

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA**

HUGO ALEJANDRO D`ALESIO

SÍNTESE DE ÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO

Florianópolis

2013

HUGO ALEJANDRO D' ALESIO

SÍNTESES DE ÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof.Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis

2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

D`Alesio, Hugo Alejandro D`Alesio
SÍNTESES DE ÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO / Hugo
Alejandro D`Alesio D`Alesio ; orientador, Prof. Dr.
Humberto Gracher Riella Gracher Riella - Florianópolis, SC,
2013.

87 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. dióxido de titânio. 3. Sol-Gel.
4. Anatase. 5. Nanotecnologia, antimicrobianas,
fotocatalíticas, materiais nanoestruturados, nanodióxido.
I. Gracher Riella, Prof. Dr. Humberto Gracher Riella. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. III. Título.

HUGO ALEJANDRO D' ALESIO

SÍNTESES DE ÓXIDO DE TITÂNIO NANOESTRUTURADO

Dissertação de Mestrado julgada e aprovada como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

PRESIDENTE:

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella, orientador, UFSC/PosENQ

MEMBROS TITULARES:

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen, membro interno, UFSC/PosENQ

Prof.^a Dr.^a Maria Ana Pignatel Marcon Martins, membro externo, UNESC

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori, membro externo, UNICHAPECO

Florianópolis, 30 de Setembro de 2013.

Esta dissertação é dedicada aos meus queridos Pais, Blanca e Hugo, por me ensinarem a nunca desistir dos meus sonhos e lutar a cada dia.

Aos meus Tios Leonor e Marcial pelo seu apoio e carinho.

Em especial a minha *Ila De La Flor* que esta ao meu lado incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação, confiança, respeito, e pelos ensinamentos transmitidos.

Ao amigo Fabrício Luiz Faita pelos ensinamentos, trocas de conhecimentos e auxílios dos mais diferentes tipos.

A todos os amigos do laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Edivandro, Marli, Frizon, Patrícia, Eduard, Ratto. Agradeço pela paciência e pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço principalmente ao professor titular Dr. Hugo Gallardo pela ajuda e confiança.

Ao Prof. Dr. Alexandre Das Cas Viegas e a doutoranda Luana Carina Benetti pela dedicação científica e realização das análises de DRX das amostras no laboratório LDRX. Ao Vinícius Claudio Zoldan pelas conversas sobre pesquisa e futuros planos.

Aos amigos do Laboratório de Materiais e Corrosão-LABMAC, em especial à Daniel e Marivone pela confiança e amizade. À Jarina, Leidiani, Michel, Rose e Laura pela ajuda em todo momento.

Ao colega do Laboratório de Materiais, Ensaios e Instalações Elétricas (LAMATE) do Departamento de Engenharia Elétrica-CTC da UFSC, Jonathan Faraco, pela realização das análises de espectroscopia Raman e por sua eficiência.

Aos técnicos do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica- LCME da UFSC, Eduardo, Javier e Luciano, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Em especial dedico esta dissertação aos grandes amigos da vida, Damian, Guido, Julian, Jorge, Cesar, Sebastian, que sempre me apoiaram em todo momento estando perto ou longe.

Aos Professores Lia Silva de Oliveira, e Andre Avelino Pasa por me terem dado a oportunidade de conhecer o interessante e grandioso mundo da pesquisa e confiarem em mim.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, bem como a todos os professores e funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho. Em especial a ao secretário Edevilson Silva, pela sua ajuda durante todo este período.

À CAPES e ao CNPQ pelo suporte financeiro.

RESUMO

O dióxido de titânio, TiO_2 , é um material de grande importância tecnológica devido a suas propriedades físico-químicas. Além disso, sabe-se que as propriedades que um material apresenta dependem do processo de síntese realizado para sua obtenção, sendo estas condições também importantes para os processos nanotecnológicos. Neste trabalho foi obtida a fase pura *Anatase*, do dióxido de titânio, de tamanho de grão nanométrico (<25 nm), obtida pelo método Sol-Gel a baixas temperaturas. Este processo permitiu obter materiais amorfos e policristalinos de maneira rápida e simples utilizando água e etanol seco como solventes e um alcóxido de titânio como precursor. A estrutura e morfologia do material sintetizado foram modificadas a fim de melhorar as propriedades e características a partir de tratamentos térmicos com temperaturas de 400 e 500°C em intervalos de tempo de 3 a 6 horas. O material sintetizado na forma de pó foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), espectrometria Raman, microscopia de transmissão eletrônica (MET), análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades físico-químicas das amostras de óxido de titânio nanoestruturado obtidas neste trabalho sugerem sua potencial aplicação como materiais antimicrobianos e fotocatalíticos.

Palavras chave: dióxido de titânio, Sol-Gel, Anatase, nanotecnologia, antimicrobianas, fotocatalíticas, materiais nanoestruturados, nanodióxido.

ABSTRACT

Titanium dioxide, TiO_2 , is a material of great technological importance due to their physicochemical properties. Furthermore, it is known that the material exhibits properties that depend on one synthesis process carried out for obtaining, and these conditions are also important to nanotechnology processes. In this work was obtained pure Anatase phase of titanium dioxide, nano grain size (<25 nm) obtained by the sol-gel method at low temperatures. This process afforded amorphous and polycrystalline quick and simple manner using water and ethanol as solvents and dry titanium alkoxide precursor. The structure and morphology of the synthesized material were modified to improve the properties and characteristics from heat treatments at temperatures of 400 to 500 ° C at intervals of 3 to 6 hours. The material synthesized in powder form was characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The physicochemical properties of the samples of nanostructured titanium oxide obtained in this study suggest their potential use as antimicrobial materials and photocatalytic.

Keywords: Titanium dioxide, Sol-Gel, Anatase, nanotechnology, antimicrobial, photocatalytic.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1- Estruturas Cristalinas do Óxido de Titânio.</i>	4
<i>Figura 2 - Estruturas Cristalinas do Rutilo, Anatase e Brookita representadas por cadeias de octaedros.</i>	6
<i>Figura 3 - Estruturas do Rutilo e da Anatase do TiO_2: ● - Ti; ○ - O_2.</i>	7
<i>Figura 4 - Esquema simplificado do processo Sol Gel para obtenção de materiais Cerâmicos.</i>	11
<i>Figura 5 - Esquema do processo de reação de Alcoólises.</i>	14
<i>Figura 6 - Esquema dos processos de Hidrólise e Condensação.</i>	14
<i>Figura 7 - Produtos poliméricos devido a quantidades estequiométricas de água.</i>	15
<i>Figura 8 - Reação de Hidrólises.</i>	15
<i>Figura 9 - Reação de Condensação.</i>	16
<i>Figura 10 - Etóxido de Titânio (esquerda), Etanol (centro) e Água (direita).</i>	19
<i>Figura 11 - Reações de Hidrólise e Condensação do Óxido de Titânio sintetizado.</i>	19
<i>Figura 12 - Etapas de hidrólise.</i>	20
<i>Figura 13 - Etapas de Condensação.</i>	20
<i>Figura 14 - Fluxograma das etapas do processo de Sínteses para obtenção do dióxido de titânio nanoestruturado.</i>	21
<i>Figura 15 - Unidade experimental do método 1.</i>	24
<i>Figura 16 - Unidade experimental do método 2.</i>	25
<i>Figura 17 - Esquema do tratamento térmico.</i>	26
<i>Figura 18 - Esquema representativo da difração de raios X por planos espaçados regularmente de átomos em um cristal. (Klug 1974)...</i>	29
<i>Figura 19 - Apresentação esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de (Kuntsche, Horst et al. 2011).</i>	31
<i>Figura 20 - Diagrama de níveis de energia (a) Espalhamento Rayleigh, (b) Espalhamento Raman Stokes, e (c) espalhamento Raman anti-Stokes. Adaptado de (Smith and Clark 2004).</i>	33
<i>Figura 21 - Esquema de uma célula de DSC de fluxo de calor. Adaptado de (Skoog 2006).</i>	35
<i>Figura 22 - Exemplo de uma curva genérica DSC. Adaptado de (Sandler, Karo et al. 1998).</i>	36
<i>Figura 23 - Curva termogravimétrica típica de perda de massa de um material, aquecida a taxa constante. Adaptado de (Karo, Bonesteel et al. 1998).</i>	38

<i>Figura 24 - Difractogramas correspondentes a amostra TiO₂-A: (a) como preparada; e tratadas termicamente à: (b) 400 °C durante 1 hora, (c) 400 °C durante 3 horas, (d) 500 °C durante 3 horas, (e) 500 °C durante 6 horas.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 25 - Difractogramas correspondentes a amostra TiO₂-B: (a) como preparada; e tratadas termicamente à: (b) 400 °C durante 1 hora, (c) 400 °C durante 3 horas, (d) 500 °C durante 3 horas, (e) 500 °C durante 6 horas.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 26 - Difractogramas correspondentes a amostra TiO₂-C: (a) como preparada; e tratadas termicamente à 500 °C: (b) 1 hora, (c) 3 horas, (d) 6 horas.</i>	<i>42</i>
<i>Figura 27 - Difractogramas correspondentes a amostra TiO₂-D: (a) como preparada; e tratadas termicamente à 500 °C: (b) 1 hora, (c) 3 horas, (d) 6 horas.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 28 - Curvas experimentais e ajustes de Rietveld para Amostra A.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 29 - Curvas experimentais e ajustes de Rietveld para Amostra B.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 30 - Curvas experimentais e ajustes de Rietveld para Amostra C.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 31- Curvas experimentais e ajustes de Rietveld para Amostra D.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 32 - Tamanho médio de Cristalito.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 33 - Microdeformação percentual das estruturas das amostras em relação às estruturas teóricas.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 34 - Análises Termogravimétrica das amostras como preparadas: (a) amostra A, (b) amostra B, (c) amostra C, (d) amostra D; (e) amostra C tratada termicamente a 500 °C durante 3 horas.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 35 - Análise DSC das amostras como preparadas (a) amostra A, (b) amostra B, (c) amostra C, (d) amostra D.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 36 - Análise DSC das amostras tratadas termicamente: (a) amostra A-500 °C durante 6 horas, (b) amostra B-500 °C durante 6 horas, (c) amostra C-500 °C durante 3 horas, (d) amostra C-500 °C durante 6 horas, (e) amostra D-500 °C durante 6 horas.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 37 - Espectro Raman das amostras tratadas termicamente: (a) amostra A-500 °C durante 6 horas, (b) amostra B-500 °C durante 6 horas, (c) amostra C-500 °C durante 6 horas, (d) amostra D-500 °C durante 6 horas.</i>	<i>55</i>

<i>Figura 38 - Ajustes com Lorentzianas das curvas da amostra A tratada termicamente a 500 °C durante 6 horas para identificação dos picos associados aos modos vibracionais.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 39 - Microscopia electrónica de transmissão para a amostra C (TiO₂): (a) ; e difração de eletrons:(b).....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 40 - Microscopia electrónica de transmissão para a amostra C (como preparada), com diferentes aumentos.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 41 - Microscopia electrónica de transmissão para a amostra C (TiO₂) tratada termicamente a 500 °C durante 6 horas ((a), (c), (e) e (f)); e difração de eletrons; (b) e (d).</i>	<i>58</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Características cristalográficas do TiO₂.</i>	5
<i>Tabela 2 - Radicais alcóxido comumente utilizados no processo Sol Gel.</i>	12
<i>Tabela 3 - Vantagens e Desvantagens do processo Sol Gel.</i>	18
<i>Tabela 4 - Materiais sintetizados e tratamentos térmicos.</i>	27
<i>Tabela 5 - Fenômenos Físicos e Químicos que ocorrem em processos Termogravimétricos. Adaptado de (Coats and Redfern 1963).</i>	37
<i>Tabela 6 - Dados dos ajustes de Rietveld da Amostra A.</i>	45
<i>Tabela 7 - Dados dos ajustes de Rietveld da Amostra B.</i>	46
<i>Tabela 8 - Dados dos ajustes de Rietveld da Amostra C.</i>	47
<i>Tabela 9 - Dados dos ajustes de Rietveld da Amostra D.</i>	48
<i>Tabela 10 - Valores dos ajustes obtidos realizados para cada amostra tratadas termicamente a 500 °C por seis horas e comparadas com os valores obtidos da literatura.</i>	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a, b, c	Parâmetros de rede;
d	Distância interplanar do cristal;
DRX	Difração de raios X;
E _g	Energia de <i>band gap</i> ;
GSAS	<i>General Structure Analysis System</i> (pacote de programas, usado para ajustes de Rietveld);
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> (banco de dados cristalográficos);
L _{hkl}	Tamanho de cristalito;
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
n	Ordem de difração;
nm	Nanômetro;
TiO ₂	Óxido de Titânio
u. a.	Unidade arbitrária;
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Radiação ultravioleta;
λ	Comprimento de onda;
β	Largura da linha de difração a meia altura de sua intensidade máxima;
<i>h, k, l</i>	índices de Miller da rede recíproca.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1	DIÓXIDO DE TITÂNIO TiO_2	4
2.1.1	<i>Estrutura Cristalina do TiO_2</i>	4
2.1.2	<i>Propriedades</i>	5
2.1.3	<i>Aplicações do TiO_2</i>	8
2.2	MÉTODOS DE SÍNTESES PARA OBTENÇÃO DE TiO_2 ..	9
2.2.1	<i>Métodos de preparação de pós</i>	9
2.3	MÉTODO SOL-GEL.....	10
2.3.1	<i>Introdução</i>	10
2.3.2	<i>Características dos precursores</i>	12
2.3.2.1	<i>Grau de Oligomerização</i>	12
2.3.2.2	<i>Reação com Álcoois</i>	13
2.3.2.3	<i>Reação de Hidrólise</i>	14
2.3.3	<i>Reações no processo Sol-Gel</i>	15
2.3.3.1	<i>Hidrólises</i>	15
2.3.3.2	<i>Condensação</i>	16
2.3.4	<i>Secagem do Gel</i>	17
2.3.5	<i>Tratamento Térmico</i>	17
2.3.6	<i>Vantagens e desvantagens</i>	17
2.4	SÍNTESES SOL GEL DE TiO_2	19
3	OBJETIVOS	22
3.1	OBJETIVO GERAL.....	22
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	23
4.1	MATERIAIS	23

4.2	UNIDADE EXPERIMENTAL	23
4.2.1	<i>Método 1</i>	23
4.2.2	<i>Método 2</i>	24
4.3	SÍNTESES.....	25
4.3.1	<i>Procedimento experimental</i>	25
4.4	TRATAMENTO TÉRMICO.....	26
4.5	MATERIAIS SINTETIZADOS EM ESTE TRABALHO ...	27
5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	28
5.1	Difração de Raios X	28
5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	30
5.2.1	<i>Preparação das amostras</i>	32
5.3	Espectroscopia Raman	32
5.4	Calorimetria Diferencial de Varredura	34
5.5	Análise termogravimétrica	36
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
6.1	Análise DRX	39
6.1.1	<i>Amostra A</i>	39
6.1.2	<i>Amostra B</i>	40
6.1.3	<i>Amostra C</i>	42
6.1.4	<i>Amostra D</i>	43
6.1.5	<i>Parâmetros de Rede e Fases obtidos a partir dos Cálculos de Rietveld</i>	44
6.1.6	<i>Tamanho médio dos materiais obtidos</i>	49
6.2	Análise TGA.....	51
6.3	Análise DSC	52
6.4	Análise Raman	54
6.5	Análise MET	57
7	CONCLUSÃO.....	59
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos tem surgido um grande interesse no desenvolvimento de novos e eficientes métodos para ampliar a aplicabilidade da nanociência e nanotecnologia. A aplicação destas técnicas na síntese do dióxido de titânio nanoestruturado pode representar um avanço tecnológico e no espectro de aplicação deste composto. O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais que tem aplicações nanotecnológicas variadas. É um óxido de coloração branca, inerte, não tóxico, cuja preparação em pequenas partículas é fácil e de baixo custo, é um semicondutor tipo *n* sensível à luz que absorve radiação eletromagnética, principalmente na região do UV.

Entre suas aplicações, tais como a degradação de compostos orgânicos, e aplicado como agente de fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes, na purificação da água, em escovas de higienização bucal como agente antimicrobiano, em cerâmicas sanitárias, tintas, e em outras aplicações. Atualmente o TiO_2 é o fotocatalisador mais empregado para degradar moléculas orgânicas devido a suas propriedades fotocatalíticas bactericidas. Entre outras aplicações se destaca no uso de sensores de gases, baterias de lítio, células solares, recobrimentos antirreflexo, recobrimentos anticorrosivos, condutores transparentes e em vidros autolimpantes.

Dentre as técnicas de preparação de nanopartículas de dióxido de titânio são empregados diversos métodos, em destaque: sínteses químicas fase vapor, hidrotermal, precipitação controlada e sol-gel.

O método sol-gel é um processo que envolve a hidrólise e a poli condensação de um precursor (Alcóxido) e conseqüentemente a formação do gel, o qual resulta na cristalização de uma estrutura após o tratamento térmico. Este método tem muitas vantagens sobre as técnicas convencionais, pois com o controle de alguns parâmetros reacionais podem ser obtidos materiais com diferentes propriedades morfológicas e óptico-eletrônicas.

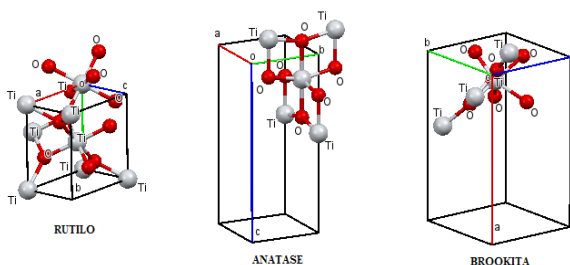
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DIÓXIDO DE TITÂNIO TiO_2

2.1.1 Estrutura Cristalina do TiO_2

Na natureza o TiO_2 cristaliza principalmente em três estruturas diferentes: *rutilo* (tetragonal), *anatase* (tetragonal) (Cromer and Herrington 1955) e *brookita* (ortorrômbica) (Baur 1961), figura 1.

Figura 1 - Estruturas Cristalinas do Óxido de Titânio.



Obtidas a partir das Cartas Cristalográficas do ICSD com o Programa Mercury.

Existem outros polimorfos tais como $TiO_2(B)$ (Monoclínica) que foram descobertos mais tarde na natureza e caracterizados estruturalmente por (Marchand, Brohan et al. 1980). Também podem ocorrer outras fases quando o Óxido de Titânio é sintetizado em condições extremas de temperatura e/ou pressão, entre elas o $TiO_2(R)$ que apresenta estrutura tipo *ramsdellite* (Akimoto, Gotoh et al. 1994), o $TiO_2(II)$ que tem uma estrutura de polimorfo- PbO_2 tipo α (Simons and Dacheille 1967) e o altamente metaestável $TiO_2(H)$ polimorfo que tem uma estrutura do tipo *hollandite* (Latroche, Brohan et al. 1989). Durante várias décadas, os dois últimos foram conhecidos apenas como polimorfos sintéticos (Meinhold 2010). As fases de alta pressão têm estruturas cristalinas conhecidas, e, dependendo da pressão, o TiO_2 adota diferentes estruturas cristalinas, algumas tais como *cotunnite* (estrutura similar a do $PbCl_2$) conhecido como uns dos óxidos mais duros (Dubrovinsky, Dubrovinskaia et al. 2001).

Na Tabela 1 são apresentadas algumas características cristalográficas das principais fases do dióxido de titânio.

Tabela 1 - Características cristalográficas do TiO_2 .

Fase	Rutilo	Anatase	Brookita	TiO ₂ (B)	TiO ₂ (II)	TiO ₂ (H)
Densidade (g /cm ³)	4.23 - 5.5	3.82 - 3.97	4.08 - 4.18	3.64	4.33	3.46
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica	Monoclínica	Ortorrômbica	Tetragonal
Grupo Espacial	P42/mnm	I41/amd	Pbca	C2/m	Pbcn	I4/m
Parâmetros de Rede (Å)	a = 4.594	a = 3.785	a = 9.184	a = 12.16	a = 4.59	a = 10.18
	c = 2.959	c = 9.514	b = 5.447 c = 5.145	b = 3.74 c = 6.51 $\beta = 107.29^\circ$	b = 5.44 c = 4.94	c = 2.97

Adaptado de (Meinhold 2010).

2.1.2 Propriedades

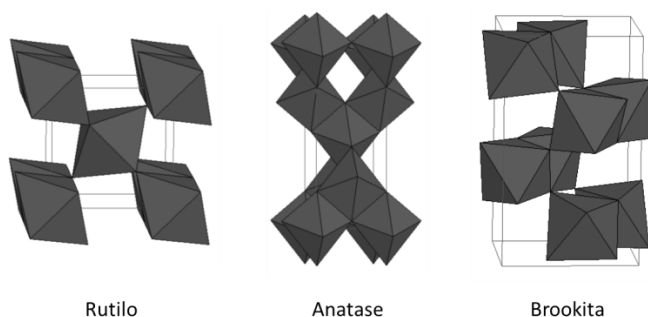
Conforme exigido pela regra eletrostática de valência, todo átomo de oxigênio é compartilhado por três octaedros. No *rutilo* e TiO_2 (B) de alta pressão, cada octaedro tem duas arestas comuns com outros octaedros, na *brookita* há três e na *anatase* quatro bordas compartilhadas por octaedro. Esta regra estabelece de que forma o tipo poliedro de ligação afeta a estabilidade da estrutura (Müller 2007).

A presença de bordas comuns, especialmente, das faces comuns em uma estrutura diminui a sua estabilidade, este efeito é devido à repulsão eletrostática. Os centros de dois poliedros estão mais próximos uns dos outros no caso de uma face comum e são relativamente distantes, quando apenas um vértice é partilhado. De acordo com esta regra, *rutilo* e TiO_2 (B) são as estruturas mais estáveis do TiO_2 . Diferentes estudos afirmam que a estabilidade das diferentes formas do TiO_2 dependem do tamanho da partícula (Carp, Huisman et al. 2004).

Considerando-se as estruturas *anatase*, *brookita* e *rutilo*: para tamanhos de grão ≤ 11 nm, a *anatase* é a estrutura mais estável; para tamanhos de grão ≥ 11 nm e ≤ 35 nm a fase *brookita* é a mais estável; para tamanhos de grão ≥ 35 nm a fase mais estável é o *rutilo* (Zhang and Banfield 2000).

As estruturas do *rutilo* e *anatase* se ordenam em termos de cadeias de octaedros TiO_6 , onde cada íon Ti^{4+} é rodeado de um octaedro de seis íons O^{2-} . Estas estruturas diferem na distorção de cada octaedro e o padrão de montagem das cadeias dos octaedros. No *rutilo*, o octaedro apresenta uma leve distorção ortorrômbica, e na *anatase*, o octaedro se deforma ainda mais, resultando em uma simetria inferior ortorrômbica (Diebold 2003). Ver Figura 2.

Figura 2 - Estruturas Cristalinas do Rutilo, Anatase e Brookita representadas por cadeias de octaedros.

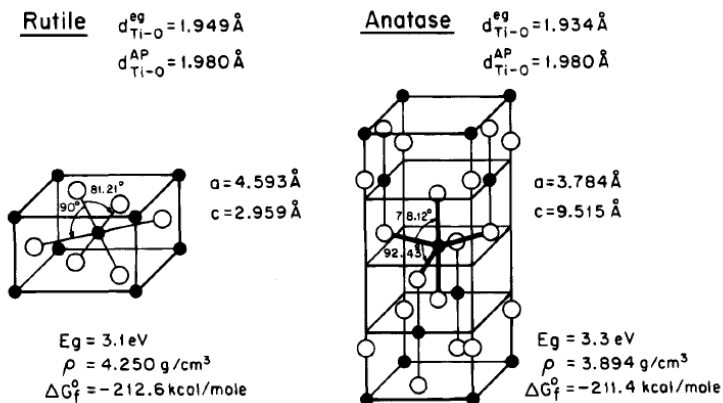


As distâncias Ti-Ti da fase *anatase* são maiores, enquanto as distâncias Ti-O são menores comparadas com a fase *rutilo*. Na estrutura do *rutilo*, cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos, enquanto, na estrutura da *anatase*, cada octaedro está em contato com oito vizinhos.

O que diferencia os polimorfos do TiO_2 entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações entre o titânio e o oxigênio (Ti-O), assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO_6 na formação da rede cristalográfica.

Estas diferenças nas estruturas causam diferentes densidades de massa de estruturas de banda electrónica entre as duas formas do TiO_2 (Chen and Mao 2007). A Figura 3 evidencia as diferenças entre as duas fases que determinam as propriedades de cada uma e sua aplicação.

Figura 3 - Estruturas do Rutile e da Anatase do TiO_2 : ● - Ti; ○ - O_2 .



Adaptado de (Linsebigler, Lu et al. 1995).

Devido a estas diferenças o TiO_2 na fase *anatase* possui mais atividade fotocatalítica que a fase *rutile* por ter uma energia de band gap maior (3,23 eV) o que favorece os processos de foto catálise (Litter 1999).

Quando o semicondutor absorve fótons com energia superior à energia de band gap resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. O elétron e a lacuna podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor (Hoffmann, Martin et al. 1995).

Diversos estudos mostram que sob temperaturas e pressões relativamente baixas, *rutile* é metaestável em relação ao *anatase* quando o tamanho do cristal de TiO_2 é inferior a $\sim 14 \text{ nm}$, devido a energia de superfície no *rutile* ser maior do que na *anatase* (Smith, Stevens et al. 2009). A transformação de *anatase* para *rutile* ocorre a temperaturas entre 700 e 1000°C , dependendo do tamanho do cristalito e conteúdo de impurezas (Kalyanasundaram and Grätzel 1998).

2.1.3 Aplicações do TiO₂

Devido a que o TiO₂ apresenta propriedades fotocatalíticas (Nakata and Fujishima 2012) e antimicrobianas sob luz UV ou radiação solar é apropriado para diversas aplicações (Kubacka, Muñoz-Batista et al. 2013). No tratamento de água é útil já que é estável, não tóxico por ingestão, e de baixo custo, adequado para desinfecção de água potável (Lee and Park 2013). Para tratamento de águas residuais provenientes de indústrias é um excelente foto-catalisador (Al-Bastaki 2003).

Entre outros usos se destaca na remoção de gases (Kuo, Chen et al. 2007), decomposição de poluentes atmosféricos (Vorontsov, Savinov et al. 1997) e sensores de gases (Zampetti, Pantalei et al. 2013).

Na área da medicina o titânio (Ti) e suas ligas, é um dos materiais mais amplamente utilizados para implantes médicos devido a suas excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão e excepcional biocompatibilidade com o corpo humano. A boa biocompatibilidade do Ti está relacionada com a fina camada protetora de óxido (TiO₂) formada espontaneamente na superfície do Ti em contato com a atmosfera. Devido a estas características têm sido amplamente utilizados para uso de implantes ortopédicos (Xu, Hu et al. 2006) e em implantes dentários (Yang, Wang et al. 2011).

Outra qualidade do TiO₂ é o potencial fotocatalítico bactericida utilizado na indústria têxtil em tecidos de algodão. O tecido é revestido com uma fina camada de dióxido de titânio nanoparticulado. Quando esta camada semicondutora é exposta a luz, com fótons de energia igual o maior do que a banda Eg (Band Gap) do dióxido de titânio os elétrons excitam-se até a banda de condução. Os elétrons excitados reagem com átomos de oxigênio do ar, criando radicais livres de oxigênio. Estes radicais de oxigênios são poderosos agentes oxidantes, que podem quebrar compostos do carbono através de reações de oxidação-redução (Montazer and Pakdel 2011).

Para produção de energia, o uso de células solares tem crescido nos últimos anos, estudos mostram células solares sensibilizadas por corante (DSSC's) com base em nano-cristais de TiO₂ (Hamadaniyan, Jabbari et al. 2012). Estes são de baixo custo e resultam em uma excelente alternativa comparada aos dispositivos fotovoltaicos inorgânicos convencionais.

2.2 MÉTODOS DE SÍNTESES PARA OBTENÇÃO DE TiO_2

2.2.1 Métodos de preparação de pós

Existem vários métodos de sínteses para obtenção de pós, que são classificados em dois grandes grupos: métodos em solução e métodos em fase vapor.

Dentre alguns dos métodos de fase vapor são especialmente apropriados para crescimento de filmes finos e deposição em superfícies a deposição química de vapor (CDV- Chemical Vapor Deposition). Esta técnica é amplamente utilizada na área da indústria da cerâmica para cobrir uniformemente grandes superfícies em pouco tempo, em células solares, recobrimentos antirreflexos, células foto-eletróquímicas, capas dielétricas em capacitores de películas finas (Pierson 1999).

Outro método é a técnica de deposição física de vapor (PVD-Physical Vapor Deposition) que é a técnica mais usada para filmes finos devido ao processo ser mais lento e, por isso, mais preciso (Tavares, Marques et al. 2008). Outro método simples e de baixo custo é o SPD (Spray Pyrolysis deposition) no qual um aerossol, formado a partir de um precursor, é aquecido até evaporar e precipitar sobre o substrato desejado (Ranga Rao and Dutta 2007).

Entre alguns dos métodos em solução podemos citar a técnica Hidrotérmica onde a reação ocorre em autoclaves sob temperatura e/ou a pressão controlada em soluções aquosas. A temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo a pressão de vapor de saturação. A temperatura e a quantidade da solução adicionada na autoclave determinam em grande medida a pressão interna produzida. Trata-se de um método simples que é amplamente usado para a produção de pequenas partículas de cerâmica, por exemplo, nanotubos (Mourão, Junior et al. 2012).

O método solvotérmico é quase idêntico ao método anterior exceto que o solvente utilizado é não aquoso. No entanto, a temperatura pode ser muito mais elevada e uma variedade de solventes orgânicos com pontos de ebulição maior podem ser empregados. Este método normalmente tem melhor controle do tamanho, forma, e da cristalinidade das nanopartículas de TiO_2 (Wahi, Liu et al. 2006). É um método versátil para a síntese de uma grande variedade de nanopartículas.

O método mais utilizado para sínteses de óxidos nanoestruturados na forma de pós e o método conhecido como Sol-Gel. Esta técnica consiste na formação de uma suspensão coloidal a partir do uso de precursores metálicos, “Alcóxidos” (Okamura and Bowen 1986), onde ocorrem reações de hidrólise e condensação que resultam na formação do gel. Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes (C. J. Brinker 1991). Variando-se alguns parâmetros reacionais podem ser obtidos materiais com diferentes propriedades morfológicas e óptico-eletrônicas (Valencia, Vargas et al. 2013). Neste trabalho foi usado este método para obtenção de dióxido de Titânio nanoestruturado, por ser simples e de baixo custo.

2.3 *MÉTODO SOL-GEL*

2.3.1 **Introdução**

Sem dúvida o método sol-gel é o mais utilizado para síntese de óxidos nanoestruturados na preparação de filmes finos, pós, e membranas (Su, Hong et al. 2004). Existem dois tipos de rotas conhecidas: rota não-alcóxido e rota alcóxido. Dependendo do método de síntese utilizado, podem ser obtidos óxidos com diferentes propriedades físicas e químicas.

O método de sol-gel tem muitas vantagens sobre outras técnicas de fabricação, tais como pureza, homogeneidade, flexibilidade na introdução de contaminantes em concentrações elevadas, estequiometria de controle, facilidade de processamento, controle sobre a composição, e a capacidade para revestir áreas grandes e complexas (Carp, Huisman et al. 2004).

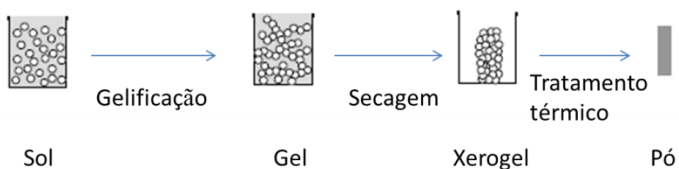
Neste trabalho se discutirá o método sol gel usando a rota dos alcóxidos metálicos, em particular dos alcóxidos do titânio.

Este processo consiste na fabricação de redes formadas por elementos inorgânicos, obtidos por meio de um processo químico, que se inicia a partir da reação de hidrólises de alcóxidos metálicos, continuando com reações de condensação para formar uma dispersão coloidal homogênea chamada sol. Este pode ser descrito como uma dispersão de partículas que possuem um diâmetro no intervalo entre um

nanómetro (10^{-9} m) e um micron (10^{-6} m); as partículas individuais dos precursores puros (as moléculas do alcóxido e da água) são de menor tamanho que as partículas coloidais no sol durante a reação.

O sol está formado por partículas de óxidos metálicos de tamanho coloidal suspensas em um meio contínuo, cujo tamanho varia em função do tempo (gelificação) até a formação de uma estrutura de tamanho macroscópico chamado gel. O gel é uma malha polimérica rígida que, quando esta úmida, tem aparência de uma gelatina e quando seca forma um pó (devido aos esforços internos durante o processo de secagem). O material obtido é um vidro poroso, cuja porosidade depende das condições de reação e do processo de secagem. Para redução da porosidade do gel, com o aumento da densidade, é necessário tratamentos a temperaturas cada vez mais altas. Quando se atinge a temperatura de fundido se obtém a densidade normal do vidro, obtido pelo método de fusão (C. J. Brinker 1991). Na Figura 4 podemos observar as diferentes etapas do processo.

Figura 4 - Esquema simplificado do processo Sol Gel para obtenção de materiais Cerâmicos.



(C. J. Brinker 1991).

O sol pode ser preparado em meio ácido, básico ou neutro. O pH do sol modifica substancialmente tanto a estrutura das partículas, como as propriedades dos óxidos. Adicionalmente, o pH controla o tempo de reação modificando as reações de hidrólises e condensação (Zhou, Cao et al. 2006).

Em diversos trabalhos (Zhou, Cao et al. 2006), a hidrólise de alcóxidos de titânio é realizada utilizando um catalisador ácido que permite o controle experimental da velocidade e a duração da reação de hidrólise. Os catalisadores ácidos ou básicos podem influenciar na velocidade da hidrólise e na condensação, modificando, portanto, a estrutura dos produtos obtidos (Pecchi, Reyes et al. 2001).

2.3.2 Características dos precursores

Os alcóxidos são compostos que tem um hidrocarboneto unido a um oxigênio, o qual está ligado com um elemento metálico (M). Dependendo do tipo de ligação e do radical orgânico as propriedades físicas e químicas destes compostos variam; estas estão diretamente relacionadas com o carácter iónico da ligação M-O no alcóxido.

Os alcóxidos metálicos apresentam grandes diferenças em suas propriedades dependendo primeiramente, da posição do metal na tabela periódica e logo do grupo alquila. Muitos óxidos estão fortemente associados por forças intermoleculares as quais dependem do tamanho e da forma do grupo alquila. A Tabela 2 mostra alguns radicais alcóxido utilizados comumente.

Tabela 2 - Radicais alcóxido comumente utilizados no processo Sol Gel.

<i>Alcóxido</i>	<i>Grupo Alquila</i>
metoxi	- OCH ₃
Etoxi	- OCH₂CH₃
n-propoxi	- O(CH ₂) ₂ CH ₃
iso-propoxi	H ₃ C(- O)CHCH ₃
n-Butoxi	- O(CH ₂) ₃ CH ₃

(C. J. Brinker 1991).

2.3.2.1 Grau de Oligomerização

A formação de oligômeros ocorre devido a expansão da esfera de coordenação do metal, por meio de ligações intermoleculares com átomos doadores de grupos alcóxidos vizinhos. A oligomerização de alcóxidos, por possuir a tendência a maximizar seu número de coordenação, pode se levar a cabo usando os orbitais metálicos vazios que aceitam o par eletrônico do oxigênio proveniente das ligações dos alcóxidos. O grau de associação depende da natureza do átomo metálico central e do grupo alquila, em alguns casos se tem demonstrado que o grau de oligomerização dos alcóxidos metálicos em solução, é função da

natureza do solvente e da concentração do soluto (C. J. Brinker 1991). Em geral, pode-se dizer que a complexidade molecular aumenta com o tamanho do átomo central.

Do ponto de vista estrutural (Bradley 1958) propõe uma teoria na qual relaciona o grau de oligomerização com o número de coordenação do átomo Central. De acordo com esta teoria, os alcóxidos escolhem a menor unidade estrutural possível, quando os átomos tem um alto número de coordenação. O grau de polimerização varia em função do avanço das reações de hidrólises e condensação.

2.3.2.2 Reação com Álcoois

A modificação química de alcóxidos de metais de transição com álcoois é geralmente utilizada para retardar a hidrólise e as taxas de reação de condensação, a fim de controlar a via de condensação do polímero em evolução (C. J. Brinker 1991).

Quando os alcóxidos são dissolvidos no seu álcool correspondente, se considera que o solvente é um meio inerte e não interfere no processo químico, porém se são dissolvidos em álcoois com diferente radical orgânico, o álcool interage com os alcóxidos e modifica suas propriedades originais.

Dois casos diferentes são conhecidos:

- a) Alcóxidos dissolvidos em seus álcoois correspondentes.
- b) Alcóxidos dissolvidos em álcoois com diferentes grupos orgânicos.

Quando o álcool tem o mesmo radical alquilo que o alcóxido, como produto das reações de hidrólises e condensação, obtém-se novamente este mesmo álcool que faz parte do equilíbrio. A reação resulta mais complexa quando o álcool ($R'OH$) é diferente do grupo alcóxido no precursor, onde pode ocorrer um intercâmbio de grupos alquilo; isto é chamado "reação de alcoólises".

Este processo é representado na Figura 5:

Figura 5 - Esquema do processo de reação de Alcoólises.



(Segal 1989).

No processo sol gel as reações de alcoólise são aproveitadas para obter-se uma maior homogeneidade na solução inicial, assim como para variar as velocidades de hidrólises e a reatividade dos precursores.

2.3.2.3 Reação de Hidrólise

A facilidade com que reagem os alcóxidos metálicos com água é uma propriedade fundamental para aplicação direta no processo sol-gel.

A hidrólise é o meio pelo qual um alcóxido se transforma em óxido tendo como intermediários grupos hidroxila. Uma vez que estes são formados, inicia a reação de condensação.

As duas reações ocorrem quase simultaneamente, e é difícil descrever o processo de forma separada; na Figura 6 são representadas estas reações.

Figura 6 - Esquema dos processos de Hidrólise e Condensação.

Hidrólise



Condensação



(Mehrotra 1988).

O controle da concentração da água é muito importante, já que desta depende o tipo de sólido que se quer obter. Quando a reação ocorre em quantidades estequiométricas de água se obtém produtos poliméricos do tipo representado na Figura 7.

Figura 7 - Produtos poliméricos devido a quantidades estequiométricas de água.



(Bradley, Mehrotra et al. 2001).

Estes compostos foram estudados por (Bradley, Mehrotra et al. 2001) e constituem as espécies intermediárias entre os alcóxidos monoméricos, oligômeros e os óxidos macromoleculares.

2.3.3 Reações no processo Sol-Gel

No nível do grupo funcional, duas reações são as mais importantes para descrever o processo Sol Gel: a hidrólise e a condensação. Como comentado é difícil separar estas duas reações já que ambas ocorrem de forma quase simultânea, formando intermediários como os grupos etoxi (-M-OR), grupos hidroxila (-M-OH) e grupos metaloxano -(M-O-M).

2.3.3.1 Hidrólises

A hidrólise ocorre quando o alcóxido e a água são misturados, utilizando como solvente o álcool correspondente (ROH), o qual também se obtém como subproduto da reação, como indicado na Figura 8.

Figura 8 - Reação de Hidrólises.



Esta reação de hidrólise pode ser completa, levando à substituição de todos os grupos orgânicos, ou apenas parcial dependendo fundamentalmente da razão entre o alcóxido e a água.

2.3.3.2 Condensação

Na reação de polimerização ou de condensação, reagem entre si os grupos intermédios formados na reação de hidrólises para gerar redes poliméricas do tipo - M-O-M-. Esta última reação determina a estrutura primaria dos géis e também suas propriedades.

Figura 9 - Reação de Condensação.



Devido a que as reações de hidrólises e condensação ocorrem quase simultaneamente estas não se realizam de forma total. Na Figura 9 está representada, de forma simplificada, a reação de condensação entre duas moléculas que sofreram hidrólise total, podendo a condensação ocorrer entre quaisquer moléculas que tenham sofrido um diferente número de hidrólises dos seus grupos - OR. A reação, pode dar-se entre uma molécula com apenas um grupo hidrolisado e uma molécula que não tenha sofrido qualquer hidrólise, onde um dos produtos da reação será o álcool respectivo ROH.

A reação de condensação pode originar precipitados e gel em quantidades que dependem dos parâmetros da reação. Alguns parâmetros encontrados empiricamente são (Mehrotra 1988):

- Concentração da água e do Alcóxido:
- Temperatura
- Tempo da Reação
- Natureza do dissolvente
- pH da reação.

2.3.4 Secagem do Gel

A secagem do gel acontece logo que é atingido o ponto de gelificação e envolve uma série de processos tais como: evaporação da água ocluída no gel, evaporação do solvente, eliminação dos resíduos orgânicos, desidroxilação do gel, mudanças estruturais e micro estruturais. Quando o gel é seco se produz uma grande contração na sua estrutura de rede, até formar um gel, de maior consistência, que posteriormente se transforma em um sólido, conhecido como **xerogel**.

2.3.5 Tratamento Térmico

O tratamento térmico (ou sinterização) é um processo onde os materiais são submetidos a temperaturas elevadas e próximas a sua temperatura de fusão. Este processo gera uma alteração na estrutura microscópica do material. A estrutura dos xerogéis é fortemente dependente das condições que prevalecem durante a hidrólise.

Quando os géis são aquecidos, os grupos alquila e hidroxila são removidos por reações de condensação que causam grande perda de peso. Estas reações produzem novos reticulados e tornam rígida a estrutura. As reações de condensação e de pirólise, que ocorrem durante o aquecimento de um xerogel liberam um grande volume de gás que pode gerar uma alta pressão por causa da baixa permeabilidade dos pequenos poros da rede. Conseqüentemente, xerogéis podem rachar quando aquecidos entre a temperatura ambiente e 400 ° C. Normalmente este dano é evitado com taxas de aquecimento lentas ou por etapas (C. J. Brinker 1991).

2.3.6 Vantagens e desvantagens

O processo sol-gel apresenta certas vantagens e desvantagens com respeito aos métodos tradicionais para preparar materiais, entre eles a formação de esferas, fibras, e diversos materiais cerâmicos (Mackenzie 1988).

Na Tabela 3 são mostradas algumas destas, citadas por vários autores.

Tabela 3 - Vantagens e Desvantagens do processo Sol Gel.

Vantagens	Desvantagens
Formação de fases cristalinas a partir dos novos materiais amorfos.	Custo elevado da matéria prima.
Os materiais obtidos apresentam grande homogeneidade e pureza.	Alta contração dos materiais de partida durante o processo.
Baixas temperaturas de síntese o que minimiza as perdas por evaporação e consumo de energia.	Tempos de processado um pouco extensos.
Pode-se dopar ao material com uma grande quantidade de diferentes materiais orgânicos e inorgânicos.	Poros residuais muito finos.
Existe a formação de pré-redes inorgânicas em solução.	Hidroxilas residuais.
A velocidade de reação e as propriedades do sólido final podem ser controladas desde a primeira etapa do processo.	Carbonos residuais.
Pode-se controlar o grau de hidroxilação na superfície do sólido final.	
A estrutura do gel obtido pode ser controlada desde a reação de hidrólises mediante a adição de catalisadores ácidos ou básicos.	

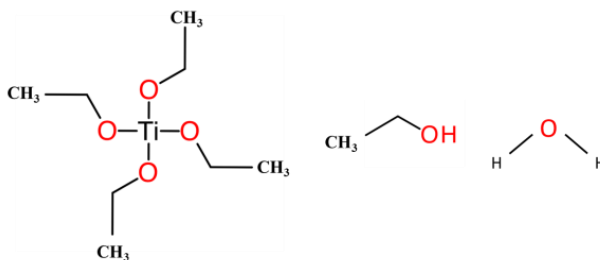
(Mackenzie 1988), (Segal 1989), (Debecker, Hulea et al. 2013).

Muitas destas desvantagens podem ser eliminadas na preparação de alguns materiais e outras apresentam problemas só para alguns materiais preparados por este processo.

2.4 SÍNTESES SOL-GEL DE TiO_2

Neste trabalho foram sintetizados pós de dióxido de titânio utilizando o alcóxido conhecido por Etóxido de Titânio $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Titanium Ethoxide), seu álcool correspondente Etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (solvente) e água destilada deionizada H_2O . A estrutura química destes compostos é representada na Figura 10.

Figura 10 - Etóxido de Titânio (esquerda), Etanol (centro) e Água (direita).

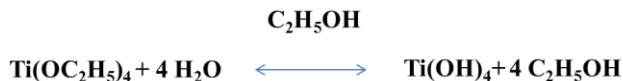


A partir da literatura (Barringer and Bowen 1985) e possível adotar um mecanismo para as reações que descrevem o processo de obtenção do TiO_2 pelo método de sol-gel, sendo similar ao apresentado na Figura 6 como caso geral.

A reação global para a precipitação das partículas de óxido de Titânio consiste de duas etapas, hidrólise e condensação, podendo ser descrito pela Figura 11:

Figura 11 - Reações de Hidrólise e Condensação do Óxido de Titânio sintetizado.

Hidrólise



Condensação



A reação de hidrólise tem quatro possíveis passos intermédios:

Figura 12 - Etapas de hidrólise.



A reação de condensação é o modo pelo qual as espécies de hidrólise polimerizam para formar produtos de peso molecular mais elevado, núcleos e, posteriormente partículas.

Figura 13 - Etapas de Condensação.



Embora a velocidade de reação para a equação 5 esteja prevista para ser mais rápida do que para a equação 6, o mecanismo dominante depende das velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação e do número de grupos hidroxila nas principais espécies de hidrólise.

A reação inicia através da hidrólise do alcóxido onde ocorre o ataque nucleofílico por parte do oxigénio da água (com carga parcial negativa) ao Ti (que possui uma carga parcial positiva), com a transferência de um próton da água H^+ para o grupo $\text{-OC}_2\text{H}_5$ do Ti e posteriormente ocorre a libertação da molécula de álcool resultante $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

No segundo passo, quando começam a se formar os primeiros grupos hidroxila OH^- dá-se início à reação de condensação. A continuação a carga parcial negativa do oxigénio do hidróxido HO^- é responsável pelo ataque nucleofílico à carga parcial positiva do Ti^+ com a transferência de um próton do grupo OH^- para o grupo $\text{-OC}_2\text{H}_5$ com a libertação final de uma molécula de álcool (Gotić, Ivanda et al. 1996).

A continuação deste processo de condensação dos grupos hidroxila restantes conduzem à polimerização das moléculas, originando cadeias cada vez maiores e/ou mais ramificadas que geram a gelificação da solução. Esta passa de um estado correspondente a um líquido viscoso para um estado correspondente a um sólido (gel) com certo carácter elástico em que uma fase líquida composta pelos co-solventes e pelo subproduto água se encontra retida e confinada no interior dos espaços vazios da rede polimérica. O equilíbrio entre estes processos determina o tipo de estrutura do gel.

Na Figura 14 é apresentado um fluxograma representativo das diferentes etapas do processo de síntese que foi inclusive empregado neste trabalho para a obtenção dos pós de dióxido de titânio.

Figura 14 - Fluxograma das etapas do processo de Sínteses para obtenção do dióxido de titânio nanoestruturado.



3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi sintetizar dióxido de titânio nanoestruturado na fase *Anatase* através do método Sol-Gel a partir do alcóxido de titânio.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Definir uma rota de síntese que permita reproduzir a amostra;
- b) Avaliar o efeito dos parâmetros de sínteses: temperatura, relação água/alcóxido;
- c) Determinar o tempo e a temperatura do tratamento térmico para obtenção do dióxido de titânio nano na fase *Anatase* cristalina adequada;
- d) Caracterizar morfológica, estrutural e quimicamente o material nanoestruturado antes e após o tratamento térmico mediante as técnicas de DRX, TGA, DSC, Raman e MET.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 MATERIAIS

O precursor empregado nas sínteses foi adquirido da Sigma-Aldrich, referência do produto: 244759, Titanium(IV) ethoxide.

Foi utilizado Álcool etílico (Vetec) e álcool etílico seco para a preparação das amostras. Peneiras moleculares (3 e 4 Å) – Merck foram utilizadas para secagem do Álcool etílico, previamente ativadas em mufla a 300°C por um período de 3h e mantidas em dessecagem a vácuo até o uso, para a preparação das amostras C e D.

4.2 UNIDADE EXPERIMENTAL

4.2.1 Método 1

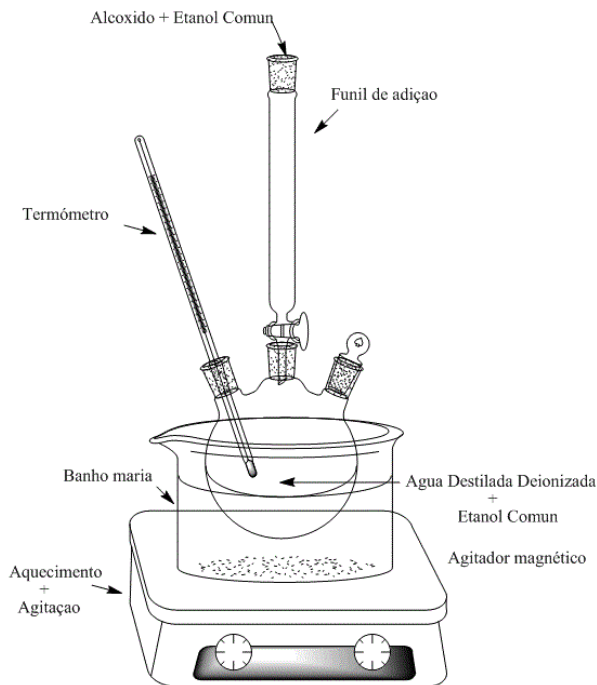
A unidade experimental para a síntese do óxido de titânio utilizada neste trabalho é composta por um balão de três bocas, um termômetro, um funil de adição e um agitador magnético com controle de temperatura e agitação.

Para a medida do pH foram usadas fitas indicadoras por cores da Merck. Para a filtragem do material (gel) foi utilizada uma bomba de vácuo, funil de büchner, papel de filtro e um kitassato.

Para a secagem do gel foi utilizada uma estufa a vácuo e para a moagem do material um almofariz de ágata.

A Figura 15 mostra esquematicamente a unidade experimental utilizada para a síntese do TiO_2 (amostras A e B – elaboradas com etanol no aparato da figura 15 com parâmetros de reação detalhados na tabela 4).

Figura 15 - Unidade experimental do método 1.



Desenhada usando o Software ChemBioDraw Ultra 11.0.

4.2.2 Método 2

Considerando que o sistema no método 1 apresentou perdas por evaporação, e a impossibilidade de um gotejamento controlado devido à pressão interna do sistema, a unidade experimental foi modificada com a intenção de se obter um controle mais preciso dos parâmetros da reação.

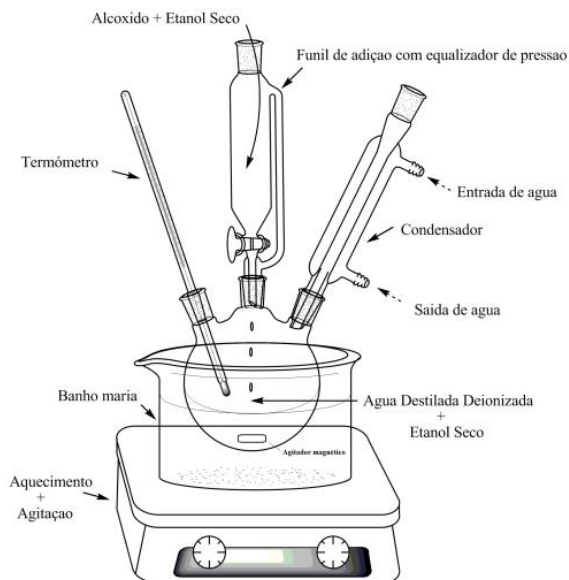
Foi substituído o funil de adição pelo funil de adição com equalizador de pressão e foi colocado um condensador. Veja Figura 16.

Esta nova unidade experimental é simples e de baixo custo e permite o controle da reação variando os diversos parâmetros, tais como tempo e gotejamento do precursor e também o controle da temperatura da reação.

Devido a incerteza quanto ao percentual de água no etanol comum neste sistema utilizou-se etanol seco (não hidratado).

A Figura 16 apresenta esquematicamente a unidade experimental utilizada para a síntese do TiO_2 (amostras C e D – elaboradas com etanol seco no aparato da figura 16 com parâmetros de reação detalhados na tabela 4).

Figura 16 - Unidade experimental do método 2.



4.3 SÍNTESES

4.3.1 Procedimento experimental

Em um balão de 500 ml de três bocas, método 1 ou método 2, foi adicionado 100 ml de etanol e água destilada deionizada. A razão molar r entre a água e o alcóxido é $r \equiv [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}(\text{OR})_4] = 15 - 100$. A solução foi agitada e aquecida até atingir a temperatura desejada com banho de glicerina.

Com auxílio de um funil de adição, sob agitação foram adicionados gota-a-gota uma solução de 100 ml de Etanol e Titânio Etóxido ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$, 0.32 mol L^{-1}). Após ter adicionado a totalidade do

precursor, a mistura final foi agitada por mais 2 horas mantendo sempre a temperatura no valor desejado (ver tabela 4). O pH da solução final em todas as sínteses se manteve em 7.

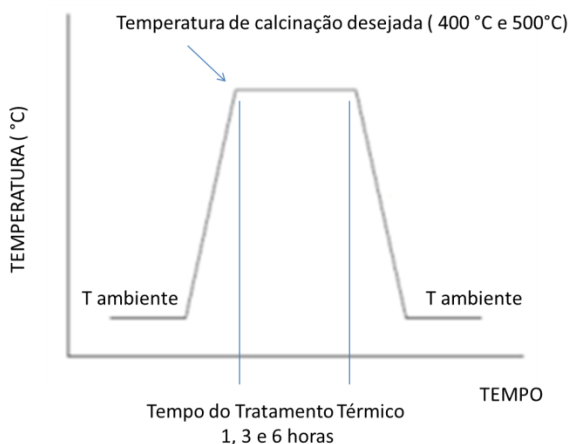
O precipitado da amostra *A* (Gel) foi filtrado e lavado com água destilada deionizada a temperatura ambiente. Os precipitados das amostras *B*, *C* e *D* foram colocados em banho de ultrassom durante 15 minutos e logo foram filtradas e lavadas com água destilada e deionizada a 40°C. O produto final (Xerogel) foi seco em estufa em vácuo a 90°C por 12 horas. (Ver Tabela 4).

4.4 TRATAMENTO TÉRMICO

O objetivo do tratamento térmico é aumentar o grau de cristalinidade do material e obter a fase adequada, sem aumentar de forma considerável o tamanho do agregado. O processo consiste em aquecer a amostra desde a temperatura ambiente até a temperatura desejada, por exemplo, 400°C e 500°C (Wahi, Liu et al. 2006). Alcançada esta temperatura a mantém-se durante 1, 3 ou 6 horas.

Posteriormente se procede à retirada da amostra até restabelecer a temperatura ambiente. Um diagrama do tratamento térmico e do resfriamento é representado na Figura 17.

Figura 17 - Esquema do tratamento térmico.



4.5 MATERIAIS SINTETIZADOS

Durante a realização deste trabalho foram sintetizadas várias amostras e realizados os tratamentos térmicos correspondentes. Todas as amostras foram caracterizadas por DRX, MET, TGA, DSC e Raman.

Na Tabela 4 são apresentados os experimentos de sínteses realizados.

Tabela 4 - Materiais sintetizados e tratamentos térmicos.

AMOSTRA	TEMPERATURA DE REAÇÃO °C	MÉTODO	TEMPO GOTEJAMENTO horas	TEMPO REAÇÃO horas	TEMPERATURA CALCINAÇÃO °C	TEMPO CALCINAÇÃO horas	RELAÇÃO H ₂ O/ETOXI	ETANOL
TIO2-A	95	1	0.5	2			16.3	COMUM
TIO2-A-400-1					400	1		
TIO2-A-400-3					400	3		
TIO2-A-500-3					500	3		
TIO2-A-500-6					500	6		
TIO2-B	80	1	0.5	2			16.3	COMUM
TIO2-B-400-1					400	1		
TIO2-B-400-3					400	3		
TIO2-B-500-3					500	3		
TIO2-B-500-6					500	6		
TIO2-C	80	2	1.5	2			20	SECO
TIO2-C-500-1					500	1		
TIO2-C-500-3					500	3		
TIO2-C-500-6					500	6		
TIO2-D	80	2	1.5	2			100	SECO
TIO2-D-500-1					500	1		
TIO2-D-500-3					500	3		
TIO2-D-500-6					500	6		

5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1 Difração de Raios X

A espectroscopia de raios X se baseia na medida da emissão, absorção, dispersão, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Os raios X são uma radiação de comprimento de onda da ordem de angstrom produzida pela diminuição de elétrons de elevada energia ou pelas transições de eletrônicas de elétrons que se encontram nos orbitais internos dos átomos. Quando os raios X são dispersos pelo entorno ordenado de um cristal, ocorre interferência (tanto construtivas como destrutivas) entre os raios dispersados. Devido as distâncias entre os centros de dispersão serem da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação incidente, resulta o fenômeno de difração (Skoog 2006).

Para determinar a estrutura de um material e por tanto, ter certeza das posições dos átomos na rede, se utiliza um feixe colimado de raios X que incide sobre a amostra e logo se medem os ângulos nos quais o raio é difratado. A longitude de onda dos raios X se expressa em nanômetros, e se relaciona com a energia de raios X, expressa em unidades de quilo elétron-volts (keV) segundo a equação:

$$\lambda = 1240 / E$$

onde:

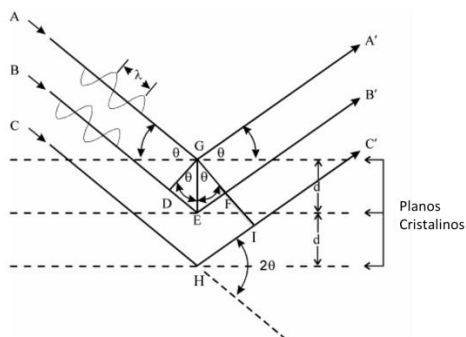
λ : comprimento de onda dos raios X.

E : energia dos raios X.

Especificamente para estudar a estrutura cristalina por técnicas de difração e necessário utilizar uma longitude de onda comparável com o espaço interatômico dos cristais ($\sim 1\text{\AA}$), por esta razão se utilizam raios X, nêutrons y elétrons.

Em materiais cristalinos, para um determinado comprimento de onda e uma direção do feixe incidente, observam-se picos de radiação dispersada (Klug 1974). Os picos na intensidade da radiação dispersada ocorrem, segundo a Lei de Bragg, Figura 18:

Figura 18 - Esquema representativo da difração de raios X por planos espaçados regularmente de átomos em um cristal. (Klug 1974).



- 1) Quando os raios X incidem na superfície do cristal formando um ângulo θ , a dispersão ocorre devido a interação da radiação com os átomos localizados em G, E e H.
- 2) Se a distancia $DE + FE = n \lambda$, onde n é um número inteiro, a radiação dispersada estará em fase em GFI, e o material difratará a radiação incidente.
- 3) Se as distâncias $DE = FE = d \text{ sen } \theta$, onde d é a distância interplanar do cristal.

Portanto podemos escrever as condições para o aparecimento de interferências construtivas:

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad \text{Lei de Bragg (Kittel 1956)}$$

Os raios X são difratados pelo cristal só se o ângulo de incidência satisfaz a condição:

$$\text{sen } \theta = n \lambda / 2 d$$

Para todos os demais ângulos ocorrem interferências destrutivas (Skoog 2006).

Esta técnica permite identificar se a amostra em questão é amorfa ou cristalina. A ausência de picos de difração está relacionado com materiais amorfos. Já para amostras cristalinas podem-se verificar as fases presentes por meio de comparação dos difratogramas usando as cartas cristalográficas catalogadas na *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Conhecendo-se os índices de Miller para cada pico do difratograma e as distâncias entre planos de difração, é possível calcular os parâmetros de rede a , b e c da célula unitária, assim como os valores dos ângulos α , β , γ do material sintetizado.

Podemos destacar que um material cristalino não é necessariamente monocristalino já que um monocristal é formado por uma rede de células unitárias alinhadas em uma única direção. Os materiais policristalinos são formados por vários monocristais ou cristalitos, que se podem diferenciar entre si por mudanças na fase cristalina ou, simplesmente, por modificações na orientação da rede cristalográfica.

Como a amplitude da onda difratada está associada ao tamanho do cristalito, a forma dos picos de difração fornece informação sobre o tamanho daqueles cristalitos (Cullity 1978).

Usando a formula de Scherrer podemos calcular o tamanho de cristalito L_{hkl} :

$$L_{hkl} = k\lambda / \beta \cos\theta$$

onde λ é comprimento de onda da radiação incidente, β é a largura da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (radianos), k é uma constante que depende da forma dos cristalitos com valores próximos a um e θ é o ângulo de Bragg (radianos) (Hindeleh and Johnson 1980).

Os estudos de difração de raios-X (DRX) foram realizados em um difratômetro PanAnalytical X'Pert multipropouse PRO equipado com detector X'celerator utilizando radiação Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, no modo 2θ variando no intervalo de 10° a 100° ; o passo angular utilizado foi de $0,033^\circ$.

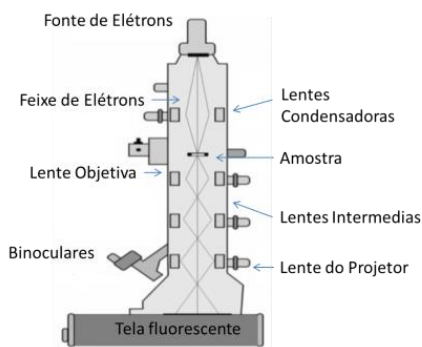
5.2 *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no LCME da UFSC sendo utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (MET), JEOL-JEM 1011, operando com energias do feixe de elétrons em 100 keV.

Esta técnica foi empregada para o estudo morfológico dos pós, a fim de estimar tamanhos médios de partículas e identificar regiões cristalinas ou amorfas.

Microscopia Electrónica de Transmissão (MET) é uma técnica na qual um feixe de elétrons interage e passa através de uma amostra. Os elétrons são emitidos por uma fonte, concentrados e ampliados por um sistema de lentes magnéticas. A geometria do TEM é mostrada na Figura 19 onde o feixe de elétrons é concentrado por duas lentes condensadoras que controlam o brilho do feixe que passa a abertura do condensador e incide sobre a superfície da amostra (D.B. Williams 1996).

Figura 19 - Apresentação esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de (Kuntsche, Horst et al. 2011).



Os elétrons que são espalhados elasticamente passam através da lente objetiva; esta forma a visualização da imagem concentrando o novo feixe nas seguintes aberturas, o objetivo e a abertura da área selecionada são usados para escolher os elétrons dispersos elasticamente que irão formar a imagem do microscópio. Finalmente, o feixe vai para o sistema de aumento que é constituído por três lentes, a primeira e segunda lente intermédia controlam a ampliação da imagem e a terceira a lente do projetor. A imagem formada é mostrada em uma tela fluorescente ou no monitor ou ambos (D.B. Williams 1996).

5.2.1 Preparação das amostras

Foram preparadas as amostras para análise por MET em grade de cobre malha 300 com película de carbono (amorfo) utilizando o método de gotejamento.

A seguir são descritos os procedimentos de preparação:

- a) Pesagem: foi usado aproximadamente 0,010 g de pó para cada solução;
- b) Diluição em álcool etílico (99,999 puro): foi utilizado 5 ml em cada diluição;
- c) Agitação em ultrassom: as misturas (pó + álcool) foram submetidas à agitação por 10 minutos;
- d) Gotejamento na grade: utilizando uma pipeta de laboratório foi depositada uma única gota da solução em uma grade de cobre.
- e) Evaporação do álcool: foi deixado evaporar o álcool da grade, após 24hs da preparação foi utilizada para realizar as imagens no MET.

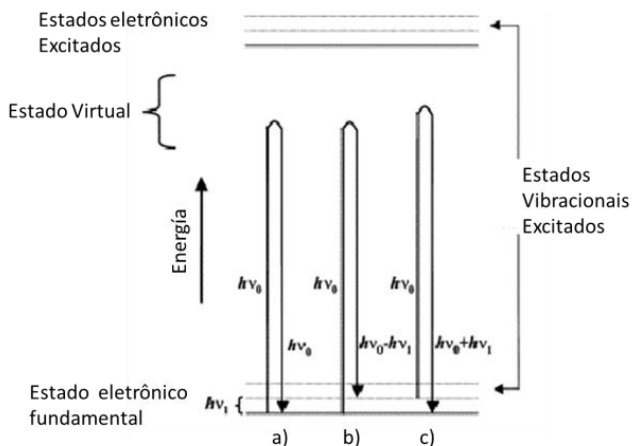
5.3 *Espectroscopia Raman*

Quando a radiação eletromagnética atravessa um meio material ocorrem vários fenômenos, entre eles o conhecido como dispersão de luz, elástica e não elástica. Na dispersão elástica, não ocorre nenhuma mudança na frequência de fótons ou alteração no seu comprimento de onda e energia (Das and Agrawal 2011).

Por outro lado, o espalhamento inelástico, que é acompanhado pelo deslocamento de frequência de fótons devido à excitação de vibrações moleculares em que o fóton pode ganhar ou perder certa quantidade de energia.

Assim, os três tipos de fenômenos podem ocorrer como se mostra a continuação na Figura 20.

Figura 20 - Diagrama de níveis de energia (a) Espalhamento Rayleigh, (b) Espalhamento Raman Stokes, e (c) espalhamento Raman anti-Stokes. Adaptado de (Smith and Clark 2004).



Em primeiro lugar, quando a luz incide sobre uma molécula esta pode interagir com a molécula, mas a troca líquida de energia (E) é igual a zero, de modo que a frequência da luz dispersa é a mesma que a da luz incidente ($E = E_0$). Este processo é conhecido como espalhamento Rayleigh.

Em segundo lugar, a luz pode interagir com a molécula e a troca de energia líquida é a energia de uma vibração molecular. Se a interação de fótons faz com que a luz obtenha energia vibracional da molécula, em seguida, a frequência da luz dispersa será maior do que a da luz incidente ($E = E_0 + E_V$), conhecida como espalhamento Raman anti-Stokes.

Em terceiro lugar, se a interação da molécula faz que obtenha energia a partir do fóton, a frequência da luz dispersa será menor do que a da luz incidente ($E = E_0 - E_V$), este processo é conhecido como Raman Stokes (Das and Agrawal 2011).

O efeito Raman pode fornecer informações sobre a estrutura molecular dos materiais a partir da modificação da configuração vibracional das moléculas devido à radiação incidente que depende dos tipos de ligações entre átomos e moléculas (Skoog 2006).

Cada amostra de um determinado material possui seu próprio conjunto vibracional molecular, que permite identifica-lo a partir de uma série de picos, cada qual deslocado pela frequência vibracional característica de cada molécula (John R. Ferraro 2003).

Estas características fazem que seja um método excepcional para a inequívoca identificação de materiais em qualquer forma física: gases, líquidos, soluções e sólidos cristalinos ou amorfos (Smith and Clark 2004).

As amostras foram analisadas usando um instrumento modelo innoRam, marca B&W TEK, Fonte laser de 532 nm realizadas no Laboratório de Materiais, Ensaio e Instalações Elétricas (LAMATE) do Departamento de Engenharia Eletrica - CTC da UFSC.

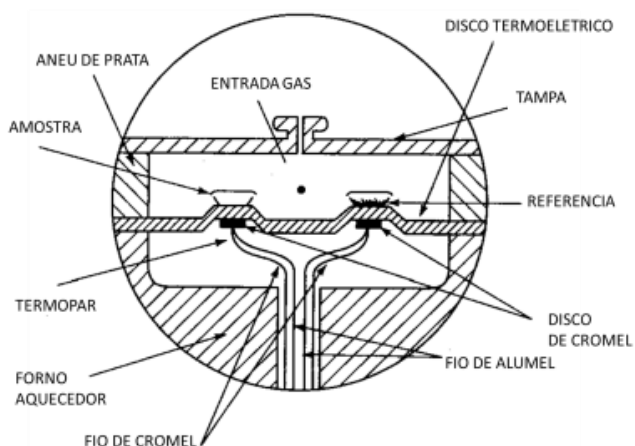
5.4 *Calorimetria Diferencial de Varredura*

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma das ferramentas analíticas mais úteis para investigar as propriedades térmicas de mudança de fase dos materiais (Zhou and Labuza 2011).

Esta técnica mede as diferenças no fluxo de calor entre uma amostra e uma substância de referência, em função da temperatura da amostra, enquanto ambas estão sujeitas a uma variação de temperatura controlada e programada.

A continuação na Figura 21 se apresenta um esquema de funcionamento de uma célula de DSC.

Figura 21 - Esquema de uma célula de DSC de fluxo de calor. Adaptado de (Skoog 2006).

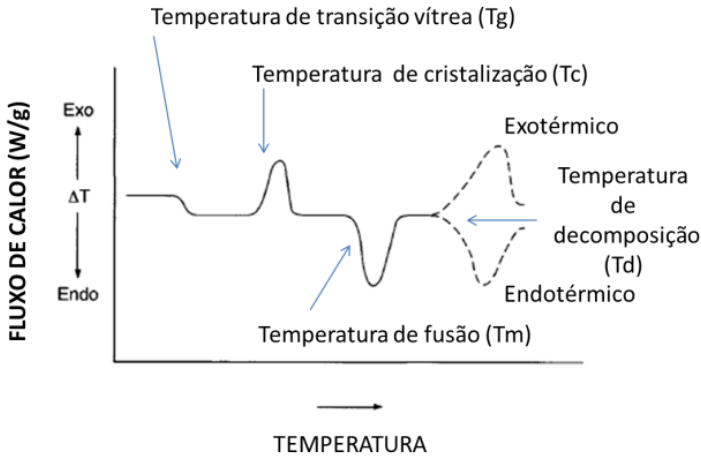


DSC detecta transições que implicam troca de energia, seja ganho de calor (processos endotérmicos) ou liberação de calor (processos exotérmicos). Exemplos de estes processos são as transições de fase (sólido-sólido o sólido-líquido), processos de cristalização, oxidações irreversíveis, desidratações, etc.

Esta técnica é muito adequada para comprovar a pureza de um material, examinando a forma e largura do pico obtido.

A partir de uma curva de DSC como mostrado na Figura 22, duas informações preciosas são obtidas: a temperatura em que as transições ocorrem, e a energia envolvida nelas. Quanto maior for o valor da energia envolvida em uma transição, maior a mudança na ordem molecular do material durante a transição de fase. O resultado é uma curva como a apresentada na figura abaixo, onde o eixo X é referente à temperatura em questão, e o eixo Y o fluxo de calor no sistema.

Figura 22 - Exemplo de uma curva genérica DSC. Adaptado de (Sandler, Karo et al. 1998).



As medidas de DSC foram determinadas utilizando o equipamento DSC-Q2000 sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

5.5 Análise termogravimétrica

A Termogravimetria (TG) baseia-se na medida da variação da massa de uma amostra quando é submetida a uma mudança de temperatura em uma atmosfera controlada.

Este método se define como um procedimento experimental para caracterizar um sistema (elemento, composto ou mistura) por medição de alterações nas propriedades físico-químicas a temperaturas elevadas como uma função do aumento da temperatura (Coats and Redfern 1963).

Os dois métodos principais são: (a) análise térmica diferencial, em que variações do "teor de calor" são medidas como uma função do aumento da temperatura e (b) análise termogravimétrica (TGA), na qual as alterações no peso são medidas como uma função do aumento da temperatura.

As duas técnicas (a) e (b) proporcionam informação relativa a determinados fenômenos físicos e químicos. Estes estão listados na Tabela 5 a continuação:

Tabela 5 - Fenômenos Físicos e Químicos que ocorrem em processos Termogravimétricos. Adaptado de (Coats and Redfern 1963).

<u>Fenômenos físicos</u>	<u>Fenômenos químicos</u>
Transição cristalina	Quimissorção
Transição de segunda ordem	De solvatação
Fusão	Decomposição
Vaporização	A degradação oxidativa
Sublimação	Reações de estado sólido
Absorção	Reações gás - sólido

Para caracterizar nossas amostras usamos a técnica TGA, os requisitos básicos para análise instrumental termogravimétrica são uma balança de precisão e um forno que pode ser programado por um aumento linear da temperatura em função do tempo.

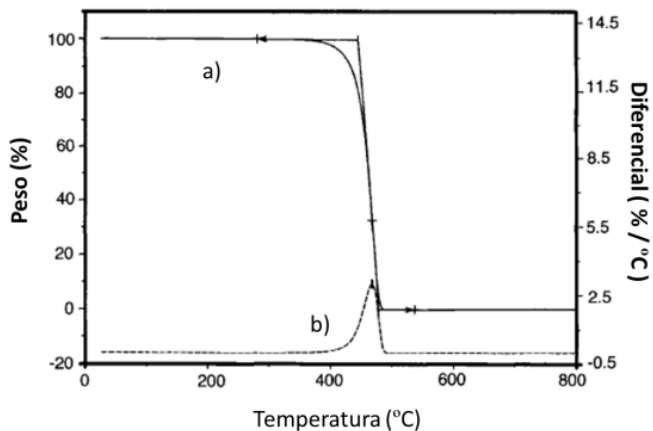
Esta técnica pode fornecer informações sobre todos os fenômenos listados acima, exceto transições cristalinas, fusões e as reações de estado sólido que ocorrem sem alteração no peso.

A amostra é colocada em uma panelinha onde se registra a massa inicial e logo se procede com a elevação da temperatura. À medida que a temperatura aumenta ocorrem diferentes processos sobre a amostra se esta não for termicamente estável.

A primeira etapa de decomposição é a desolvatação onde há perda de água de hidratação, e depois ocorre a decomposição térmica que depende de cada substância em estudo.

A curva de TGA da Figura 23 representa (a) a perda de peso da amostra ou (b) em forma diferencial (a mudança de peso da amostra com o tempo) em função da temperatura (Karo, Bonesteel et al. 1998).

Figura 23 - Curva termogravimétrica típica de perda de massa de um material, aquecida a taxa constante. Adaptado de (Karo, Bonesteel et al. 1998).



As medidas de análise termogravimétrica (TGA) foram tomadas em um aparelho Shimadzu com módulo TGA-50 com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 *Análise DRX*

Esta técnica foi empregada para analisar a estrutura cristalina das fases presentes nas amostras do ponto de vista qualitativo e quantitativo.

Foram obtidos padrões de difração de raios X, antes e após os tratamentos térmicos. São apresentados nas figuras 24-25-26-27 para as amostras *A*, *B*, *C* e *D*. O difratograma da amostra como preparada representa um sólido com pouca cristalinidade, enquanto que os materiais calcinados a 400 °C e 500 °C durante 1, 3 e 6 horas; exibiram linhas de difração mais definidas e com maior intensidade o que caracteriza a fase *Anatase* teórica segundo a literatura e os dados cristalográficos 94566-ICSD (I41/amd).

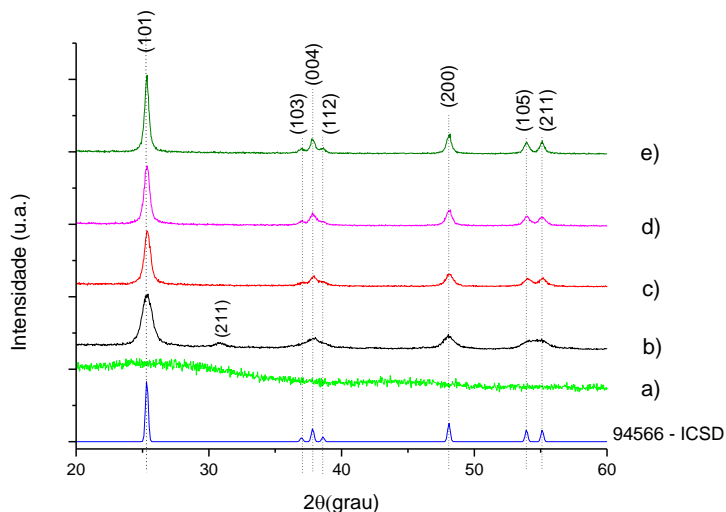
6.1.1 **Amostra A**

O difratograma da amostra *A* como preparada é apresentado na figura 24(a) e não mostra picos de difração definidos.

O material como preparado e posteriormente calcinado a 400°C, mostrado na figura 24(b) e 24(c), durante uma hora apresentou picos de difração da *Anatase* e um pico correspondente à fase *Brookita*. Após o tratamento com a mesma temperatura durante um tempo de três horas, a amostra passou a apresentar os picos de difração apenas da *Anatase*, o que indica a importância do tempo de calcinação, neste caso, para a obtenção da fase pura desejada.

A fim de se obter um material com a fase *Anatase* melhor definida foram realizados os experimentos com temperatura e tempo de calcinação maior. A figura 24(d) e 24(e) mostra os resultados de difração de raios X para experimentos realizados a 500 °C e três e seis horas de calcinação. Os resultados mostram que o material continua apresentando a fase *Anatase* com picos de intensidade mais definidos o que indica ser a fase pura e de boa cristalinidade.

Figura 24 - Difratomogramas correspondentes a amostra $\text{TiO}_2\text{-A}$: (a) como preparada; e tratadas termicamente à: (b) 400 °C durante 1 hora, (c) 400 °C durante 3 horas, (d) 500 °C durante 3 horas, (e) 500 °C durante 6 horas.



6.1.2 Amostra B

O difratograma da amostra B como preparada é apresentado na figura 25(a) e mostra picos de difração mais definidos em comparação com o difratograma da amostra A, como preparada, figura 24(a). Isto indica que uma temperatura menor de síntese pode ter tido influenciado já o aparecimento de alguma cristalinidade.

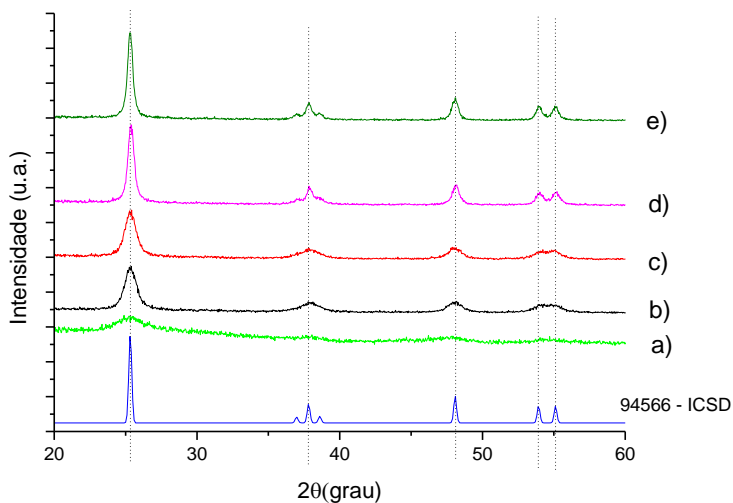
Os tratamentos térmicos da amostra B a 400 °C e 500 °C, tendo como tempos de tratamento, 1 h e 3 h com 400 °C, 3 h e 6 h. com 500 °C, tem seus difratogramas apresentados nas figuras 25(b), 25(c), 25(d) e 25(e). Observa-se no difratograma da amostra tratada a 400 °C que uma boa cristalinidade se desenvolve com relação a amostra como preparada. No difratograma da amostra tratada a 500 °C observa-se ainda uma melhora importante nesta cristalinidade observada.

Não foi observada para a amostra B a fase brookita.

Conclui-se destes resultados que um tratamento térmico de 500 °C durante 3 ou 6 horas da amostra B como preparada resulta numa amostra composta pela fase *anatase* pura com boa cristalinidade.

Baseado nestes resultados preliminares, adotaremos como temperatura de síntese para amostra como preparada (Xerogel), 80 °C e como temperatura de calcinação para obtenção do TiO₂, fase *anatase* pura e cristalina, a temperatura de 500 °C.

Figura 25 - Difratogramas correspondentes a amostra **TiO₂-B**: (a) como preparada; e tratadas termicamente à: (b) 400 °C durante 1 hora, (c) 400 °C durante 3 horas, (d) 500 °C durante 3 horas, (e) 500 °C durante 6 horas.



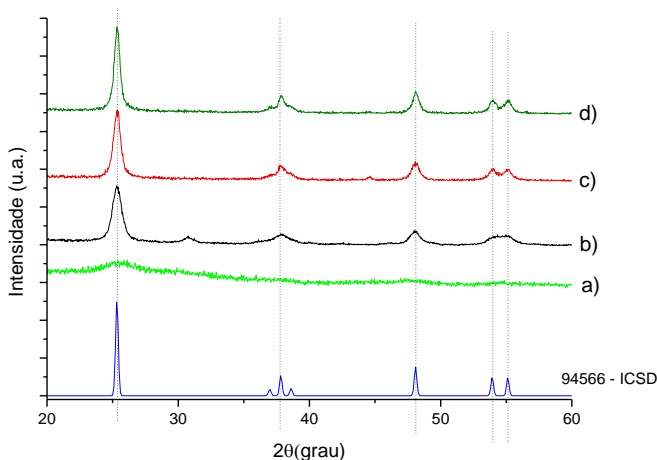
6.1.3 Amostra C

A amostra C, conforme mencionado anteriormente, foi preparada utilizando-se etanol seco, visando um melhor controle da relação molar entre a água e o alcóxido.

O difratograma da amostra C como preparada é apresentado na figura 26(a). Esta medida confirma a escolha da temperatura (80 °C) de preparação da amostra de partida (Xerogel).

A figura 26(b), 26(c) e 26(d) mostra os difratogramas da amostra C tratadas termicamente com 500 °C e diferentes tempos de tratamento. O material sintetizado calcinado a 500°C durante uma hora apresenta às linhas de difração da *Anatase* e um pequeno pico de difração correspondente à fase *Brookita*, o que sugere mais uma vez que para obtenção de outras fases o tempo do tratamento térmico tem um papel importante. É possível observar na Figura 26 para as amostras tratadas durante três e seis horas que o tempo melhora significativamente a cristalinidade do material.

Figura 26 – Difratogramas correspondentes a amostra $\text{TiO}_2\text{-C}$: (a) como preparada; e tratadas termicamente à 500 °C: (b) 1 hora, (c) 3 horas, (d) 6 horas.

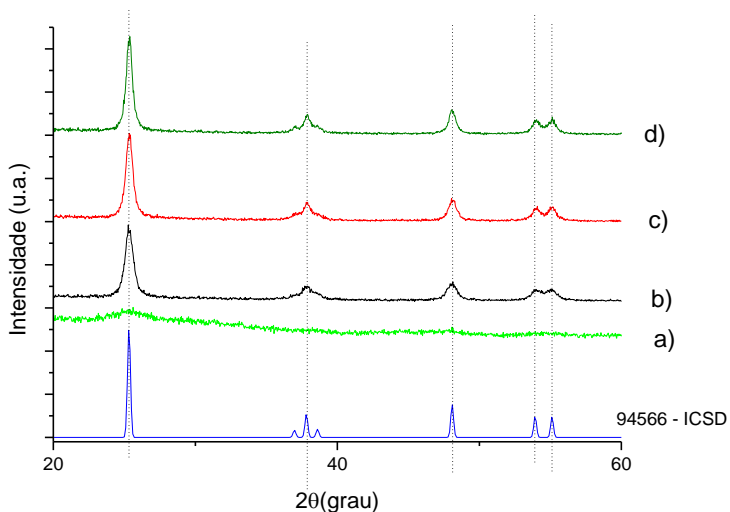


6.1.4 Amostra D

A amostra D, tratada a 500°C durante uma hora, somente apresenta os picos de difração característicos da *Anatase*, *Figura 27*. O que diferencia as amostras C e D (ambas preparadas com etanol seco) é a relação entre água/alcóxido, o que pode indicar que esta relação na amostra D, $r \equiv [H_2O]/[Ti(OR)_4] = 100$, favorece o crescimento da fase pura *Anatase*.

Esta relação pode ser ponto de partida para o estudo destas sínteses explorando conjuntamente outros parâmetros para obtenção de outras fases do dióxido de titânio.

Figura 27 – Difratomogramas correspondentes a amostra TiO_2 -D: (a) como preparada; e tratadas termicamente à 500 °C: (b) 1 hora, (c) 3 horas, (d) 6 horas.



Considerando-se as amostras A, B, C, e D, cujos métodos de preparação estão sintetizados na Tabela 4, pode-se concluir que com um tempo de calcinação de 6 horas a 500 °C, obtém-se a fase *Anatase* pura de tamanho de grão nanométrico.

6.1.5 Parâmetros de Rede e Fases obtidos a partir do Método de Rietveld

O método de Rietveld trata do refinamento de estruturas cristalinas. Refina parâmetros do modelo da estrutura e efeitos instrumentais sobre o diagrama de difração.

No método de Rietveld refinamentos por mínimos quadrados são realizados até obter-se o melhor ajuste entre o diagrama completo da difração do pó observado e o calculado baseado nos modelos propostos para as estruturas cristalinas (no caso de ter mais de uma fase). Levando em conta também efeitos óticos de difração, fatores instrumentais, e outras características da amostra (Rietveld 1969).

Existem diversos programas computacionais que utilizam o método de Rietveld para refinamento estrutural; nesta dissertação foram realizados os ajustes mostrados nas Figuras 28-29-30 e 31 utilizando o pacote de programas GSAS + EXPGUI (Dreele 1994, Toby 2001).

As Figuras 28, 29,30 e 31 apresentam os ajustes dos espectros de difração de raio X para as amostras A, B, C e D. A diferença entre o padrão experimental e o calculado por ajuste e mostrado sob os espectros experimental e teórico para cada medida.

As Tabelas 6, 7, 8 e 9 mostram os parâmetros de rede e composição das fases, obtidos como resultado dos ajustes para as amostras.

Figura 28 - Curvas experimentais e ajustes de Rietveld para Amostra A.

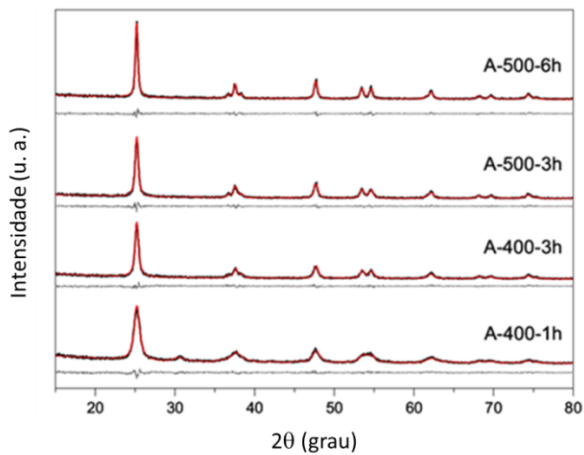


Tabela 6 - Dados dos ajustes de Rietveld da Amostra A.

amostra		Parâmetro de rede (Å)		
TiO ₂ -A	400 °C - 1h	a	3.8303(8)	Wt % 71,5(1)
		c	9.601(2)	
	400 °C - 3h	a	3.817(1)	28,5(2)
		b	5.502(8)	
		c	5.234(6)	
	500 °C - 3h	a	3.8273(4)	9.618(1)
		c	9.618(1)	
	500 °C - 6h	a	3.8267(3)	9.618(1)
		c	9.618(1)	

Figura 29 - Curvas experimentais e ajustes de Rietveld para Amostra B.

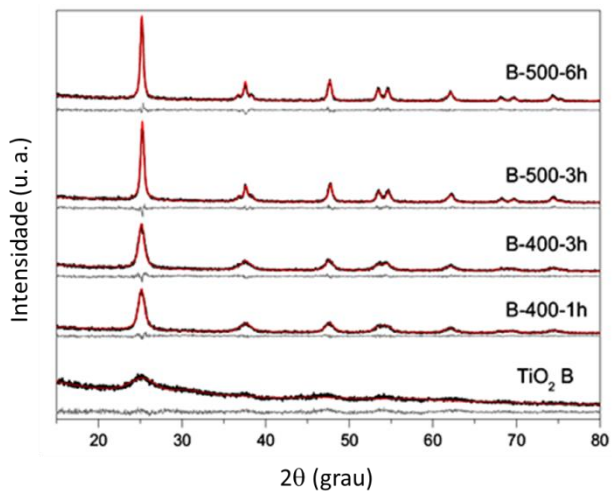


Tabela 7 - Dados dos ajustes de Rietveld da Amostra B.

TiO ₂ -B	Sintetizada	a	3.881(1)
		c	12.33(1)
	400 °C - 1h	a	3.829(1)
		c	9.600(3)
	400 °C - 3h	a	3.8292(5)
		c	9.602(2)
	500 °C - 3h	a	3.828(1)
		c	9.616(1)
	500 °C - 6h	a	3.827(4)
		c	9.615(1)

Figura 30 - Curvas experimentais e ajustes de Rietveld para Amostra C.

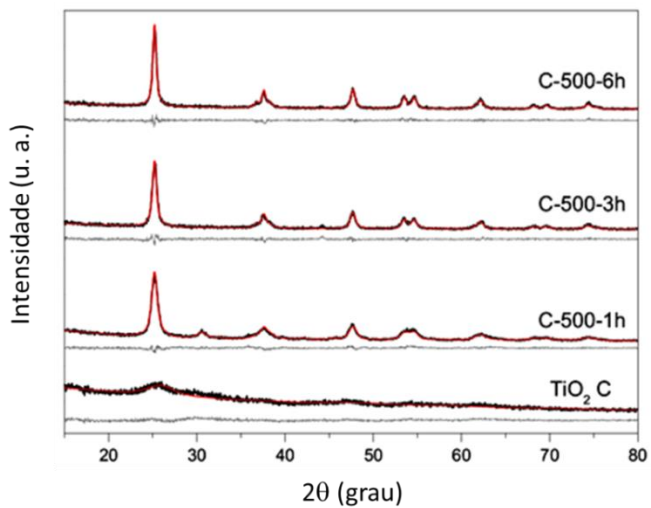


Tabela 8 - Dados dos ajustes de Rietveld da Amostra C.

TiO ₂ -C	Sintetizada	a	4.039(2)		
		c	11.63(3)		
	500 °C - 1h	a	3.8263(3)	Wt %	80,78(1)
		c	9.601(1)		
		a	9.343(1)	19,22(1)	
		b	5.509(6)		
		c	5.203(5)		
	500 °C - 3h	a	3.828(1)		
		c	9.613(1)		
	500 °C - 6h	a	3.827(1)		
c		9.612(1)			

Figura 31- Curvas experimentais e ajustes de Rietveld para Amostra D.

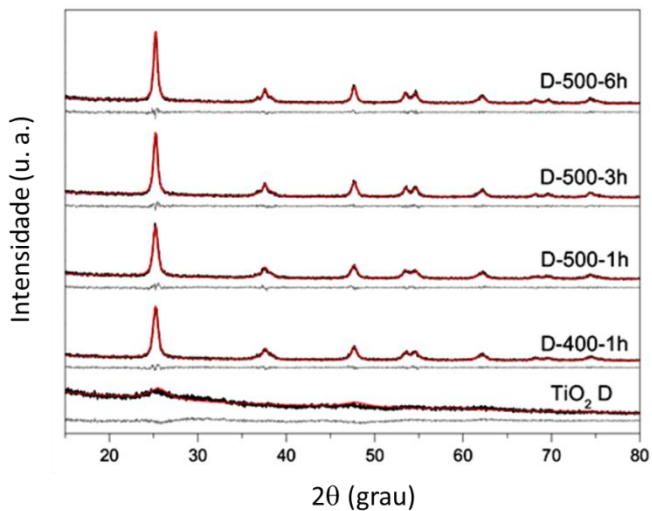


Tabela 9 - Dados dos ajustes de Rietveld da Amostra D.

TiO₂-D	Sintetizada	a	3.614(1)
		c	6.415(1)
	400 °C - 1h	a	3.8289(6)
		c	9.605(1)
	500 °C - 1h	a	3.8282(3)
		c	9.606(1)
	500 °C - 3h	a	3.826(1)
		c	9.612(1)
500 °C - 6h	a	3.827(1)	
	c	9.610(1)	

O ajuste de Rietveld do padrão DRX da maioria das amostras revelou a fase *Anatase* como única, com parâmetros de rede *a* e *c* da ordem dos parâmetros de rede teóricos (cartão ICSD nº94566) para esta fase.

Os padrões de DRX obtidos para as amostras tratadas a 500 °C durante três horas são praticamente idênticos ao padrão de DRX em seis horas, apresentando apenas pequenas variações nas intensidades e larguras dos picos.

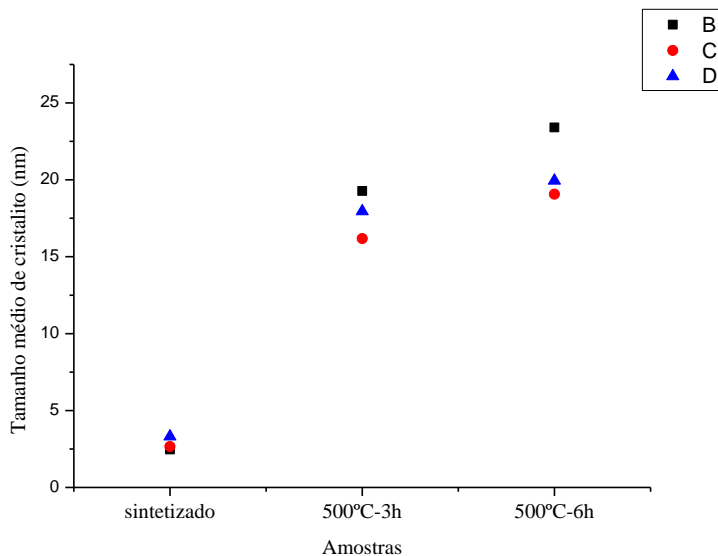
Já nas medidas DRX para as amostras *A* e *C*, tratadas a 400 °C e 500 °C respectivamente, durante uma hora, foi identificada a existência da fase *Anatase* e *Brookita*, possivelmente devido aos baixos tempos de tratamento térmico e as características dos parâmetros de sínteses.

6.1.6 Tamanho médio dos materiais obtidos

As variações nas intensidades relativas e largura dos picos observadas nos padrões DRX das amostras com aumento da temperatura e tempo de calcinação, estão relacionados com as variações dos tamanhos médios de cristalitos e nas frações de fases, respectivamente.

Os resultados dos ajustes Rietveld revelaram que quanto maior e o tempo de calcinação a uma temperatura determinada o tamanho médio dos cristalitos aumenta. A Figura 32 apresenta estes cálculos para as amostras *B*, *C* e *D* que possuíam um espectro com picos bem definidos.

Figura 32 - Tamanho médio de Cristalito.



sintetizado: como preparada.

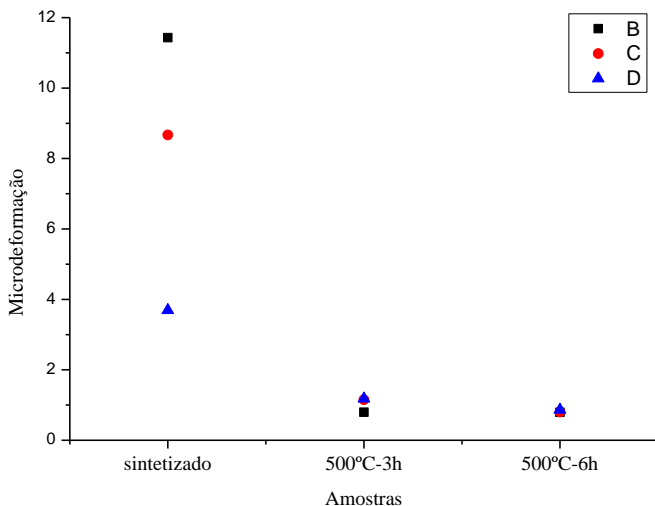
6.1.6 Microdeformação das estruturas

A Figura 33 mostra uma avaliação da microdeformação das estruturas a partir do ajuste de Rietveld.

Observa-se que existe uma diminuição das microdeformações com os tratamentos térmicos: seriam eliminados os defeitos e tensões e também a água e os grupos alcóolicos ainda existentes na rede.

Também podemos observar que a amostra D a qual tem uma relação água/alcóxido maior que as outras, apresenta uma menor deformação devido possivelmente a uma reação de hidrólise e condensação completa onde o alcóxido excedente se elimina já na preparação da amostra.

Figura 33 - Microdeformação percentual das estruturas das amostras em relação às estruturas teóricas.



sintetizado: como preparada.

6.2 Análise TGA

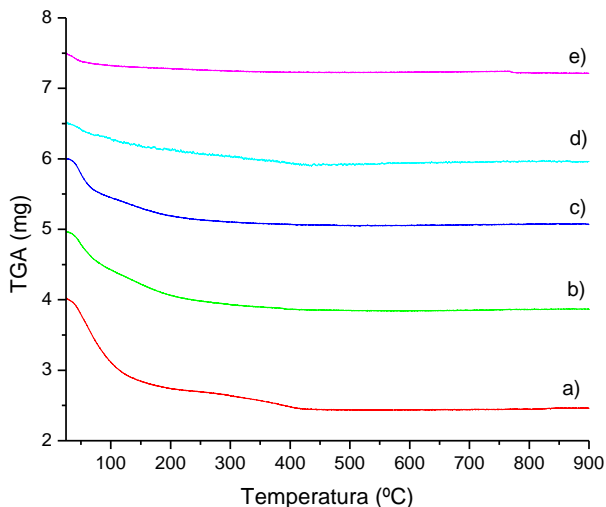
Estas análises foram efetuadas com o intuito de se obter informações sobre a estabilidade térmica dos sólidos obtidos. As curvas termogravimétricas mostradas na Figura 34 das amostras sintetizadas mostraram uma perda contínua de massa na região de temperatura entre 10 e 900 °C. A perda de massa no intervalo de 30 a 150 °C é causada pela liberação de água adsorvida fisicamente ou ligada à superfície, umidade da amostra e moléculas de água e álcool fracamente ligadas ao material.

Para a amostra A observamos uma perda de massa entre 200 °C a 400 °C provenientes da possível perda de moléculas de água ligadas quimicamente, grupos hidroxila e grupos alcoólicos aprisionados na estrutura. Por apresentar esta instabilidade térmica às sínteses das amostras B, C e D foram lavadas com água destilada deionizada a uma temperatura de 40 °C, para eliminar possíveis ligações de grupos alcoólicos provenientes do alcóxido que não foram hidrolisados.

Com êxito é possível observar na Figura 34 que este procedimento melhorou notavelmente as características quanto a estabilidade térmica dos materiais sintetizados.

Para as amostras tratadas termicamente, representadas pela amostra C tratada a 500 °C durante três horas, é observado na Figura 34 que não existe perda de massa significativa devido a perda da água, grupos hidroxilo e grupos alcoólicos durante os tratamentos térmicos.

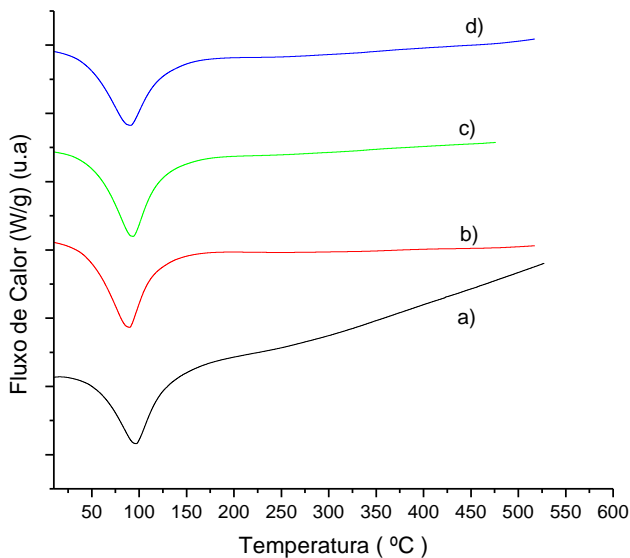
Figura 34 - Análises Termogravimétrica das amostras como preparadas: (a) amostra A, (b) amostra B, (c) amostra C, (d) amostra D; (e) amostra C tratada termicamente a 500 °C durante 3 horas.



6.3 Análise DSC

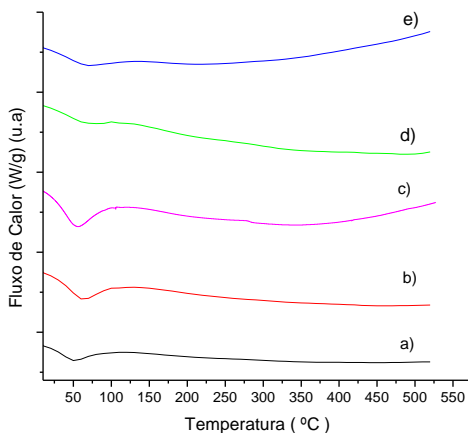
As amostras como preparadas já apresentam fase cristalina segundo as análises de DRX. A análise DSC na Figura 35 mostra um pico endotérmico que corresponde à perda de água, grupos alcoólicos e um aumento na linha de base que comumente é associado ao crescimento de cristalito/grão, provavelmente devido à incorporação/absorção de átomos da componente interfacial e/ou coalescência dos grãos.

Figura 35 - Análise DSC das amostras como preparadas (a) amostra A, (b) amostra B, (c) amostra C, (d) amostra D.



Após o tratamento térmico é possível observar na Figura 36 que a perda de água é reduzida, aparecendo um pequeno pico endotérmico correspondente a alguns grupos alcoólicos que ainda não foram eliminados com a calcinação (pequena variação de entalpia) e praticamente não há aumento na linha de base dos termogramas (grãos já crescidos).

Figura 36 - Análise DSC das amostras tratadas termicamente: (a) amostra A-500 °C durante 6 horas, (b) amostra B-500 °C durante 6 horas, (c) amostra C-500 °C durante 3 horas, (d) amostra C-500 °C durante 6 horas, (e) amostra D-500 °C durante 6 horas.



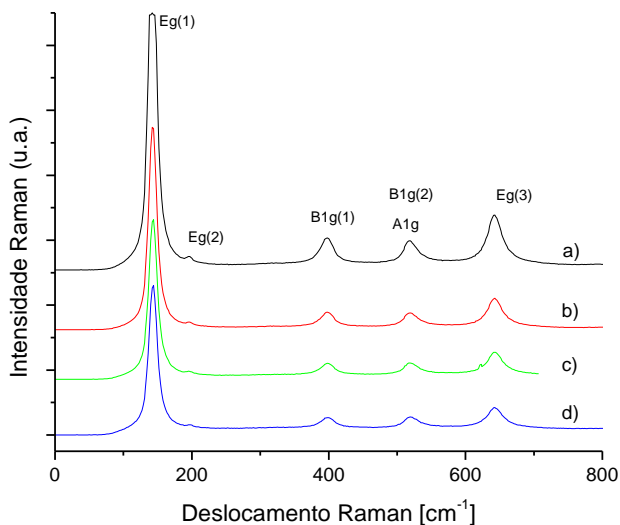
6.4 Análise Raman

De acordo com a Teoria de Grupos, há seis modos ativos Raman, $A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$, associados aos modos Raman-ativos da *Anatase* (Du, Deng et al. 2006).

A Figura 37 mostra o espectro Raman das amostras tratadas a 500 °C durante seis horas, de forma geral, estes resultados apresentam espectros Raman com características semelhantes com picos que identificam a fase cristalina *Anatase*, porém com os picos Raman ligeiramente deslocados em comparação com os de um único cristal (Ohsaka, Izumi et al. 1978).

Os três picos Raman em 143 , 196 , e 638 cm^{-1} são atribuídos aos modos E_g de fase *Anatase* e pico Raman em 397 cm^{-1} ao modo B_{1g} . O pico a 519 cm^{-1} é um dueto dos modos A_{1g} e B_{1g} .

Figura 37 - Espectro Raman das amostras tratadas termicamente: (a) amostra A-500 °C durante 6 horas, (b) amostra B-500 °C durante 6 horas, (c) amostra C-500 °C durante 6 horas, (d) amostra D-500 °C durante 6 horas.



Com o objetivo de identificar a presença da fase cristalina, os espectros de cada amostra foram ajustados com curvas lorentzianas associadas a cada um dos modos vibracionais observados e identificados.

Na Tabela 10 são apresentados os valores dos ajustes realizados para cada amostra tratadas termicamente a 500 °C por seis horas e comparadas com os valores obtidos da literatura.

Um ajuste de um espectro, em parte do intervalo de frequência adquirido, é mostrado na Figura 38. As curvas tracejadas mostram os picos obtidos no ajuste e que estão associados aos modos vibracionais da fase *Anatase*.

O espectro Raman de medição mostra que as amostras sintetizadas tratadas termicamente são bem cristalizadas sob a estrutura de *Anatase*. Esta conclusão está em boa concordância com os resultados das análises de DRX.

Figura 38 - Ajustes com Lorentzianas das curvas da amostra A tratada termicamente a 500 °C durante 6 horas para identificação dos picos associados aos modos vibracionais.

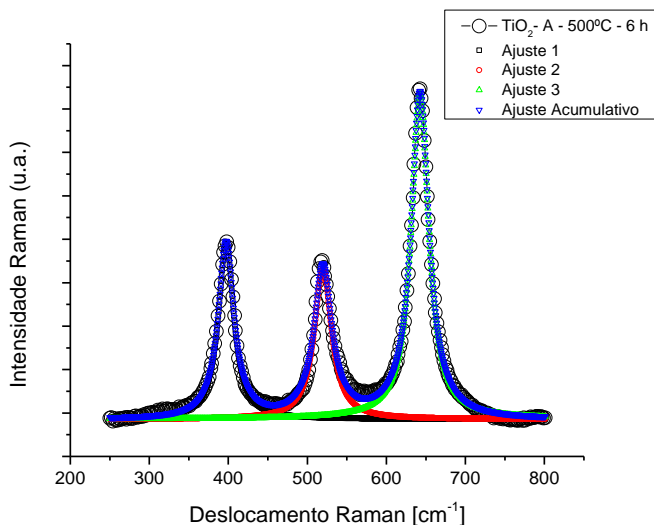


Tabela 10 - Valores dos ajustes obtidos realizados para cada amostra tratadas termicamente a 500 °C por seis horas e comparadas com os valores obtidos da literatura.

MODOS VIBRACIONAIS	VALORES REFERENCIAS Frequencia (em cm ⁻¹) dos modos vibracionais Raman-ativos da Anatase		A 500°C 6h	B 500°C 6h	C 500°C 6h	D 500°C 6h
	Ohsaka, Toshiaki (1978)	Du, Y. L. (2006)				
Eg(1)	144	143	142.6	142.9	143.05	144
Eg(2)	197	196	196	197	196	197
B1g(1)	399	397	397.3	397.8	397.8	398.3
A1g	513	511	-	-	-	-
B1g(2)	519	519	519.8	520.5	520.7	521.3
Eg(3)	639	638	642.7	642.8	642.9	643.06

6.5 Análise MET

Para observar o tamanho e a morfologia das partículas presentes nas amostras utilizou-se microscopia electrónica de transmissão (MET).

A Figura 39 mostra o espectro de difração de elétrons para a amostra C (como preparada) onde se pode observar que o material apresenta certa cristalinidade.

Para esta mesma amostra nas Figuras 40 (a, b) aparecem grãos de morfologia cristalina com superfícies facetadas bem desenvolvidas, de tamanho médio de 20 nanómetros.

Figura 39 - Microscopia electrónica de transmissão para a amostra C (TiO₂): (a); e difração de eletrons: (b).

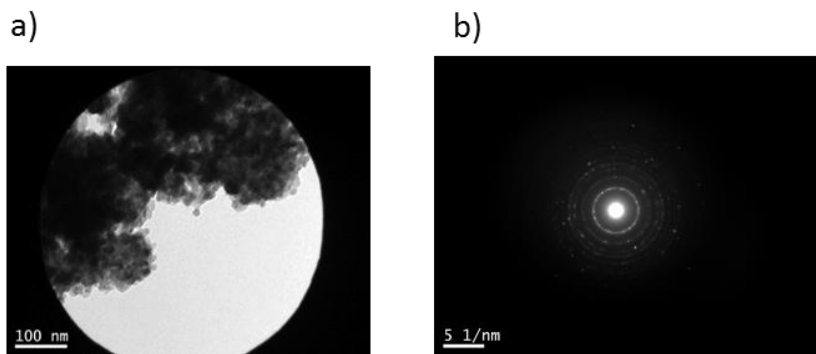
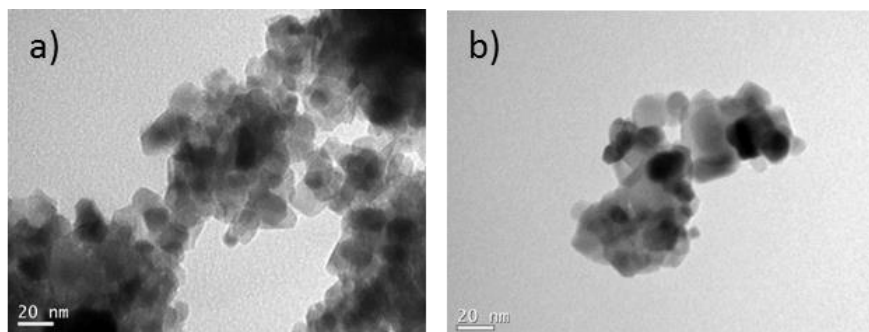


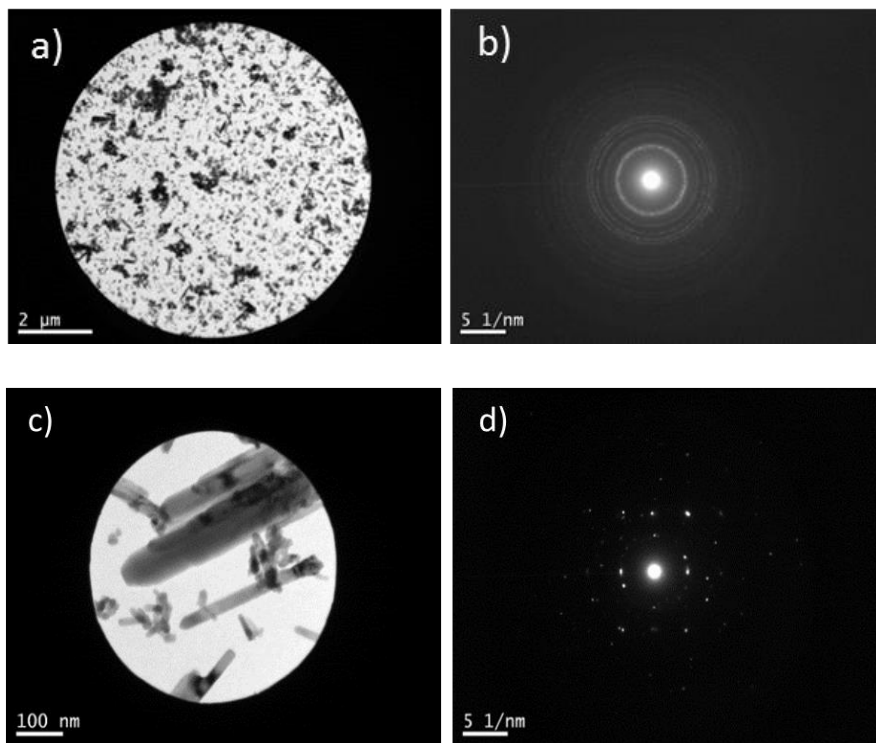
Figura 40 - Microscopia electrónica de transmissão para a amostra C (como preparada), com diferentes aumentos.

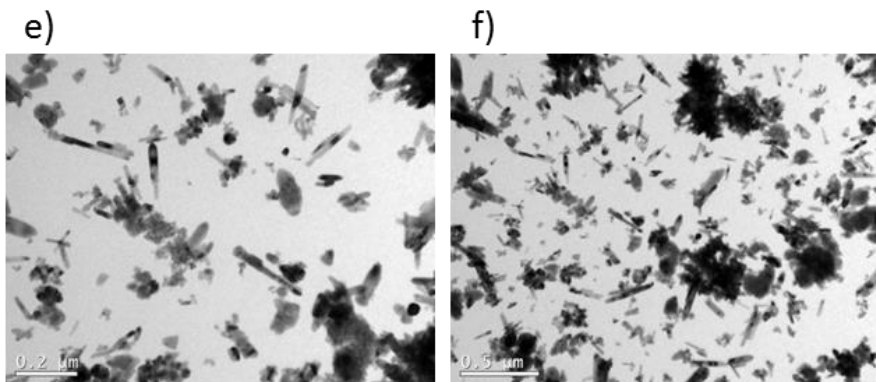


A Figura 41 mostra as micrografias da amostra C e sua respectiva imagem de difração de elétrons (a) e (b): observa-se em (a) a uniformidade dos grãos e em (b) a sua excelente cristalinidade. Na Figura 41(c) a micrografia mostra, no detalhe, um dos grãos – em forma de bastão e na figura 41(d) tem-se a difração de elétrons localizada em neste mesmo grão, mostrando tratar-se de um monocristalito.

As figuras 41(e) e 41(f) mostram em detalhe a constituição granular homogênea da amostra.

Figura 41 - Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra C (TiO₂) tratada termicamente a 500 °C durante 6 horas ((a), (c), (e) e (f)) ; e difração de elétrons; (b) e (d).





7 CONCLUSÃO

Foi obtido TiO_2 nanoestruturado com fase pura *Anatase* a partir de um Alcóxido de Titânio $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ empregando o método Sol-Gel a baixas temperaturas, com adequadas propriedades morfológicas e estruturais.

O melhor material Sintetizado foi obtido utilizando as variáveis relação molar água / $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4=100$, etanol seco e temperatura de sínteses de 80°C de tamanho médio de 5 nm levemente deformado.

Para as amostras calcinadas os melhores materiais cristalinos obtidos, foram àqueles tratados termicamente a 500°C durante seis horas, apresentando tamanhos médios de 20 nm.

Conforme se incrementa o tempo do tratamento térmico a microdeformação dos materiais sintetizados tende a diminuir dando lugar ao crescimento das estruturas cristalinas de fase única *Anatase*.

Com base nos resultados pode-se concluir que a relação molar água/Alcóxido afeta as reações de hidrólises e condensação que ocorrem no interior do sistema modificando a estrutura do mesmo determinando o tipo de estrutura obtida para os géis.

Os resultados obtidos neste trabalho segundo a literatura sugerem que este material de fase única *Anatase* apresenta um grande potencial para ser usado para aplicações antimicrobianas e fotocatalíticas.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akimoto, J., Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki and H. Takei (1994). "Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type $\text{Li}_0.5\text{TiO}_2$, a New Polymorph of Titanium Dioxide: $\text{TiO}_2(\text{R})$." Journal of Solid State Chemistry 113(1): 27-36.
- Al-Bastaki, N. M. (2003). "Treatment of synthetic industrial wastewater with UVTiO_2 and RO using benzene as a model hydrocarbon." Desalination 156(1-3): 193-197.
- Barringer, E. A. and H. K. Bowen (1985). "High-purity, monodisperse TiO_2 powders by hydrolysis of titanium tetrathoxide.1. Synthesis and Physical Properties." Langmuir 1(4): 414-420.
- Baur, W. (1961). "Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit, TiO_2 ." Acta Crystallographica 14(3): 214-216.
- Bradley, D. C. (1958). "A Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers." Nature 182.
- Bradley, D. C., R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell and A. Singh (2001). 5 - Metal Oxo-alkoxides. Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals. London, Academic Press: 383-443.
- C. J. Brinker, G. W. S. (1991). Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing. E. A. P. Inc.
- Carp, O., C. L. Huisman and A. Reller (2004). "Photoinduced reactivity of titanium dioxide." Progress in Solid State Chemistry 32(1-2): 33-177.
- Coats, A. W. and J. P. Redfern (1963). "Thermogravimetric analysis. A review." Analyst 88(1053): 906-924.
- Cromer, D. T. and K. Herrington (1955). "The Structures of Anatase and Rutile." J Am Chem Soc 77(18): 4708-4709.
- Cullity, B. D. (1978). Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, INC.
- Chen, X. and S. S. Mao (2007). "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications." Journal Name: Chemical Reviews; Journal Volume: 107; Related Information: Journal Publication Date: 2007; Medium: X.
- D.B. Williams, C. B. C. (1996). Transmission Electron Microscopy. New York
- Das, R. S. and Y. K. Agrawal (2011). "Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications." Vibrational Spectroscopy 57(2): 163-176.

Debecker, D. P., V. Hulea and P. H. Mutin (2013). "Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: A review." Applied Catalysis A: General 451(0): 192-206.

Diebold, U. (2003). "The surface science of titanium dioxide." Surface Science Reports 48(5-8): 53-229.

Dreele, A. C. L. a. R. B. V. (1994). GSAS-General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM.

Du, Y. L., Y. Deng and M. S. Zhang (2006). "Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals." Journal of Physics and Chemistry of Solids 67(11): 2405-2408.

Dubrovinsky, L. S., N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm and B. Johansson (2001). "Materials science. The hardest known oxide." Nature 410(6829): 653-654.

Gotić, M., M. Ivanda, A. Sekulić, S. Musić, S. Popović, A. Turković and K. Furić (1996). "Microstructure of nanosized TiO₂ obtained by sol-gel synthesis." Materials Letters 28(1-3): 225-229.

Hamadanian, M., V. Jabbari, A. Gravand and M. Asad (2012). "Band gap engineering of TiO₂ nanostructure-based dye solar cells (DSCs) fabricated via electrophoresis." Surface and Coatings Technology 206(22): 4531-4538.

Hindeleh, A. M. and D. J. Johnson (1980). "An empirical estimation of Scherrer parameters for the evaluation of true crystallite size in fibrous polymers." Polymer 21(8): 929-935.

Hoffmann, M. R., S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." Chemical Reviews 95(1): 69-96.

John R. Ferraro, K. N. a. C. W. B. (2003). Introductory Raman Spectroscopy, Elsevier.

Kalyanasundaram, K. and M. Grätzel (1998). "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices." Coordination Chemistry Reviews 177(1): 347-414.

Karo, W., J.-A. Bonesteel, E. M. Pearce and S. R. Sandler (1998). Experiment 15 - Thermogravimetric analysis. Polymer Synthesis and Characterization. San Diego, Academic Press: 108-119.

Kittel, C. (1956). Introduction to solid state physics, John Wiley

Klug, H. P. A., Leroy E. (1974). X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, Wiley.

Kubacka, A., M. J. Muñoz-Batista, M. Ferrer and M. Fernández-García (2013). "UV and visible light optimization of anatase TiO₂ antimicrobial properties: Surface deposition of metal and oxide (Cu, Zn, Ag) species." Applied Catalysis B: Environmental 140–141(0): 680-690.

Kuntsche, J., J. C. Horst and H. Bunjes (2011). "Cryogenic transmission electron microscopy (cryo-TEM) for studying the morphology of colloidal drug delivery systems." International Journal of Pharmaceutics 417(1–2): 120-137.

Kuo, C.-N., H.-F. Chen, J.-N. Lin and B.-Z. Wan (2007). "Nano-gold supported on TiO₂ coated glass-fiber for removing toxic CO gas from air." Catalysis Today 122(3–4): 270-276.

Latroche, M., L. Brohan, R. Marchand and M. Tournoux (1989). "New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂." Journal of Solid State Chemistry 81(1): 78-82.

Lee, S.-Y. and S.-J. Park (2013). "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications." Journal of Industrial and Engineering Chemistry(0).

Linsebigler, A. L., G. Lu and J. T. Yates (1995). "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results." Chemical Reviews 95(3): 735-758.

Litter, M. I. (1999). "Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems." Applied Catalysis B: Environmental 23(2–3): 89-114.

Mackenzie, J. D. (1988). "Applications of the sol-gel process." Journal of Non-Crystalline Solids 100(1–3): 162-168.

Marchand, R., L. Brohan and M. Tournoux (1980). "TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇." Materials Research Bulletin 15(8): 1129-1133.

Mehrotra, R. C. (1988). "Synthesis and reactions of metal alkoxides." Journal of Non-Crystalline Solids 100(1–3): 1-15.

Meinhold, G. (2010). "Rutile and its applications in earth sciences." Earth-Science Reviews 102(1–2): 1-28.

Montazer, M. and E. Pakdel (2011). "Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool." Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 12(4): 293-303.

- Mourão, H. A. J. L., W. A. Junior and C. Ribeiro (2012). "Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO₂:SnO₂ heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B." Materials Chemistry and Physics 135(2–3): 524-532.
- Müller, U. (2007). Inorganic Structural Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd.
- Nakata, K. and A. Fujishima (2012). "TiO₂ photocatalysis: Design and applications." Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13(3): 169-189.
- Ohsaka, T., F. Izumi and Y. Fujiki (1978). "Raman spectrum of anatase, TiO₂." Journal of Raman Spectroscopy 7(6): 321-324.
- Okamura, H. and H. K. Bowen (1986). "Preparation of alkoxides for the synthesis of ceramics." Ceramics International 12(3): 161-171.
- Pecchi, G., P. Reyes, P. Sanhueza and J. Villaseñor (2001). "Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalysts." Chemosphere 43(2): 141-146.
- Pierson, H. O. (1999). 11 - The CVD of Ceramic Materials: Oxides. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition). Norwich, NY, William Andrew Publishing: 295-322.
- Ranga Rao, A. and V. Dutta (2007). "Low-temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles and preparation of TiO₂ thin films by spray deposition." Solar Energy Materials and Solar Cells 91(12): 1075-1080.
- Rietveld, H. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." Journal of Applied Crystallography 2(2): 65-71.
- Sandler, S. R., W. Karo, J.-A. Bonesteel and E. M. Pearce (1998). Experiment 16 - Differential scanning calorimetry. Polymer Synthesis and Characterization. San Diego, Academic Press: 120-130.
- Segal, D. (1989). Chemical synthesis of advanced ceramic materials. Cambridge, Cambridge University Press.
- Simons, P. Y. and F. Dacheille (1967). "The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂." Acta Crystallographica 23(2): 334-336.
- Skoog, D. A., Holler, F. James, Crouch, Stanley R (2006). Principles of instrumental analysis, Thomson Learning.

Smith, G. D. and R. J. H. Clark (2004). "Raman microscopy in archaeological science." Journal of Archaeological Science 31(8): 1137-1160.

Smith, S. J., R. Stevens, S. Liu, G. Li, A. Navrotsky, J. Boerio-Goates and B. F. Woodfield (2009). "Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability." American Mineralogist 94(2-3): 236-243.

Su, C., B. Y. Hong and C. M. Tseng (2004). "Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide." Catalysis Today 96(3): 119-126.

Tavares, C. J., S. M. Marques, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, V. Sencadas, C. M. Costa, E. Alves and A. J. Fernandes (2008). "PVD-Grown photocatalytic TiO₂ thin films on PVDF substrates for sensors and actuators applications." Thin Solid Films 517(3): 1161-1166.

Toby, B. H. (2001). "EXPGUI: A graphical user interface for GSAS." J. Appl. Cryst. 34 (2001) 210.

Valencia, S., X. Vargas, L. Rios, G. Restrepo and J. M. Marín (2013). "Sol-gel and low-temperature solvothermal synthesis of photoactive nano-titanium dioxide." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 251(0): 175-181.

Vorontsov, A. V., E. N. Savinov, G. B. Barannik, V. N. Troitsky and V. N. Parmon (1997). "Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂." Catalysis Today 39(3): 207-218.

Wahi, R. K., Y. Liu, J. C. Falkner and V. L. Colvin (2006). "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area." Journal of Colloid and Interface Science 302(2): 530-536.

Xu, W., W. Y. Hu, M. H. Li, Q. Q. Ma, P. D. Hodgson and C. E. Wen (2006). "Sol-gel derived HA/TiO₂ double coatings on Ti scaffolds for orthopaedic applications." Transactions of Nonferrous Metals Society of China 16, Supplement 1(0): s209-s216.

Yang, C.-H., Y.-T. Wang, W.-F. Tsai, C.-F. Ai, M.-C. Lin and H.-H. Huang (2011). "Effect of oxygen plasma immersion ion implantation treatment on corrosion resistance and cell adhesion of titanium surface." Clinical Oral Implants Research 22(12): 1426-1432.

Zampetti, E., S. Pantalei, A. Muzyczuk, A. Bearzotti, F. De Cesare, C. Spinella and A. Macagnano (2013). "A high sensitive NO₂ gas

sensor based on PEDOT–PSS/TiO₂ nanofibres." Sensors and Actuators B: Chemical 176(0): 390-398.

Zhang, H. and J. F. Banfield (2000). "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂." The Journal of Physical Chemistry B 104(15): 3481-3487.

Zhou, P. and T. P. Labuza (2011). Analytical Methods | Differential Scanning Calorimetry. Encyclopedia of Dairy Sciences (Second Edition). W. F. Editor-in-Chief: John. San Diego, Academic Press: 256-263.

Zhou, W., Q. Cao and S. Tang (2006). "Effects on the size of nano-TiO₂ powders prepared with sol–emulsion–gel method." Powder Technology 168(1): 32-36.