



CONGRESSO BRASILEIRO  
DE ENGENHARIA QUÍMICA EM  
INICIAÇÃO CIENTÍFICA

21-24 Julho de 2019  
Uberlândia/MG



# CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOPARTICULAS DE TiO<sub>2</sub> OBTIDAS POR DIFERENTES MÉTODOS DE SÍNTESE

C.P. MALDI<sup>1</sup>, L.O. CAMPOS<sup>1</sup>, A.J. MOREIRA<sup>1</sup>, e G.P.G. FRESCHI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, Rod. José Aurélio Vilela, BR 267, Km 533, 11999 –Cidade Universitária, CEP 37715-400, Poços de Caldas - MG, Brazil

E-mail para contato: [carolinepizamaldi@gmail.com](mailto:carolinepizamaldi@gmail.com); [ajjomoquim@gmail.com](mailto:ajjomoquim@gmail.com)

**RESUMO** – Diferentes métodos de sínteses (Percursos Poliméricos (PP), hidrotermal assistido em radiação micro-ondas (MW) e sonoquímico (US) foram aplicados para obtenção do semicondutor TiO<sub>2</sub>. As suas características físico-químicas se mostraram influenciadas pelo método de síntese aplicado, evidenciando que por meio dos métodos MW e US, a fase fotoativa do TiO<sub>2</sub> (Anatase) é preferencialmente obtida. Os diâmetros de partícula variaram de 25 a 90 nm, a carga superficial (potencial zeta) variaram de -2,2 mV à 23,0 mV.

Palavras-chave: Nanomateriais. Métodos de síntese. Caracterização físico-química.

## 1. INTRODUÇÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), pelos quais se pode oxidar grande variedade de compostos orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação por via biológica. O princípio dos POA consiste na geração de radicais livres hidroxila, agentes altamente oxidantes. Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores). (FERREIRA, 2005).

A fotocatalise heterogênea tem mostrado uma excelente potencialidade para a rápida degradação de substratos resistentes a outro tipo de tratamento. (MORAIS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA, 2005).

No presente estudo trabalharemos com a síntese do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) muito usado como semicondutor em fotocatalise.



## 2. METODOLOGIA

### 2.1 SÍNTESE SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS.

As soluções de tetraisopropóxido de titânio ( $Ti^{4+}$ ) foram preparadas para a síntese do semicondutor  $TiO_2$ . Esse método de síntese consistiu em dispersar os 12,6mL de tetraisopropóxido de titânio em 60mL de solução de isopropanol 20% ( $v v^{-1}$ ) contida em béquer de vidro de 250mL. A mistura foi agitada durante 1 h com agitação magnética. Após agitação, as amostras foram divididas em 3 partes iguais e transferidas para o frasco de teflon sendo submetidas a aquecimento no micro-ondas (CEM, Matthews, NC, EUA), aplicando o seguinte programa de aquecimento:

- Etapa 1- 40°C, de 0 a 20min;
- Etapa 2 - 60°C de 21 a 40min;
- Etapa 3 - 200°C de 41 a 60min.

Após aquecimento, as amostras foram resfriadas e submetidas a centrifugação por 10min à 3200rpm. Este procedimento foi realizado 3 vezes, o precipitado foi lavado com metanol e recolhido em béquer de vidro de 200mL. Subsequentemente, as amostras foram submetidas à tratamento térmico de 200°C por 1h, em um forno de mufla FI 1200 (CEVIPLA, São Carlos, SP, Brasil), com a rampas de aquecimento de: 27°C a 200°C com uma taxa de aquecimento de 5°C  $min^{-1}$ , permanência a 200°C por 1h e resfriamento de 200°C a 27°C com taxa de resfriamento de 5°C  $min^{-1}$ . Após o primeirotratamento térmico, as amostras foram desaglomeradas em almofariz de ágata, para melhor homogeneização das partículas, transferidas para barca de alumina e submetidas ao segundotratamento térmico de 600°C, com a rampa de aquecimento de: 27°C a 600°C com taxa de aquecimento de 5°C  $min^{-1}$ , permanecendo a 600°C por 2h e resfriamento de 600°C a 27°C com taxa de resfriamento de 5°C  $min^{-1}$ .

### 2.2 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS (MODIFICADO).

Um volume de 12,6 mL de tetraisopropóxido de titânio (97%) foi transferido para um béquer de 600mL, ao qual foram adicionados 19,2g de ácido cítrico dissolvidos em 100mL de solução de isopropanol 40 % ( $v v^{-1}$ ).

A mistura foi submetida a agitação por período de 6h, sob aquecimento a 50°C, sendo após este período, adicionado 11,2mL de etilenoglicol e elevada a temperatura até obtenção da resina polimérica. Subsequentemente, as amostras foram submetidas à tratamento térmico de 300°C por 2h em um forno de mufla com a rampa de aquecimento de: 27°C a 300°C com uma taxa de aquecimento de 5°C  $min^{-1}$ , permanência a 300°C por 2h, e resfriamento de 300°C a 27°C com taxa de resfriamento de 5°C  $min^{-1}$ . Após o primeirotratamento térmico, as amostras foram desaglomeradas em almofariz de ágata, para melhor homogeneização das partículas, transferidas para barca de alumina e submetidas ao segundotratamento térmico de 600°C, com a rampa de aquecimento de: 27°C a 600°C com taxa de aquecimento de 5°C  $min^{-1}$ , permanecendo a 600°C por 2h e resfriamento de 600°C a 27°C com taxa de resfriamento de 5°C  $min^{-1}$ .

### 2.3 MÉTODO SONOQUÍMICO



Uma quantidade de 12,6 mL de tetraisopropóxido de titânio (97%) foi transferida para um béquer de vidro de 125mL, ao qual foram adicionados 100mL de solução de isopropanol 40% ( $v v^{-1}$ ), sendo a mistura agitada por período de 1h. Posteriormente, as amostras foram sonicadas em amplitude de 80%, da potência total da sonda ultrassônica (400 W) com ciclo de 0,5 por período de 1h. Após sonicadas, as amostras foram centrifugadas 3 vezes e lavadas com metanol, sendo posteriormente coletadas em béquer de 250mL (COLMENARES et al., 2013).

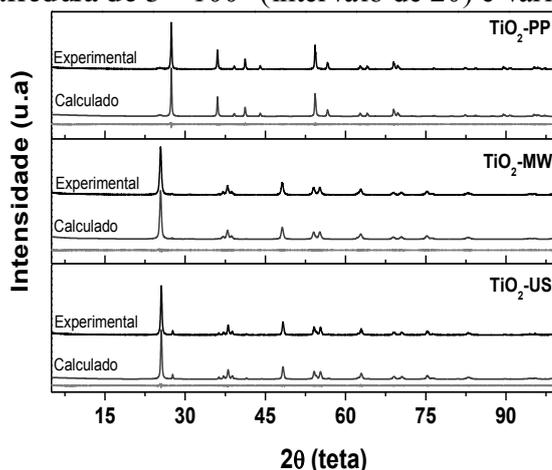
Subsequentemente, as amostras foram submetidas à tratamento térmico a 200°C por 1h em um forno de mufla, com rampa de aquecimento de: 27°C a 200°C com uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, permanência a 200°C por 1h, e resfriamento de 200°C a 27°C com taxa de resfriamento de 5°C min<sup>-1</sup>. Após o primeirotratamento térmico, as amostras foramdesaglomeradas em almofariz de ágata, para melhor homogeneização das partículas, transferidas para barca de porcelana e submetidas ao segundotratamento térmico a 600°C, com a rampa de aquecimento de: 27°C a 600°C com taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, permanecendo a 600°C por 2h e resfriamento de 600°C a 27°C com taxa de resfriamento de 5°C min<sup>-1</sup>.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de TiO<sub>2</sub> puro, obtidas pelos diferentes métodos são identificadas como: Método dos precursores poliméricos (TiO<sub>2</sub>-PP), Método solvotermal assistido por radiação micro-ondas (TiO<sub>2</sub>-MW) e Método sonoquímico (TiO<sub>2</sub>-US).

A **Figura 1** mostra os padrões de DRX das partículas obtidas pelos diferentes métodos de síntese. Todas as amostras apresentaram fase secundária, sendo o percentual das fases quantificadas pelo método de refinamento de Rietveld. De acordo com a **Tabela 1**, o TiO<sub>2</sub>-PP apresentou preferencialmente a fase rutilo, com apenas 7,02% de anatase. O semicondutor TiO<sub>2</sub>-MW apresentou 93,03% de anatase, porém, também apresentou rutilo e bruquita. Os parâmetros da rede mostraram pouca diferença entre si, evidenciando que o método de síntese não influenciou significativamente este fator. Quanto ao tamanho do cristalito, o menor tamanho de cristalito para a fase anatase ocorreu pelo método dos precursores poliméricos modificados (TiO<sub>2</sub>-PP), em torno de 13nm.

**Figura 1** -Difratogramas para as amostras de TiO<sub>2</sub> obtidas por meio dos diferentes métodos de síntese. As análises foram executadas com tensão de operação de 30 kV, corrente de 30 mA, faixa angular de varredura de 5 - 100° (intervalo de 2θ) e varredura de 1° min<sup>-1</sup>.





**Tabela 1** - Parâmetros de rede refinados e volume de célula unitária para os pós de TiO<sub>2</sub>.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede (Å)			% Fase	Tamanho de cristalito (nm)
		a	b	c		
TiO <sub>2</sub> - PP	Anatase	3,784	3,784	9,526	7,02	13
	Rutilo	4,593	4,5930	2,960	92,98	62
TiO <sub>2</sub> -MW	Anatase	3,784	3,7848	9,511	93,03	23
	Rutilo	4,593	4,5933	2,959	1,91	52
	Bruquita	9,152	5,411	5,207	5,06	-
TiO <sub>2</sub> -US	Anatase	3,784	3,7841	9,515	92,49	32
	Rutilo	4,593	4,5933	2,960	7,51	84

O ponto em comum para os diferentes métodos aplicados, foi a utilização de isopropanol na etapa de síntese, que exerce influência direta no controle de temperatura da solução. A temperatura pode ser listada como uma das diferenciações entre os métodos de síntese aplicados e, portanto, provável influenciador nas características estruturais do TiO<sub>2</sub>.

Neste sentido, além da melhor distribuição energética no sistema micro-ondas, e um máximo de temperatura aplicada de 200°C, a inserção do isopropanol no sistema de reação contribui para que a taxa de aquecimento ocorra de modo mais controlado.

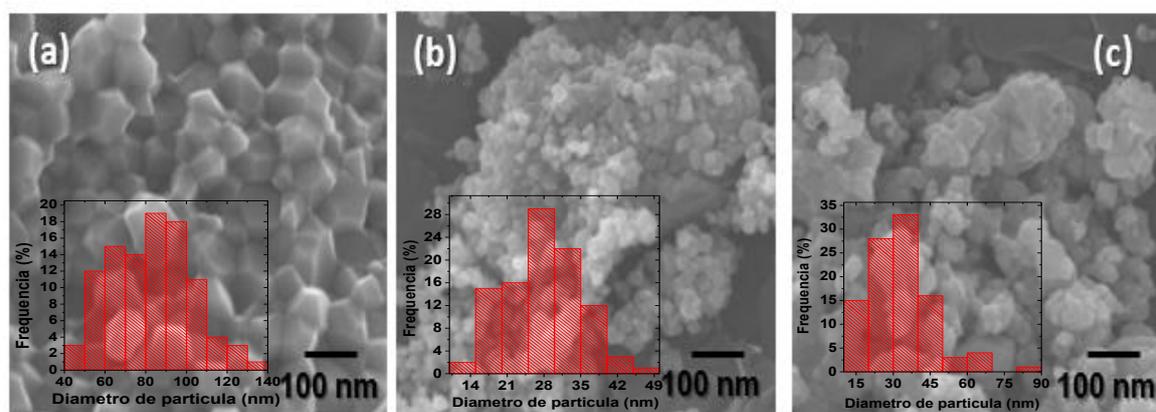
O controle de temperatura também é influenciado pela conformação do reator, uma vez que para o método dos precursores poliméricos modificado, a volatilização do isopropanol é efetiva, pois trata-se de sistema aberto e com temperaturas superiores a 200°C. O mesmo ocorre para o método sonoquímico, porém, a perda do isopropanol por volatilização, é menos efetiva, uma vez que durante a etapa de síntese, a temperatura máxima alcançada é de 60°C.

A amostra de TiO<sub>2</sub>-US apresenta baixa área superficial, 8,46 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> em comparação a amostra de TiO<sub>2</sub>-MW (30,5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). O baixo valor do potencial zeta (-2,2mV) observado para o TiO<sub>2</sub>-US também pode ser atribuído à presença de contaminantes superficiais. Essas espécies ocupam os locais negativos da superfície do TiO<sub>2</sub>, o que faz com que o valor do potencial zeta esteja próximo ao ponto isoelétrico. Já o TiO<sub>2</sub>-PP apresenta baixa área superficial, 0,56 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Isto é característico do método de síntese (GIRALDI et al., 2017), uma vez que a alta temperatura de tratamento térmico promove a aglomeração das partículas e consequentemente a diminuição da área de superfície.

Por outro lado, o TiO<sub>2</sub>-MW apresenta a maior área superficial quando comparado com as demais amostras aqui estudadas. Como os semicondutores TiO<sub>2</sub>-PP e TiO<sub>2</sub>-MW não apresentam resíduos de síntese superficiais, estes possuem seus sítios ativos livres e deste modo, estas amostras apresentam valores semelhantes de potencial zeta, equivalente a -23 mV e -27mV, respectivamente.

A **Figura 3** mostra imagens FEG das amostras. A morfologia das partículas é geralmente um fator importante nas propriedades finais de diversos materiais, sendo também fortemente afetada pelo método de síntese.

**Figura 3** - Imagens de microscopia eletrônica e distribuição do tamanho de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtidas por diferentes métodos: (a)  $\text{TiO}_2$ -PP (b)  $\text{TiO}_2$ -MW e (c)  $\text{TiO}_2$ -US.



Todas as amostras apresentam aglomerados. No entanto, as amostras  $\text{TiO}_2$ -MW e  $\text{TiO}_2$ -US apresentaram formas não definidas, mesmo em suas formas de partículas, com tamanho médio em 25nm e 30nm, respectivamente. Por outro lado,  $\text{TiO}_2$ -PP, apresenta partículas facetadas, com tamanho de 90nm. Estes dados morfológicos corroboram com os dados de fase obtido, onde para esta amostra, a fase majoritária é rutilo, além de apresentar a menor área superficial.

## 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente estudo demonstram que, a aplicação de diferentes métodos de síntese de  $\text{TiO}_2$  exerce influência nas suas características cristalinas, sendo que, para formação da fase fotoativa do  $\text{TiO}_2$  (anatase), o método solvotermal assistido por micro-ondas e sonoquímico se mostraram mais efetivo, permitindo obtenção acima de 90% da fase anatase.

## 5. REFERÊNCIAS

COLMENARES, J.C., MAGDZIARZ, A., KURZYDLOWSKI, K., GRZONKA, J., CHERNYAYEVA, O., LISOVYTSKIY, D. Low-temperature ultrasound-promoted synthesis of Cr- $\text{TiO}_2$ -supported photocatalysts for valorization of glucose and phenol degradation from liquid phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134–135, p. 136–144, 2013.

FERREIRA, I.V.L. **FOTOCATALISE HETEROGENEA COM  $\text{TiO}_2$  APLICADA AO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO SECUNDÁRIO**. TESE (DOUTORADO EM HIDRAULICA E SANEAMENTO) - ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS, USP, SÃO CARLOS, 2005.



GIRALDI, T.R., DIAS, J.A., BAGGIO, C.M., MAESTRELLI, S.C., OLIVEIRA, J.A. Anatase-to-rutile transition in co-doped  $\text{TiO}_2$  pigments. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 83, p. 115 – 123, 2017.

MORAIS, J.L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P.G. TRATAMENTO DE CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA INTEGRADA A PROCESSO BIOLÓGICO CONVENCIONAL. **QUÍMICA NOVA**, CURITIBA, p. 20-23, 10 ago. 2005.