram que a SH pode persistir até 8 semanas ou mais em condições naturais de envelhecimento.

Numerosos trabalhos mostram que filmes compósitos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  apresentam uma alta acidez, o que os tornam particularmente indicados para aplicações catalíticas [7,10-20]. Esta propriedade seria induzida pela formação de unidades desprotonadas de  $\text{TiO}_x^-$  e/ou protonadas de  $\text{SiO}_x^+$  em interfaces granulares de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , ou seja, cargas elétricas localizadas presentes nestes compósitos. Em seus trabalhos Perpoom *et al.* [9] e Houmard *et al.* [10, 21] indicam que estas unidades podem igualmente favorecer a adsorção molecular ou dissociativa de água, a qual induziria melhores propriedades de molhabilidade que conduzem a uma SH natural e persistente dos filmes compósitos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Esses trabalhos [9,10,21], relacionaram à presença de grãos de  $\text{TiO}_2$  anatásio e a existência de interface granulares de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  à SH natural, persistente e fotorregenerável dos compósitos.

No entanto, outros fatores podem influenciar as propriedades de molhabilidade destes compósitos. Como mostrado por Houmard *et al.* [10], as formulações do sol de sílica pode influenciar a estrutura das cadeias poliméricas  $\text{-(O-Si)}_n\text{-}$  fixadas nos cristalitos de  $\text{TiO}_2$  e pode, conseqüentemente, provocar variações nas propriedades morfológicas dos filmes compósitos. Os sóis mais concentrados e com maior razão molar (água/precursor) apresentam maior reatividade, formando cadeias poliméricas relativamente longas e cruzadas. Uma diminuição na concentração do sol reduz a taxa de hidrólise e de policondensação, o que diminui a reatividade do sol e leva a formação de cadeias oligoméricas com pesos moleculares mais baixos. Segundo Houmard *et al.* [10], apesar de uma alta concentração de precursor, alguns sóis se apresentam pouco reativos, tal fato foi atribuído ao déficit de água e ao pH próximo ao ponto isoelétrico da sílica. Ainda, segundo Houmard *et al.* [21] quando os filmes compósitos são depositados a partir de sóis de sílica de baixa reatividade ocorre um aumento das ligações mistas Ti-O-Si em interfaces granulares de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  que pode estar correlacionado com a persistência da SH. Além disso, sóis mais reativos conduzem a filmes menos porosos. Isto se deve ao fato destes serem constituídos de  $\text{TiO}_2$  incorporados a uma rede de sílica de cadeias longas e muito reticuladas. Tal reticulação

tende a preencher os poros da rede de sílica. Já os filmes compósitos derivados de sílica pouco reativos são constituídos por cadeias lineares de sílica que interligam os cristalitos do  $\text{TiO}_2$ . Os vazios criados entre estas cadeias pobremente reticuladas contribuem para uma maior porosidade destes filmes podendo aumentar a hidrofiliicidade aparente da superfície [10]. Por fim, Houmard *et al.* [21], estendeu seus estudos para uma ampla faixa de composições de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  e mostrou que propriedades super-hidrofílicas ótimas são encontradas para um teor de  $\text{SiO}_2$  entre 40 % e 60 % em mol (Figura 4.1), e que em comparação aos filmes compósitos um filme de sílica pura perde mais rapidamente a sua SH inicial.



**Figura 4.1.** Evolução do ângulo de contato da água com o tempo de envelhecimento para os filmes compósitos sintetizados a partir de sílica reativa ( $\Delta$ ) e não reativa ( $\blacktriangle$ ) com 60 % mol de sílica, e para um filme de sílica puro ( $\square$ ). O gráfico inserido ilustra os ângulos de contato da água, medidos depois de oito semanas de envelhecimento em condições ambiente para os filmes compósitos derivado de sílica reativa ( $\Delta$ ) e não reativa ( $\blacktriangle$ ) com vários teores de sílica [22].

Para Guan *et al.* [23] a atividade melhorada do filme compósito  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  é resultado do aumento dos grupos hidroxila. As ligações desbalanceadas de Ti-O, devido a diferença nos comprimentos de ligação, tornam mais fáceis a adsorção dissociativa de água e a consequente formação de grupos hidroxila na superfície do  $\text{TiO}_2$  [8]. Segundo Guan *et al.* [23] os cátions de silício podem capturar firmemente os grupos  $\text{OH}^-$  de moléculas de água adsorvida e os grupos  $\text{O}^{2-}$ , por outro lado, podem facilmente ligar com  $\text{H}^+$  de moléculas de água adsorvida. Assim, a superfície do compósito pode absorver mais radicais hidroxila que a superfície do  $\text{TiO}_2$  puro, e quanto maior a ASE, maior o teor de hidroxila adsorvido.

As propriedades morfológicas, tais como a rugosidade da superfície e a porosidade aberta também podem modificar o ângulo de contato da água e com isso sua molhabilidade [24,25]. Segundo Houmard *et al.* [10], a porosidade aberta pode favorecer uma impregnação natural da água atmosférica e favorecer uma melhor molhabilidade desses filmes. Segundo Wenzel [26], para uma dada composição química hidrofílica, aumentando a rugosidade de uma superfície pode-se aumentar a sua hidrofilicidade. As propriedades morfológicas, rugosidade e porosidade, podem influenciar as medições de molhabilidade, mas essas propriedades não podem intrinsecamente descrever a SH observada em filmes compósitos, o que reforça a hipótese de um possível efeito de carga induzida por ligações Ti-O-Si em interfaces granulares de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [21].

#### 4.2. Acidez superficial dos compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

Considerando a acidez superficial apresentada por óxidos metálicos binários o modelo de Tanabe *et al.* [15] assume que o cátion do óxido dopante entra na estrutura de seu óxido receptor e mantém o seu número de coordenação de origem. O cátion contaminante permanece ligado ao mesmo número de oxigênio, porém os átomos de oxigênio adquirem uma nova coordenação causando um desequilíbrio de carga que deve ser satisfeito. Logo, sítios de Bronsted (prótons extras) devem se formar quando o desequilíbrio de carga é negativo e sítios de Lewis devem se formar quando a carga é positiva. O desequilíbrio de carga é calculado para cada ligação individual ao cátion dopante e multiplicado pelo número de ligações do cátion. Os números de coordenação dos elementos positivos nos óxidos permanecem 4 para o Si e 6 para o Ti quando eles são misturados, enquanto que os números de coordenação dos elementos negativos devem ser 3 e 2, respectivamente. Para a estrutura de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, onde o TiO<sub>2</sub> é o principal componente óxido, nas interfaces de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, átomos de silício podem entrar no reticulado do titânio (Figura 4.2a). As quatro cargas positivas do átomo de silício são distribuídas a quatro ligações, isto é, uma carga positiva, é distribuída para cada ligação, enquanto que as duas cargas negativas do átomo de oxigênio são distribuídas para três ligações, isto é,  $-2/3$  de uma unidade de valência é distribuído para cada ligação. A diferença de carga para uma ligação é  $+1 - 2/3 = +1/3$ , e para todas as ligações da unidade valência é de  $+1/3 \times 4 = +4/3$  (excesso). Neste caso, a acidez de Lewis é assumida por ocorrer um excesso de carga positiva. Para a estrutura de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, onde o SiO<sub>2</sub> é o principal componente óxido, nas interfaces de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>,

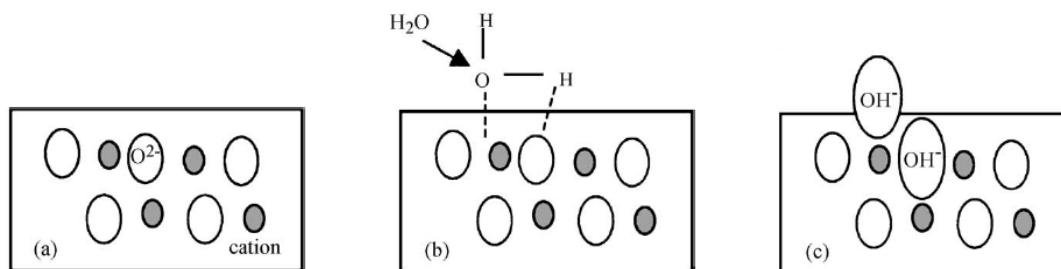


átomos de titânio podem entrar no reticulado do silício (Figura 4.2b). As quatro cargas positivas do átomo de titânio são distribuídas em seis ligações, isto é,  $+4/6$  de uma unidade de valência é distribuída para cada ligação, enquanto que as duas cargas negativas do átomo de oxigênio são distribuídas para duas ligações, isto é, uma carga negativa para cada ligação. A diferença de carga para cada ligação é  $+4/6 - 1 = -1/3$ , e para todas as ligações da unidade valência de  $-1/3 \times 6 = -2$  (excesso). Neste caso, a acidez de Bronsted é assumida por ocorrer um excesso de carga negativa. Isto sugere que a acidez de Lewis e de Bronsted será mais proeminente em óxidos mistos ricos em titânia e ricos em sílica respectivamente.



**Figura 4.2.** Ilustração das ligações Ti-O-Si propostas pelo modelo de Tanabe *et al.* [15] para descrever a acidez superficial de óxidos metálicos binários. Sílica em titânia (a), e titânia em sílica (b).

Estes desequilíbrios de carga devem ser satisfeitos, para tanto, grupos hidroxila são adsorvidos nas superfícies dos filmes compostos (Figura 4.3). Com o aumento dos grupos hidroxila adsorvidos na superfície, as forças de Van der Waals e as ligações de hidrogênio, interações entre as moléculas de água e os grupos hidroxila aumentam, o que resulta em um aumento da molhabilidade da superfície e uma velocidade rápida de espalhamento sobre a superfície [5, 27].



**Figura 4.3.** Adsorção de água em superfícies  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , acidez de Lewis, adaptado de Guan *et al* [23].

Ainda, Guan *et al.* [23] sugeriram que a adição de SiO<sub>2</sub> em um filme de TiO<sub>2</sub> prolonga os efeitos da SH no escuro porque diminui a extensão da contaminação. De acordo com Guan *et al.* [23] ocorre um processo de adsorção competitiva entre os compostos contaminantes e a água na superfície do compósito. Devido ao aumento da acidez na superfície do compósito, a água (grupos OH<sup>-</sup>) é adsorvida preferencialmente e a contaminação na superfície diminui. Esta pode ser a razão pela qual um filme que consiste apenas de TiO<sub>2</sub> adsorve mais substâncias orgânicas quando exposto ao ar e com isso o aumento do ângulo de contato da água se processa muito mais rapidamente no escuro [23].

No entanto, estes estudos ainda não são conclusivos e exigem extensas investigações. Pesquisadores que exploram as propriedades de compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> reconhecem a complexidade para determinar a origem das propriedades ácidas, no entanto, concordam que a acidez de Bronsted está associada às ligações Ti-O-Si e os grupos hidroxila da superfície desempenham um papel significativo no desenvolvimento destes sítios [28].

Deste modo, considerando que estas interfaces granulares são as principais responsáveis pela hidrofiliabilidade de tais compósitos, aumentando a ASE do compósito aumentará também estas interfaces e, por conseguinte o número de grupos hidroxila superficiais. Além disso, sendo a adsorção um processo de superfície quanto maior a superfície maior será a adsorção de água. Assim, a ASE, o grau de interação entre o TiO<sub>2</sub> e o SiO<sub>2</sub>, e a estrutura cristalina (ver capítulo 3) são os principais parâmetros a serem controlados durante a síntese do compósito para obtenção de boas propriedades de adsorção de água. Por isso se faz necessário o uso de um processo que permita um bom controle estrutural e uma boa homogeneidade do material. Deste modo, o próximo capítulo detalha diferentes processos de síntese usados na fabricação dos compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

### 4.3. Referências

- [1] M. N. Ghazzal, N. Chaoui, M. Genet, E. M. Gaigneaux, D. Robert, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1147.
- [2] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 2569.
- [3] H. J. Lee, S. H. Hahn, E. J. Kim, Y. Z. You, *J Mater Sci* 39 (2004) 3683.
- [4] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, J. Zhao, *J Photochem Photobiol A: Chem* 148 (2002) 331.
- [5] J. Yu, J. C. Yu, X. Zhao, C. Zhong, J. Han, Q. Zhao, *J Mater Sci Lett* 20 (2001) 1745.
- [6] C. Huang, H. Bai, Y. Huang, S. Liu, S. Yen, Y. Tseng, *International Journal of Photoenergy* (2012) 1.
- [7] K. Guan, *Surf Coat Tech* 191 (2005) 155.
- [8] K. Guan, B. Lu, Y. Yin, *Surf Coat Tech* 173 (2003) 219.
- [9] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J. C. Joud, M. Langlet, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 7650.
- [10] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud, M. Langlet, *Applied Surface Science* 254 (2007) 1405.
- [11] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647.
- [12] M. M. Mohamed, T. M. Salama, T. Yamaguchi, *Colloids Surf.* 207 (2002) 25.
- [13] C. U. I. Odenbrand, S. L. T. Anderson, L. A. H. Anderson, J. G. M. Brandin, G. Busca, *J. Catal.* 125 (1990) 541.
- [14] X. Gao, I. E. Wachs, *Catal. Today* 51 (1999) 233.
- [15] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, K. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 47 (1974) 1064.
- [16] C. I. Contescu, J. A. Schwarz, *Acid-Base Interactions on Surfaces of Wet and Dry Inorganic Oxides*, K. L. Mittal, Utrecht, 2000.
- [17] M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* 35 (1974) 225.
- [18] J. R. Sohn, H. J. Jang, *J. Catal.* 132 (1991) 563.
- [19] T. Kataoka, J. A. Dumesic, *J. Catal.* 112 (1988) 66.
- [20] Z. Liu, J. Tabora, R. J. Davis, *J. Catal.* 149 (1994) 117.
- [21] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud, M. Langlet, *Surface Science* 602 (2008) 3364.

- [22] M. Houmard, G. Berthomé, J. C. Joud, M. Langlet, *Surface Science* 605 (2011) 456.
- [23] K. S. Guan, Y. S. Yin, *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 10.
- [24] C. Holtzinger, L. Rapenne, P. Chaudouët, G. Berthomé, M. Langlet, *J Sol-Gel Sci Technol* 64 (2012) 465.
- [25] C. Holtzinger, B. Niparte, G. Berthomé, D. Riassetto, M. Langlet, *J Mater Sci* 48 (2013) 3107.
- [26] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988.
- [27] T. Huang, W. Huang, C. Zhou, Y. Situ, H. Huang, *Surface & Coatings Technology* 213 (2012) 126.
- [28] H. S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R. T. Koodali, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 1737.

# **CAPÍTULO 5**

## **PROCESSOS DE SÍNTESE**

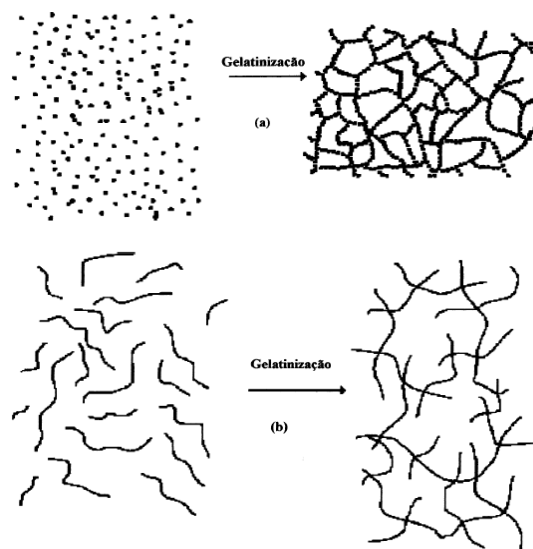
## 5.1. Processos de síntese

De acordo com Wachs *et al.* [1] muitos métodos diferentes de preparação têm sido empregados para sintetizar compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Dentre eles os mais utilizados são coprecipitação, hidrólise de chama e sol-gel. Na coprecipitação, soluções aquosas de dois sais solúveis [2] são misturadas e após a adição de um agente precipitante o precipitado é lavado, seco e posteriormente calcinado produzindo um óxido misto [3,4]. O processo de hidrólise de chama baseia-se em volatilizar, evaporar ou sublimar os materiais de interesse em atmosfera controlada e, em seguida, resfriá-los subitamente dando origem a agregados nanométricos. Normalmente, a síntese é realizada em altas temperaturas (entre 500 °C e 1500 °C) [5]. O processo sol-gel leva vantagens sobre estes processos devido às baixas temperaturas de síntese, maior pureza dos reagentes, maior homogeneidade por parte dos mesmos durante a reação, baixo custo e fácil controlabilidade das propriedades estruturais, texturais e morfológicas [6,7]. Portanto, sol-gel foi o processo escolhido para realização deste trabalho e por isso será mais detalhado a seguir.

### 5.1.1. Sol-gel

O método sol-gel conhecido pelos químicos há mais de um século só começou a ser utilizado em escala industrial em 1939 com os trabalhos da Schott Glass e Kistler [8,9]. Sendo que o grande desenvolvimento no método se deu a partir da década de 1980, quando um grupo de pesquisadores preparou materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre cadeias orgânicas e inorgânicas [10].

A palavra sol é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais ou poliméricas (de 1 nm a 100 nm) em um fluído, enquanto que o gel é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, Figura 5.1a, que ocorre com a alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promove as reações de polimerização, Figura 5.1b. Nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares [10,11].

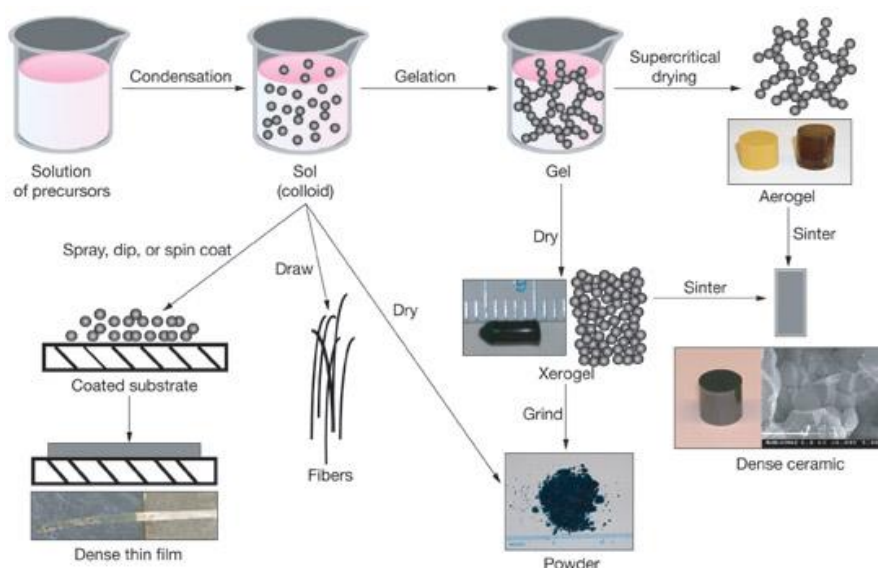


**Figura 5.1.** Esquema da transição sol-gel: formação de gel particulado (a) e formação de gel polimérico (b) [10,11].

O termo “sol-gel” compreende diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (“sol”) que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas (“gel”). Essa definição ampla aplica-se a vários métodos, porém, na literatura, o termo é frequentemente associado ao processo hidrolítico, ou seja, a reação de um precursor anidro em meio aquoso. A rota hidrolítica envolve a ligação do íon  $\text{OH}^-$  ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto [11,12]. Enquanto a rota não hidrolítica envolve a reação de um haleto metálico com um doador de oxigênio, tal como álcool ou éter, para formar um alcóxido na ausência de umidade, com posterior formação do óxido inorgânico [13,14]. Ainda o processo de sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil atualmente [11].

A Figura 5.2 ilustra as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol) resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio, temperatura e pH, por exemplo, essas partículas podem se ligar formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais denominadas microgel. Essas regiões crescem até a rede sólida ocupar cerca da metade do volume total. Nessa situação a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um

sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente, formando uma rede contínua por todo o sistema [15]. Após a secagem do gel, um xerogel ou um aerogel é formado. Em geral, um xerogel é produzido quando o solvente é removido por métodos convencionais, tais como evaporação, sob condições normais, não-supercríticas. Este processo de secagem típico faz com que a estrutura do gel sofra um colapso interno devido a uma alta tensão interfacial causada pela presença da interface líquido-vapor resultando em uma redução dos poros [16,17]. Em contraste, um aerogel é produzido quando o solvente contido no interior dos vazios de uma estrutura gelatinosa é trocado por um solvente alternativo, tal como o CO<sub>2</sub> líquido, que pode ser removido supercriticamente na ausência de uma interface líquido-vapor e, portanto, sem qualquer tensão interfacial. Idealmente, este processo de secagem supercrítica deixa a estrutura do gel inalterada, sem redução dos poros [16,17].



**Figura 5.2.** Ilustração das modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel [18].

As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel ou aerogel influenciam fortemente a composição química e estrutural e as propriedades do produto final [11,16,19,20]. Uma compreensão básica da cinética e das reações envolvidas no processo sol-gel é de primordial importância na preparação de materiais com características controladas [20].



### 5.1.1.1. Reações sol-gel

As reações químicas descritas no processo podem ser divididas nas seguintes etapas [11,15,21,22]:

- Hidrólise:

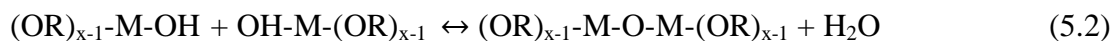
A reação tem início com a formação de grupos hidroxila (OH<sup>-</sup>) em substituição aos radicais alcóxi (-OR), resultando na formação dos precursores hidratados do metal ou semimetal (M-OH) e a formação de álcool (ROH), Reação 5.1. Apenas a primeira etapa da hidrólise é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes do término da hidrólise e grupos alcóxi podem persistir devido à hidrólise incompleta, tornando o mecanismo muito complexo. As reações de hidrólise e condensação ocorrem via mecanismos nucleofílicos, ou seja, mecanismos de ataque a centros positivos. A hidrólise dos precursores ocorre com água ou alcoóis, para precursores que possuem baixa reatividade também podem ser usados ácidos, bases e/ou nucleófilos como catalisadores para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação. O tamanho do grupo alcóxido, fatores estéricos e eletronegatividade influenciam a velocidade da reação da hidrólise.

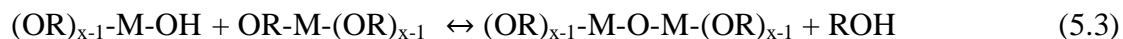


Esta reação descreve o equilíbrio entre a hidrólise de grupos alcóxi e a reação inversa (reesterificação).

- Condensação:

As reações de condensação, iniciadas antes do término das reações de hidrólise, provocam a formação de ligações M-O-M, com a liberação basicamente de moléculas de água ou álcool, Reações 5.2 e 5.3 respectivamente. Tanto as reações de hidrólise como condensação formam núcleos de partículas primárias (sol) que irão se desenvolver em agregados de partículas (gel). Esta etapa, por ocorrer, em parte, em simultaneidade com a reação anterior, dá origem à diferente coordenação do átomo M, resultando em uma distribuição difusa na estrutura da cadeia, pois muitos terminais (-OR) ainda estariam presentes nos átomos de M. Após condensação da solução para um gel, o solvente é removido.

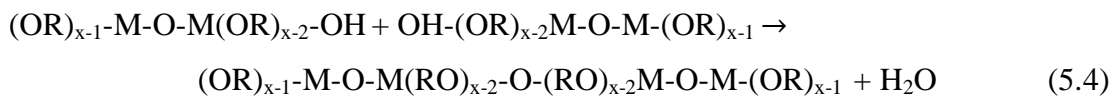




Geralmente a Reação 5.2 prevalece para sóis com elevado teor de água enquanto que a Reação 5.3 prevalece para sóis deficitários de água. Em ambos os casos, é o teor de grupos hidratados M-OH formados na Reação 5.1, que induzem as reações de condensação.

- Policondensação:

Durante o processo de policondensação (gelatinização) ocorre a formação de estruturas tridimensionais, com propriedades determinadas pelo tamanho da partícula e extensão de ligações cruzadas das mesmas. As condições do processo de gelatinização influenciam a estrutura da cadeia (comprimento e grau de reticulação), bem como a estrutura e o tamanho do poro do gel, o que torna esta etapa crucial para a obtenção da morfologia do material. A relação estequiométrica dos reagentes, a temperatura, o pH e a homogeneização influencia significativamente todo o processo até este estágio. Em particular, a concentração dos reagentes determina a probabilidade de espécies reativas diluídas entrarem em contato com as outras e reagir por policondensação. Ou seja, a concentração e relação estequiométrica dos reagentes determinam o equilíbrio entre a hidrólise e a reesterificação, e, como consequência, o teor de grupos hidratados que possam reagir nas Reações 5.2 e 5.3. A Reação 5.4 demonstra a etapa de policondensação que ocorre com a Reação 5.2, uma reação de policondensação para a Reação 5.3 seria similar, porém com a liberação de álcool ao invés de água. Além disso, uma vez que as reações de hidrólise e condensação envolvem mecanismos nucleofílicos [16], a cinética de condensação diminui à medida que o pH se aproxima do ponto isoelétrico do óxido; e as espécies neutras formadas em tais condições de pH são muito menos propensas a sofrer um ataque nucleofílico. Deste modo, as velocidades das reações de hidrólise e de poli-condensação podem ser alteradas, dando origem a variações significativas na morfologia do gel hidratado, as quais influenciam as características do material final.



- Secagem

Após a completa formação do gel, devido a sua estrutura porosa tridimensional, muitos subprodutos das reações anteriores são adsorvidos nos poros internos. A remoção dos produtos mais voláteis deve resultar em um óxido ainda hidratado e contendo menos impurezas. Esta etapa deve ser controlada para que não haja a cristalização e perda de porosidade, o que compromete a morfologia do material.

Contudo, o processo de secagem leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas. Neste último caso, que é o mais comum, caso seja desejado a obtenção de um material cristalino é necessário acrescentar uma etapa de cristalização dos óxidos formados, termicamente por calcinação ou por tratamento hidrotermal [12].

- Calcinação

Na calcinação do óxido hidratado, os potenciais resíduos orgânicos não voláteis e a água da estrutura polimérica são removidos para dar origem ao óxido. É importante a utilização de rampas de aquecimentos adequadas e um patamar intermediário de temperatura para que a cristalização da fase somente tenha início após a completa remoção dos subprodutos. O patamar intermediário provoca a formação de um óxido amorfo que será cristalizado em temperatura superior em seguida. A temperatura de calcinação e o controle da atmosfera têm papel preponderante na morfologia final do material e na relação das fases componentes.

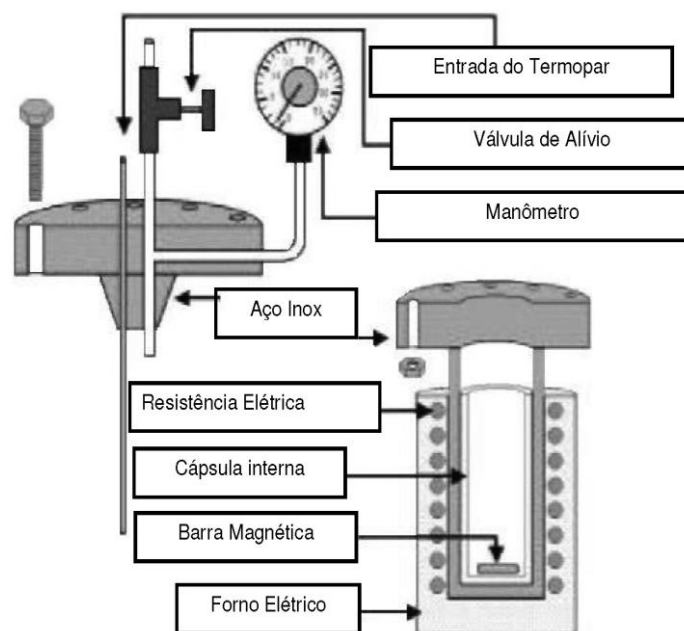
### 5.1.2. Síntese sol-gel hidrotermal

O processo de calcinação frequentemente promove à aglomeração de partículas e o crescimento dos grãos induzindo a transformação de fase. Porém, para que isso ocorra muitas vezes são exigidas altas temperaturas de calcinação que se por um lado promovem a cristalização do material por outro o torna menos poroso e por isso diminui sua ASE. Assim, uma alternativa é o uso do tratamento hidrotermal que promove a cristalização em temperaturas mais amenas sem comprometer a estrutura porosa do material [23].

Em condições hidrotermais a solubilidade das partículas amorfas é significativamente aumentada e a cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação, porém no núcleo cristalino. O aumento da solubilidade das partículas favorece processos de crescimento por *Ostwald ripening*, fenômeno de crescimento competitivo onde os precipitados maiores aumentam de volume ao passo que os precipitados menores diminuem [12,24-26]. Trabalhos recentes

demonstraram a ocorrência do fenômeno de coalescência orientada em partículas hidrotermalizadas, provavelmente por aumento de eventos de colisão interpartículas, mostrando que este fenômeno também pode ser considerado neste processo [12,27-32].

A Figura 5.3 apresenta o esquema do aparato normalmente utilizado em ensaios hidrotermais. Consiste basicamente de um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno, para minimização de efeitos de ataque químico por parte da solução, o qual é aquecido externamente por um forno tubular. Uma sonda interna de temperatura e uma sonda de pressão mantêm o controle do sistema, que pode assim operar em temperatura constante, a uma pressão de até 40 atm., por longos períodos de tempo [12]. A temperatura e a quantidade de solução adicionada ao reator determinam em grande parte a pressão interna produzida [33]. A aplicação de pressões e temperaturas elevadas em solução aquosa facilita a conversão de partículas amorfas em cristalitos e provoca um aumento da cristalinidade do material [34]. A concentração do precursor no reator hidrotermal possui um papel importante na fase e morfologia obtida. Isto acontece, pois a concentração é um fator chave em uma determinada cinética reacional, influenciando na mobilidade das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos [12].



**Figura 5.3.** Esquema do aparato experimental para reações hidrotermais [12].

O tratamento hidrotermal também pode ser usado para alterar a morfologia, microestrutura e composição da fase de materiais através da variação dos parâmetros de

reação [34,35], tais como composição e pH da solução, temperatura e pressão da reação, tempo de envelhecimento, e natureza do solvente [23].

Em resumo, propriedades físicas (isto é, ASE, tamanho médio dos poros e sua distribuição) de um gel seco dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo de sol-gel. A razão molar água/precursor, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo do precursor alcóxido são parâmetros específicos que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, as quais, por sua vez, ditam as propriedades do material final. Em geral, preparações com baixo valor de pH e baixo teor de água produzem materiais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto preparações com valores altos de pH e altos teores de água produzem materiais mais porosos [11,16,19,20,36]. Além disso, a velocidade das reações de hidrólise e condensação é muito influenciada pelo tamanho do grupo alcóxido, devido a fatores estéricos. O aumento no tamanho do grupo alcóxido e o maior número de ramificações diminuem a velocidade de hidrólise [11,16,19,20].

A seguir a Tabela 5.1 resume as principais características de diferentes tipos de síntese via sol-gel. Através de uma análise desta tabela é possível verificar que a síntese sol-gel hidrotermal é a mais vantajosa em termos do material obtido bem como do processo de síntese em si. Pois quando comparada a síntese aerogel, que também produz materiais cristalinos, a síntese hidrotermal produz materiais com cristalinidade e ASE um pouco inferior. Porém, ao levar em conta o processo de síntese a síntese hidrotermal tem a vantagem de não requerer equipamentos sofisticados nem pressões muito elevadas. Por isso, este será o método de síntese utilizado neste trabalho para a obtenção do  $\text{TiO}_2$  anatásio com alta ASE. Já o  $\text{SiO}_2$  será obtido na forma de um xerogel através do processo sol-gel sem a associação ao tratamento hidrotermal, pois o  $\text{SiO}_2$  obtido por este método é adequado para o nosso uso. A partir desses óxidos serão gerados os compósitos obtendo um material com alta ASE, e com isso alta acidez superficial necessária para promover maior adsorção de água; e com a capacidade de ter suas propriedades adsorventes de água regeneradas quando exposto a luz UV devido a presença de  $\text{TiO}_2$  na forma cristalina anatásio.

**Tabela 5.1.** Principais métodos de síntese via sol-gel do compósito TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [22].

Características	Hidrolítico			Não hidrolítico
	Xerogel	Aerogel	Hidrotermal	
Área superficial específica	Baixa	Muito alta	Alta	Alta
Cristalinidade	Baixa	Alta	Alta	Moderada
Porosidade	Baixa	Muito alta	Alta	Alta
Vantagens	O processo de síntese é simples; não há necessidade de processos sofisticados de secagem ou equipamentos caros.	O processo de secagem minimiza o estresse capilar e preserva o tamanho e a geometria do poro.	A temperatura e pressão amenas minimizam a separação de fase; método fácil e rápido para aumentar a taxa das reações sol-gel e melhorar a homogeneidade.	O procedimento é simples e eficiente; fornece condições de uso do solvente sem o uso de aditivos químicos; não necessita de procedimentos sofisticados de secagem.
Desvantagens	Materiais densos de baixa porosidade e com baixa cristalinidade.	Requer equipamentos operacionais caros e altas pressões.	Requer passos adicionais de lavagem e secagem.	Requer linha de manipulação tipo Schlenk e ambientes inertes controlados.

## 5.2. Referências

- [1] X. Gao, I. E. Wachs, *Catalysis Today* 51 (1999) 233.
- [2] R. B. Khomane, A. Agrawal, B. D. Kulkarni, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4540.
- [3] R. A. Ribeiro, N. D. S. Mohallem, *Quim. Nova* 24 (2001) 773.
- [4] S. Sokolov, A. Stein, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3593.
- [5] N. S. Ferreira, São Cristóvão, Programa de Pós-Graduação em Física, UFS, 2010, Dissertação de Mestrado, 51p.
- [6] S. Ganjoo, R. Azimirad, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 1.
- [7] C. H. Kwon, J. H. Kim, I. S. Jung, H. Shina, K. H. Yoon, *Ceramics International* 29 (2003) 851.
- [8] W. Geffcken, E. Berger, German Patent, 1939, 736411.
- [9] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 52.
- [10] R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Química Nova* 18 (1995) 171.
- [11] A. A. S. Alfaya, L. T. Kubota, *Química Nova* 25 (2002) 835.
- [12] H. A. J. L. Mourão, V. R. Mendonça, *Química Nova* 32 (2009) 2181.
- [13] J. N. Hay, H. M. Raval, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3396.
- [14] E. J. Nassar, L. R. Avila, P. F. S. Pereira, O. J. Lima, L. A. Rocha, C. Mello, K. J. Ciuffi, *Química Nova* 28 (2005) 238.
- [15] S. A. L. Santos, Naviraí, Programa de Pós-Graduação em Química, UEMS, 2010, Trabalho de Conclusão de Curso, 53p.
- [16] C. J. Brinker, B. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [17] E. J. Zanto, S. A. Al-Muhtaseb, J. A. Ritter, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3151.
- [18] Modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel. Disponível em: <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>. Acessado em: 10/05/2013.
- [19] C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 31.
- [20] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [21] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud, M. Langlet, *Applied Surface Science* 254 (2007) 1405.
- [22] H. S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, R. T. Koodali, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1737.
- [23] C. C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3113.
- [24] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 35.

- [25] C. Z. Wagner, *Zeitschrift Fur Elektrochemie* 65 (1961) 581.
- [26] G. Oskam, Z. S. Hu, R. L. Penn, N. Pesika, P. C. Searson, *Phys. Rev. E* 66 (2002) 11403.
- [27] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 1549.
- [28] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Science* (Washington DC, U. S.) 281 (1998) 969.
- [29] E. J. H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo, E. R. Leite, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 20842.
- [30] C. Ribeiro, E. J. H. Lee, E. Longo, E. R. Leite, *ChemPhysChem* 7 (2006) 664.
- [31] C. Ribeiro, E. J. H. Lee, E. Longo, E. R. Leite, *ChemPhysChem* 6 (2005) 690.
- [32] E. J. H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo, E. R. Leite, *Chem. Phys.* 328 (2006) 229.
- [33] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 11686.
- [34] D. S. Kim, S. Y. Kwak, *Applied Catalysis A: General* 323 (2007) 110.
- [35] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, William Andrew Publishing, New York, 2001.
- [36] A. M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Chem. Educ.* 71 (1994) 599.



# **CAPÍTULO 6**

## **METODOLOGIA**

## 6.1. Reagentes

A maioria dos reagentes utilizados era de grau analítico e foram usados sem qualquer modificação ou purificação adicional. Os principais reagentes utilizados na síntese dos pós estão listados na Tabela 6.1. Os equipamentos utilizados durante a síntese foram agitador magnético, autoclave de politetrafluoretileno e estufa, provando a simplicidade da mesma.

**Tabela 6.1.** Principais reagentes utilizados na síntese dos pós pelo processo sol-gel.

Reagente	Pureza - Fonte	Fórmula química
Tetraisopropóxido de titânio IV (TIPT)	97 % - Aldrich	
Tetraetilortosilicato (TEOS)	98 % - Aldrich	
2,4-Pentanodiona (AcAc)	99,5 % - Vetec	
poli(etilenoglicol)-bloco- poli(propilenoglicol)-bloco- poli(etilenoglicol) (P123)	Aldrich	
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	99 % - Sigma	
Etanol	99,9 % - Merck	
Ácido clorídrico	37 % - Aldrich	H-Cl
Ácido sulfúrico	96 % - Fluka	

## **6.2. Técnicas utilizadas para caracterização dos pós**

A seguir são apresentadas as técnicas para caracterização dos pós.

### **6.2.1. Análise termogravimétrica (TGA)**

A TGA refere-se à variação de massa da amostra medida em função da temperatura ou tempo, sob atmosfera ambiente ou controlada. Essa análise fornece dados quantitativos com respeito à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e da composição final dos produtos.

As análises termogravimétricas foram realizadas em termobalança Shimadzu modelo TGA-50, em atmosfera de ar a uma vazão de 20 mL/minuto. A perda de massa dos materiais analisados foi registrada em temperaturas entre 30 °C e 1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.. Para a realização das análises utilizou-se cadinho de platina.

### **6.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A DSC é definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura ou do tempo. Estas transições estão relacionadas a fenômenos físicos como cristalização, fusão, sublimação, adsorção, desorção, ou ainda fenômenos químicos como quimiosorção, desidratação, combustão, polimerização, etc.. Portanto, a DSC fornece informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem a transferência de calor (processos endotérmicos e exotérmicos).

Os ensaios foram conduzidos em equipamento Shimadzu, modelo DSC-50. Os materiais investigados foram alocados em cadinhos de alumínio, sendo em seguida selados. Um cadinho vazio foi adotado como referência nas análises. Foram empregadas atmosfera de ar (20 mL/min.) e temperaturas entre 30 °C e 650 °C (10 °C/min.).

### **6.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

A técnica baseia-se no registro da interação da radiação infravermelha com a amostra analisada. A absorção de radiação infravermelha envolve transições vibracionais e rotacionais características das ligações químicas, permitindo a identificação dos grupamentos funcionais presentes nas amostras.

Pequena fração de material ( $\approx 1$  mg) foi macerada juntamente com brometo de potássio ( $\approx 100$  mg) em graal de ágata. O processo de cominuição prosseguiu até a obtenção de mistura de fina granulometria. O material obtido foi transferido para um pastilhador e submetido à pressão de oito toneladas durante três minutos em prensa hidráulica manual da marca Specac. Este procedimento resultou na produção de pastilha fina e transparente. O brometo de potássio utilizado foi previamente seco em estufa a  $120$  °C. Este material, por se tratar de um cristal iônico, não apresenta absorção na região espectral analisada. Foi utilizado equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum-1000. Os ensaios foram realizados com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 128 varreduras.

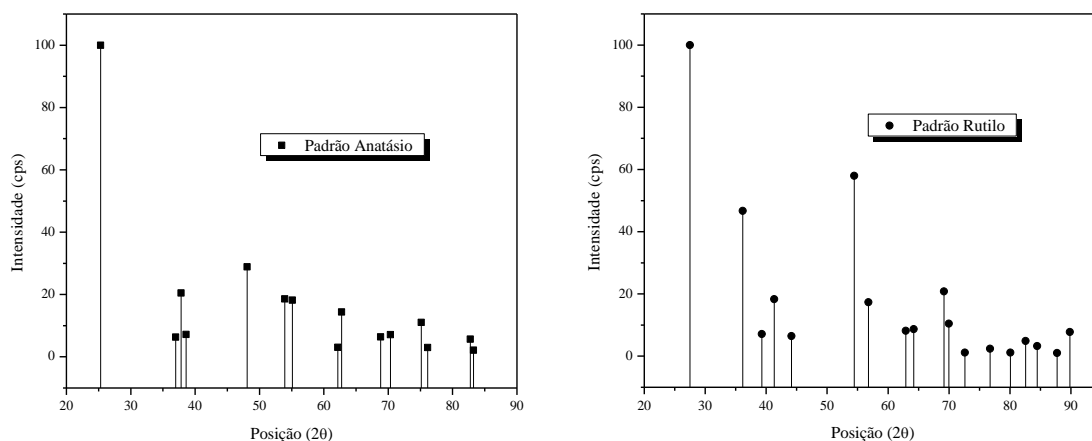
#### 6.2.4. Difração de raios X (DRX)

A técnica consiste no bombardeamento da amostra por um feixe de raios X, a difração ocorre quando esta interação satisfaz a lei de Bragg (Equação 6.1), onde  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X sobre o plano,  $n$  é um número inteiro e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X.

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda \quad (6.1)$$

Esta técnica permite identificar as fases cristalinas, bem como as impurezas presentes nos materiais analisados. O método de análise se baseou na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, Figura 6.1. O diâmetro médio dos cristalitos constituintes do material foi calculado a partir da equação de Scherrer, Equação 6.2, onde  $k$  é uma constante que depende da forma das partículas (0,94 para forma esférica),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética empregada,  $\theta$  o ângulo no pico de difração mais intenso, e  $\beta_{1/2}$  é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso.

$$DC = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (6.2)$$



**Figura 6.1.** Padrão de difração das fases cristalinas antásio e rutilo do  $\text{TiO}_2$ , segundo a AMCSD [1].

As análises foram realizadas nos laboratórios de difração e fluorescência de raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Foram utilizados difratômetro Philips-PANalytical modelo PW-1710 (radiação  $\text{CuK}\alpha$ , corrente de 30 mA, tensão de 40 Kv, velocidade de varredura de 0,06 °/s e monocromador de grafita).

### 6.2.5. Ensaio de adsorção e dessorção de nitrogênio e vapor de água

A técnica consiste na medida do volume de gás adsorvido sobre a amostra com o aumento da pressão sob temperatura constante.

As amostras analisadas foram previamente tratadas sob vácuo à temperatura de 400 K por períodos de até 48 horas. Foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e as isotermas de adsorção de vapor de água dos materiais investigados. Os ensaios foram realizados a 77 K em equipamentos Micromeritics (ASAP 2020) e Quantachrome (Autosorb-1C) para o nitrogênio e a 273 K em equipamentos Micromeritics (ASAP 2020) para o vapor de água. Para obtenção de informações acerca da distribuição de tamanho de poros dos materiais investigados, foram empregados os modelos de Barret, Joyner e Halenda (BJH) e de Dubinin-Astakhov (DA), além da teoria de densidade funcional (DFT). As áreas superficiais específicas foram estimadas por meio dos modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e de Langmuir. O método t foi utilizado na determinação das áreas externa e de microporos. O nitrogênio foi utilizado para avaliação das propriedades estruturais da amostra e o vapor de água para avaliação do desempenho da mesma.

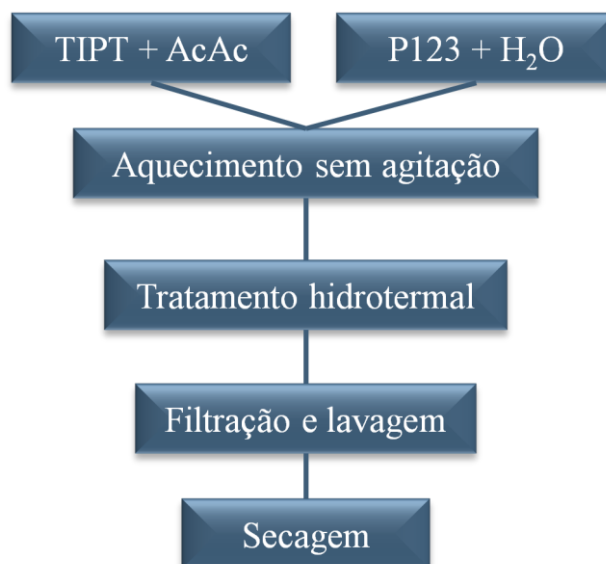
### **6.2.6. Ensaios por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de raios X dispersivo em energia (EDS)**

A MEV é uma técnica que fornece informações sobre o formato das partículas, morfologia e textura do material. Para tanto, é realizada a medida de elétrons secundários e retroespalhados que são gerados quando a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons. Além da emissão de elétrons, o bombardeamento também pode produzir raios X característicos que fornecem informações sobre a composição química do material, este é o princípio da EDS.

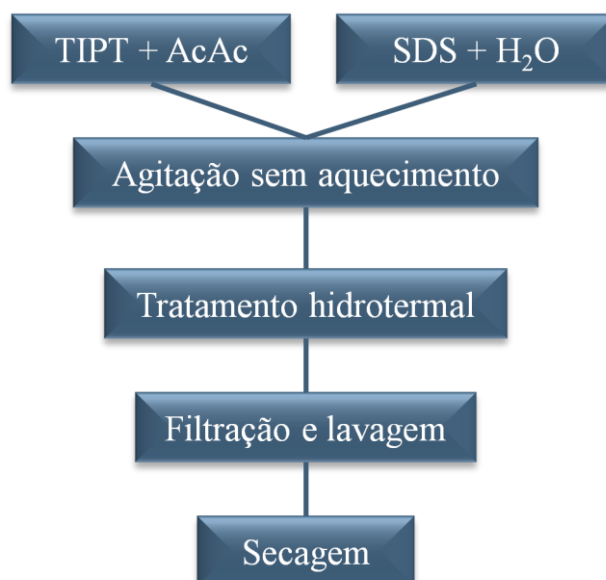
Os ensaios de MEV foram realizados em equipamentos FEI QUANTA 200F, Quanta FEG 3D FEI e JEOL JSM-6360 LV. Antes destes testes, as amostras foram recobertas com camada condutora de ouro ou carbono de aproximadamente 5 nm. Análises químicas foram realizadas utilizando espectrômetro de raios X dispersivo em energia (EDS) NORAN disponível nos microscópios eletrônicos.

### **6.3. Procedimentos para a síntese**

Para a síntese do compósito  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , foi utilizado o processo sol-gel acompanhado de tratamento hidrotermal visando obter a fase cristalina anatásio do  $\text{TiO}_2$  com elevada ASE. Foram avaliadas duas rotas diferentes de síntese do  $\text{TiO}_2$  a fim de compará-las quanto a sua eficiência em obter materiais cristalinos de elevada ASE. Sendo uma com base nos trabalhos de Kwak *et al.*[2] (Figura 6.2), utilizando o P123 como *template*, aqui chamada de rota A, e a outra baseada nos trabalhos de Davis *et al.*[3] (Figura 6.3), utilizando SDS como *template*, aqui chamada de rota B.



**Figura 6.2.** Fluxograma da metodologia usada na síntese do TiO<sub>2</sub>, segundo Kwak *et al.* [2].



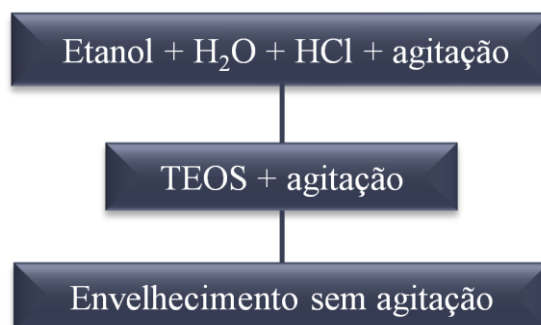
**Figura 6.3.** Fluxograma da metodologia usada na síntese do TiO<sub>2</sub>, segundo Davis *et al.* [3].

É sabido que quando se faz uso de *template*, o mesmo pode permanecer na amostra bloqueando os poros e diminuindo a ASE disponível. Por isso, se faz necessária a remoção do mesmo. Para tanto, foram usados dois métodos de extração: um deles utilizando a calcinação do material para remoção dos orgânicos voláteis e outro a extração via *soxhlet* utilizando etanol anidro como solvente.

Assim que definida a rota de síntese, foi avaliada a influência da variação de alguns parâmetros de síntese, como concentração do *template* ( $0$ ,  $0,83 \times 10^{-2}$ ,  $1,66 \times 10^{-2}$  e

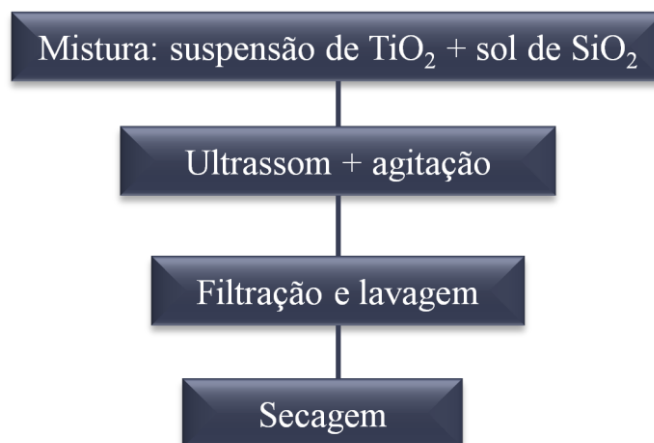
$2,49 \times 10^{-2}$  mols de P123/mol de Ti) e de água (2, 5, 20 e 50 mols de  $\text{H}_2\text{O}$ /mol de Ti), na estrutura final obtida.

A síntese sol-gel do  $\text{SiO}_2$  foi baseada nos trabalhos de Houmard *et al.* [4], Figura 6.4. Para tanto, foi produzido um sol de  $\text{SiO}_2$  pouco reativo com o objetivo de gerar um grande número de interfaces  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  por volume de material visando o desenvolvimento das propriedades de adsorção de água do material (ver Capítulo 4).



**Figura 6.4.** Fluxograma da metodologia usada na síntese do  $\text{SiO}_2$ , segundo Houmard *et al.* [4].

E por fim o sol de  $\text{SiO}_2$  foi misturado ao  $\text{TiO}_2$  obtido com as melhores propriedades morfológicas e estruturais, para a geração dos compósitos  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , Figura 6.5.



**Figura 6.5.** Fluxograma da metodologia usada na síntese do  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ .



#### **6.4. Referências**

- [1] R. T. Downs, M. H. Wallace, The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist* 88 (2003) 247.
- [2] D. S. Kim, S. Y. Kwak, *Applied Catalysis A: General* 323 (2007) 110.
- [3] V. F. Stone, R. J. Davis, *Chem. Mater.* 10 (1998) 1468.
- [4] M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J. C. Joud, M. Langlet, *Applied Surface Science* 254 (2007) 1405.

# **CAPÍTULO 7**

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

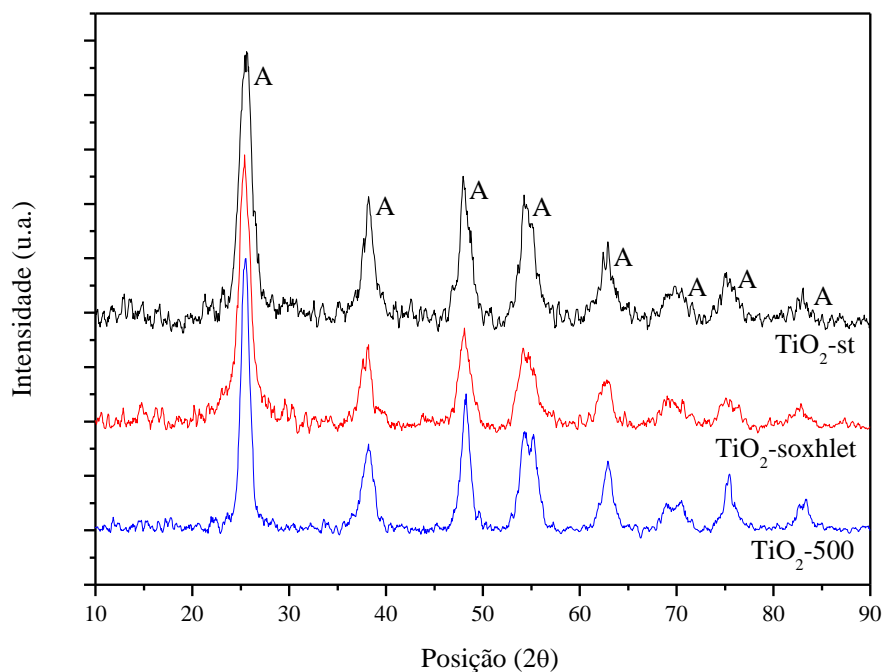
Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese e caracterização das nanopartículas bem como a avaliação de desempenho através do ensaio de adsorção de água.

### **7.1. Caracterização dos materiais obtidos pela rota A (usando P123)**

Conforme já descrito para a remoção do *template* foram usados dois métodos de extração: um deles utilizando a calcinação do material para remoção dos orgânicos voláteis e outro a extração via *soxhlet* utilizando etanol anidro como solvente. No caso da calcinação, o material foi tratado a 500 °C por 1 hora a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min., pois a degradação do P123 ocorre entre 350 °C e 500 °C, aqui chamado de TiO<sub>2</sub>-500 [1]. Já no caso da extração o material foi tratado com 150 mL de etanol anidro a uma temperatura de 110 °C por 48 horas, em seguida a amostra foi seca em estufa por uma noite a 65 °C [2], nomeado como TiO<sub>2</sub>-soxhlet. E a amostra sem nenhum tipo de tratamento para remoção do *template* foi chamada de TiO<sub>2</sub>-st. A seguir são apresentados os resultados para estes tratamentos.

#### **7.1.1. Avaliação por difração de raios X**

Os difratogramas das amostras sintetizadas pela rota A são mostrados na Figura 7.1. A letra “A” indicada em cima dos picos se refere à fase anatásio. De acordo com o padrão apresentado no Capítulo 6 (Figura 6.1), as amostras sintetizadas por esta rota se apresentaram na forma cristalina anatásio sem a necessidade de tratamento térmico a altas temperaturas. A diferença entre as amostras é que com a calcinação os picos se tornaram mais intensos e estreitos o que pode ter ocorrido devido ao aumento do diâmetro dos cristais (Tabela 7.1).



**Figura 7.1.** Comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

O tamanho dos cristais calculados através da equação de Scherrer pode ser observado na Tabela 7.1. Analisando a mesma podemos concluir que foi possível obter nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , com diâmetro de cristais na faixa de 10,6 nm a 15,2 nm. O aumento observado no diâmetro dos cristais refere-se ao aumento da temperatura que favorece a sinterização dos cristais.

**Tabela 7.1.** Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

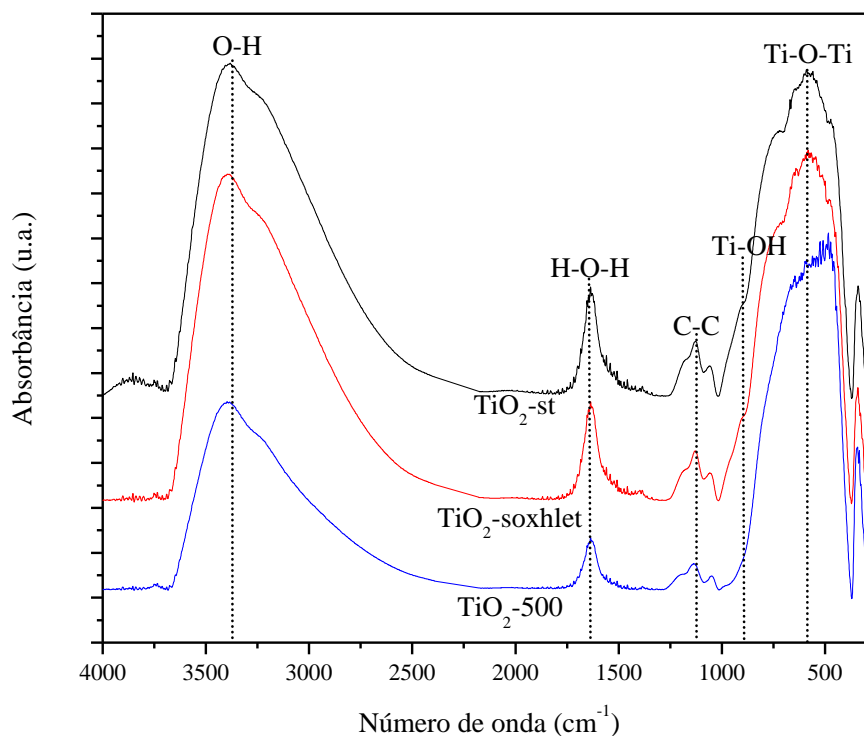
Amostra	Diâmetro médio dos cristais (nm)
$\text{TiO}_2$ -st	10,6
$\text{TiO}_2$ -soxhlet	12,2
$\text{TiO}_2$ -500	15,2

### 7.1.2. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com o uso do FTIR foi possível confirmar a presença de  $\text{TiO}_2$  pela banda larga entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibrações Ti-O e Ti-O-Ti [3,4]. Como pode ser observado através da Figura 7.2, a extração do *template* usando *soxhlet* não

teve efeito visível pelo FTIR. Sugerindo que o *template* possa ter sido removido na etapa de lavagem após o processo de síntese. Já a calcinação se mostrou eficiente no que se refere à diminuição dos grupos hidroxilas, como pode ser observado nas bandas das regiões entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos modos de estiramento vibracionais do grupo O-H (livres ou ligados) e relacionadas com a água livre [5]. Picos relacionados aos resíduos orgânicos do processo de síntese (TIPT, AcAc e P123) podem estar presentes na região próxima a  $2933\text{ cm}^{-1}$  relacionados ao estiramento  $-\text{CH}_2-$ , bem como na região entre  $2964\text{ cm}^{-1}$  e  $2980\text{ cm}^{-1}$  podem haver estiramentos  $-\text{CH}_3$  [6-8], o que também pode ter contribuído para a diminuição na intensidade da banda nestas regiões com a calcinação. O pico em  $1640\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído aos modos de vibração da ligação H-O-H, que é relacionada à água adsorvida quimicamente [5] e este pico também teve sua intensidade reduzida para a amostra calcinada. As bandas entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  (C-O-C, C-C,  $\text{CH}_2$ ) [8,9] foram relacionadas aos resíduos orgânicos do processo de síntese e também tiveram sua intensidade reduzida para a amostra calcinada. Para o  $\text{TiO}_2$  calcinado não há o pico em aproximadamente  $930\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a hipótese desse pico ser devido à presença de grupos residuais Ti-OH [4] que se transformam em Ti-O-Ti nestas temperaturas de tratamento.

Ainda, sobre a comparação entre o  $\text{TiO}_2$  calcinado e não calcinado pode ser observado um pequeno deslocamento do pico para a direita referente a região entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  além de um aumento na intensidade da mesmo, isso pode ser devido a maior cristalização e aumento no diâmetro dos cristais do  $\text{TiO}_2$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . É possível que haja um pico em aproximadamente  $1090\text{ cm}^{-1}$  relacionado à ligação Ti-O-C do TIPT [10]. Além disso, é possível que haja picos relacionados às vibrações do  $\text{SO}_4$  referente ao ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) utilizado na síntese, nas regiões entre  $477\text{ cm}^{-1}$  e  $1190\text{ cm}^{-1}$  [11-13] e que também diminuem com a calcinação.

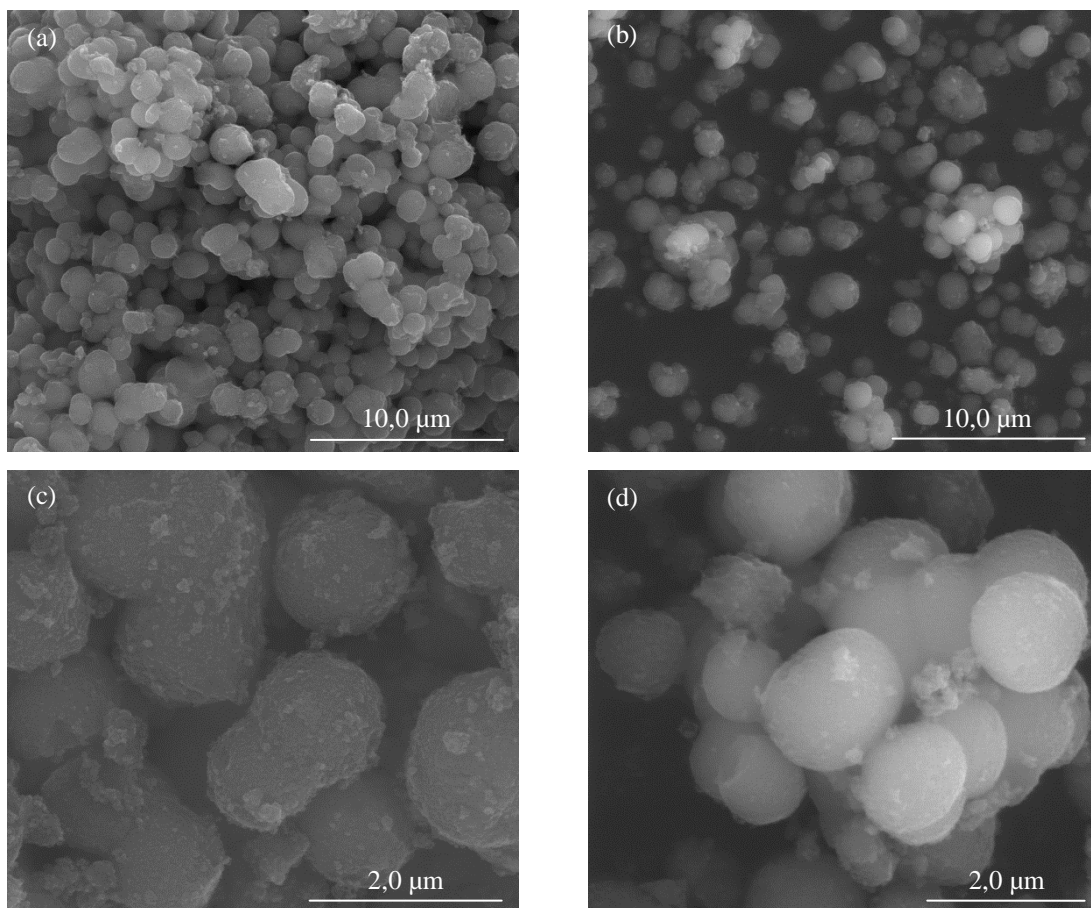


**Figura 7.2.** Comparação dos espectros FTIR das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

### 7.1.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram dispersas em fita de carbono fixadas sobre os *stubs* (porta amostras) e em seguida recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 2 nm. Para a realização das imagens foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEG - Quanta 200 FEI.

Conforme Figura 7.3, a síntese utilizada levou a formação de cristais de  $\text{TiO}_2$  na forma de partículas aglomeradas esféricas. A amostra não sofreu variação na sua morfologia com o tratamento térmico (Figura 7.3) e nem com a extração via *soxhlet* (não ilustrada aqui) mantendo-se com distribuição de tamanho e forma bem homogêneos sendo que os tamanhos de partículas ficaram inferiores a 2  $\mu\text{m}$ . Não foi possível estimar ao certo o tamanho dos cristais através destas imagens, pois o recobrimento utilizado, ouro, tem um tamanho de partícula relativamente parecido ao tamanho das nanopartículas sintetizadas não sendo possível distingui-los com clareza. Assim, serão apresentadas na Figura 7.15 as imagens realizadas com recobrimento de carbono a fim de confirmar a dimensão das partículas sintetizadas, uma vez que a partícula de carbono é bem menor que a de ouro.



**Figura 7.3.** Comparação das imagens MEV-FEG das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento (a e c) e com tratamento para remoção do *template* (b e d).

#### 7.1.4. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa

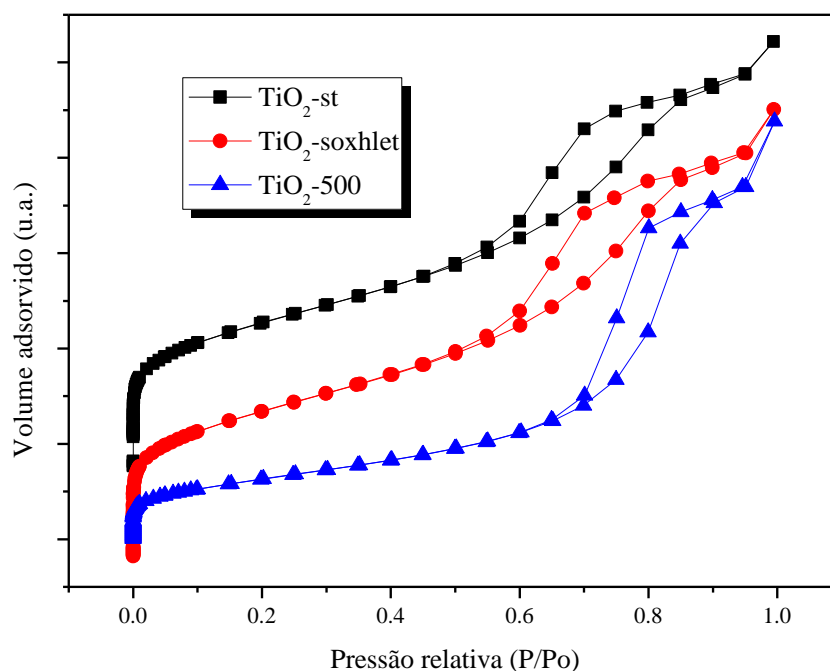
A ASE, o volume e o tamanho médio de poros do material foram determinados usando o nitrogênio como adsorbato num instrumento Quantachrome modelo Autosorb-IC. Para o cálculo da ASE foi utilizado o modelo de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, e Edward Teller (BET) e para o cálculo de volume e tamanho dos poros o modelo da teoria de densidade funcional (DFT).

Como pode ser visto na Tabela 7.2 o diâmetro médio dos poros da amostra está realmente na faixa dos mesoporos, entre 2 nm e 50 nm [14], como era esperado pelo uso do *template* P123. A amostra com extração do *template* não apresentou diferença relevante no valor da ASE em relação à amostra sem remoção do *template*. Isto pode confirmar a hipótese de que o *template* tenha sido removido durante a lavagem. Já o TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C sofreu uma perda relevante no valor de sua ASE, isto se deve ao fato de que com a calcinação os cristais aumentam de tamanho e a porosidade do material diminui.

**Tabela 7.2.** Comparação das propriedades estruturais das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

Amostra	ASE (m <sup>2</sup> /g) BET	Diâmetro médio dos poros (nm) DFT	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g) DFT
TiO <sub>2</sub> -st	261	7,1	0,34
TiO <sub>2</sub> -soxhlet	263	7,2	0,33
TiO <sub>2</sub> -500	114	10,4	0,30

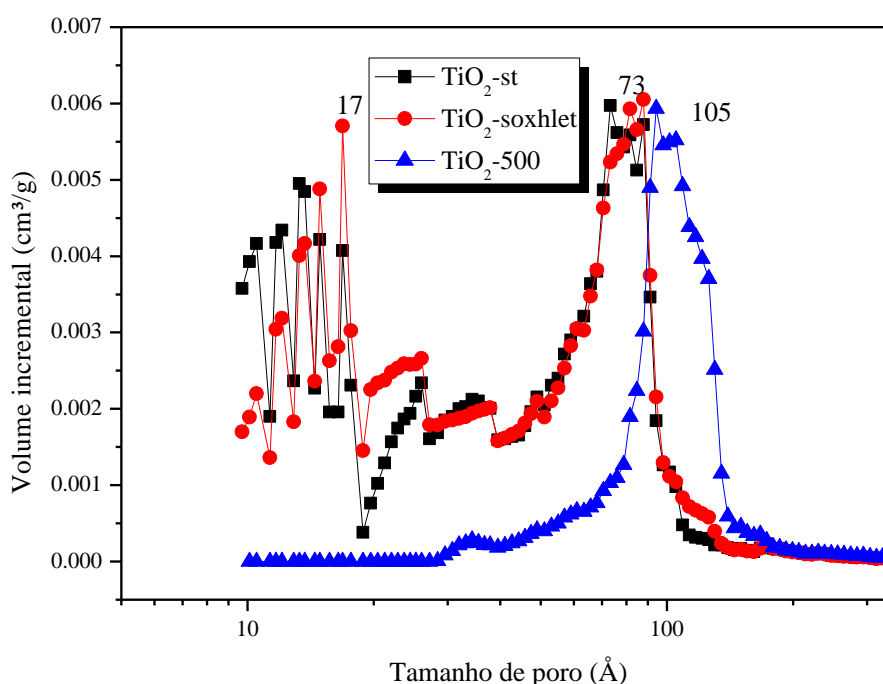
De acordo com a classificação da IUPAC [14] essas isotermas, Figura 7.4, são do tipo IV, características de sólidos mesoporosos, confirmando os valores obtidos na Tabela 7.2. Observa-se também que o ramo correspondente à dessorção aparece praticamente na vertical para todos os materiais sintetizados (histerese tipo H2) [14]. Este tipo de histerese está associado aos mecanismos de condensação e evaporação em poros do tipo tinteiro, com um gargalo estreito e corpo largo. Em tais sistemas a distribuição de forma e tamanho de poro não é bem definida [14], fato que pode justificar as variações sofridas no tamanho médio de poro com os tratamentos para remoção do *template*.



**Figura 7.4.** Comparação das isotermas de adsorção-dessorção das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.



Observa-se que para a amostra sem tratamento e utilizando extração via *soxhlet* à distribuição de tamanho de poros está na faixa de 10 Å a 130 Å, enquanto que após o tratamento a 500 °C variou de 30 Å a 145 Å (Figura 7.5). Neste caso houve total fechamento dos poros menores e parcial fechamentos dos poros maiores com o aumento da temperatura, fato que provocou a diminuição na ASE (Tabela 7.2). Como pode ser observado na Figura 7.5 as amostras sem tratamento e com extração via *soxhlet* apresentaram uma ligeira fração de microporos (sólidos com diâmetros de poros compreendidos entre 0 Å e 20 Å) [14]. Estas amostras apresentaram distribuição de tamanho de poros muito próximas justificando a pequena variação no valor de suas ASE.



**Figura 7.5.** Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas a partir da rota A, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

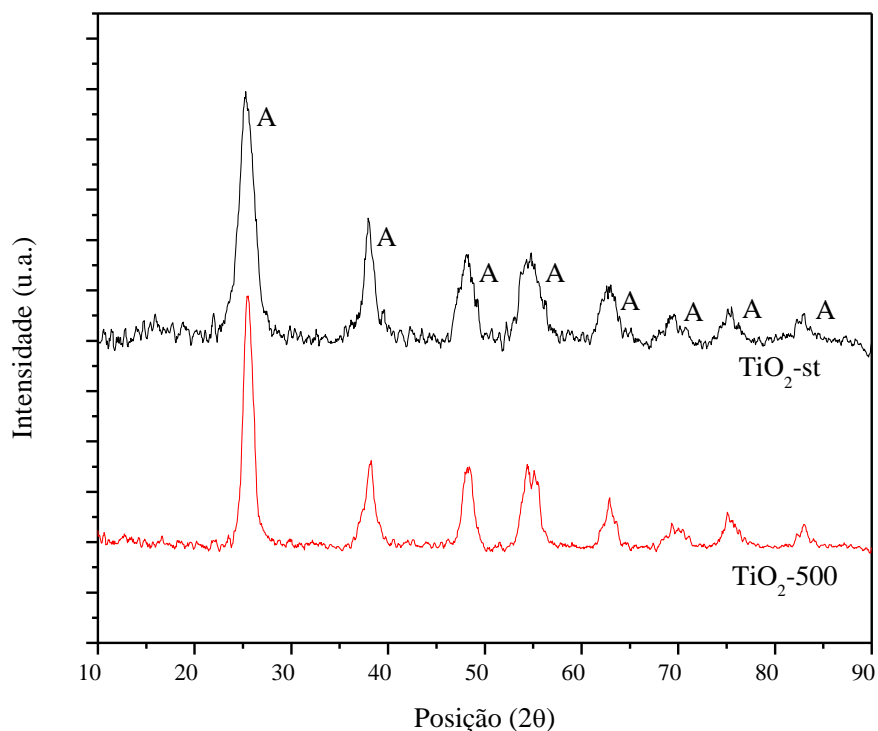
A partir das caracterizações realizadas das amostras obtidas pela rota A, foi possível verificar que a remoção dos resíduos via *soxhlet* não foi eficiente, pois os materiais tratados desta forma apresentaram praticamente as mesmas características do material sem tratamento. Tal fato sugere que o *template* tenha sido removido durante a etapa de lavagem. Já a 500 °C é possível fazer uma maior remoção de resíduos em comparação às demais amostras, porém a ASE do material é bastante reduzida. Assim, caso esta seja a rota escolhida para a fabricação dos compósitos não serão realizados tratamentos para remoção do *template*.

## 7.2. Caracterização dos materiais obtidos pela rota B (usando SDS)

Para a remoção do *template* usado na síntese do  $\text{TiO}_2$  obtido pela rota B foi utilizada a calcinação a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora a uma taxa de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , pois o SDS também têm sua degradação térmica na faixa de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Assim, a amostra sem tratamento térmico foi chamada de  $\text{TiO}_2\text{-st}$  e a calcinada chamada de  $\text{TiO}_2\text{-500}$ . Como a extração via *soxhlet* não se mostrou eficiente na rota A (com P123) ela não foi utilizada na rota B (com SDS).

### 7.2.1. Avaliação por difração de raios X

Os difratogramas das amostras sintetizadas pela rota B são mostrados na Figura 7.6. Como pode ser observado, as amostras sintetizadas por esta rota também se apresentaram na forma cristalina anatásio sem a necessidade de tratamento térmico a altas temperaturas. Sendo que, com a calcinação, os picos se tornaram mais intensos e estreitos o que pode ter ocorrido devido ao aumento do diâmetro dos cristais (Tabela 7.3).



**Figura 7.6.** Comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

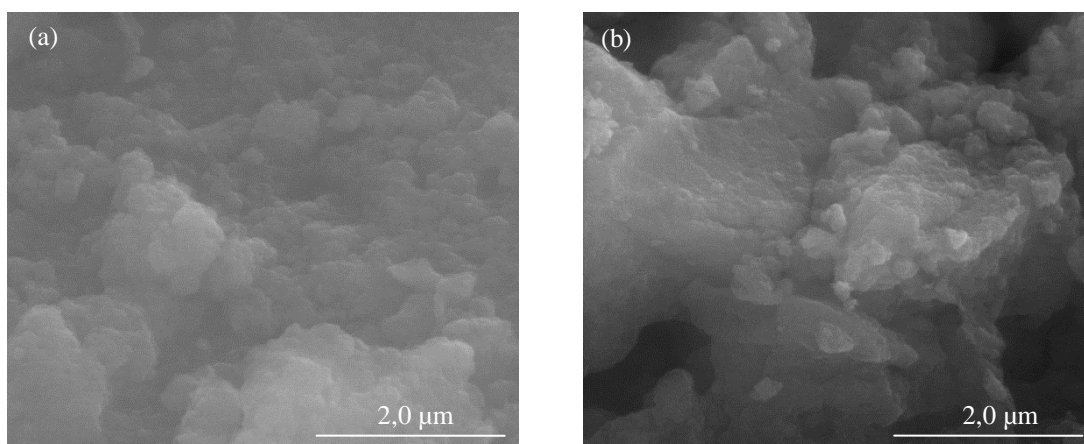
O diâmetro dos cristais calculados através da equação de Scherrer pode ser observado na Tabela 7.3. Analisando a mesma, pode-se concluir que por esta rota também foi possível obter nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , com tamanho de cristais na faixa de 9,0 nm a 14,2 nm. O aumento observado é devido à sinterização dos cristais como mencionado na seção precedente.

**Tabela 7.3.** Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

Amostra	Diâmetro médio dos cristais (nm)
$\text{TiO}_2$ -st	9,0
$\text{TiO}_2$ -500	14,2

### 7.2.2. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras se apresentaram sem forma definida e com as partículas bastante aglomeradas antes e após a calcinação (Figura 7.7). Por isso, não foi possível estimar o tamanho das partículas através das imagens.



**Figura 7.7.** Comparação das imagens MEV-FEG das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento (a) e com tratamento para remoção do *template* (b).

### 7.2.3. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa

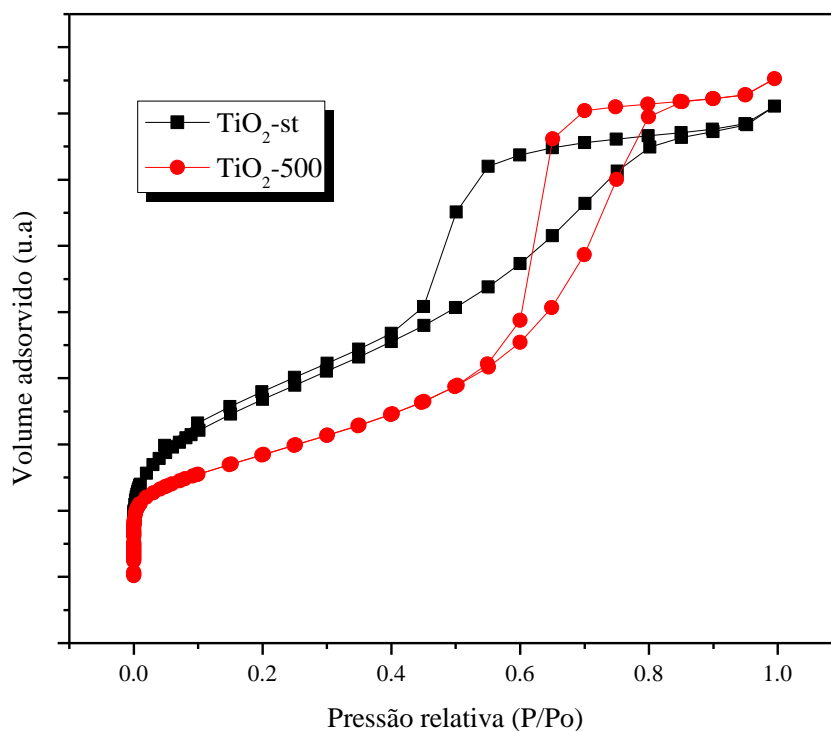
Como pode ser visto na Tabela 7.4 a amostra sem tratamento térmico apresenta ASE maior que a amostra tratada a 500 °C, isto sugere que a calcinação tenha sido responsável pelo aumento do tamanho do grão, diminuindo o tamanho do poro e com isso diminuindo também o volume poroso do material. Ou seja, por mais que a

calcinação ajude na remoção do *template* e, conseqüentemente, na liberação dos poros ela também contribui para a densificação do material. Porém, quando comparado ao TiO<sub>2</sub>-sem tratamento, o TiO<sub>2</sub>-500 não sofreu uma variação brusca em sua ASE (Tabela 7.4), mostrando assim a estabilidade térmica deste material.

**Tabela 7.4.** Comparação das propriedades estruturais das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

Amostra	ASE (m <sup>2</sup> /g) BET	Diâmetro médio dos poros (nm) DFT	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g) DFT
TiO <sub>2</sub> -st	161	5,4	0,22
TiO <sub>2</sub> -500	134	5,0	0,19

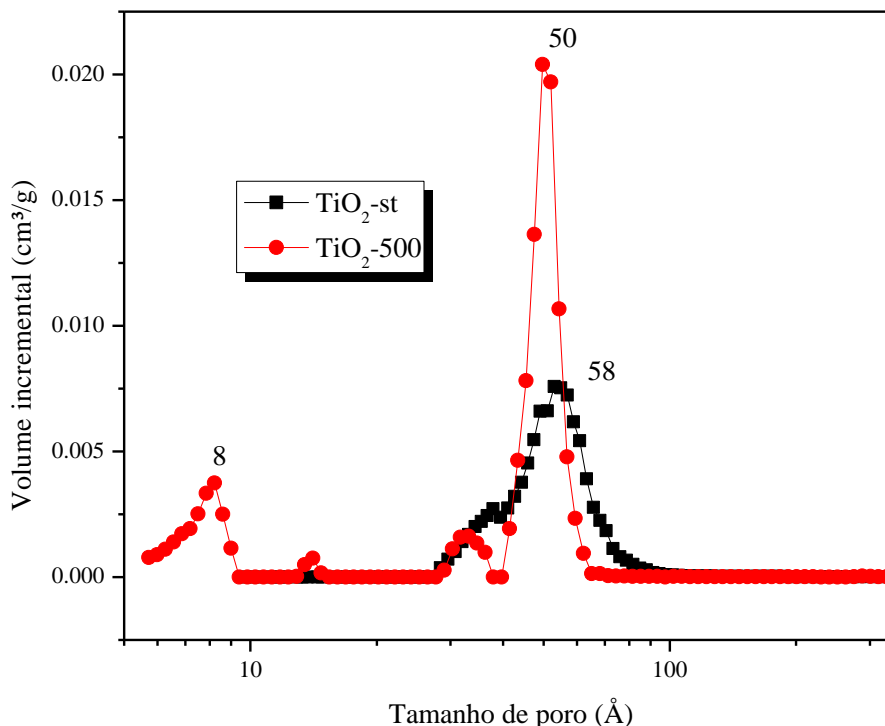
Todas as amostras apresentaram diâmetro médio de poro na faixa de mesoporos segundo classificação da IUPAC [14], o que pode ser confirmado através da forma das isotermas, Figura 7.8.



**Figura 7.8.** Comparação das isotermas de adsorção-dessorção das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

Através da Figura 7.9 é possível ver que para a amostra sem tratamento térmico os poros estão concentrados numa faixa de 25 Å a 95 Å. Enquanto para a amostra

tratada a 500°C os poros se concentram entre 25 Å a 65 Å. Comprovando que a calcinação provocou um parcial fechamento nos poros, que pode ter sido a causa da diminuição da ASE.



**Figura 7.9.** Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas a partir da rota B, sem tratamento e com tratamento para remoção do *template*.

A partir das caracterizações realizadas das amostras obtidas pela rota B, foi possível verificar que a calcinação não provocou uma grande variação nas propriedades estruturais e morfológicas do material. Assim, caso esta seja a rota escolhida para a fabricação dos compósitos poderão ser realizados tratamentos para remoção do *template* sem maiores comprometimentos na estrutura do material.

### 7.3. Comparação das amostras sintetizadas pelas duas rotas diferentes

Os materiais obtidos apresentaram a estrutura cristalina do anatásio sem passar por tratamento térmico e ASE alta mesmo após calcinação a 500 °C. Tal fato mostra que o uso de *template* e de tratamento hidrotermal permitiram a obtenção de um material estável, com alta porosidade e com transição cristalina em baixas temperaturas. A rota B se mostrou mais estável à variação de temperatura que a rota A. Porém, como as duas rotas se apresentaram cristalinas antes da calcinação, a rota A pode ser mais

eficiente para obter materiais adsorventes de água devido à sua maior ASE antes da calcinação. Desta forma, foi escolhida a rota A para dar continuidade aos trabalhos. O próximo passo foi avaliar a influência da concentração do *template* P123 nas propriedades estruturais e morfológicas do TiO<sub>2</sub> na rota utilizada.

#### 7.4. Caracterização dos materiais obtidos variando a razão molar P123/Ti

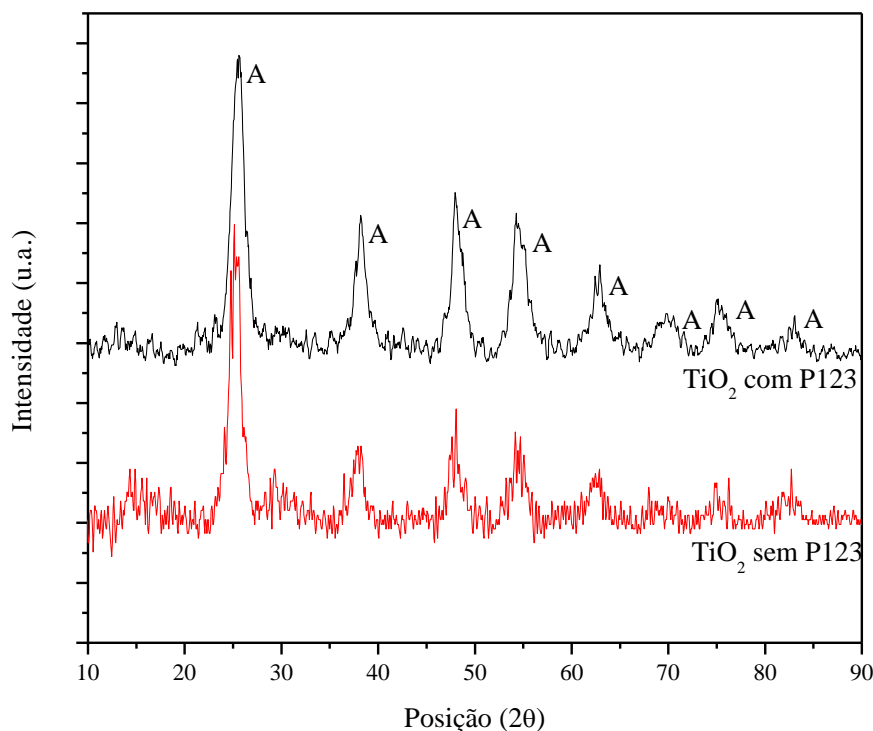
Sendo o *template* o responsável pela estruturação dos poros, é possível que uma variação na sua concentração reflita em uma alteração nas propriedades estruturais do material. Assim, para avaliar a influência da concentração do *template* P123 nas propriedades estruturais e morfológicas do TiO<sub>2</sub>, foram sintetizadas amostras com quatro concentrações diferentes do material com base nos trabalhos de Calleja *et al.*[15]. A Tabela 7.5 mostra a relação entre a razão molar P123/Ti e o nome dado à amostra. A razão tipicamente usada na literatura e que também corresponde a receita original é a TiO<sub>2</sub>-4.

**Tabela 7.5.** Relação entre a razão molar P123/Ti e o nome dado à amostra.

Nome da amostra	Razão molar P123/Ti
TiO <sub>2</sub> -0	0
TiO <sub>2</sub> -2	$0,83 \times 10^{-2}$
TiO <sub>2</sub> -4	$1,66 \times 10^{-2}$
TiO <sub>2</sub> -6	$2,49 \times 10^{-2}$

##### 7.4.1. Avaliação por difração de raios X

Para a realização da difração de raios X foram selecionadas as amostras TiO<sub>2</sub>-0 e TiO<sub>2</sub>-4, ou seja, sem P123 e receita original respectivamente. Estas duas amostras foram selecionadas com o intuito de avaliar se haveria diferença nos difratogramas obtidos em relação ao uso do P123. E como pode ser observado (Figura 7.10) os difratogramas das amostras sintetizadas com e sem o P123 se mostraram bem parecidos, ambos contendo a fase cristalina anatásio do TiO<sub>2</sub>. Isto mostra que nas condições de síntese utilizadas o P123 não teve influência sobre a fase cristalina do material obtido. E por isso, não foi realizado este tipo de caracterização para as demais amostras. No entanto, pode ser observado que o difratograma do TiO<sub>2</sub>-4 apresenta-se mais definido que o difratograma do TiO<sub>2</sub>-0 sugerindo que o uso do P123 possa produzir materiais mais homogêneos.



**Figura 7.10.** Comparação dos difratogramas típicos das amostras sintetizadas com e sem a utilização do template P123.

O diâmetro dos cristais calculados através da equação de Scherrer é apresentado na Tabela 7.6. Os cristais tem um diâmetro bastante semelhante confirmando que o P123 não teve influência sobre a fase cristalina do material obtido.

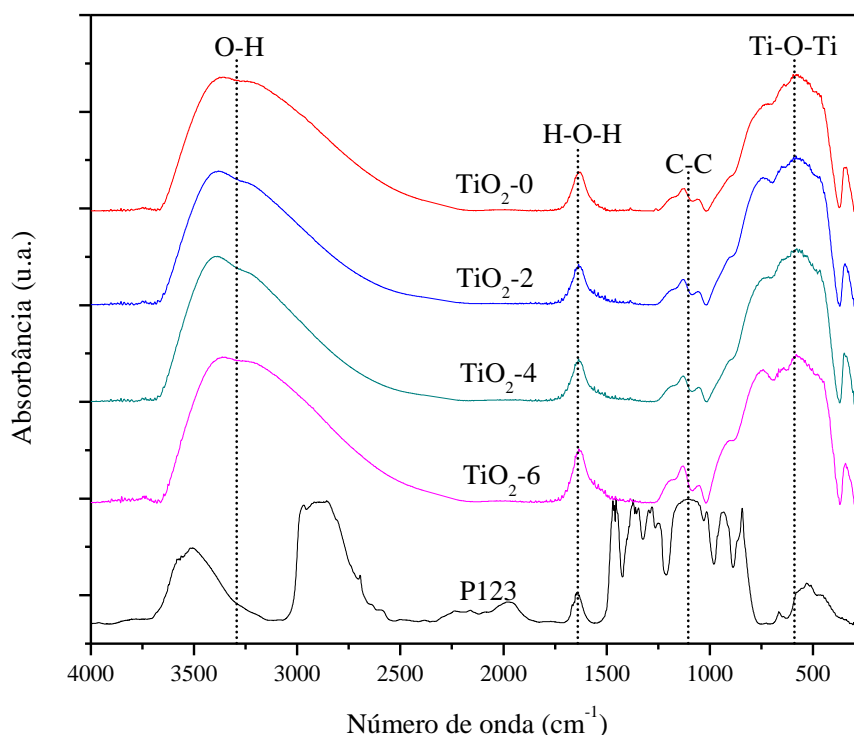
**Tabela 7.6.** Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras sintetizadas com e sem a utilização do *template* P123.

Amostra	Diâmetro médio dos cristais (nm)
TiO <sub>2</sub> -com P123	12,2
TiO <sub>2</sub> -sem P123	14,2

#### 7.4.2 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da Figura 7.11 é possível identificar a banda larga entre 400 cm<sup>-1</sup> e 800 cm<sup>-1</sup> que corresponde a vibrações Ti-O e Ti-O-Ti [3,4]. O pico em 1640 cm<sup>-1</sup> atribuído à água adsorvida quimicamente [5] e a banda entre 1000 cm<sup>-1</sup> e 1200 cm<sup>-1</sup> [8,9] relacionada aos resíduos orgânicos do processo de síntese. Foi realizada uma análise por FTIR do P123 puro para comparar as bandas ao TiO<sub>2</sub> sintetizado variando a

razão molar P123/Ti. Como pode ser observado, as diferentes concentrações de P123 não provocaram mudanças nos espectros FTIR. Comparando o espectro do P123 puro aos demais espectros referentes ao  $\text{TiO}_2$  não é possível observar os picos correspondentes ao P123 nas amostras em que foram variadas as razões molares P123/Ti. Sugerindo que para as condições de síntese utilizadas neste trabalho não foi possível observar a presença do P123 através do FTIR ou por não estar presente em proporção suficiente ou por estar encoberto por outras bandas do material. Confirmando o que foi mencionado na seção anterior sobre a eficiência da etapa de lavagem para remoção do P123. Desta forma, a banda entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  deve se referir a resíduos de TIPT não hidrolisados complexados ou não a AcAc, pois esta banda está presente em uma mesma intensidade em todas as amostras de  $\text{TiO}_2$  analisadas.



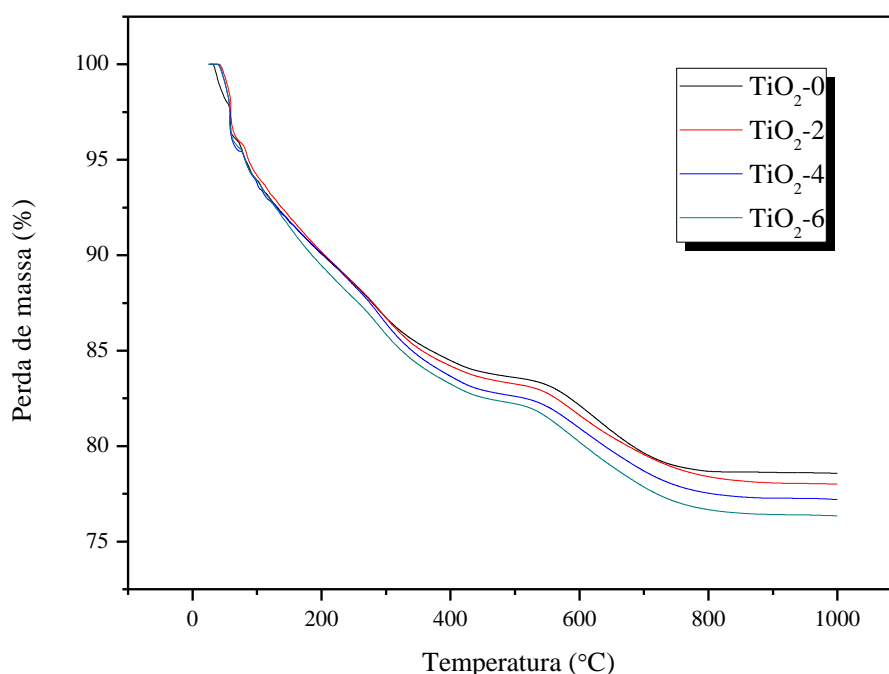
**Figura 7.11.** Comparação dos espectros FTIR das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti ao espectro do P123 puro.

#### 7.4.3 Análise termogravimétrica (TG)

Como pode ser verificado na Figura 7.12, a variação na razão molar P123/Ti alterou levemente as variações da massa em relação à receita original ( $\text{TiO}_2$ -4). Assim existem dois eventos de perda de massa na curva TG deste material. O primeiro entre  $50\text{ °C}$  e  $400\text{ °C}$  se refere à remoção de água, grupos  $\text{OH}^-$  e resíduos orgânicos do



processo de síntese. O último situado a aproximadamente 600 °C está relacionada à eliminação de água estrutural e ânions ácidos remanescentes na estrutura da titânia [16,17]. A perda de massa referente ao P123 ocorre entre 350 °C e 500 °C [1]. No entanto, mesmo com a variação na concentração do P123 nenhuma perda é observada nesta região, tal fato sugere que o P123 já não esteja mais presente no material ou sua presença seja em quantidades muito pequenas, confirmando as observações feitas sobre o espectro FTIR de tais amostras. Segundo Kwak *et al.* [1], o P123 pode ser facilmente removido através de lavagens com etanol quando se usa o tratamento hidrotermal. As diferentes perdas de massa observadas nas amostras podem se referir à aleatoriedade da etapa de lavagem.



**Figura 7.12.** Comparação das curvas termogravimétricas das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.

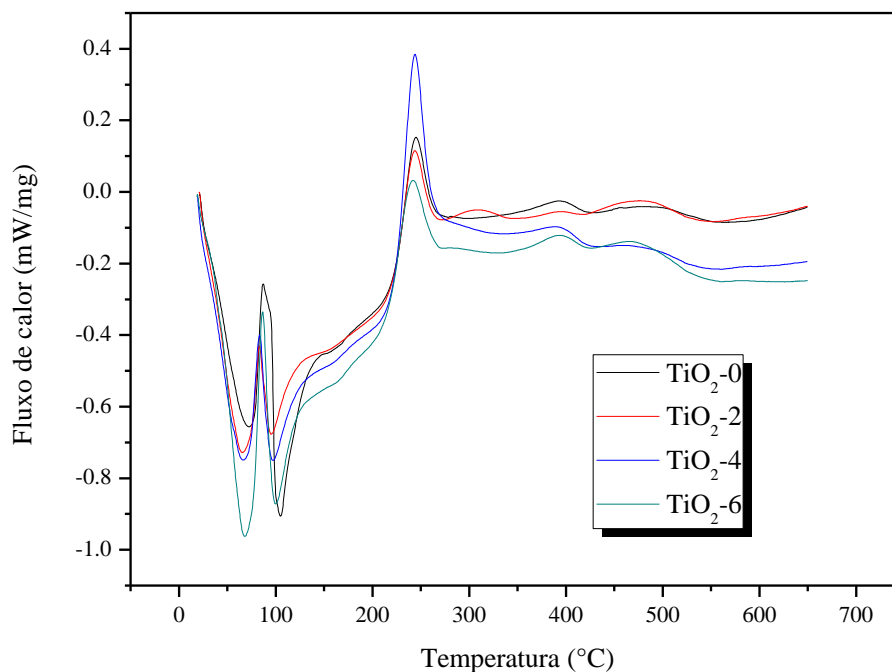
Como pode ser visto na Figura 7.13, ao fazer a lavagem do material foi possível notar muita espuma saindo no filtrado, assim é possível que conforme Kwak *et al.* [1], o P123 realmente seja removido durante o processo de lavagem.



**Figura 7.13.** Etapa de filtração e lavagem do pó obtido pelo tratamento hidrotermal.

#### **7.4.4. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A Figura 7.14 apresenta as curvas de DSC obtidas das amostras em que foram variadas as razões molares P123/Ti. Os dois primeiros picos endotérmicos, a aproximadamente 100 °C, se referem à eliminação de água presente nos poros do TiO<sub>2</sub> e perda de resíduos orgânicos mais voláteis. E o pico exotérmico a 250 °C pode ser devido à perda de resíduos orgânicos, menos voláteis, do processo de síntese. As variações das intensidades que são observadas na Figura 7.14 parecem ser aleatórias e pode assim ser o resultado da eficácia também aleatória da etapa de lavagem após a síntese dos materiais. Tal fato confirma que a variação observada na Figura 7.12 seja também aleatória e não relacionada às razões molares P123/Ti.



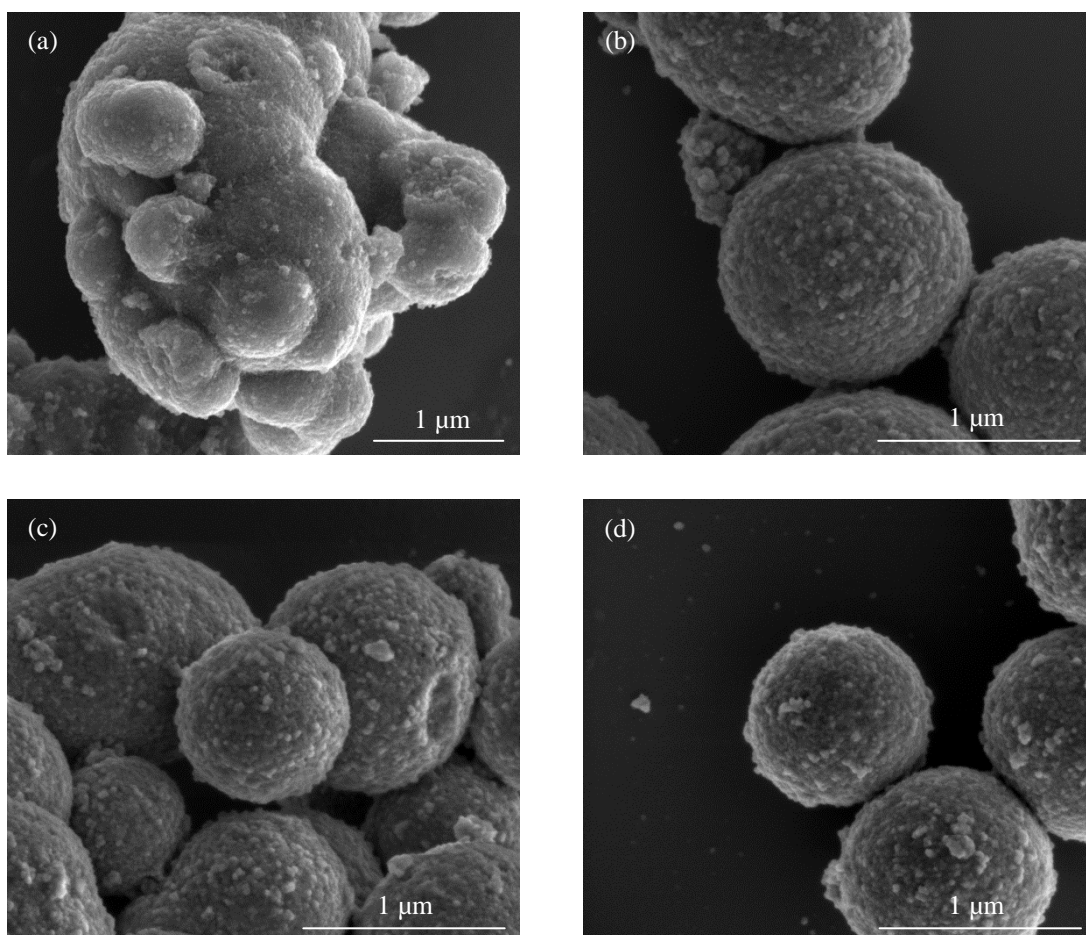
**Figura 7.14.** Comparação das curvas calorimétricas das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.

#### 7.4.5. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A preparação das amostras foi alterada a fim de potencializar a visualização das nanopartículas, pois, conforme comentado anteriormente, a preparação utilizando ouro deixou dúvidas sobre o que estava sendo visualizado no microscópio. Assim, as amostras foram dispersas em etanol anidro por meio de ultrassom por 10 minutos, depois espalhadas sobre placa de silício e, em seguida, recobertas com uma camada de carbono de aproximadamente 4 nm. Para a realização das imagens, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI.

Como pode ser observado na Figura 7.15, as amostras sintetizadas utilizando o *template* P123 se apresentaram com forma e tamanho homogêneos enquanto a amostra sintetizada sem o uso do P123 apresentou forma irregular tendendo a esférica e diâmetro variado. Isto se deve ao fato de o que o P123 atua direcionando os poros e assim os aglomerados tendem a tomar uma forma definida e esférica. Quando os copolímeros em bloco são dissolvidos em solução aquosa, um grande número de micelas esféricas é formado devido à interação dos dois tipos de segmentos dos copolímeros em bloco. Segundo Kwak *et al.* [18], o comportamento de agregação destes copolímeros sob condições termodinâmicas pode afetar o tamanho e a morfologia das

partículas do  $\text{TiO}_2$ . A hidrólise e condensação (nucleação e crescimento) do precursor de titânio forma partículas primárias, que espontaneamente se agregam para formar grandes aglomerados esféricos no solvente devido à forte tensão superficial, diminuindo assim a energia de superfície destas partículas. Neste sistema, os grupos hidroxilas superficiais do surfactante estão coordenados com partículas de  $\text{TiO}_2$  primárias na água. Acredita-se que essas micelas rodeiam as partículas primárias de  $\text{TiO}_2$ , desenvolvendo um papel fundamental na formação destes aglomerados [18]. Ao utilizar o recobrimento de carbono foi possível confirmar que os aglomerados esféricos de aproximadamente  $2\mu\text{m}$  são formados por nanopartículas de diâmetro aproximado de  $40\text{nm}$ .



**Figura 7.15.** Comparação das imagens MEV-FIB das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti. Sendo  $\text{TiO}_2\text{-0}$  (a),  $\text{TiO}_2\text{-2}$  (b),  $\text{TiO}_2\text{-4}$  (c) e  $\text{TiO}_2\text{-6}$  (d).

#### 7.4.6. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa

A ASE, o volume e o tamanho médio de poros do material foram determinados usando o nitrogênio como adsorbato num instrumento Micromeritics (ASAP 2020) e, a

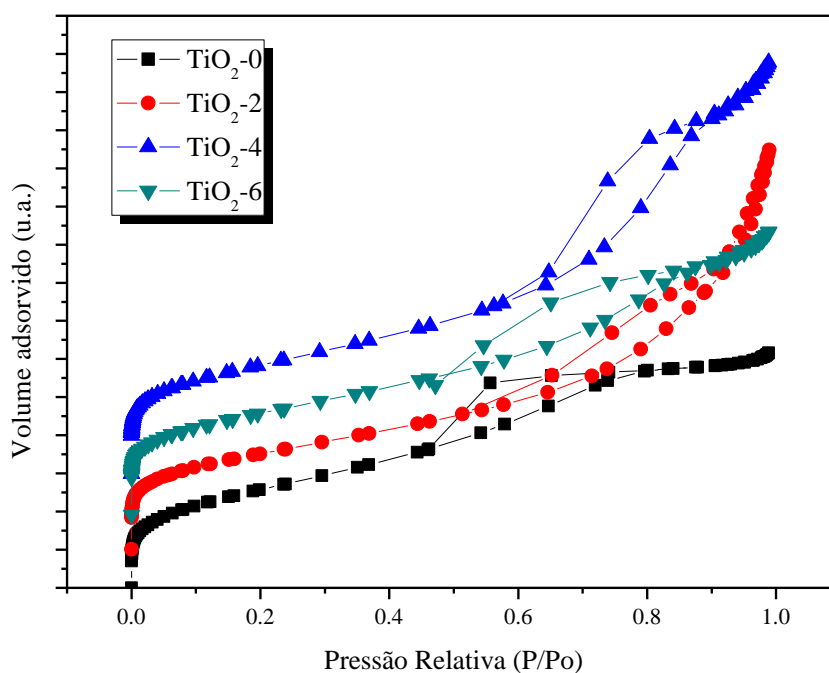
partir deste momento, todas as amostras foram avaliadas usando este mesmo equipamento.

Como pode ser observado na Tabela 7.7, a variação da razão molar P123/Ti não provocou alteração significativa na ASE do material, porém, pode se notar que a amostra sintetizada conforme a receita original (TiO<sub>2</sub>-4) apresentou a ASE um pouco maior que as outras.

**Tabela 7.7.** Comparação das propriedades estruturais das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.

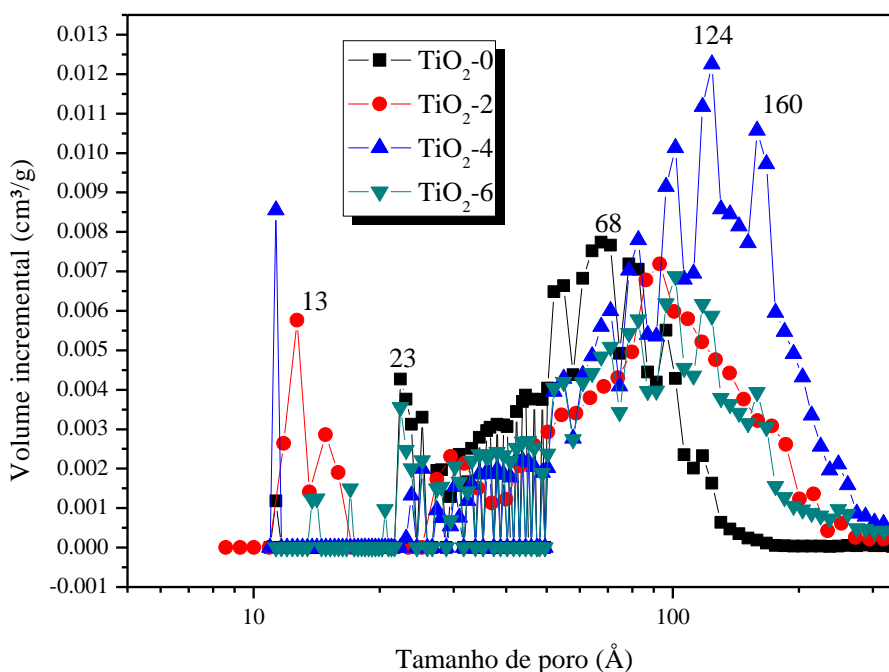
Amostra	ASE (m <sup>2</sup> /g) BET	Diâmetro médio do poro (nm) DFT	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g) DFT
TiO <sub>2</sub> -0	189	5,4	0,17
TiO <sub>2</sub> -2	180	9,9	0,16
TiO <sub>2</sub> -4	205	10,2	0,26
TiO <sub>2</sub> -6	191	7,0	0,20

Como pode ser visto na Tabela 7.7 todas as amostras apresentaram diâmetro médio de poro na faixa de mesoporos segundo classificação da IUPAC [14], o que pode ser confirmado através da forma das isotermas, Figura 7.16.



**Figura 7.16.** Comparação das isotermas de adsorção-desorção das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.

Através da Figura 7.17 é possível ver que a amostra  $\text{TiO}_2\text{-0}$  apresentou diâmetro de poros concentrados na faixa de 10 Å a 150 Å e as demais amostras apresentaram poros com diâmetro na faixa entre 10 Å a 250 Å. Assim, todas as amostras ficaram na faixa de mesoporos com uma porcentagem pequena de microporos. O fato da amostra  $\text{TiO}_2\text{-0}$  apresentar diâmetro médio de poros menor que das demais pode ser devido a mesma não ter utilizado P123 como agente estruturante de poros. Dentre as amostras variando a razão molar P123/Ti foi possível observar que a amostra  $\text{TiO}_2\text{-4}$ , referente à receita original, apresentou o maior volume de poros, mostrando que apesar da pequena diferença no valor da ASE em relação as outras, esta foi a amostra que apresentou as melhores propriedades nas condições de síntese utilizada.



**Figura 7.17.** Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas variando a razão molar P123/Ti.

Como pode ser observado, a diferença mais significativa se deu na morfologia das amostras que usaram P123 em relação à que não usou. Sendo que para as amostras que usaram o P123 em concentrações diferentes não houve alterações nesta propriedade. A variação na concentração do *template* não teve influência significativa nas propriedades estruturais aqui avaliadas. A pequena variação observada na ASE do  $\text{TiO}_2$  não é suficiente para aumentar consideravelmente sua capacidade de adsorção, então foi pesquisada outra forma de alterar este parâmetro. Assim foi decidido alterar a razão

molar de água a fim de estudar seu efeito sobre as propriedades estruturais dos materiais.

### 7.5. Avaliação da influência da razão molar $H_2O/Ti$ na ASE do $TiO_2$

É conhecido que a água é responsável por realizar o processo de hidrólise do precursor em síntese sol-gel [19]. Se as reações de hidrólise e condensação acontecem muito rapidamente podem originar grandes cadeias oligoméricas com uma baixa razão superfície/volume, restringindo sua interação com o *template* e com isso dando origem a materiais com baixa porosidade e ASE [20]. Um caminho comum para limitar a taxa de hidrólise e condensação é realizar a síntese controlando a quantidade de água. Desta forma, ainda baseando nos trabalhos de Calleja *et al.* [15] foi realizada a síntese de  $TiO_2$  variando a razão molar água/Ti a fim de promover diferentes taxas de hidrólise e talvez diferentes valores de ASE. Assim, utilizando a receita original foram realizadas alterações na concentração de água, conforme esclarecido na Tabela 7.8. Para completar o volume de solvente da solução (mantendo a mesma concentração de Ti) foi utilizado etanol anidro.

**Tabela 7.8** Relação entre a razão molar  $H_2O/Ti$  e o nome dado à amostra.

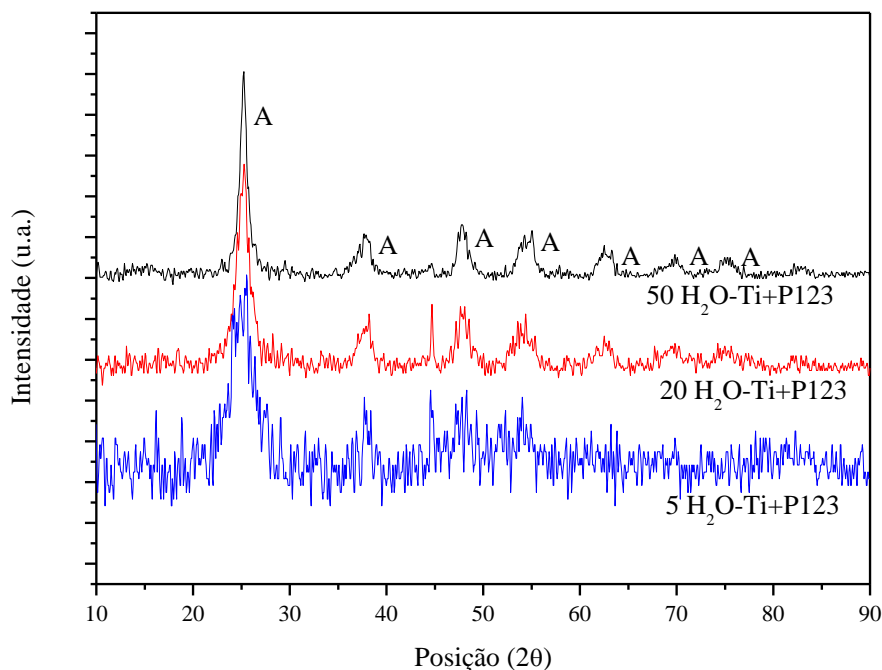
Amostra	Razão molar: $H_2O/Ti$
$2H_2O-Ti$	2
$5H_2O-Ti$	5
$20H_2O-Ti$	20
$50H_2O-Ti$	50

No entanto, a amostra  $2H_2O-Ti$  não foi capaz de produzir material para a caracterização. Após o tratamento hidrotérmal a amostra ainda se apresentava na forma de uma solução transparente e aparentemente não havia ocorrido as etapas de hidrólise e condensação. Portanto, esta amostra não será apresentada ao longo do trabalho.

#### 7.5.1. Avaliação por difração de raios X

Observando a Figura 7.18 é possível notar que a amostra  $50H_2O-Ti$  se apresentou com maior cristalinidade do que as outras. Tal fato pode ser justificado considerando que maior a razão de água maior a taxa de hidrólise e condensação e

maior a formação de  $\text{TiO}_2$  cristalino. Outro contribuinte pode ter sido o fato de que a síntese dessa amostra não se diferenciou tanto da síntese original.



**Figura 7.18.** Comparação dos difratogramas das amostras sintetizadas variando a razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ .

Conforme apresentado na Tabela 7.9, os cristais tiveram seu diâmetro variando entre 18,9 nm para uma maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  e 6,8 nm para uma menor razão de  $\text{H}_2\text{O}$ . No caso da amostra  $50\text{H}_2\text{O-Ti}$ , os cristais tiveram maior diâmetro devido a maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  que pode ter provocado maior taxa de hidrólise e condensação e com isso, permitido a formação de  $\text{TiO}_2$ , que com o tratamento hidrotermal, se cristalizou. Já as demais amostras, onde foi diminuída a concentração de água, o diâmetro dos cristais também diminuiu acompanhando a mesma. Pode se supor que devido a baixa razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  o material não tenha sido completamente hidrolisado diminuindo a formação de cadeias  $\text{Ti-O-Ti}$  e com isso a cristalização do  $\text{TiO}_2$  por meio do tratamento hidrotermal.

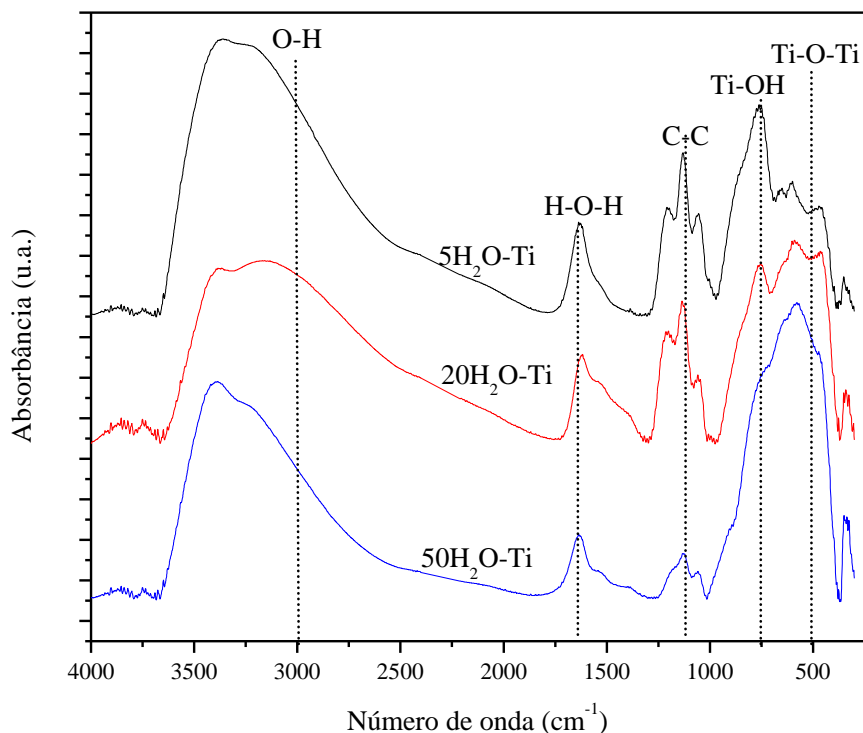


**Tabela 7.9.** Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras sintetizadas variando a razão molar H<sub>2</sub>O/Ti.

<b>Amostra</b>	<b>Diâmetro médio dos cristais (nm)</b>
50H <sub>2</sub> O-Ti	18,9
20H <sub>2</sub> O-Ti	12,2
5H <sub>2</sub> O-Ti	6,8

### 7.5.2. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Por meio dos espectros FTIR (Figura 7.19) foi possível confirmar a presença de TiO<sub>2</sub> pelas bandas entre 400 cm<sup>-1</sup> e 800 cm<sup>-1</sup> que correspondem a vibrações Ti-O e Ti-O-Ti [3,4], porém à medida que diminui a razão H<sub>2</sub>O/Ti a intensidade destas bandas diminui e aumenta a intensidade das bandas entre 1000 cm<sup>-1</sup> e 1200 cm<sup>-1</sup> [8,9] relacionadas aos resíduos orgânicos do processo de síntese. Além disso, com a diminuição da razão H<sub>2</sub>O/Ti ocorre um pronunciamento de um pico em torno de 760 cm<sup>-1</sup>, este pode ser também resultante de resíduos de TIPT no material [4]. Tudo isso pode ser devido ao fato de que ao diminuir a razão H<sub>2</sub>O/Ti diminui a taxa de hidrólise do precursor e isso dificulta a formação de TiO<sub>2</sub> e, assim, provavelmente ainda resta precursor não hidrolisado. Além disso, a região entre 1300 cm<sup>-1</sup> e 1700 cm<sup>-1</sup> também tem o aparecimento de bandas que não apareceram nas sínteses anteriores, como esta região é atribuída a resíduos orgânicos (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C-C, C-O) [5,6,9] isto pode ter ocorrido devido ao mesmo motivo, lembrando que o pico 1640 cm<sup>-1</sup> é atribuído à água adsorvida quimicamente [5]. Estas observações confirmam as informações retiradas dos difratogramas do material.

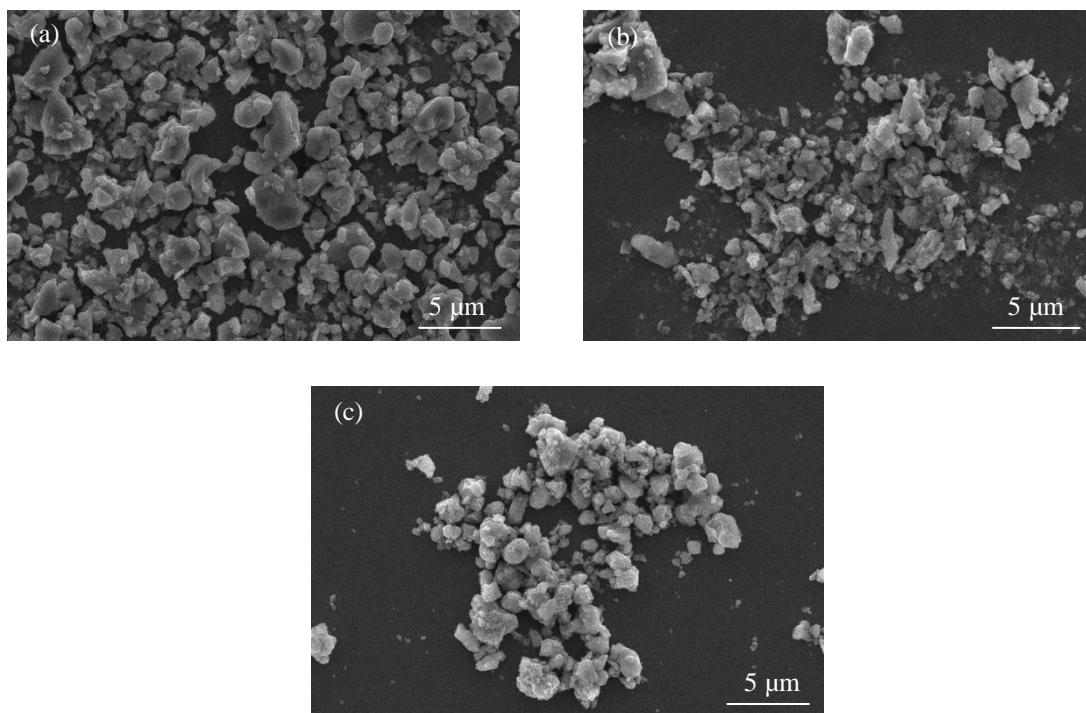


**Figura 7.19.** Comparação dos espectros FTIR das amostras sintetizadas variando a razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ .

### 7.5.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A preparação das amostras foi feita conforme a anterior utilizando recobrimento de carbono. Para a realização das imagens foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura - JEOL JSM - 6360LV.

O que pode ser notado por meio da Figura 7.20 é que para as amostras sintetizadas à medida que se aumenta o volume de água ocorre uma tendência à forma esférica das partículas bem como uma melhor distribuição de tamanho (lembrando que a razão usada originalmente era de aproximadamente 134 mols de  $\text{H}_2\text{O}/\text{mol}$  de Ti). Assim, os principais responsáveis pela morfologia final do material foram a razão de água e a presença do *template* P123.



**Figura 7.20.** Comparação das imagens MEV-JEOL das amostras sintetizadas variando a razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ , sendo  $5\text{H}_2\text{O}-\text{Ti}$  (a),  $20\text{H}_2\text{O}-\text{Ti}$  (b),  $50\text{H}_2\text{O}-\text{Ti}$  (c).

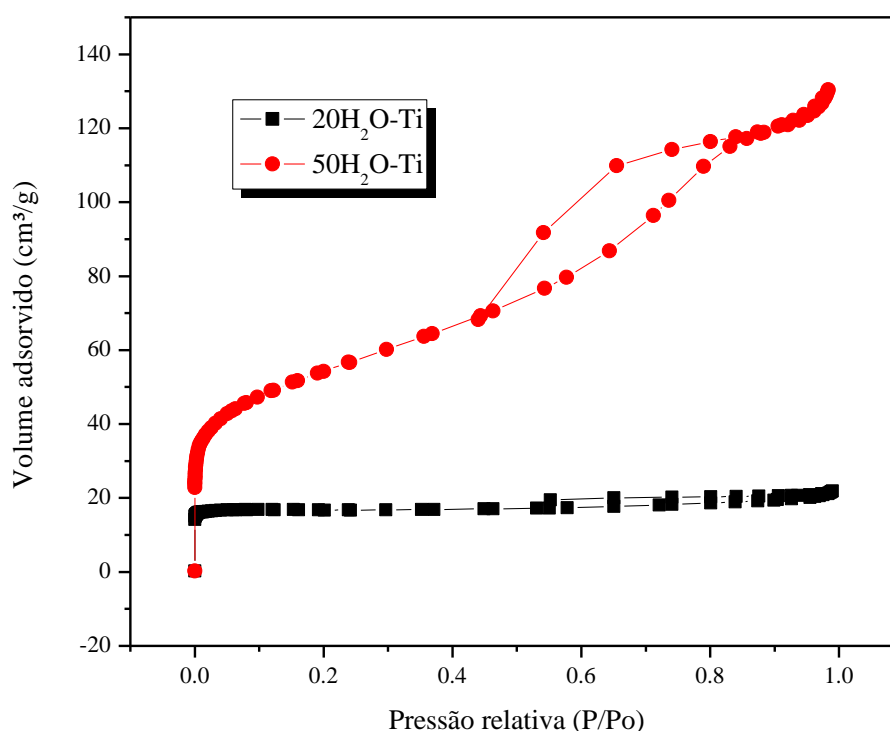
#### 7.5.4. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa

Através da Tabela 7.10 é possível observar que as amostras sintetizadas variando a razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  sofreram variação no valor da ASE. As amostras com maior volume de água apresentaram uma maior ASE que as amostras com menor volume de água, estes resultados vão contra a teoria proposta por Wang *et al.* [20]. Logo, tal comportamento pode estar relacionado com o fato de que as reações sol-gel lentas levam a cadeias menos ramificadas, ou seja, aglomerados com baixa dimensão fractal. Assim, uma vez que a dimensão fractal dos aglomerados formados diminui a rede de gel após solidificação é mais compactada e a porosidade do material fabricado diminui [19,21]. Isso justifica o fato da amostra  $5\text{H}_2\text{O}-\text{Ti}$  ter ASE tão pequena que não pôde ser medida pelo método. Outro fato que pode ter contribuído é que, foram usados simultaneamente dois métodos para controlar a taxa de hidrólise e condensação. Eles foram o monitoramento do volume de água e o uso da AcAc, que tem a função de estabilizar o precursor do  $\text{TiO}_2$  por quelação.

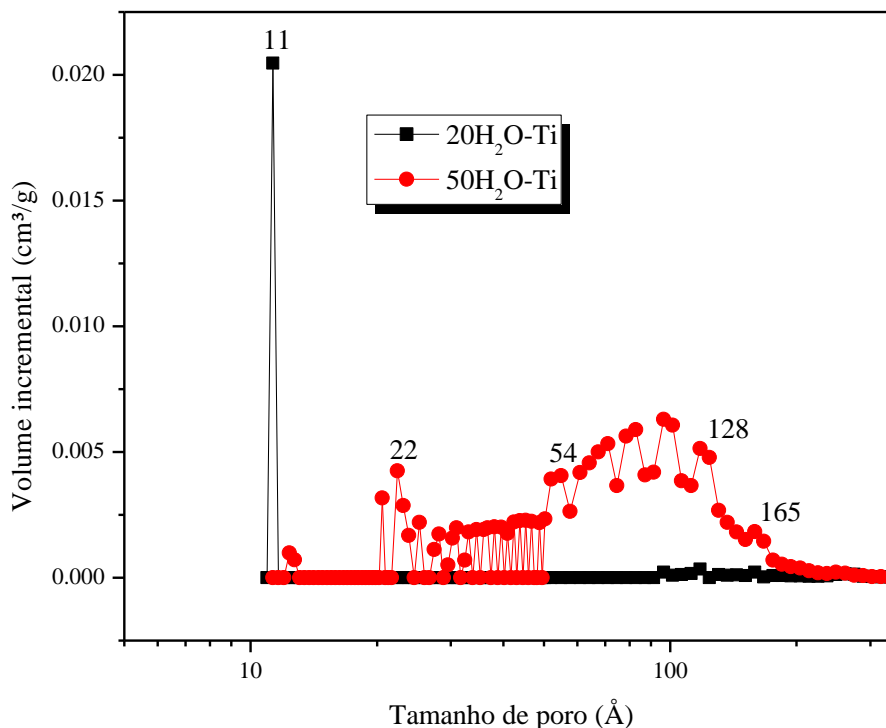
**Tabela 7.10.** Comparação das propriedades estruturais das amostras sintetizadas variando a razão molar  $H_2O/Ti$ .

Amostra	ASE ( $m^2/g$ ) BET	Diâmetro médio do poro (nm) DFT	Volume de poros ( $cm^3/g$ ) DFT
$5H_2O-Ti$	-	-	-
$20H_2O-Ti$	56	1,2	0,03
$50H_2O-Ti$	193	6,7	0,17

A Figura 7.21 mostra que a amostra  $50H_2O-Ti$  apresentou isoterma do tipo IV, classificada como sólido mesoporoso pela IUPAC [14], já a amostra  $20H_2O-Ti$  apresentou isoterma do tipo I característica de sólidos microporosos [14]. Fato que foi confirmado pela Tabela 7.10 e a Figura 7.22 que mostra que a amostra  $20H_2O-Ti$  apresenta uma concentração de poros em torno de  $11 \text{ \AA}$  enquanto a amostra  $50H_2O-Ti$  apesar de ter uma pequena porcentagem de microporos apresentam uma ampla região de tamanho de poros na faixa dos mesoporos.



**Figura 7.21.** Comparação das isotermas de adsorção-desorção das amostras sintetizadas variando a razão molar  $H_2O/Ti$ .



**Figura 7.22.** Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras sintetizadas variando a razão molar  $H_2O/Ti$ .

Como pode ser observado estes materiais sintetizados variando a razão  $H_2O/Ti$ , nas condições utilizadas neste trabalho, não apresentaram melhoria considerável em relação à receita original. Assim, estes materiais bem como aqueles obtidos pela variação da concentração do *template* não serão utilizados para a síntese do compósito. Em trabalhos futuros, é recomendado que se faça a síntese utilizando razões de  $H_2O/Ti$  maiores que 20, pois assim pode ser possível obter melhorias no valor da ASE do material. Uma vez que, nas condições utilizadas neste trabalho, valores baixos de água podem bloquear a taxa de hidrólise e condensação do material dando origem a materiais com pobres propriedades de adsorção. Outra sugestão é que se faça alterações nos valores de água sem utilizar a AcAc a fim de se ter a variação de somente um contribuinte no controle das taxas de hidrólise e condensação.

## 7.6. Caracterização do compósito $TiO_2-SiO_2$

Os compósitos foram elaborados a partir de um sol de  $SiO_2$  muito pouco reativo (ver parte experimental), a fim de obter um grande número de interfaces  $TiO_2-SiO_2$  por volume de material responsáveis pela propriedades SH deste compósito. Como as alterações dos parâmetros de síntese (seções anteriores) não permitiram obter melhorias

nas propriedades do  $\text{TiO}_2$ , para a elaboração do compósito foi utilizado o  $\text{TiO}_2$ -4, referente a recita original.

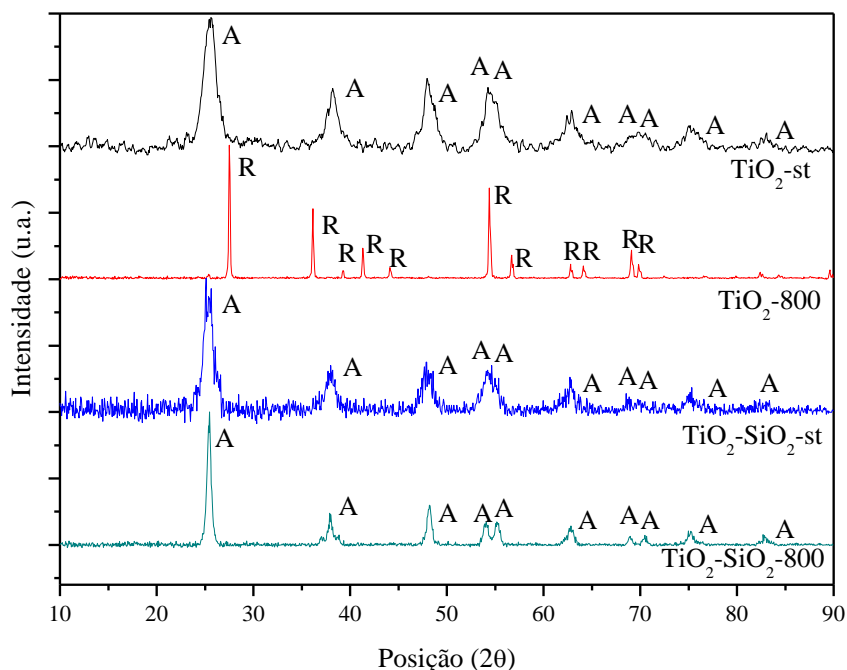
Para confirmar a formação do compósito o material foi calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas a uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , e comparados ao  $\text{TiO}_2$  puro. A Tabela 7.11 mostra a relação entre o tratamento e o nome dado à amostra.

**Tabela 7.11.** Relação entre o tratamento e o nome dado à amostra.

<b>Amostra</b>	<b>Tratamento</b>
$\text{TiO}_2$ -st	$\text{TiO}_2$ sem tratamento
$\text{TiO}_2$ -800	$\text{TiO}_2$ tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -st	$\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ sem tratamento
$\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -800	$\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$

### 7.6.1. Avaliação por difração de raios X

Os difratogramas das amostras são mostrados na Figura 7.23. As letras “A” e “R” indicadas em cima dos picos se referem à fase anatásio e rutilo respectivamente. Conforme pode ser observado, com o tratamento a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a amostra composta por  $\text{TiO}_2$  puro sofreu uma transição de fase de anatásio para rutilo, o mesmo não foi observado nos compósitos. Isto mostra que realmente houve a formação do compósito e dessa forma a  $\text{SiO}_2$  dificultou o crescimento dos grãos de  $\text{TiO}_2$  e sua transformação de anatásio para rutilo, como pode ser confirmado através da Tabela 7.12.



**Figura 7.23.** Comparação dos difratogramas das amostras de  $\text{TiO}_2$  puro ao compósito, sem tratamento térmico e tratadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabela 7.12.** Comparação dos diâmetros médios dos cristais das amostras de  $\text{TiO}_2$  puro ao compósito, sem tratamento térmico e tratadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Amostra	Diâmetro médio dos cristais (nm)
$\text{TiO}_2\text{-st}$	10,6
$\text{TiO}_2\text{-800}$	85,5
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-st}$	14,2
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-800}$	42,6

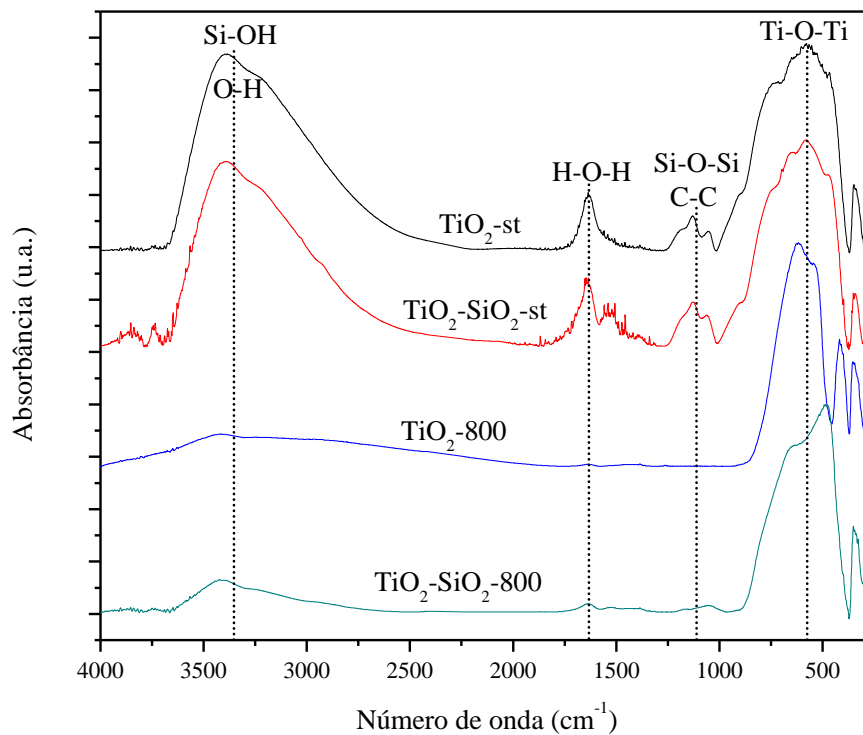
### 7.6.2. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Conforme apresentado na Figura 7.24, para o  $\text{TiO}_2$  puro a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  houve quase o desaparecimento dos grupos hidroxilas como pode ser observado nas bandas das regiões entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída aos modos de estiramento do grupo O-H e relacionadas com a água livre [5] e na banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  relacionada a água adsorvida quimicamente. A esta temperatura é bastante provável que os grupos  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{CH}_3-$  originários dos processos de síntese que aparecem na região entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  possam ter sido totalmente oxidados [4,5,7,8]. Os picos na região de vibração do Ti-O-Ti tornaram se mais definidos, havendo um deslocamento do pico para a

esquerda bem como um pronunciamento de um pico a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Isto pode ser efeito da transição de fase de anatásio para rutilo observado no  $\text{TiO}_2$  puro para esta temperatura (ver difratogramas). Bezrodna *et al.* [22] mostrou que a forma das partículas do  $\text{TiO}_2$ , o estado de agregação dos microcristais e a temperatura de tratamento tem enorme efeito no espectro FTIR do  $\text{TiO}_2$ .

Já os compósitos parecem ter as bandas entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $2700\text{ cm}^{-1}$  e em  $1640\text{ cm}^{-1}$  um pouco mais intensas o que pode ser devido a presença de grupos SiOH e a água quimicamente adsorvida na sílica [7]. Segundo Yu *et al.* [5] a água quimicamente adsorvida pode estar presente mesmo quando as amostras são tratadas a  $700\text{ °C}$ , isto é atribuído ao fato de que o  $\text{SiO}_2$  tem grande capacidade de absorver umidade do ar, além disso no compósito  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , o crescimento do grão é contido e a ASE é mantida grande, neste caso, a capacidade de retenção de água absorvida pelo  $\text{SiO}_2$  torna-se maior. Além disso, é possível observar no compósito sem tratamento térmico, que houve um aparecimento e um aumento na intensidade de bandas na região entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ , esta região é atribuída a resíduos orgânicos ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , C-C) [5,8] que podem ter aumentado devido ao sol de  $\text{SiO}_2$  (TEOS + etanol). Por fim, é possível observar que as bandas na região entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas a resíduos orgânicos (C-O-C, C-C,  $\text{CH}_2$ ) [4,5] e que também correspondem às vibrações assimétricas Si-O-Si [11], diminuíram bastante a intensidade com a calcinação, mas não desapareceram. O que pode ter ocorrido é a queima de todo o material volátil correspondente a esta região sobrando o que se refere ao  $\text{SiO}_2$ . A baixa intensidade dos picos Si-O-Si sugere, como previsto, a deposição de uma fina camada de  $\text{SiO}_2$  sobre a superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$ .

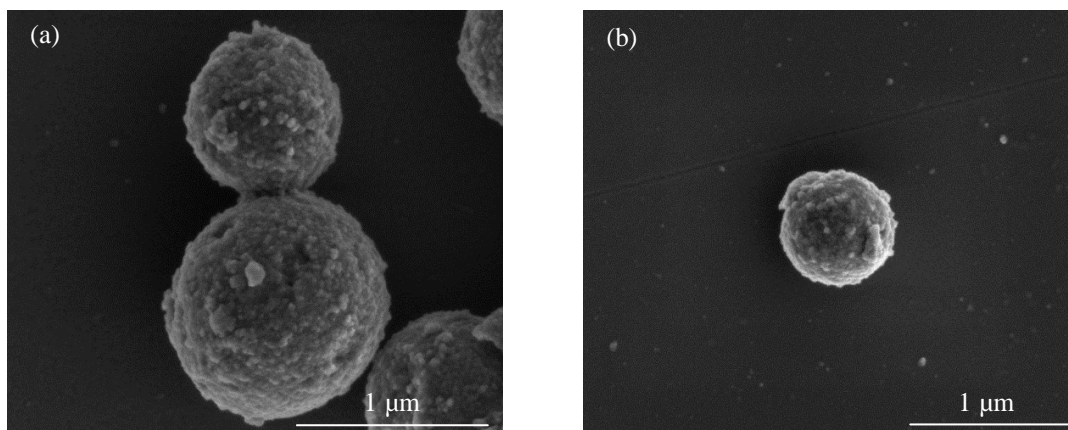




**Figura 7.24.** Comparação dos espectros FTIR das amostras de  $\text{TiO}_2$  puro ao composto, sem tratamento térmico e tratadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 7.6.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

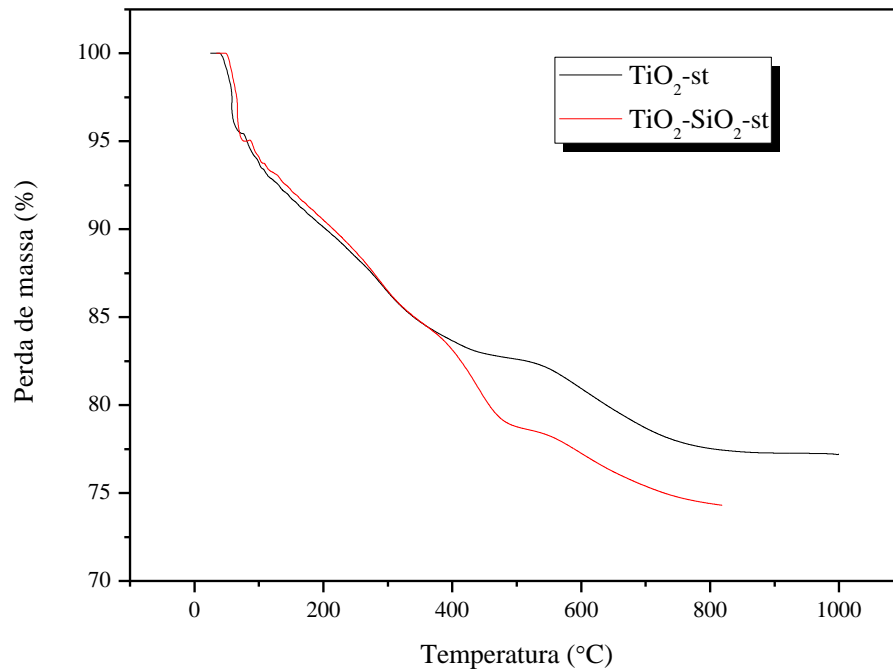
Por meio da Figura 7.25 é possível ver que o composto apresenta as mesmas características morfológicas do  $\text{TiO}_2$  puro, possuindo forma e tamanho definidos. Novamente, estas análises confirmam a deposição de uma fina camada de  $\text{SiO}_2$  na superfície do  $\text{TiO}_2$ , alterando muito pouco a estrutura das partículas.



**Figura 7.25.** Comparação das imagens MEV-FIB típicas das amostras de TiO<sub>2</sub> puro (a) ao compósito (b).

#### 7.6.4. Análise termogravimétrica (TG)

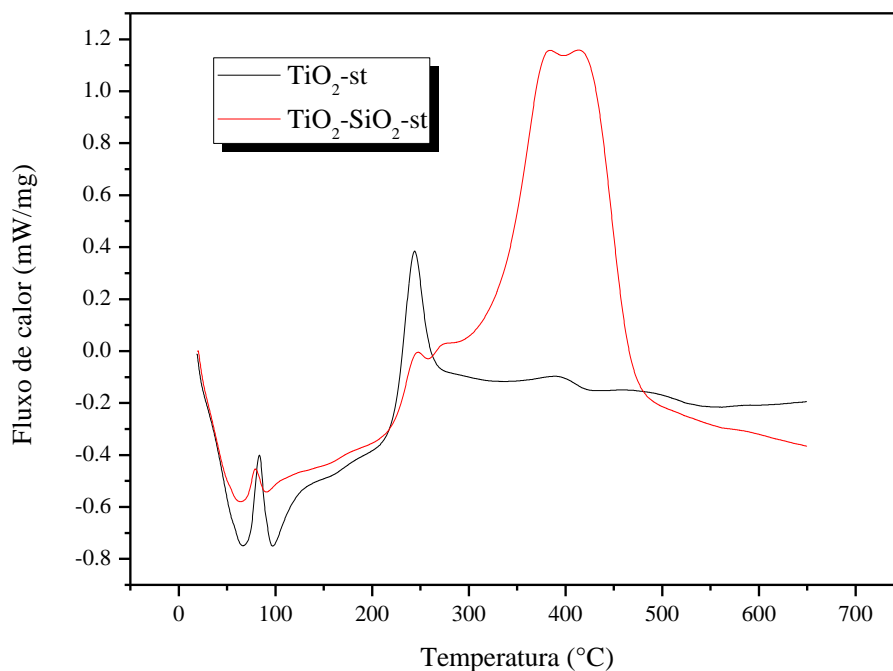
Como pode ser verificado na Figura 7.26 existem dois eventos de perda de massa na curva TG destes materiais. A primeira perda contínua entre 50 °C e 400 °C, aproximadamente 17% para o TiO<sub>2</sub> puro, se refere à remoção de água, grupos OH<sup>-</sup> e também pode estar relacionada a perda de grupos orgânicos remanescentes. Que no caso do compósito se estende até 500 °C, aproximadamente 21%, devido a sua maior afinidade pela água e também maior presença de grupos orgânicos residuais da síntese. O último evento de perda situado a aproximadamente 600 °C está relacionado à eliminação de água estrutural e ânions ácidos remanescentes na estrutura da titânia [16,17]. Tal fato justifica a maior perda de massa para o compósito, conforme já esclarecido em seções anteriores a sílica contribui para uma maior adsorção de água no material mesmo a altas temperaturas.



**Figura 7.26.** Comparação das curvas termogravimétricas das amostras de TiO<sub>2</sub> puro ao compósito.

#### 7.6.5. Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Conforme apresentado na Figura 7.27, os picos endotérmicos entre 60 °C e 100 °C se referem à eliminação de água presente nos poros do TiO<sub>2</sub>, que no caso do compósito também podem se referir a perda de álcool. E o pico exotérmico a 250 °C que no compósito têm uma intensidade menor nesta região acompanhado de um pico intenso a 400 °C pode ser devido à perda de resíduos orgânicos do processo de síntese [23,24].

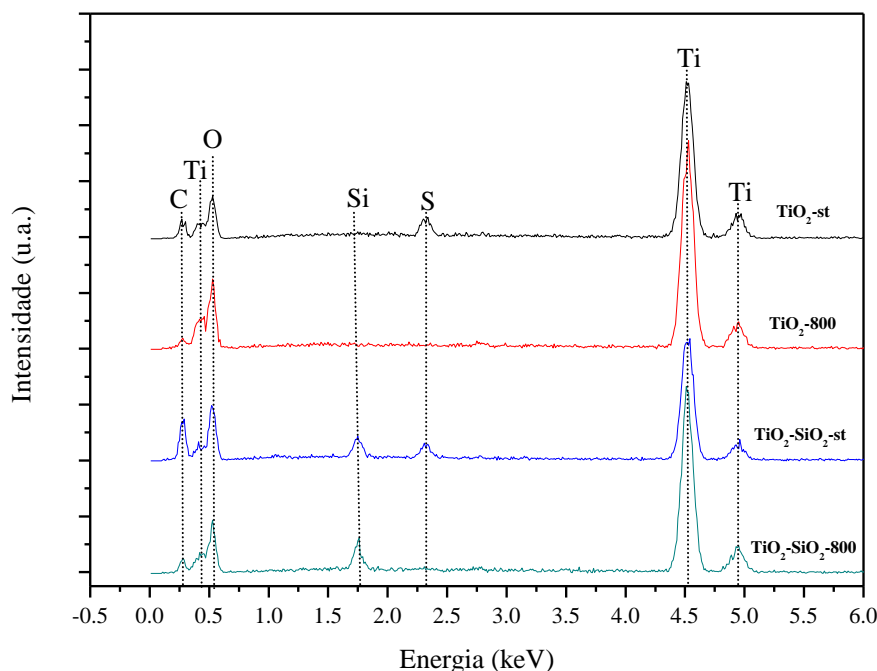


**Figura 7.27.** Comparação das curvas calorimétricas das amostras de TiO<sub>2</sub> puro ao compósito.

#### 7.6.6. Análise por espectrometria de raios X dispersivo em energia (EDS)

As amostras foram dispersas sobre fita de carbono sem nenhum tipo de recobrimento condutor. Para a realização das imagens foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360 LV.

Como pode ser observado pela análise da Figura 7.28 a formação do compósito TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> pode ser comprovada pelos picos Si, Ti e O, sendo que para o TiO<sub>2</sub> puro não há aparecimento de pico na região do Si. Ainda é possível notar que o pico referente ao Si é bem menor que o referente ao Ti, mostrando que se conseguiu sintetizar um material com uma baixa razão de SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, como esperado. E, dessa forma, é possível que se tenha maximizado o número de interfaces TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> por unidade de volume do material, o que pode melhorar seu desempenho em adsorver água. Os picos relacionados ao C e ao S podem ser devido à presença de resíduos orgânicos e do ácido utilizado na síntese, respectivamente. Com o tratamento térmico estes picos tendem a diminuir ou até desaparecer no caso do S.



**Figura 7.28.** Comparação do espectro EDS das amostras de  $\text{TiO}_2$  puro ao composto, sem tratamento térmico e tratadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 7.6.7. Avaliação por adsorção-dessorção gasosa de nitrogênio

A fim de posteriormente avaliar o desempenho do material e ter um padrão de comparação, foi realizada a caracterização da sílica gel comercial. Para tanto foi utilizada sílica gel da marca Synth. Os materiais sintetizados foram também calcinados a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas a taxa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ , para que fosse possível analisar o efeito da temperatura sobre as propriedades de adsorção do material. A sílica gel não foi tratada termicamente, pois a mesma perde sua eficiência a temperaturas superiores a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

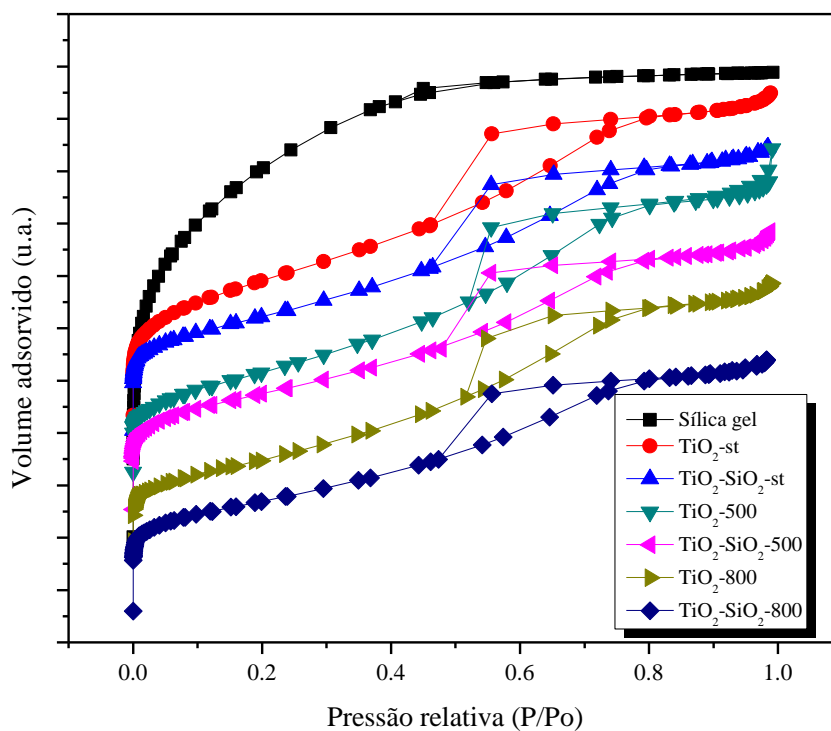
Como pode ser observado através da Tabela 7.13, para os materiais sem tratamento térmico, o composto apresenta uma pequena diminuição na ASE em relação ao  $\text{TiO}_2$  puro. Tal fato pode ser explicado pela formação de uma fina camada de  $\text{SiO}_2$  sobre a superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$ . As partículas de  $\text{SiO}_2$ , por serem menores, podem ter penetrado nos poros do  $\text{TiO}_2$  contribuindo para a diminuição da ASE e do volume de poros. Assim, pode ter ocorrido uma ligeira obstrução dos poros pequenos por deposição de  $\text{SiO}_2$ , fato que está de acordo com a distribuição de poro apresentada na Figura 7.30. Este fenômeno contribuiu para o ligeiro aumento do diâmetro médio de poros após a preparação do composto. Ao comparar os materiais calcinados aos que não sofreram tratamento térmico observa-se que o composto praticamente não sofreu

variação no valor de ASE, o mesmo não foi observado para o TiO<sub>2</sub> puro. Conforme esclarecido anteriormente a SiO<sub>2</sub> impede a sinterização e o crescimento dos grãos de TiO<sub>2</sub> estabilizando sua ASE. Mas, quando comparado o valor da ASE do compósito com o da sílica comercial pode se observar que a ASE da sílica é o triplo da ASE do compósito obtido. Isso já era esperado, pois sabe-se que a sílica gel comercial tem uma ASE bastante elevada. Por fim, houve um aumento no diâmetro médio de poro para o TiO<sub>2</sub> puro calcinado, que pode ter ocorrido devido ao parcial fechamento dos poros grandes e um total fechamento dos poros pequenos, conforme já descritos nas seções anteriores.

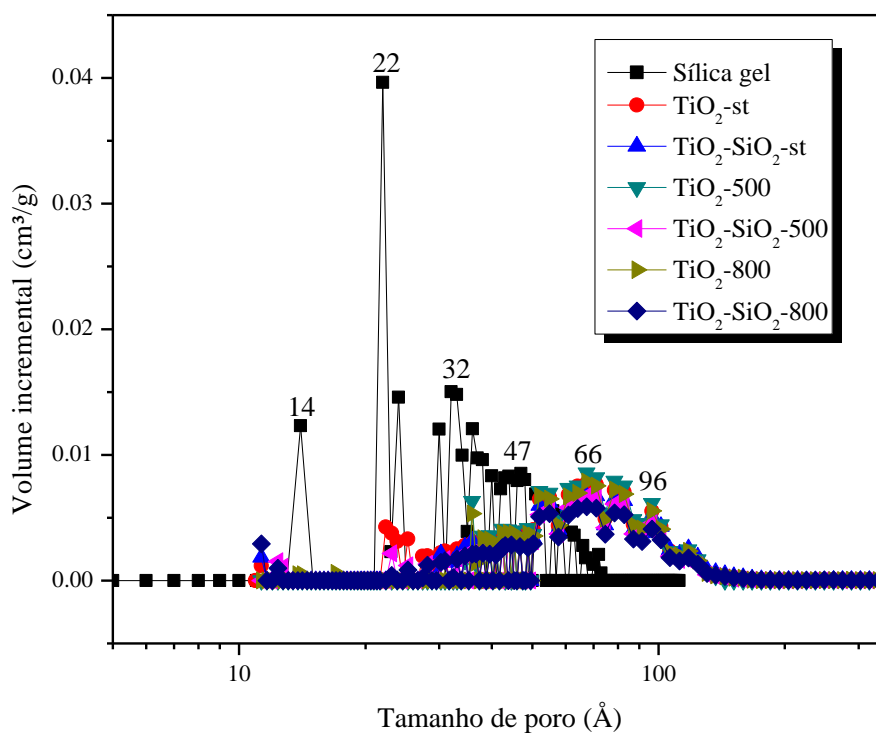
**Tabela 7.13.** Comparação das propriedades estruturais das amostras de TiO<sub>2</sub> puro ao compósito e a sílica gel comercial.

<b>Amostra</b>	<b>ASE (m<sup>2</sup>/g) BET</b>	<b>Diâmetro médio do poro (nm) DFT</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>/g) DFT</b>
TiO <sub>2</sub> -st	189	5.4	0.17
TiO <sub>2</sub> -500	140	6.2	0.15
TiO <sub>2</sub> -800	114	6.3	0.14
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -st	156	6.1	0.15
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -500	156	6.0	0.14
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -800	148	6.0	0.13
Sílica gel comercial	510	2,5	0,26

Como pode ser observado através da Figura 7.29 o TiO<sub>2</sub> puro e o compósito apresentaram isotermas do tipo IV características de sólidos mesoporosos enquanto a sílica gel apresentou isoterma do tipo I característica de sólidos microporosos [14]. Isto pode ser confirmado pela Tabela 7.13 e pela Figura 7.30 que mostra que os poros da sílica estão concentrados entre 10 Å e 50 Å, ou seja, uma faixa de meso e microporos enquanto o compósito e o TiO<sub>2</sub> puro estão concentrados entre 10 Å e 150 Å cobrindo assim uma faixa maior de mesoporos em relação a sílica comercial.



**Figura 7.29.** Comparação das isothermas de adsorção-dessorção das amostras de  $\text{TiO}_2$  puro ao composto e a sílica gel comercial.



**Figura 7.30.** Comparação da distribuição de tamanho de poros das amostras de  $\text{TiO}_2$  puro ao composto e a sílica gel comercial.

### 7.6.8. Avaliação por adsorção gasosa de vapor de água

Conforme já esclarecido anteriormente, foi usado o método de adsorção gasosa utilizando vapor de água como adsorbato a fim de avaliar o desempenho dos compósitos como adsorventes de água. O desempenho das amostras sintetizadas foi comparado ao da sílica gel comercial. Uma vez, que para o ensaio de adsorção-dessorção usando nitrogênio os compósitos calcinados a 500°C e 800°C quase não apresentaram diferenças, para a adsorção de água foi utilizado apenas os materiais tratados à 500°C.

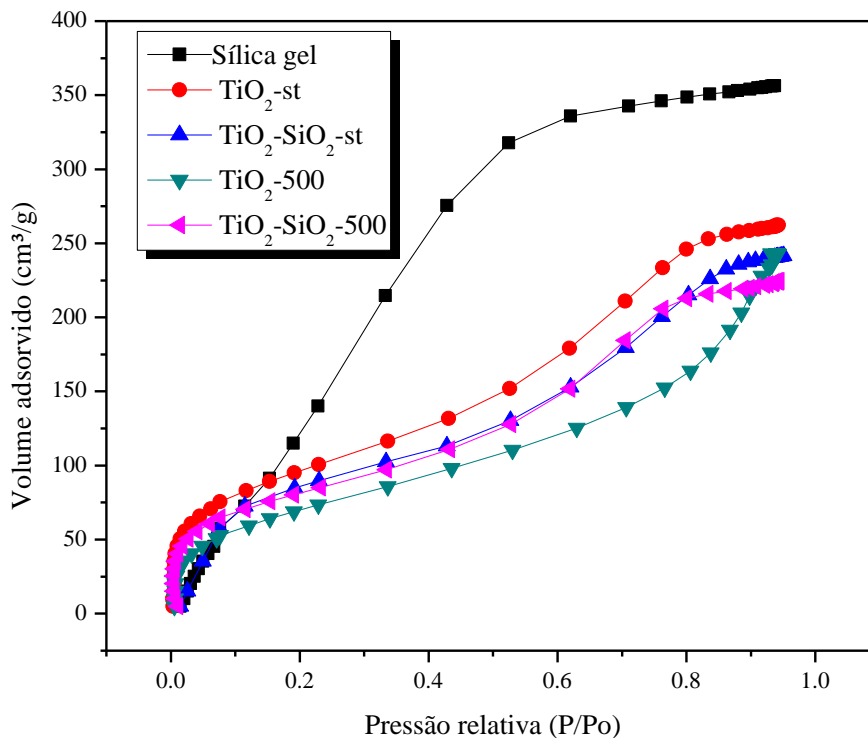
Comparando os dados obtidos na Tabela 7.14 aos da Tabela 7.13 pode se notar que o valor da ASE dobrou para ambas (TiO<sub>2</sub> puro, compósito e sílica gel), ou seja, segue uma mesma tendência. A molécula de água (2.65 Å) é menor que a de nitrogênio (3.64 Å), neste caso é possível que o tamanho da molécula tenha influenciado no aumento da adsorção, pois poros menores foram acessíveis ao adsorbato. Porém, como houve um aumento no valor da ASE é possível concluir que o material sintetizado seja hidrofílico. Pois, caso contrário haveria uma queda no valor da ASE usando vapor de água comparado a ASE usando nitrogênio devido à baixa interação do adsorbato (água) com o adsorbente. Além disso, quando tratado termicamente, o compósito praticamente não sofre perda na sua ASE, enquanto o TiO<sub>2</sub> puro sofre uma perda significativa passando de 340 m<sup>2</sup>/g para 237 m<sup>2</sup>/g. Mais uma vez, provando a estabilidade térmica do compósito, o que contribuiria para uma maior eficiência em adsorção deste material. Ainda, mesmo com ASE aproximadamente 3 vezes menor, o volume de água adsorvido pelo compósito é 67 % do volume adsorvido pela sílica, mostrando que esta não é uma relação linear e provando a hidrofiliicidade do material. Por fim, quando comparados aos materiais usados comercialmente para este fim, como, por exemplo, a sílica gel, o compósito tem a vantagem de manter sua eficiência mesmo a altas temperaturas.

**Tabela 7.14.** Comparação das propriedades estruturais ao volume de H<sub>2</sub>O adsorvido das amostras de TiO<sub>2</sub> puro ao compósito e a sílica gel comercial.

Amostra	ASE (m <sup>2</sup> /g) BET	Volume de H <sub>2</sub> O adsorvido (g/g)
TiO <sub>2</sub> -st	340	262
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -st	291	242
Sílica comercial	992	356
TiO <sub>2</sub> -500	237	243
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -500	280	224



A Figura 7.31 mostra que as isotermas de adsorção de vapor de água seguem a mesma tendência das isotermas de adsorção de nitrogênio apresentadas na Figura 7.29.



**Figura 7.31.** Comparação das isotermas de adsorção das amostras de TiO<sub>2</sub> puro ao composto e a sílica gel comercial, utilizando vapor de água como adsorvato.

Deste modo, foi possível sintetizar o composto com maximização das interfaces TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> por volume de material, da forma esperada. Ou seja, uma fina camada de SiO<sub>2</sub> sobre a superfície do TiO<sub>2</sub>, possibilitando assim, o uso das propriedades fotoativas do TiO<sub>2</sub>, por exemplo, para regenerar a superfície contaminada por orgânicos, tornando-a novamente SH. Além disso, foi possível observar que o material sintetizado tem boa capacidade de adsorção de água mesmo a altas temperaturas, o que o torna vantajoso em relação aos materiais comercialmente disponíveis.

## 7.7. Referências

- [1] D. S. Kim, S. Y. Kwak, *Applied Catalysis A: General* 323 (2007) 110.
- [2] V. D. Hoang, T. P. Dang, Q. K. Dinh, H. P. Nguyen, A. T. Vu, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 1 (2010) 035011.
- [3] M. M. Mohamed, W. A. Bayoumy, M. Khairy, M. A. Mousa, *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (2008) 445.
- [4] M. Burgos, M. Langlet, *Thin Solid Films* 349 (1999) 19.
- [5] J. Yu, X. Zhao, J. C. Yu, G. Zhong, J. Han, Q. Zhao, *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) 1745.
- [6] B. Singh, D. D. Gandhi, A. P. Singh, R. Moore, G. Ramanath, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 113516.
- [7] R. F. S. Lenza, W. L. Vasconcelos, *Materials Research* 4 (2001) 189.
- [8] Y. Su, J. Wang, H. Liu, *Langmuir* 18 (2002) 5370.
- [9] C. Guo, H. Liu, J. Wang, J. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* 209 (1999) 368.
- [10] X. Tang, Y. Yu, D. Yang, *Journal of Materials Science* 45 (2010) 2670.
- [11] A. Choubey, S. Das, S. K. Sharma, J. Manam, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 472.
- [12] G. D. Ventura, F. Bellatreccia, G. C. Parodi, F. Cámara, M. Piccinini, *American Mineralogist* 92 (2007) 713.
- [13] I. J. Dijs, R. Koning, J. W. Geus, L. W. Jenneskens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4423.
- [14] K. S. W. Sing, *Pure & Appl.Chem.* 54 (1982) 2218.
- [15] G. Calleja, D. P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, A. García, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2485.
- [16] K. N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, *Journal of Materials Chemistry* 3 (1993) 1141.
- [17] S. Akbarnezhad, S. M. Mousavi, R. Sarhaddi. *Indian Journal of Science and Technology* 3 (2010) 1048.
- [18] H. J. Kim, J. D. Jeon, S. Y. Kwak, *Powder Technology* 243 (2013) 130.
- [19] C. J. Brinker, B. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [20] Y. Fu, Z. Jin, Y. Ni, H. Du, T. Wang, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5634.

- [21] M. Houmard, E. H. M. Nunes, D. C. L. Vasconcelos, G. Berthomé, J. -C. Joud, M. Langlet, W. L. Vasconcelos, *Applied Surface Science* 289 (2014) 218.
- [22] T. Bezrodna, T. Gavrilko, G. Puchkovska, V. Shimanovska, J. Baran, M. Marchewka, *Journal of Molecular Structure* 614 (2002) 315.
- [23] J. Y. Cho, W. H. Nam, Y. S. Lim, W. S. Seo, H. H. Park, J. Y. Lee, *RSC Advances* 2 (2012) 2449.
- [24] A. C. F. M. Costa, M. A. Vilar, H. L. Lira, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama *Cerâmica* 52 (2006) 255.

# **CAPÍTULO 8**

## **CONCLUSÕES**

Os materiais obtidos utilizando P123 (rota A) e SDS (rota B) como *template* apresentaram a estrutura cristalina do anatásio sem passar por tratamento térmico e com alta área superficial específica mesmo após calcinação a 500 °C. Tal fato mostra que o uso de *template* e de tratamento hidrotermal permitiram a obtenção de um material mais estável, com alta porosidade e com transição cristalina em baixas temperaturas (100 °C). Ainda, o uso de solução aquosa como meio reacional é ambientalmente correto e de baixo custo. A rota B se mostrou mais estável à variação de temperatura que a rota A. Porém antes da calcinação a amostra sintetizada pela rota A apresentava maior ASE que a B. Assim, como as duas rotas se apresentaram cristalinas antes da calcinação, a rota A pode ser mais eficiente para obter materiais com propriedades de adsorção devido à sua maior ASE. Além disso, no caso da rota A foi possível observar que o processo de extração do *template* via *soxhlet* não foi necessário nas condições utilizadas neste trabalho.

Os testes feitos variando a razão molar P123/Ti mostraram que para este material, nas condições usadas, o P123 não teve grandes influências nas propriedades finais do material, a não ser na sua morfologia. Quando utilizado este *template* as partículas adquiriram forma esférica e mais homogênea, a não ser que essas características sejam desejáveis o P123 não seria necessário. Em particular, a ASE e a cristalinidade não foram significativamente afetadas pela variação na concentração do *template*. Estes testes também reforçaram que o *template* seria removido durante o processo de lavagem, fato que simplificaria bastante o processo de remoção do mesmo. Além disso, o fato de não ser necessário o uso do *template* para obtenção do material torna a síntese mais rápida, simplificando o processo.

Já a variação na razão molar H<sub>2</sub>O/Ti mostrou uma diferença nas propriedades do material obtido. Porém, as propriedades obtidas com estas variações não resultou em melhoria nas propriedades do TiO<sub>2</sub> obtido, especialmente no valor da ASE. Estudos com uma maior razão molar H<sub>2</sub>O/Ti poderia fornecer mais informações sobre o efeito deste parâmetro e a possibilidade de aumentar a ASE do material.

A síntese do compósito foi bem sucedida, comprovada pela caracterização do mesmo. De acordo com as análises, pode se afirmar que foi depositada uma camada fina de SiO<sub>2</sub> na superfície das partículas do TiO<sub>2</sub> anatásio. Tal fato permitiria a utilização das propriedades fotoinduzidas do TiO<sub>2</sub> sem seu comprometimento pela camada de SiO<sub>2</sub>. Neste sentido, é possível, por exemplo, usar as propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> para degradação de camadas contaminantes que possam vir a comprometer as propriedades

de adsorção do compósito. Além disso, ensaio de adsorção de água para o compósito apresentou a mesma tendência da sílica gel comercial, provando a síntese de um material com propriedades de adsorção de água. Porém, a capacidade de adsorção da sílica gel é bem maior que a do compósito devido a sua maior ASE. Mas, de acordo com a literatura, a sílica gel perde sua capacidade de adsorção a temperaturas acima de 200 °C enquanto o compósito provou manter sua propriedade mesmo a 500 °C, provando assim sua principal vantagem.