



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



ESTUDO DA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO TiO_2 VISANDO
A OBTENÇÃO DE SUPORTE POROSO COM POTENCIAL APLICAÇÃO
PARA MEMBRANAS CERÂMICAS

Francisco Antonio Santos Fonsêca

Campina Grande
Julho/2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



ESTUDO DA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO TiO_2 VISANDO
A OBTENÇÃO DE SUPORTE POROSO COM POTENCIAL APLICAÇÃO
PARA MEMBRANAS CERÂMICAS

Francisco Antonio Santos Fonsêca

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadores: Dr. Hélio de Lucena Lira

Dr^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Campina Grande

Julho/2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

F676e

Fonsêca, Francisco Antônio Santos.

Estudo da síntese por reação de combustão do TiO_2 visando a obtenção de suporte poroso com potencial aplicação para membranas cerâmicas / Francisco Antônio Santos Fonsêca. -- 2013.

68 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira, Prof^ª. Dr. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa".

Referências.

1. TiO_2 . 2. Membranas Cerâmicas. 3. Reação de Combustão. I. Lira, Hélio de Lucena. II. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo. III. Título.

CDU 546.82:544.725.2(043)

Estudo da Síntese por Reação de Combustão do TiO_2 Visando a Obtenção de Suporte Poroso com Potencial Aplicação para Membranas Cerâmicas.

Francisco Antonio Santos Fonseca

Dissertação Aprovada em 31/07/2013 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Hélio de Lucena Lira
(Orientador)
UAEMA/UFCG



Dr.^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(Orientadora)
UAEMA/UFCG



Dr.^a. Normanda Lino de Freitas
(Examinadora Interna)
UFCG



Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
(Examinador Externo)
UAEQ/UFCG

Dedicatória

Aos meus Pais Antonio Coringa da Fonsêca e Luzia Santos da Fonsêca, que desde o início me incentivaram durante todo o trajeto percorrido. Muito Obrigado.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2010).

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a DEUS, pela saúde.

À Universidade Federal de Campina Grande/PB, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPG-CEMat.

A toda minha família, principalmente a minha Irmã Mara Lúcia e meus sobrinhos Vinícius e Vágner Fonsêca que me acolheram e estiveram ao meu lado em todos os momentos.

Ao Prof^o. Dr. Hélio de Lucena Lira, pela orientação e pela oportunidade de ingressar no mestrado, contribuindo de forma significativa para meu crescimento pessoal.

A Prof^a. Dra. Ana Cristina F. M. Costa, pela orientação, paciência, amizade, confiança e pelas proveitosas discussões e sugestões demonstradas durante todo este trabalho.

Aos que compõe a banca examinadora, Prof^a. Dr^a. Normanda Lino de Freitas e ao Dr Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira.

Aos funcionários da UAEMa/UFCG, especialmente a Márcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado que viabilizou o andamento dos trabalhos.

Ao CETENE pela realização de algumas caracterizações.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Adriano Sant'ana, Arthur, Verônica, Rodrigo, Débora, Patrícia, Pascally, Renata, Nilson e muitos outros.

Aos amigos Hygo Pordeus, Rômulo Miron, Glauber Marinho pelos momentos de divertimento e distração diante das dificuldades encontradas e a todos aqueles, que de algum modo, me deram força e apoio.

A minha NOIVA e grande AMIGA Livia Marques, pela ajuda, paciência, carinho, descontração, motivação durante todo este trabalho.

Muito Obrigado a todos.

RESUMO

Nos últimos anos o dióxido de titânio (TiO_2) vem recebendo muita atenção da comunidade científica por apresentar excelentes propriedades catalíticas, ópticas, mecânicas, elétricas, não toxicidade e ser inerte quimicamente. Todas essas características fazem com que esse óxido seja aplicado nos mais diversos setores da indústria: na tecnologia de sensores, fotocatalise, dispositivos óticos e eletrônicos e no desenvolvimento de membranas cerâmicas. Também é sabido que essas propriedades e aplicações são dependentes do tipo de estrutura cristalina e do método de processamento utilizado para sua obtenção. Desta forma, este trabalho propõe investigar a influência do tipo de recipiente empregado na síntese de TiO_2 e avaliar o comportamento estrutural e morfológico do material sintetizado por reação de combustão em grande escala laboratorial e posteriormente investigar sua viabilidade na obtenção de membranas cerâmicas. A síntese do TiO_2 foi realizada usando diferentes tipos de recipientes com capacidades volumétricas de 200, 250 e 2.000 mL e ureia como combustível. Posteriormente foi preparado suporte pelo método de prensagem uniaxial na forma de disco com 50 mm de diâmetro e 4 mm de espessura e sinterizados a 1200 °C por 2 horas. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de: difração de raios X, fluorescência de raios X, distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura, análise textural e análise termogravimétrica e porosimetria de mercúrio. Os resultados mostraram que todos os recipientes levaram a formação de duas fases: rutilo e anatásio, com cristalinidade variando de 40 a 81 %. Todas as amostras apresentaram morfologia de aglomerados grandes, não uniformes e irregulares. Os resultados indicaram que o recipiente com capacidade volumétrica de 2.000 mL possibilitou a produção de TiO_2 em bateladas de 30 g de produto. Nos suportes sinterizados foi identificada a presença das fases anatásio e rutilo e porosidade de 47 %, indicando ser um material com grande potencial para obtenção de membranas cerâmicas para aplicação em processos de microfiltração.

Palavras-chave: TiO_2 , membranas cerâmicas, reação de combustão.

ABSTRACT

In recent years, titanium dioxide (TiO_2) has received much attention from the scientific community to present excellent catalytic properties, optical, mechanical, electrical, non-toxicity and be chemically inert. All these features make this oxide is applied in many different industry sectors: technology sensors, photocatalysis, optics and electronics and the development of ceramic membranes. It is also known that these properties are dependent on the application and type crystal structure and processing method used to obtain them. Thus, this paper proposes to investigate the influence of the type of container used in the synthesis of TiO_2 and evaluating the structural and morphological behavior of the material synthesized by combustion in large laboratory scale and then investigate its feasibility in obtaining ceramic membranes. The synthesis of TiO_2 was made by using different types of containers with volumetric capacities of 200, 250 and 2000 mL and urea as fuel. Subsequently support was prepared by the method of uniaxial disk-shaped 50 mm in diameter and 4 mm in thickness and sintered at 1200°C for 2 hours. The samples were characterized by techniques: X-ray diffraction, X-ray fluorescence, particle size distribution, scanning electron microscopy, textural analysis and thermal analysis and mercury porosimetry. The results showed that all recipients have led to formation of two phases rutile and anatase, with a crystallinity ranging from 40 to 81 %. All samples showed large cluster morphology, uneven and irregular. The results indicate that the container with volume capacity of 2000 mL enabled the production of TiO_2 in batches of 30 g of product. In sintered supports was identified the presence of anatase and rutile phases and porosity of 47 %, indicating that a material with great potential for obtaining ceramic membranes for application in microfiltration processes.

Keywords: TiO_2 , ceramic membranes, combustion reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estruturas Cristalinas do TiO_2 , (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita.	18
Figura 3.1 - Fluxograma para a obtenção do TiO_2 por reação de combustão.	29
Figura 4.1 - Comportamento da temperatura em função do tempo para as amostras de TiO_2 : (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.	36
Figura 4.2 - Difractogramas de raios X das amostras de TiO_2 : (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.	38
Figura 4.3 - Valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de TiO_2 : (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.	44
Figura 4.4 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra CS com diferentes aumentos.	45
Figura 4.5 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra BP com diferentes aumentos.	46
Figura 4.6 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra CI com diferentes aumentos.	46
Figura 4.7 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra RI com diferentes aumentos.	47
Figura 4.8 - Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio das amostras de TiO_2 : (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.	48
Figura 4.9 - Curva TGA/DTA em função da temperatura características das amostras de TiO_2 : (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.	51
Figura 4.10 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte S- TiO_2 .	53
Figura 4.11 - Difractograma de raios X do suporte S- TiO_2 .	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas da fase rutilo.....	19
Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas da fase anatásio.....	19
Tabela 2.3 - Propriedades físico-químicas da fase bruquita.....	20
Tabela 4.1 - Temperatura e tempo de chama das amostras de TiO ₂ obtidas no forno tipo mufla e na base cerâmica com resistência em espiral.....	37
Tabela 4.2 - Cristalinidade, tamanho de cristalito e quantificação das fases das amostras de TiO ₂	41
Tabela 4.3 - Análise Química por fluorescência de raios X das amostras de TiO ₂ : CS, BP, CI e RI.....	43
Tabela 4.4 - Resultados da área superficial obtida pelo método de BET, volume do poro, tamanho de partícula, diâmetro do poro e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito para as amostras CS, BP, CI e RI.....	49
Tabela 4.5 - Dados obtidos através das análises térmicas (TGA/DTA) das amostras de TiO ₂	52
Tabela 4.6 - Cristalinidade, tamanho de cristalito e quantificação do suporte S-TiO ₂	55

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SIMBOLOGIAS

DRX	- Difração de raios X
LCM	- Laboratório de Caracterização de Materiais
$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$	- Razão tamanho de partícula/tamanho de cristalito
D_{BET}	- Diâmetro esférico equivalente
S_{BET}	- Área superficial
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
TGA	- Análise termogravimétrica
DTA	- Análise térmica diferencial
DG	- Distribuição granulométrica
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
JCPDS	- <i>Joint Committee on Powder Diffraction Files</i>
UFCG	- Universidade Federal de Campina Grande
UAEMa	- Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
DSCs	- Dye-Sensitized Solar Cell
D_{hkl}	- Tamanho de cristalito para cada direção cristalográfica
hkl	- Direções cristalográficas
k	- Coeficiente de forma do ponto da rede recíproca
λ	- Comprimento de onda
β_{inst}	- Largura instrumental extraída de um pó padrão
β_{exp}	- Largura experimental das amostras
θ	- Ângulo de difração
CVD	- Chemical Vapour Deposition
T_0	- Temperatura inicial
T_{ig}	- Temperatura de ignição
T_{ad}	- Temperatura de chama adiabática
$T_{\text{máx}}$	- Temperatura de chama máxima
DBO	- Demanda biológica de oxigênio
NOM	- Natural organic matter
COT	- Carbono orgânico total
NTU	- Resultado de análise de turbidez
CS	- pó resultante utilizando como recipiente um cadinho de sílica

com capacidade de produção de 2g

BP - pó resultante utilizando como recipiente um becker pyrex com capacidade de produção de 2g

CI - pó resultante utilizando como recipiente um cadinho de Inox com capacidade de produção de 2g

RI - pó resultante utilizando como recipiente com processo de patente em andamento com capacidade de produção de 30g

D_{50%} - Diâmetro mediano de aglomerados

NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	17
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	17
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Dióxido de titânio	18
2.2 Métodos de Obtenção do TiO₂	23
2.3 Membranas cerâmicas	25
3. METODOLOGIA	29
3.1 Materiais	29
3.1.1 <i>Preparação do TiO₂</i>	29
3.1.2 <i>Preparação dos suportes cerâmicos</i>	31
3.2 Caracterizações	31
3.2.1 <i>Difração de raios X</i>	32
3.2.2 <i>Distribuição granulométrica</i>	33
3.2.3 <i>Análise química por fluorescência de raios X</i>	33
3.2.4 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	33
3.2.5 <i>Análise termogravimétrica</i>	34
3.2.6 <i>Porosimetria por intrusão de mercúrio</i>	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Aferição da Temperatura e Tempo de Combustão	35
4.2 Difração de Raios X	38
4.3 Análise Química por Fluorescência de raios X	42
4.4 Análise Granulométrica	43
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.6 Isotermas de Adsorção e Dessorção	48
4.7 Análise Térmica	50
4.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio	52
4.9 Difração de Raios X do suporte S-TiO₂	53
5. CONCLUSÕES	56
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
7. REFERÊNCIAS	58
APÊNDICE A	65
APÊNDICE B	67
ANEXO 1	68

1. INTRODUÇÃO

O uso de membranas cerâmicas na tecnologia de processos de separação tem despertado enorme interesse na comunidade científica e nos setores ligados as indústrias de alta tecnologia. As membranas cerâmicas constituem uma classe distinta de membranas inorgânicas, e têm uma série de aplicações na indústria petroquímica, química e farmacêutica (AVELAR e SANTOS, 2011).

Dos tipos de membranas existentes, as membranas cerâmicas são extremamente versáteis e apresentam algumas vantagens quando comparadas com as membranas poliméricas, isto está relacionado diretamente com as propriedades inerentes desses materiais, como: refratariedade, resistência ao desgaste, porosidade, estabilidade química e biológica, sendo, portanto, bastante adequadas para processos que envolvem elevadas temperaturas e ambientes químicos agressivos (HUA et al., 2007).

Para obtenção dessas membranas cerâmicas os materiais mais promissores são o ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 e o TiO_2 , devido suas propriedades físico-químicas adequadas para fabricação de uma membrana cerâmica. Entre as principais propriedades, tem-se: elevada temperatura de fusão, o que implica em alta refratariedade, excelente resistência química e térmica, o que mantém sua estabilidade em ambientes corrosivos e que exigem altas temperaturas de operação.

Dentre estes óxidos, o TiO_2 se destaca principalmente por ser um material atóxico, quimicamente inerte, simples de ser sintetizado, com propriedades elétricas, óticas e estruturais diferenciadas. Porém, estas propriedades são dependentes do tipo de fase e de sua morfologia. Estas características podem ser controladas mediante as técnicas de síntese química que permitem o controle do tamanho e distribuição das partículas e/ou aglomerados e o tipo de fase formada. Neste sentido, há necessidade de investigações sobre estudos relacionados aos métodos de síntese para preparação do TiO_2 .

Vários são os tipos de métodos de síntese que vem sendo utilizados na produção do TiO_2 , porém há necessidades de modificações, controle das

condições de síntese, produção em grande escala e reprodutibilidade do produto sintetizado necessita de maiores investigações.

Dos métodos de síntese químicos investigados para a produção do TiO_2 , a reação de combustão destaca-se por ser um método bastante promissor, principalmente pela possibilidade de produção de nanomateriais em grande escala e com reprodutibilidade, ser simples, rápida, apresentar elevada homogeneidade química do produto sintetizado, elevada pureza, e possibilitar o controle do tipo de fase desejada mediante o uso de diferentes combustíveis, tipo de recipiente ou fonte de aquecimento.

Além do mais, estudos sobre os tipos de combustíveis usados na reação de combustão mostraram grande influência na característica morfológica do produto sintetizado na formação da membrana produzida (ALMEIDA et al., 2012). A partir deste estudo, surgiu o grande desafio desta dissertação: avaliar o tipo de recipiente e sua capacidade volumétrica para produção do TiO_2 em grande escala e em seguida avaliar o produto na preparação de membranas cerâmicas com potencial aplicação em processos de microfiltração.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência do tipo de diferentes recipientes nas características estruturais e morfológicas do TiO_2 sintetizado por reação de combustão visando sua produção em bateladas de 30g de produto, e posteriormente investigar a viabilidade na preparação de membranas cerâmicas de TiO_2 .

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do tipo de recipiente na característica estrutural e morfológica do TiO_2 sintetizado por reação de combustão;
- Obter TiO_2 em bateladas com produção de 30 g;
- Caracterizar o TiO_2 sintetizado nos diferentes tipos de recipientes mediante as técnicas de: difração de raios-X (DRX); análise termogravimétrica (TGA/DTA); microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise química por fluorescência de raios X (EDX), análise textural (BET) e distribuição granulométrica (DG);
- Preparar um suporte a partir do TiO_2 sintetizado em grande escala, mostrando seu grande potencial na obtenção de membranas cerâmicas para processos de microfiltração, e caracterizá-lo por porosimetria de mercúrio e difração de raios X.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

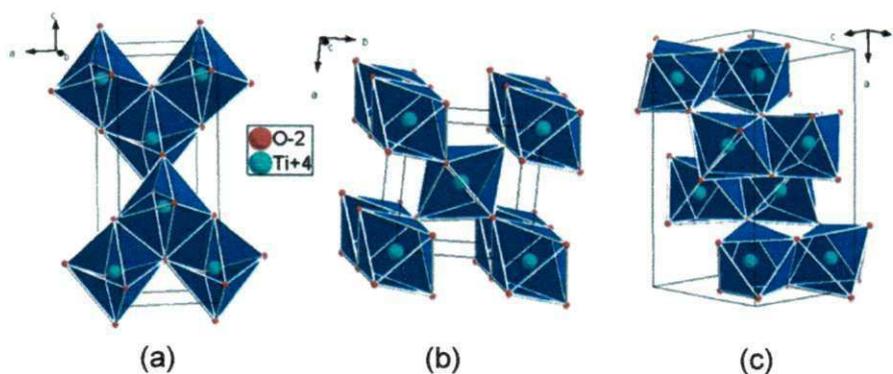
2.1 Dióxido de titânio

O titânio é o nono elemento mais comum da crosta terrestre, não é encontrado na forma elementar, mas sim ligado a outros metais e substâncias e nessa forma está amplamente distribuído.

Na natureza ele é encontrado na forma de óxidos e principalmente sob a forma do mineral ilmenita (WU et al., 2010), que pode ser processado industrialmente por dois processos químicos diferentes: via sulfato e via cloreto, resultando em diferentes alcóxidos produzidos, que por hidrólise são convertidos a dióxido de titânio. As plantas industriais de produção desses produtos encontram-se concentradas nos EUA, México e China (RIBEIRO, 2011).

Pode ser encontrado em três formas cristalinas: rutilo (sistema cristalográfico tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$), anatásio (sistema cristalográfico tetragonal, grupo espacial $I4_1/amd$), e bruquita (sistema cristalográfico ortorrômbico, grupo espacial $Pcab$) (DIEBOLD, 2003) (Figura 2.1). Estas formas do TiO_2 podem ser minerais naturais ou podem ser preparadas sinteticamente (TOLEDO et al., 2010).

Figura 2.1 - Estruturas Cristalinas do TiO_2 , (a) anatásio, (b) rutilo e (c) bruquita.



Fonte: DAMBOURNET et al., 2010.

A fase bruquita é difícil de ser sintetizada e pouco encontrada na natureza. A fase rutilo é formada em altas temperaturas (superiores a $1000\text{ }^{\circ}C$),

enquanto a fase anatásio é formada a partir de baixas temperaturas (cerca de 450 °C) (CASTAÑEDA et al., 2003).

Nas formas rutilo e anatásio, os cristais são formados por cadeias de octaedros (TiO_6), sendo que os átomos de titânio são coordenados a seis átomos de oxigênio. O Oxigênio por sua vez, liga-se a três átomos de titânio. A outra forma polimorfa do (TiO_2), bruquita, é constituída quimicamente igual às formas anatásio e rutilo, porém, cristaliza no sistema ortorrômbico (LUO et al., 2005).

O que diferencia os polimorfos de TiO_2 , entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações de Ti-O, assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO_6 na formação da rede cristalográfica (CARMO, 2009).

Outra diferença está relacionada com o cristal anatásio, ele apresenta uma estrutura menos compacta que a forma rutilo, tendo, portanto uma estrutura mais aberta o que tem como consequência um maior volume molar e menor densidade (ZYWITKI et al., 2004). As formas anatásio e rutilo apresentam diferenças importantes entre si, como particularmente o índice de refração mais alto, maior estabilidade, e densidade mais elevada que da forma rutilo (CASALI, 2001).

Devido as propriedades físico-químicas do TiO_2 , ele é um dos materiais mais utilizados industrialmente. Algumas propriedades físico-químicas estão citadas nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3 de acordo com o tipo de fase cristalográfica.

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas da fase rutilo.

Propriedades	
Sistema Cristalográfico	Tetragonal
Densidade (g/cm^3)	4,24
Índice de refração	2,68
Dureza (Escala Mohs)	6,0 a 6,5

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas da fase anatásio.

Propriedades	
Sistema Cristalográfico	Tetragonal
Densidade (g/cm^3)	3,83
Índice de refração	2,50 a 2,55
Dureza (Escala Mohs)	5,5 a 6,0

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 2.3 - Propriedades físico-químicas da fase bruquita.

Propriedades	
Sistema Cristalográfico	Ortorrômbico
Densidade (g/cm ³)	4,14
Índice de refração	2,58
Dureza (Escala Mohs)	5,5 a 6,0

Fonte: Próprio Autor.

De uma maneira geral o TiO₂ possui importantes propriedades catalíticas, óticas, mecânicas, elétricas e também devido as características mencionadas acima tornam ampla sua utilização em diversas aplicações nos setores industrial e tecnológico, como: fotocatalise (WANG et al., 2011; HU et al., 2011; RIBEIRO, 2011; LIA et al., 2013), dispositivos óticos e microeletrônicos (CAITEANU et al., 2006), células solares de corantes (MUNIZ et al., 2011; LAMBERTI, et al., 2013), pigmentos cerâmicos (WANG et al., 2007), geração de hidrogênio pelo processo fotocatalítico (FUJISHIMA e HONDA, 1972; WANG et al., 2013), revestimentos na indústria de metal (ZYWITZKI et al., 2004), tecnologia de sensores elétricos, testados para a detecção de compostos orgânicos voláteis e CO, sensores de gás e sensores para monitoramento da umidade relativa do ar (FAIA e FURTADO, 2013; TELEKI et al., 2006; BULAKHE, et al., 2013), células a combustível para conversão de combustível em energia elétrica (AGNALDO et al., 2006), na obtenção de membranas cerâmicas (VIANA et al., 2006, ALMEIDA et, al., 2012, AGANA et al., 2013) e na fabricação de turbinas para aviões supersônicos (BALTAR et al., 2005).

As fases anatásio e rutilo são bastante estudados em diversas aplicações, devido as suas propriedades de não toxicidade, boa estabilidade química. Tornando-se eficiente e versátil no controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos (HUSSAIN et al., 2010).

Diante da vasta aplicação do TiO₂, a seguir são reportados alguns resultados importantes relatados na literatura sobre aplicações mais importantes.

Ribeiro, (2011) obteve dióxido de titânio (TiO₂) para aplicação em fotocatalise usando o método dos precursores poliméricos (método Pechini). A

influência da quantidade de ácido cítrico/cátions metálicos em proporções 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1 foi investigado de modo a entender a sua influência sobre as características estruturais, morfológicas e no desempenho fotocatalítico do TiO_2 para remoção de poluentes orgânicos. A autora verificou que os resultados de refinamento dos parâmetros da estrutura cristalina comprovaram a eficiência do método de obtenção de TiO_2 em escala nanométrica. O aumento na quantidade ácido cítrico/cátion metálico influenciou diretamente no surgimento da segunda fase rutilo, influenciando na redução da área específica das partículas. Todas as amostras apresentaram morfologia de aglomerados não uniformes com formato irregular. Com relação aos resultados fotocatalíticos a autora verificou que as amostras 2:1 e 4:1 apresentaram os melhores resultados, esta atividade fotocatalítica foi associada ao teor de fase anatásio presente nas amostras e aos maiores valores de área superficial, influenciando diretamente nos resultados. Resultados semelhantes ao relatado neste trabalho.

Nuñez (2009) avaliou a potencialidade do TiO_2 como sensor de gás. O autor sintetizou amostras de dióxido de titânio puro e dopado com os seguintes metais: alumínio, lantânio, cobre ou tungstênio utilizando o método Pechini e o método sol-gel. As amostras foram obtidas na forma de pós e filmes finos. Os pós obtidos apresentam tamanho de partículas nanométricas com áreas superficiais entre 8 e 190 m^2/g . Todos os filmes obtidos foram depositados sobre substrato de silício utilizando o método de *dip-coating*. Obteve-se indicativo de resposta sensora a O_2 nos filmes dopados com lantânio, cobre ou tungstênio, obtidos a partir do método Pechini, e para o filme dopado com alumínio a partir do método sol-gel.

Muniz et al., (2011) prepararam pós na fase anatásio de TiO_2 pelo sol-gel seguido por um tratamento hidrotérmico a 200 °C e posteriormente reproduziram filmes com espessura em torno de 10 μm preparados por serigrafia de TiO_2 sobre um substrato de vidro para aplicação em DSCs. Os filmes obtidos apresentaram porosidade, livres de aglomerados e rachaduras, tendo tamanhos de partículas variando entre 15 e 20 nm. Os resultados obtidos mostraram ainda que os filmes de TiO_2 (Anatásio) mostraram boas características para aplicação em células solares.

Santos (2010) preparou pelo método sol-gel, biocidas inorgânicos (catalisadores) a base de óxido de titânio (TiO_2), modificados ou não com prata e/ou óxido de silício (SiO_2), na forma de pó, para a desinfecção de águas. Os materiais preparados foram testados para inativação das bactérias padrões *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*, em reatores utilizados em fotocatalise. O autor verificou que em baixas temperaturas de calcinação ($450\text{ }^\circ\text{C}$) os catalisadores se apresentam na forma anatásio, independentes da adição dos modificadores (prata e/ ou sílica) e que quando essas temperaturas são elevadas ($900\text{ }^\circ\text{C}$) as amostras se estruturam na forma rutilo. A cristalinidade das amostras diminui enquanto a área superficial aumenta com o aumento da quantidade dos modificadores. Todas as amostras apresentaram a formação de aglomerados com placas de forma irregulares heterogêneas constituídos de partículas finas. Os testes bactericidas, feitos sob irradiação (365 nm) e no escuro mostraram que o TiO_2 modificado com prata acelera a inativação das bactérias, sendo ativos mesmo na ausência de luz, resultado contrário obtido com a sílica.

Dentre estas aplicações o TiO_2 também tem sido aplicado na obtenção de membranas. Viana et al., (2006) utilizaram o TiO_2 para a preparação de membranas cerâmicas assimétricas mediante a deposição de uma camada de TiO_2 sobre a parte interna dos tubos, utilizando o método *dip coating*. Os autores observaram que as membranas apresentaram uma seletividade elevada quando empregado na separação óleo/água, podendo assim ser viáveis para o tratamento de efluentes de petróleo em escala de bancada.

Almeida (2010) avaliou o efeito de diferentes combustíveis (ácido cítrico monohidratado, anilina, carbohidrazida, dihidrazida oxálica, glicina e ureia) na reação de combustão para preparação de titânia (dióxido de titânio), visando o desenvolvimento e caracterização de membranas cerâmicas assimétricas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A autora verificou que todos os combustíveis, a exceção da anilina, levaram a formação da fase rutilo como fase majoritária e anatásio como fase secundária, com tamanho de cristalito variando entre 26 a 65 nm . A morfologia dos pós obtidos com todos os combustíveis apresentaram a formação de aglomerados grandes, não uniformes e irregulares. O pós obtidos com os combustíveis carbohidrazina e ureia apresentaram aspecto

frágil, de espumas e flocos porosos. Os demais combustíveis apresentaram aglomerados grandes de blocos densos, de aspecto rígido. A autora verificou ainda que as membranas cerâmicas assimétricas de TiO_2 que apresentaram melhores resultados foram as obtidas com as amostras de ureia, carbohidrazina e glicina e se mostraram eficientes em termos de separação com rendimento acima de 95 % e todos os permeados apresentaram baixa turbidez, inferior a 1,49 NTU, valor permitido para água potável.

2.2 Métodos de Obtenção do TiO_2

Existe uma grande variedade de métodos químicos utilizados para a síntese de materiais cerâmicos. O desenvolvimento de métodos adequados tem sido de grande relevância, uma vez que as propriedades importantes em um material cerâmico dependem, em grande parte, das características originais dos pós utilizados. Essas características são afetadas pelos métodos empregados na obtenção desses pós (COSTA et al., 2006).

No caso do TiO_2 a predominância ou o surgimento de uma fase sob a outra depende do método de síntese utilizado, logo é importante conhecer os diversos tipos de métodos de síntese utilizada na sua obtenção e as características morfológicas e estrutural do material sintetizado.

Entre os métodos mais comuns, pode-se citar: deposição de vapor químico - CVD (GRIFFITHS et al., 2012), oxidação em chama (AKURATI et al., 2008), precipitação (BATISTA, 2010), sol-gel (HU et al., 2011; MIR et al., 2013; FRAILE et al., 2013), solvotérmico (SEO et al., 2011; WU et al., 2013;), hidrotermal (LUIS et al., 2011), precursores poliméricos (RIBEIRO, 2011) reação por combustão (ALMEIDA et al., 2010).

Dentre os métodos químicos já existentes e que vem sendo aperfeiçoado, podemos destacar a síntese por reação de combustão, a qual tem sido uma técnica promissora para preparação de diversos sistemas cerâmicos (FEITOSA, 2012), pois permite a obtenção de uma única fase de interesse, partículas nanométricas (elevada reatividade), poros de tamanho controlados com excelente controle da pureza e homogeneidade química, aglomerados de fácil desaglomeração (ligados por forças intermoleculares

fracas), precursores de baixo custo e não necessita de equipamentos sofisticados. Além de todas as vantagens citadas, ainda leva a obtenção de pós sem necessitar de etapas de calcinação posterior e possibilita a produção em escala piloto com boa reprodutibilidade dos pós (COSTA et al., 2009).

O método de combustão é autossustentável após o início da reação, atingindo elevadas temperaturas que garantem a cristalização e formação dos produtos em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam (MIMANI, 2001).

A condição em que a síntese por reação de combustão é realizada interfere de forma decisiva nas características finais do produto final, ou seja, por meio do controle dos parâmetros como: teor de combustível, tempo e temperatura de combustão, se garante a obtenção de produtos puros, cristalinos e com formação de aglomerados friáveis adequados para obtenção de produtos de elevada sinterabilidade, microestruturas uniformes e excelentes propriedades (COSTA et al., 2009).

Na síntese de reação de combustão, fatores como tipo de aquecimento externo (placa aquecedora, resistência elétrica, forno mufla, forno microondas, manta aquecedora, bico de busen); tipo de recipiente (cadinho de sílica vítrea, cadinho de porcelana, cadinho de platina, cadinho de aço inox, becker); tipo de precursor (nitratos, acetatos, sulfatos, isopropóxidos, carbonatos); e tipo de combustível (ureia, glicina, ácido nítrico, anilina) alteram a cinética da reação, o processo de difusão, a velocidade da reação, e contribui efetivamente para alterações na temperatura e no tempo de chama alcançado durante a combustão. Estes fatores são determinantes nas características estruturais e morfológicas do produto final obtido (ALMEIDA, 2010).

Segundo Fumo (1997) durante a reação de síntese por combustão ocorre à geração de quatro temperaturas importantes que podem afetar as propriedades finais do produto:

- Temperatura inicial (T_0) é a temperatura média da solução reagente medida antes da reação sofrer ignição no modo de propagação;

- Temperatura de ignição (T_{ig}) representa o ponto em que a reação de combustão é dinamicamente ativada sem um fornecimento adicional de calor externo;
- Temperatura de chama adiabática (T_{ad}) é a máxima temperatura de combustão alcançada sob condições adiabáticas;
- Temperatura de chama máxima ($T_{máx}$) é a temperatura máxima alcançada sob configuração real, isto é, sob condições que não sejam adiabáticas.

Filho, (2007) preparou pós de TiO_2 por seis diferentes rotas de síntese: método sol-gel tendo isopróxido de titânio como precursor, método sol-gel tendo n-butóxido de titânio como precursor, método de molde com surfactante (automontagem), método sol-gel nanoestruturado, método da combustão utilizando ureia como combustível e método Pechini. O Autor verificou que o TiO_2 foi obtido com sucesso por todas as rotas de síntese, e que o método de combustão demonstrou uma boa praticidade e rapidez na obtenção dos pós. Com tamanho de cristalito variando de 20 à 45 nm.

Won, et al., (2010) produziram pós de TiO_2 com tamanho micrometro, a partir do sistema $TiO_2 + \alpha-Mg$, através do método de reação de combustão. Os autores obtiveram como resultados TiO_2 com tamanho de partícula variando entre 1 – 5 μm . Com morfologia no formato de agregados com microestruturas porosas constituintes de partículas finas de Ti. Verificaram ainda que o processo de reação de combustão foi eficiente para produção de pós de forma rápida e de baixo custo, com aplicação industrial muito atraente.

2.3 Membranas cerâmicas

Membranas são meios filtrantes que apresentam poros de dimensões variadas. Estes poros são responsáveis por todas as propriedades que tornam as membranas úteis em suas diversas aplicações, tanto para separar partículas como para fracionar moléculas de diferentes massas molares. Como barreiras seletivas que atuam como uma espécie de filtro. As membranas são capazes de promover separações em sistemas onde os filtros comuns não são eficientes (DIAS, 2006).

As membranas podem ser classificadas em diferentes categorias. A primeira classificação é de acordo com a natureza, ou seja, membranas biológicas ou sintéticas. As membranas sintéticas podem ser subdivididas em membranas orgânicas (polímeros ou líquido) e inorgânicas (metal, cerâmica, grafite e vidro) (SILVA, 2011). Outra classificação é quanto à estrutura da membrana. No caso de membranas sólidas sintéticas, os dois tipos de estruturas são: isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas) (MEMBRANE CLASSIFICATION, 2010).

Para o caso das membranas sintéticas, os materiais orgânicos são limitados apenas às condições de funcionamento suave, devido a sua baixa estabilidade térmica e química. As membranas inorgânicas apresentam propriedades essenciais para filtração, microfiltração, ultrafiltração e tratamentos de águas residuais. Dentre estas propriedades destacamos inércia química, estabilidade térmica, química e biológica, resistência à pressão, longa vida útil e propriedades catalíticas provenientes da sua natureza intrínseca e, em muitos casos são mais rápidas, mais eficientes e econômicas quando comparadas com as membranas obtidas a partir de materiais orgânicos e também com os demais processos convencionais (NONG et al., 2003). Todas essas características fazem que essas membranas inorgânicas sejam bastante adequadas para processos que envolvem ambientes químicos agressivos (HUA et al., 2007).

Essas propriedades são fortemente dependentes de sua morfologia e microestruturas (isto é, o tamanho e a forma dos grãos, a porosidade, o tamanho dos poros e a distribuição do tamanho dos poros), bem como da composição e da etapa de sinterização (LI et al., 2011, OTHMAN et al., 2010, BENJAMIN e KINGSBURY, 2009). A natureza altamente cristalina destes materiais, onde predominam ligações interatômicas muito estáveis, principalmente iônicas também alteram suas propriedades (HABERT et al., 2006).

Tais características fazem com que essas membranas sejam utilizadas um grande número de aplicações, tais como: processos de separação água/óleo (ALMEIDA et al., 2012; ZHONG et al., 2013), processamento de alimentos, processos biomédicos, têxteis e químicos, osmose inversa para

remoção de corantes ácidos em solução aquosa (YOUNG et al., 2005), tratamentos de efluentes, separação de gás (TAN et al., 2011) e separação de partículas de corantes (MAJEWSKA-NOWAK, 2010).

Silva (2011) preparou membranas cerâmicas tubulares de caulim e *ball clay* para aplicações em tratamento de efluentes. Os resultados mostraram que essas membranas foram eficientes no tratamento de efluentes da indústria têxtil, atingindo uma taxa de rejeição de 100%, mostrando ser uma excelente alternativa para o tratamento desses efluentes.

Chaves et al. (2013) desenvolveu membranas cerâmicas tubulares a partir de matérias-primas naturais tais como, argila, quartzo e caulim para aplicações em escala laboratorial. Os resultados se mostraram promissores para obtenção dessas membranas em escala de ultrafiltração com poros variando na faixa de 0,02-0,1 μm .

Caldeira et al., (2012) desenvolveram pós de TiO_2 através do método sol-gel para produzir dois tipos de membranas: i) membranas obtidas a partir de TiO_2 previamente sintetizado vertendo-se uma solução, (composta de ácido nítrico, álcool isopropanol, isopropóxido de titânio), em uma placa de Petri de 10 cm de diâmetro, seguida de secagem 100 °C / 24h. ii) e também imergindo um suporte de alumina na solução, observando o controle da velocidade de imersão. Os pós produzidos apresentaram a formação de pescoços, com características de flocos bem porosos. Os autores verificaram ainda que todas as membranas obtidas mostraram uma melhoria na sua capacidade de separação com o aumento da pressão de alimentação.

HONG, et al., (2012) obtiveram com sucesso fibras de TiO_2 no formato de agulhas na superfície de um sistema microcanalizado de membranas porosas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ através da técnica de sol-gel. Os autores verificaram que a área superficial específica do sistema da membrana revestida com TiO_2 foi aumentada drasticamente por mais de 100 vezes quando comparado com o sistema não revestido. Também foi avaliada a atividade fotocatalítica da membrana mostrando-se muito eficaz na conversão de materiais orgânicos, sendo, portanto promissora para sistemas de filtragem.

Souto et al. (2005) desenvolveram membranas cerâmicas de TiO_2 para tratamento de efluentes de petróleo. Por meio dos resultados obtidos, verificou-

se que a variação do tempo de colagem (30 e 60 segundos) na deposição da camada de TiO_2 , não apresentou variação no tamanho dos grãos e dos poros da camada de TiO_2 depositada. Isto ocorreu devido ao fato da camada depositada não ter sido homogeneamente distribuída sobre os suportes. A autora verificou também que os pós de TiO_2 apresentaram partículas finas (< 20 nm) com tendência a se aglomerar, com tamanho mediano de aglomerados de 16,34 μm . O tamanho médio de partícula calculado a partir da área superficial foi de 18,9 nm. Os resultados obtidos foram satisfatórios, podendo ser otimizados com o melhoramento das condições de obtenção das membranas.

Almeida et al., (2012) avaliaram a espessura e permeabilidade de membranas de TiO_2 suportadas em Al_2O_3 . As amostras de TiO_2 foram preparadas pelo método de reação de combustão usando ácido cítrico monohidratado, anilina e ureia como combustíveis. As membranas foram preparadas pelo método *dip coating* e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, fluxo permeado e turbidez em escala laboratorial. Como resultados as membranas obtidas a partir do combustível ureia apresentou a formação de uma camada de 16 μm , o mesmo não ocorreu para as membranas obtidas a partir do ácido cítrico monohidratado e da anilina. Os resultados de fluxo permeado, taxa de rejeição de partículas e turbidez foram mais satisfatórios para as membranas obtidas a partir do combustível ureia, com valores de 185,46 kg / h.m², 97 % e 0,99 NTU, respectivamente.

3. METODOLOGIA

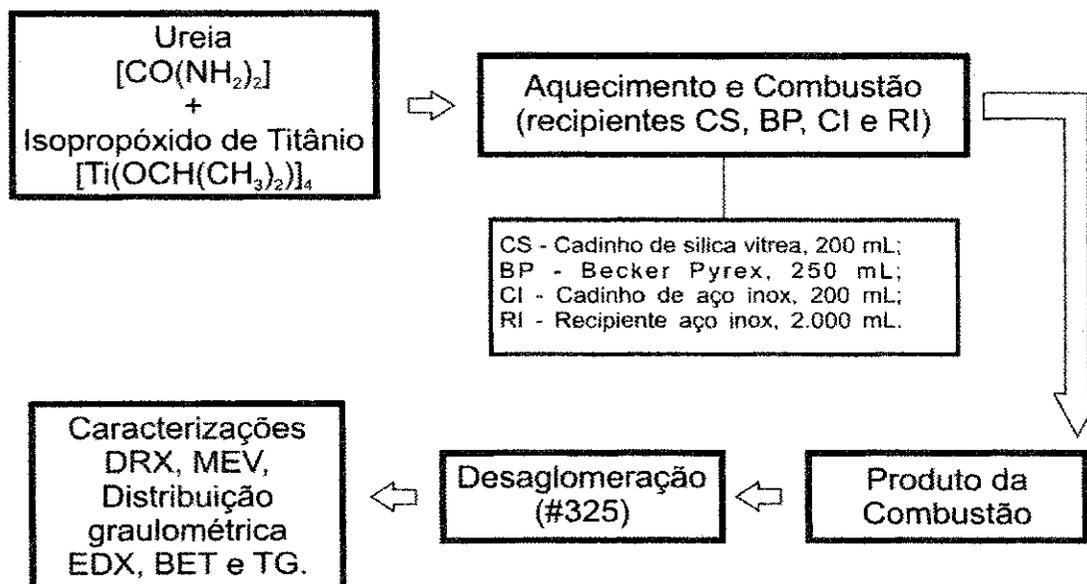
3.1 Materiais

Para a obtenção do TiO_2 foram utilizados os precursores isopropóxido de titânio $Ti [OCH(CH_3)_2]_4$ e a ureia $[CO(NH_2)_2]$ como combustível. O suporte cerâmico a base de TiO_2 foi obtido com geometria na forma de discos.

3.1.1 Preparação do TiO_2

A proporção do combustível na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos (oxidante e redutor) de modo a favorecer a relação: precursor oxidante/combustível redutor = 1, de acordo com a Equação (1) proposta por Jain et al., (1981). O fluxograma para a obtenção do TiO_2 por reação de combustão para todos os recipientes utilizados, denominados de CS (Cadinho de Silica Vítreo), BP (Becker Pyrex), CI (Cadinho de Aço Inox) e RI (Recipiente Aço Inox), pode ser visto na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fluxograma para a obtenção do TiO_2 por reação de combustão.



Fonte: Próprio Autor.

Para a composição, a estequiometria foi calculada por meio das valências dos componentes e os coeficientes numéricos foram encontrados pelo balanço estequiométrico. A quantidade de combustíveis empregada foi determinada com base na quantidade (em moles) do elemento metálico e na valência do isopropóxido de titânio e do combustível utilizado. A valência total do reagente e do combustível utilizado foi:

- Ureia $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = +6$
- Isopropóxido de titânio $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 = +72$.

Para determinação das quantidades de reagentes empregados nas sínteses, foi utilizada a equação proposta por Jain et al., (1981). Considerando que na fase desejada TiO_2 tem-se 1 mol de Ti, calculou-se a quantidade de combustível necessária para se estabelecer a estequiometria, como pode ser visto na equação (1).

$(1,0 \text{ mol de Ti} \times \text{valência total do isopropóxido de titânio}) + (n \text{ moles de ureia} \times \text{valência total da ureia}) = 0$

$$[1,0 \text{ mol} \times (-72)] + [(n \text{ moles} \times (6))] = 0 \rightarrow n = 72/6 \quad (1)$$

$$n = 12 \text{ moles de ureia}$$

Para se determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes multiplica-se a quantidade (em moles), dos mesmos, pelo seu peso molecular.

- Ureia: $12 \text{ moles} \times 60,06 \text{ g/mol} = 720,72 \text{ g}$
- Isopropóxido de titânio: $1,0 \text{ mol} \times 284,26 \text{ g/mol} = 284,26 \text{ g}$
- Resultando na quantidade de reagentes total (RT) de 1004,98 g

Para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, para os recipientes CS, BP, CI com capacidade de 200 mL, todos os valores encontrados para as quantidades dos reagentes foram divididos pelo valor numérico 40, antes de serem misturados nos recipientes. Para o recipiente RI com capacidade 2.000 mL os valores encontrados para a quantidade de reagentes foram divididos pelo valor numérico de 10.

Foram utilizados quatro recipientes diferentes: cadinho sílica (CS), becker pyrex (BP), cadinho aço inox (CI) e recipiente de aço inox (RI). Os três primeiros recipientes possuem capacidade volumétrica de 200 mL e capacidade de produção de aproximadamente 1g por reação. Para o recipiente

RI a capacidade volumétrica é de 2000 mL e capacidade de produção de 30 g por reação. Nas reações com os recipientes CS, BP e CI utilizou-se como fonte de aquecimento externo um forno tipo mufla EDG3000 na temperatura fixa de 700 °C, enquanto para as reações com recipiente RI utilizou-se como fonte de aquecimento externo uma resistência tipo coleira em conjunto com uma base cerâmica com resistência em espiral. Temperatura na resistência aproximada 750 °C.

Após a obtenção do TiO₂ o material foi desaglomerado em almofariz ágata e passado em malha ABNT nº 325 (45 µm) para posteriores caracterizações.

3.1.2 Preparação dos suportes cerâmicos

Os suportes cerâmicos foram preparados, a partir do produto obtido no recipiente RI, pela viabilidade de produção de uma maior quantidade de material, cerca de 30 g, quando comparado com os demais recipientes. Estes suportes com geometria na forma de discos, foram produzidos utilizando aproximadamente 8 g do TiO₂, com 50 mm diâmetro e espessura em torno de 4 mm utilizando um molde de aço. A compactação foi realizada em uma prensa uniaxial, com pressão de compactação de 15 MPa por 1 minuto. Posteriormente as amostras foram sinterizadas, inicialmente a 500 °C por 1 h e em seguida a 1200 °C por 2 h em um forno Jung e depois seguiu para caracterizações.

3.2 Caracterizações

As amostras de TiO₂ obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, análise química por fluorescência de raios X (EDX), distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural (BET) e análise termogravimétrica (TG). Os suportes cerâmicos foram caracterizados por porosimetria de mercúrio e difração de raios X.

3.2.1 Difração de raios X

Os dados de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro marca Shimadzu modelo 6000, com radiação monocromática de cobre. Para identificação das fases e tamanho do cristalito foram utilizadas fichas padrões cristalográficas (JCPDS) do banco de dados fornecido pelo programa da Shimadzu.

A cristalinidade foi determinada por meio da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, usando-se o software Crystallinity fornecido pela fabricante Shimadzu.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X (d_{311}) mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968) com auxílio do *software* Cristalito, Equação (2).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Onde k o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ o comprimento de onda da radiação utilizada (1,54 Å), β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração. O parâmetro β foi corrigido utilizando-se a Equação (3):

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (3)$$

Onde, β_{inst} é a largura instrumental extraída do padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ($\sim 6 \mu\text{m}$), para o nosso propósito foi usado o LaB6 (NIST), e β_{exp} é a largura experimental da amostra a ser analisada. Ensaio realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMa / UFCG.

3.2.2 Distribuição granulométrica

Para a realização desta caracterização, o TiO_2 foi desaglomerado em almofariz, peneirado em peneira ABNT nº 325 (45 μm), dispersos em água destilada com ultra-som durante 5 minutos. Foi utilizado um Granulômetro Malvern, modelo mastersize 2000. Ensaio realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMa / UFCG.

3.2.3 Análise química por fluorescência de raios X

A análise química por fluorescência de raios X foi utilizada para identificar a concentração dos elementos químicos presentes no produto da combustão. Esse produto foi submetido à análise química por fluorescência de raios X no equipamento EDX 700 da Shimadzu. Ensaio realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMa / UFCG.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada na avaliação da morfologia, tamanho médio dos aglomerados do TiO_2 . O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura modelo SSX-550, marca Shimadzu. Ensaio realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMa / UFCG.

3.2.5 Análise por adsorção de nitrogênio

A determinação da área superficial das amostras na forma de pó foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). O equipamento usado para a análise foi o Micromeritics, Asap-2420.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho de partículas por meio da seguinte expressão (REED, 1996).

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t \times S_{BET}}$$

onde:

D_{BET} : diâmetro esférico equivalente (nm);

D_t : densidade teórica ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$);

S_{BET} : área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Sendo D_t a densidade teórica igual a $4,26 \text{ g} / \text{cm}^3$. O ensaio foi realizado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.2.6 *Análise termogravimétrica*

As curvas de TGA/DTA foram obtidas a partir de um equipamento de análises térmica da Shimadzu modelo DTA-60H sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de $50 \text{ mL} / \text{min}$ e com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Ensaio realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMa / UFCG.

3.2.7 *Porosimetria por intrusão de mercúrio*

O ensaio de porosimetria permite a análise de uma ampla faixa de tamanho de poros ($0,003$ a $360 \text{ }\mu\text{m}$). O ensaio de porosimetria de mercúrio foi realizado no porosímetro de mercúrio modelo Autopore IV, da marca Micromeritics. Ensaio realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMa / UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Aferição da Temperatura e Tempo de Combustão

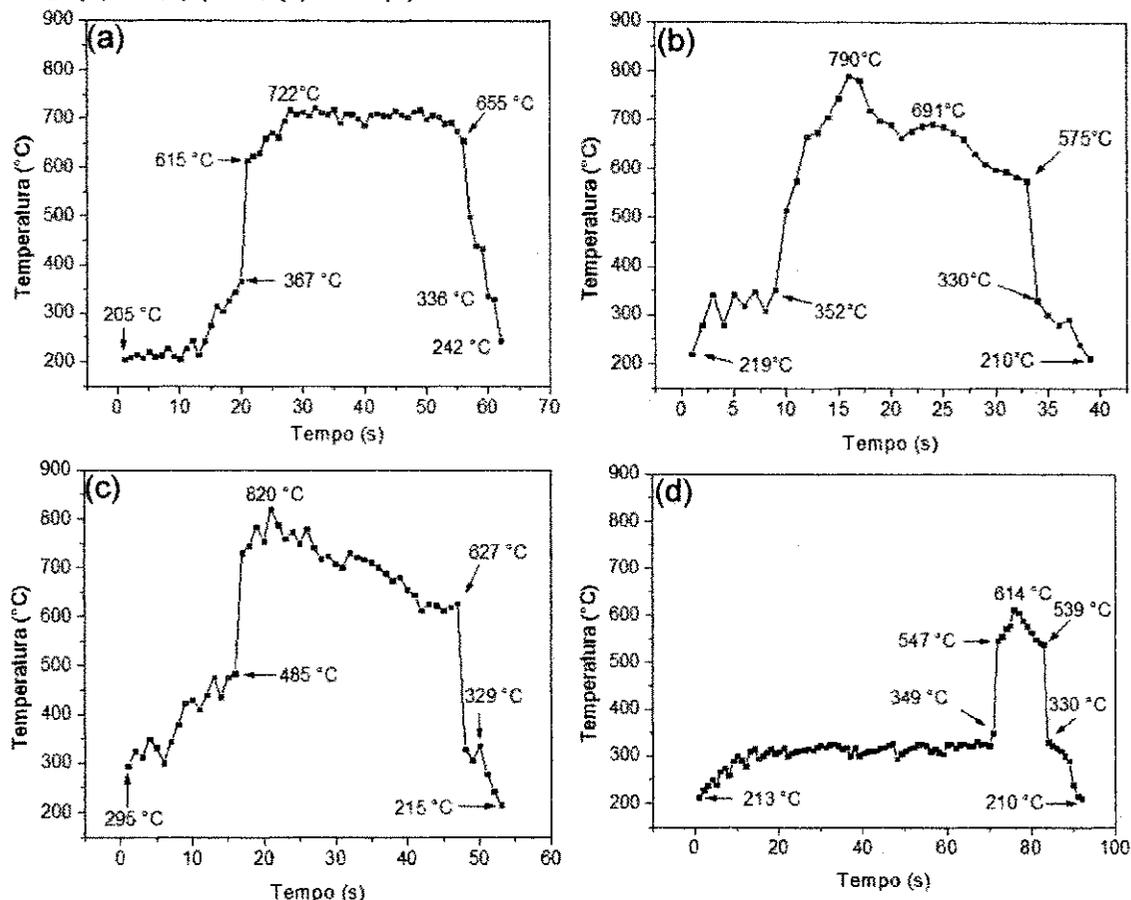
De acordo com ZHANG e STANGLE, (1994), o tempo e a temperatura de chama da combustão são importantes parâmetros que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese. A temperatura da chama varia de material para material e a priori é determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. Tais parâmetros podem ser otimizados por meio de variações nas condições ambientais do local onde se processa a reação e pela escolha adequada do combustível. O controle de ambos assume severa importância, visto que, as características finais das amostras obtidas, como tamanho de partícula e grau de aglomeração, dependem diretamente destes dois fatores.

Na Figura 4.1 encontram-se ilustrados o comportamento da temperatura em função do tempo de reação verificados durante a síntese das amostras de TiO_2 obtidos nos diferentes recipientes (CS, BP, CI e RI).

Nas amostras codificadas por CS, BP e CI, cujas reações de combustão ocorreram utilizando como fonte de aquecimento externo o forno mufla, observa-se que mediante o espectro de temperatura, Figuras 4.1(a), 4.1(b) e 4.1(c), respectivamente, apresentaram oscilações moderadas até a temperatura de 367, 352 e 485 °C, respectivamente. A partir daí observou-se um aumento brusco na temperatura atingindo valor máximo de 722, 790 e 820 °C, respectivamente, em seguida a reação cessou. O tempo de chama determinado pelo espectro foi de 35, 18 e 32 segundos, respectivamente.

Para a amostra codificada RI, Figura 4.1(d), cuja reação de combustão ocorreu utilizando-se uma coleira e uma base cerâmica com resistência em espiral. Verifica-se que nos primeiros segundos de reação ocorre uma oscilação na temperatura até os 72 segundos de reação, atingindo valor de temperatura de 349 °C. A partir daí o espectro de temperatura apresentou uma subida brusca da curva onde atingiu um máximo de temperatura de 614 °C. Em seguida a temperatura cai bruscamente para 330 °C. O tempo de chama determinado pelo espectro da curva de temperatura foi 9 segundos.

Figura 4.1 - Comportamento da temperatura em função do tempo para as amostras de TiO₂: (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.



Fonte: Próprio Autor.

De modo geral, comparando-se o espectro de temperatura obtido para as reações com uso de diferentes recipientes, verificou-se que as reações realizadas nos recipientes CS, BP e CI, com aquecimento no forno mufla, apresentaram maiores temperaturas de combustão, quando comparada com a síntese realizada no recipiente RI, com aquecimento conduzido por uma coleira e em uma base cerâmica com resistência em espiral. Isto se deve provavelmente a maior uniformidade de aquecimento apresentada pelo forno tipo mufla, pois há indução térmica em torno de todo o recipiente, enquanto que na coleira e na resistência espiral, a indução térmica ocorre pelo contato da coleira e da resistência elétrica com o recipiente.

A temperatura de combustão depende também da quantidade de gás liberado durante as reações. Pois quanto maior liberação de gás para as vizinhanças maior é a dissipação de energia, o que favorece as menores

temperaturas durante a reação. Então, isto explica também porque a reação no recipiente RI geram menor temperatura, ou seja, neste procedimento a quantidade de gás liberada foi maior e o transporte de calor por convecção e radiação não são atuantes no processo, gerando assim as reações mais longas e com menores temperaturas.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de tempo de chama experimental de combustão medidos pelo operador manualmente usando o cronômetro digital, para as amostras de TiO₂ sintetizadas nos diferentes recipientes. Vale ressaltar que em cada procedimento a reação de combustão foi realizada em duplicata a fim de avaliar a variação do perfil do espectro. Mediante os resultados foi constatado que a variação do perfil nas reações em duplicata era muito discreta, podendo ser consideradas equivalentes.

Tabela 4.1 - Temperatura e tempo de chama das amostras de TiO₂ obtidas no forno tipo mufla e na base cerâmica com resistência em espiral.

Amostras	Temperatura Máxima de Combustão (°C)	Tempo de Chama Experimental (s)
CS*	722	35
BP*	790	18
CI*	820	28
RI**	614	9

Fonte: Próprio Autor.

* Forno tipo mufla/ ** base cerâmica com resistência em espiral.

Observa-se que a síntese conduzida no forno mufla (recipiente CS) apresentou temperatura de chama experimental de aproximadamente 9 e 12 % menor, quando comparada com as sínteses conduzidas nos recipientes BP e CI, utilizando mesma fonte de aquecimento.

Quando comparamos a síntese conduzida na base cerâmica com resistência em espiral (recipiente RI) com a síntese realizada no forno mufla (recipientes CS, BP e CI) verifica-se que a diferença na temperatura de chama foi ainda mais acentuada, em torno de 15, 22 e 25 % menor, respectivamente. Assim, como constatado a síntese conduzida no forno mufla, devido o aquecimento mais uniforme favoreceu uma maior temperatura de reação.

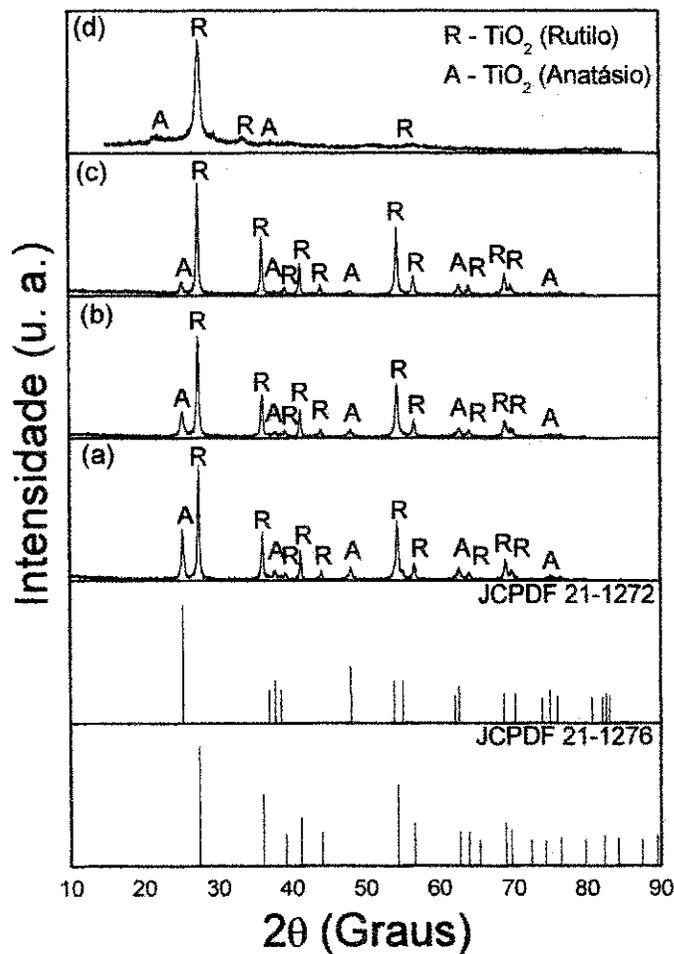
Observa-se ainda que a síntese conduzida no recipiente RI apresentou tempo de chama 75, 50 e 68 % inferior quando comparada com as amostras

CS, BP e CI, respectivamente. A explicação se dá pelo fato de a reação ocorrer de forma muito rápida, deixando boa parte do material sem reagir.

4.2 Difração de Raios X

A Figura 4.2 apresenta os resultados de difração de raios X das amostras obtidas nos recipientes CS, BP, CI e RI. Pode-se observar que houve a formação da fase majoritária rutilo (JCPDF 21-1276) e traços da fase anatásio (JCPDF 21-1272) para as amostras produzidas nos CS, BP e CI. Para a amostra produzida com recipiente RI, observou-se a formação da fase rutilo.

Figura 4.2 - Difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 : (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.



Este comportamento diferenciado em relação ao tipo de fase formada com base no tipo de recipiente pode ser justificada com base nos seguintes argumentos:

- i) Os recipientes CS, BP e CI possuem capacidade de apenas 200 mL, 200 mL e 250 mL, respectivamente, o que permite uma pequena quantidade de reagentes para a síntese, e contribuiu para temperaturas de combustão de 722, 790 e 820 °C, acima da temperatura da fonte de aquecimento utilizada, que foi o forno mufla a 700 °C. Nesta faixa de temperatura ainda favorece a presença da fase anatásio. Segundo Castañeda et al., (2003), a fase rutilo é estável em temperaturas superiores a 1000 °C, o que justifica que nesta temperatura ainda esteja ocorrendo a transição de fases de anatásio para a fase rutilo. Além disso, os recipientes são constituídos de materiais distintos, o que deve ter gerado temperaturas de combustão inferiores a 1000 °C diferenciadas.
- ii) O recipiente RI, foi projetado para receber uma quantidade de reagentes em torno de 100 g, para promover a reação. A maior quantidade de reagentes total utilizada, associada à fonte de aquecimento acoplada ao recipiente, contribuiu para que a reação ocorresse rapidamente e gerasse temperatura de combustão inferior aos demais recipientes avaliados, 614 °C, levando ao surgimento apenas discreto do pico da fase rutilo. Isto indica que a temperatura gerada durante a síntese não foi suficiente para completa cristalização das fases, justificando assim o fato que o produto sintetizado com este recipiente possibilitou observar com nitidez apenas a formação do pico principal (d_{110}) da fase rutilo.

Em vista disso pode-se afirmar que o tipo de recipiente e a forma de aquecimento contribuem de forma decisiva na formação das fases. Também deve-se ressaltar que a síntese obtida nos recipientes CS, BP e CI que tiveram como fonte de aquecimento o forno mufla apresentaram rendimento do produto final de aproximadamente 1 g, enquanto que a síntese no recipiente RI, que teve como fonte de aquecimento externo uma coleira e uma base cerâmica com resistência espiral, possibilitou a obtenção de produto em bateladas de aproximadamente 30 g / reação. O que é extremamente viável quando necessita-se de grande quantidade de material para produzir as membranas.

Vieira (2013) realizou estudo referente à síntese de ferritas Ni-Zn utilizando como fonte de aquecimento forno micro-ondas. A autora reportou a pronunciada presença de fase com comportamento amorfo, associado à fase cristalina de ferrita Ni-Zn. Este fato foi atribuído ao fenômeno de que o calor fornecido pela fonte de aquecimento utilizada não foi suficiente para o crescimento acentuado dos cristais, o que sugere uma temperatura de combustão pouco elevada. Resultados semelhantes foram reportados nesse trabalho para a amostra obtida no recipiente RI.

Feitosa (2012) sintetizou o espinélio $ZnAl_2O_3$ através do método de reação de combustão utilizando três fontes de aquecimento distintas, com o objetivo de avaliar a influência desse tipo de aquecimento externo nas características estruturais, morfológicas e catalíticas das amostras. Os resultados mostraram que as três fontes de aquecimento utilizadas (resistência elétrica, forno mufla e forno micro-ondas) foram eficientes na obtenção do espinélio $ZnAl_2O_4$, entretanto, o espinélio como única fase foi conseguida apenas com o uso do forno micro-ondas e resistência elétrica usando o cadinho de sílica como recipiente, enquanto que a síntese no forno mufla resultou no aparecimento da segunda fase, que não é desejável. A mudança na fonte de aquecimento ou no tipo de recipiente acarretou em alterações na morfologia das amostras, sendo mais efetivo para a amostra sintetizada usando o forno micro-ondas.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os resultados do tamanho de cristalito referente ao pico principal (d_{110}), cristalinidade e quantificação das fases das amostras obtidas a partir dos dados de difração de raios X. Pode-se observar que as amostras produzidas usando os recipientes CS, BP e CI apresentam elevada cristalinidade ($> 70\%$), exceção foi observada para a amostra produzida no recipiente RI, cuja cristalinidade foi de 40% . Em todas as condições, as quais o produto foi sintetizado, observou-se a formação de nanocristais com tamanho inferior a 50 nm , caracterizando-os como materiais nanométricos. O tamanho do cristalito para os demais picos característicos do TiO_2 das amostras sintetizadas estão relatados no apêndice A.

Tabela 4.2 - Cristalinidade, tamanho de cristalito e quantificação das fases das amostras de TiO₂.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Quantificação das Fases (%)	
			Rutilo	Anatásio
CS	75	33	77	23
BP	73	26	87	13
CI	81	43	62	38
RI	40	11	100	n. d.

Fonte: Próprio Autor.
n. d. = não determinado.

De um modo geral, verifica-se que o recipiente utilizado e a forma de aquecimento alteraram a característica estrutural do TiO₂ sintetizado. Comparando-se as amostras, observa-se que a amostra sintetizada no recipiente RI resultou em TiO₂ com cristalinidade 51 % inferior quando comparada com a amostra que apresentou a maior cristalinidade 81 %. Para a amostra sintetizada no recipiente CI observou-se uma diferença de 75 % no tamanho de cristalito quando comparado com o obtido no recipiente RI. Nas duas reações os recipientes utilizados são compostos pelo mesmo tipo de material, com capacidades diferentes. Tal diferença nos resultados pode ser atribuída a dois fatores: tamanho do recipiente e fonte de aquecimento.

No recipiente RI a quantidade de material utilizado é quase dez vezes maior que a quantidade de material utilizado no recipiente CI. Desta forma, no recipiente RI, o tempo necessário para promover a elevação da temperatura de toda a massa de reagentes é muito maior. Outro aspecto relacionado à quantidade de massa de reagente é que mais massa de reagente implica em maior liberação de gás durante a combustão e conseqüentemente uma menor temperatura de combustão é alcançada.

Com relação ao tipo de fonte de aquecimento, a amostra obtida no recipiente CI apresentou maior valor no tamanho do cristalito devido a maior temperatura de combustão alcançada durante a síntese e a uniformidade do aquecimento fornecido pelo forno mufla em relação ao tipo de aquecimento utilizado no recipiente RI (base cerâmica com resistência espiral).

Observa-se ainda que estes valores são condizentes com os difratogramas apresentados na Figura 4.2 (d), uma vez que a amostra obtida

no recipiente RI revelou maior largura do pico principal e conseqüentemente menor tamanho de cristalito.

A síntese obtida no recipiente CI favoreceu a obtenção de TiO_2 com menor percentual da fase rutilo. É provável que o inox absorva mais calor da fonte externa, atingindo maior temperatura de combustão (820 °C), quando comparado com a síntese nos demais recipientes.

No caso da amostra produzida com o recipiente RI, cujo material é, também, aço inox, porém com capacidade volumétrica de 2000 mL, o comportamento não foi semelhante ao observado na amostra obtida no recipiente CI, posto que se trabalha com uma maior quantidade de reagentes e também devido à fonte de aquecimento utilizada. Ambos os fatos fizeram com que a combustão ocorresse rapidamente, o que possivelmente não permitiu a completa cristalização da fase ficando resíduos de material que não reagiu.

Estes valores de tamanhos de cristalitos estão próximos aos valores reportados por Almeida et al., (2010) quando sintetizaram TiO_2 por reação de combustão com diferentes tipos de combustíveis, com fase majoritária rutilo e tamanho de cristalito variando de 26- 65 nm e também estão coerentes com a faixa de valores reportada por Batista (2010) quando sintetizou TiO_2 pelos métodos sol-gel, precipitação e a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio solvatado com o intuito de obter materiais fotoativos obtendo valores de tamanhos de cristalitos de 28 nm, 40 nm e 21 nm, respectivamente.

4.3 Análise química por fluorescência de raios X

Na Tabela 4.3 encontram-se apresentados os resultados de análise química por fluorescência de raios X das amostras obtidas nos diferentes recipientes (cálculos estão detalhados no Apêndice B). Observa-se que, as amostras apresentaram valores experimentais próximos aos percentuais teóricos. Em todas as amostras obteve-se valores de TiO_2 superiores ou igual a 97 %, garantindo com isso, que o tipo de recipiente não interferiu na formação desse óxido (TiO_2).

Tabela 4.3 - Análise Química por fluorescência de raios X das amostras de TiO₂: CS, BP, CI e RI.

Amostras Óxidos (%)	CS	BP	CI	RI
TiO ₂	98,70	99,35	97,00	98,35
Fe ₂ O ₃	-	-	2,57	0,25
Al ₂ O ₃	0,50	0,26	0,20	-
SiO ₂	0,19	0,09	0,08	0,15
As ₂ O ₃	0,25	-	-	-
SO ₃	0,20	0,17	-	0,70
CaO	0,16	0,13	0,13	0,15
ZnO	-	-	0,01	-
MoO ₃	-	-	0,01	-
CuO	-	-	-	0,10
P ₂ O ₅	-	-	-	0,30

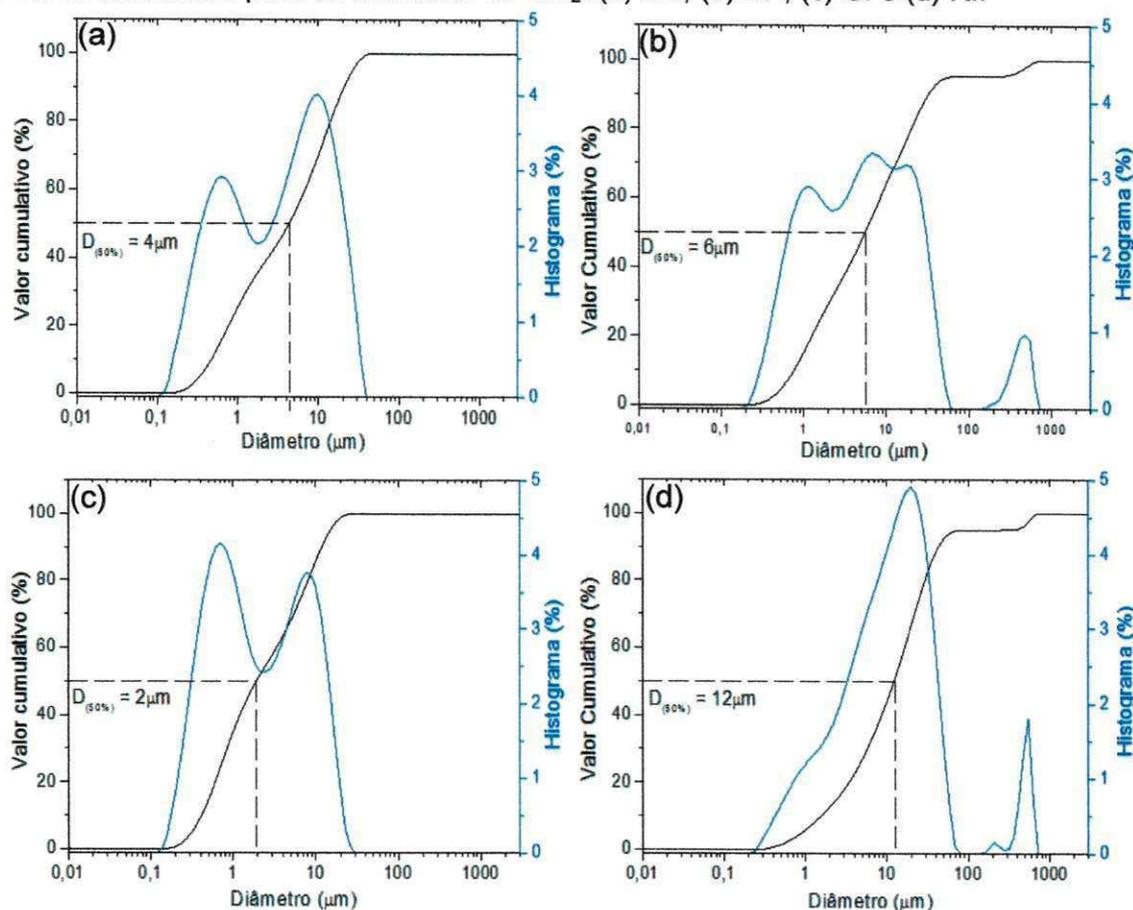
Foi observado uma variação na quantidade composicional do TiO₂ nos diferentes recipientes, apresentando diferença maior para a amostra CI, a qual o percentual de TiO₂ foi 3 % inferior quando comparado com o percentual teórico calculado. Os demais óxidos presentes são provenientes das impurezas e também se deve a análise semi-quantitativa que realiza um balanço estequiométrico dos óxidos durante as análises, ou seja, à medida que um aumenta o outro automaticamente reduz conduzindo ao total de óxidos de 100 %.

Bezrodna et al., (2005) obtiveram resultados semelhantes quando sintetizaram TiO₂ através do método de hidrólise térmica a partir do tetracloreto de titânio (TiCl₄). Os autores verificaram que todas as amostras apresentaram valores experimentais de TiO₂ superiores a 85 %.

4.4 Análise Granulométrica

A Figura 4.3 ilustra as análises de distribuição granulométrica das amostras de TiO₂ obtidas por reação de combustão nos diferentes recipientes. Com base nos dados, observa-se que as amostras CS, CI e RI apresentaram uma distribuição estreita e bimodal, com tamanhos medianos de aglomerados (D₅₀) de 4, 2 e 12 µm, respectivamente.

Figura 4.3 - Valores de diâmetro esférico equivalente de aglomerados em função da massa cumulativa para as amostras de TiO_2 : (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.



Fonte: Próprio Autor.

Para a amostra obtida no recipiente BP (Figura 4.2b) observa-se que uma distribuição mais larga e tetramodal, com tamanho mediano ($D_{50\%}$) de 6 μm .

A amostra obtida no recipiente RI apresentou tamanho mediano de aglomerados ($D_{50\%}$) 64, 84, 50 % superior quando comparado com as amostras CS, CI e BP, respectivamente.

Comparando-se as amostras, observa-se que as amostras CS, CI e RI apresentaram comportamentos semelhantes, o mesmo não ocorreu para a amostra RI que apresentou tamanho mediano de aglomerados muito superior às demais, isto está relacionado com o fato de que os reagentes não reagiram completamente durante a síntese, gerando um pó muito fino que se aglomera rapidamente devido ao tamanho de cristais serem muito pequenos.

Resultados semelhantes foram observados por Almeida (2010) ao sintetizar pós de TiO_2 por reação de combustão com diferentes tipos de

combustíveis, utilizando cadinho de sílica como recipiente e forno mufla como fonte de aquecimento externo. A autora verificou que as amostras apresentaram comportamento bimodal com tamanho mediano de aglomerados variando de 1,91 – 16,36 μm .

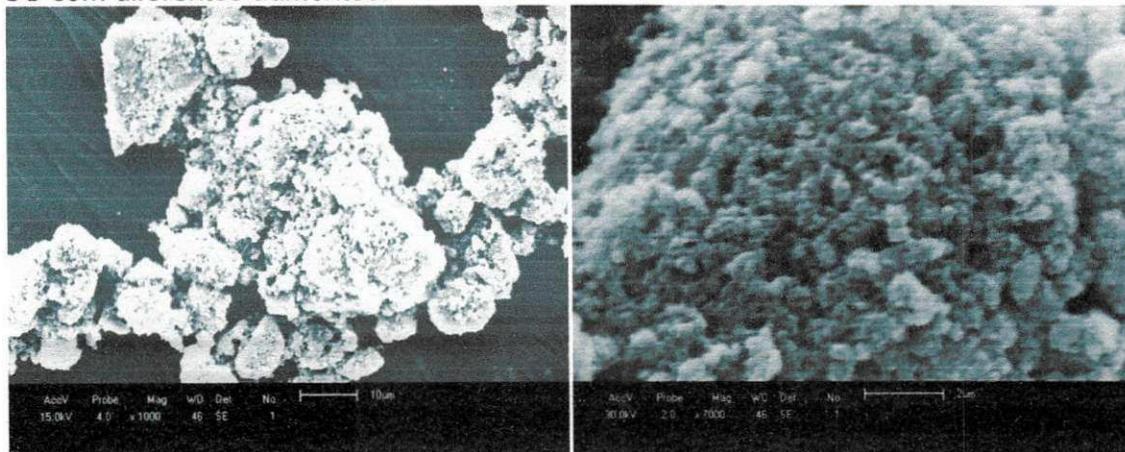
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 apresentam as micrografias para as amostras CS, BP, CI e RI, respectivamente. Verificou-se que todas as amostras apresentaram morfologia com formato irregular e não uniformes.

Por meio das análises das Figuras 4.4a e 4.4b (amostra CS) observa-se a formação de aglomerados na forma de espumas ou flocos porosos, apresentando aspecto frágil, com tamanho mediano de aglomerados de 18 μm (constituídos de aglomerados com partículas pequenas ligadas por forças fracas interpartículas), Figura 4.4b. Observa-se também a formação de poros originados provavelmente pela liberação de gases durante a combustão.

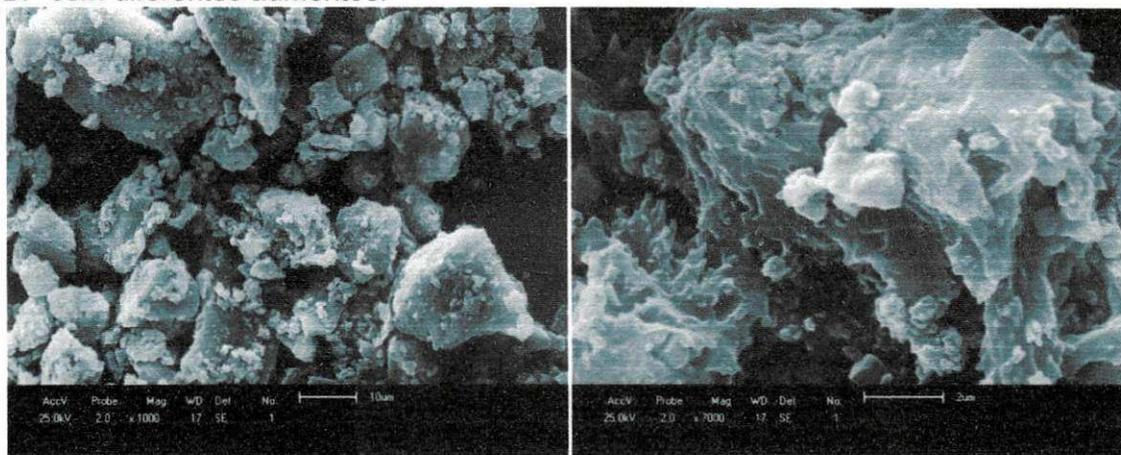
Nas micrografias da amostra BP (Figuras 4.5a e 4.5b) observa-se a presença de aglomerados com características de blocos densos e aparentemente sem a presença de porosidade, apresentando tamanho de aglomerados variando de 9 - 26 μm , com tamanho mediano de aglomerados de 17 μm (Figura 4.5a).

Figura 4.4 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra CS com diferentes aumentos.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.5 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra BP com diferentes aumentos.

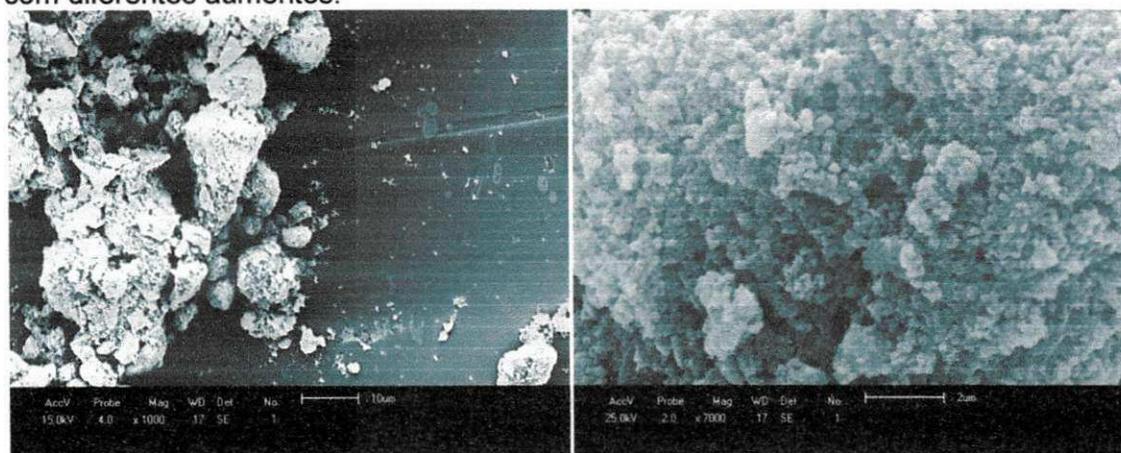


Fonte: Próprio Autor.

Na micrografia referente à amostra designada CI (Figuras 4.6a e 4.6b) é possível observar aglomerados de aspecto frágil e com formato de flocos porosos constituídos de aglomerados com tamanho médio de 18 μm . Comportamento semelhante ao observado nas Figuras 4.4a e 4.4b.

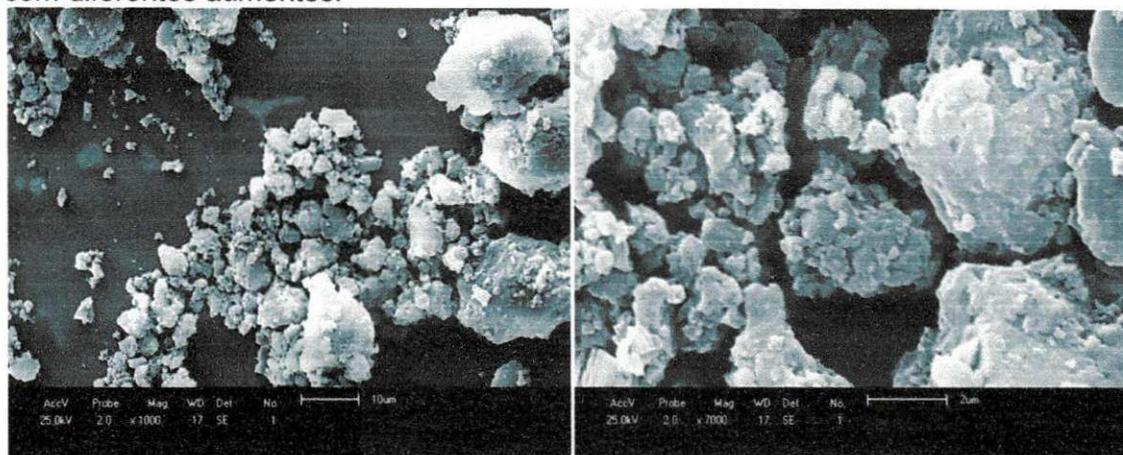
Nas micrografias da amostra RI (Figuras 4.7a e 4.7b) verifica-se a presença de aglomerados com características de blocos densos, apresentando tamanho de aglomerados variando de 10 - 36 μm , e tamanho mediano de aglomerados de 18 μm . Observa-se ainda que as partículas são fortemente ligados, gerando baixa porosidade interpartícula.

Figura 4.6 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra CI com diferentes aumentos.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 4.7 - Micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra RI com diferentes aumentos.



Fonte: Próprio Autor.

De um modo geral, observa-se por meio da análise das micrografias, que o tipo de recipiente e a forma de aquecimento externo durante a síntese do TiO_2 , alterou de forma não muito expressiva a morfologia das amostras.

Leite et al. (2003), ao sintetizar TiO_2 por reação de combustão, utilizando como combustível ureia na estequiometria com excesso 100, 150 e 200 %, observaram que para todas as concentrações de combustíveis avaliadas houve apenas a formação da fase rutilo. Para a maior concentração de combustível avaliada em 200 %, os pós apresentaram morfologia constituída de aglomerados pequenos, baixo estado de aglomeração, com superfícies lisas e formada por partículas finas. Comparativamente, a morfologia do TiO_2 preparados neste trabalho, e mesmo combustível, foi semelhante à observada pelos autores.

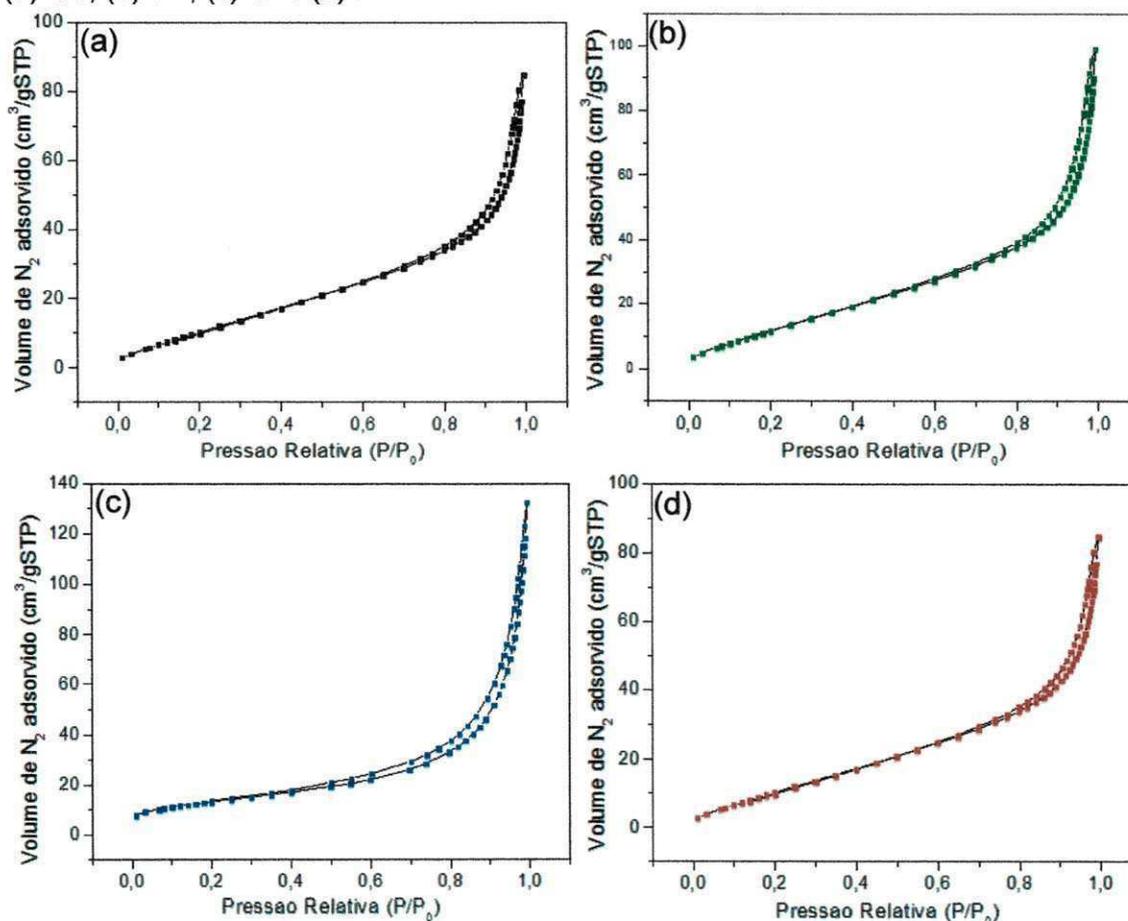
Almeida et al., (2010), quando sintetizaram TiO_2 com diferentes combustíveis, verificaram que todas as amostras apresentavam uma morfologia composta de aglomerados rígidos, aparentemente densos, com exceção da amostra obtida com o combustível carboidrazina que apresentou aglomerados moles, não uniformes e com forma irregular, com aspecto de materiais frágeis.

Resultados semelhantes, também foram observados por Nersisyan et al., (2013) quando sintetizaram TiO_2 por reação de combustão. Os autores obtiveram aglomerados com morfologia porosa.

4.6 Isotermas de Adsorção e Dessorção

Os resultados da caracterização textural dos pós de TiO_2 obtidos por reação de combustão em diferentes recipientes, estão representados pelas isotermas de adsorção / dessorção de N_2 apresentadas na Figura 4.8 e na Tabela 4.4.

Figura 4.8 - Isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio das amostras de TiO_2 : (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.



Fonte: Próprio Autor.

De acordo com a Figura 4.8, observa-se que para as amostras obtidas nos diferentes recipientes e com fontes de aquecimento diferentes não interferiram no comportamento das curvas de adsorção / dessorção, ou seja, os perfis das isotermas foram do tipo V, com “loop” de histerese do tipo H3, segundo a classificação IUPAC (GREEG e SING, 1982). Este perfil de isoterma caracteriza materiais mesoporosos, com dimensão de poros entre 2 - 50 nm, (corroborando com os resultados apresentados na Tabela 4.4) e para esse tipo

de histerese H3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas.

Estes mesmos resultados de mesoporosidade e o perfil da isoterma do tipo IV, foram encontrados por Parmar et al., (2010) quando sintetizaram o TiO₂ usando uma combinação dos métodos de precipitação e de hidrólise. Porém estes autores verificaram que suas amostras apresentaram loop do tipo H2 e no caso das amostras deste trabalho foi do loop tipo H3.

Comportamento observado também no trabalho de Ma et al., (2013) quando estudaram membranas nanocompósitas preparadas a partir do TiO₂ e obtiveram isotermas do tipo IV com mesoporosidade semelhantes ao trabalho em questão.

Na Tabela 4.4 encontram-se os valores de área específica (S_{BET}), raio de poro (R_p), volume de poro (V_p), diâmetro de partícula (D_{BET}) e D_{BET}/D_{DRX} referentes às amostras de TiO₂ obtidas pelo método de reação de combustão utilizando diferentes recipientes.

Tabela 4.4 - Resultados da área superficial obtida pelo método de BET, volume do poro, tamanho de partícula, diâmetro do poro e razão do tamanho de partícula/tamanho de cristalito para as amostras CS, BP, CI e RI.

Amostras	Área específica (BET) (m ² /g)	Tamanho de partícula (D_{BET})* (nm)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro do poro (nm)	D_{BET}/D_{DRX}
CS	52,27	27	0,13	12,4	0,81
BP	48,63	29	0,18	14	1,12
CI	47,21	30	0,11	12,1	0,70
RI	5,14	274	0,01	1,22	25

Fonte: Próprio Autor.

*Calculado a partir da área superficial (BET)

Densidade teórica = 4,26 g/cm³.

Observa-se que a amostra CS foi a que apresentou maior área superficial e conseqüentemente menor tamanho de partícula – 27 nm, valor esse variando de 7 a 90 % quando comparado com as demais amostras.

Observa-se ainda que a amostra obtida no recipiente RI favoreceu ao menor valor de área superficial, o que provavelmente está relacionado a grande liberação de gases durante a síntese, reduzindo com isso a

temperatura de combustão alcançada durante esta etapa, quando comparada com as das outras amostras, mas também pelo fato da maior quantidade de reagentes levar a reação, ser mais rápida deixando muito material sem reagir, provocando o início de formação das fases com baixa cristalinidade e pequeno tamanho de cristal o que resultou em uma grande aglomeração das partículas levando a uma baixa área da superfície.

A relação do tamanho de partícula obtido pelo BET e pelo tamanho de cristalito obtido por DRX mostra que a amostra obtida no recipiente RI apresenta em torno de 25 cristalitos por partícula, indicando seu maior estado de aglomeração quando comparado com as demais amostras.

Observa-se ainda que o tipo de recipiente e, principalmente, a fonte de aquecimento externo influenciou significativamente as características morfológicas do TiO_2 . Com relação ao volume e diâmetro dos poros, verifica-se que o maior volume e tamanho de poros foram observados para o pó preparado no recipiente BP, enquanto que o menor volume e o menor diâmetro de poros foram observados para a amostra preparada no recipiente RI. Este fato está relacionado novamente com a temperatura alcançada durante a síntese, apresentando maior estado de aglomeração e uma redução drástica na porosidade e no tamanho dos poros.

De uma forma geral todas as amostras apresentaram diâmetro de poro < 50 nm, caracterizando-os como mesoporos.

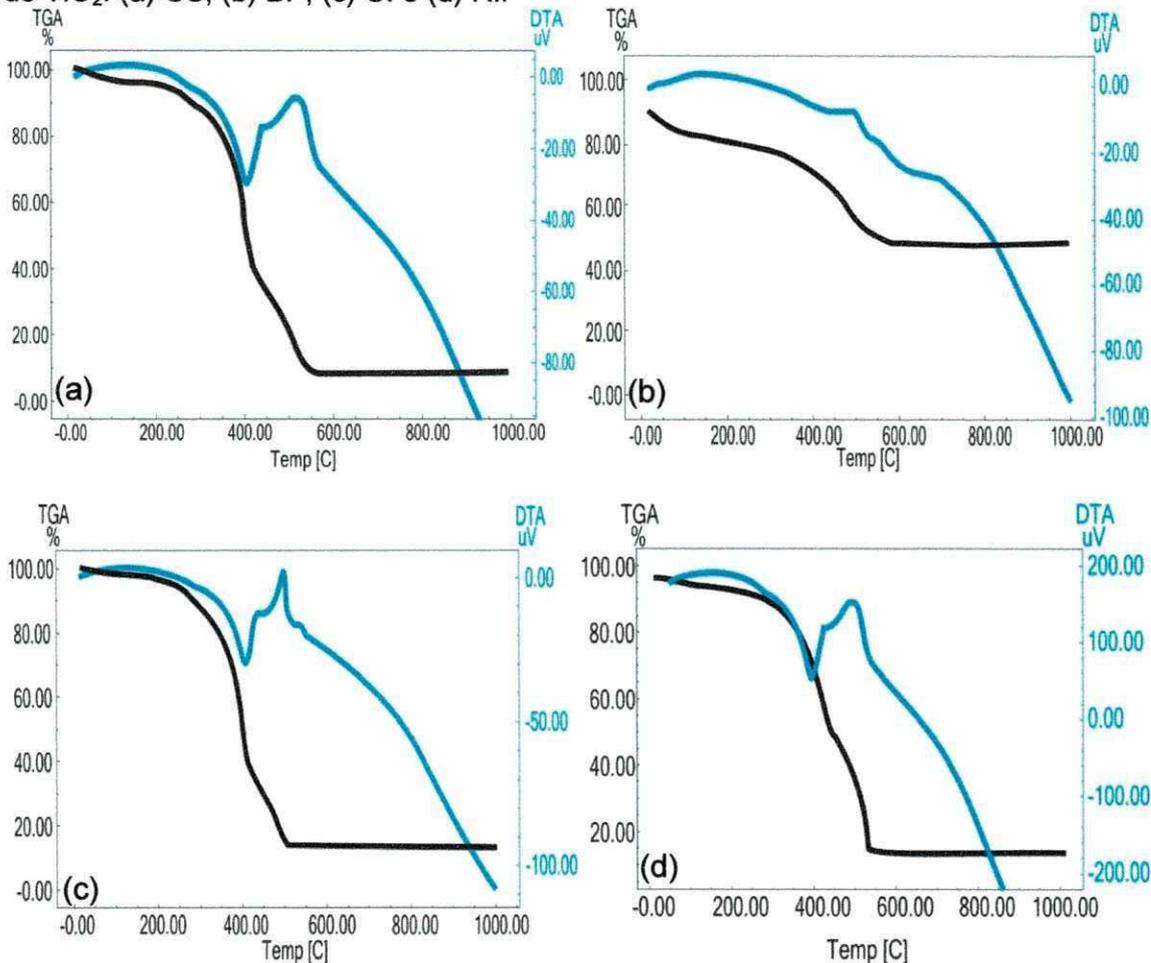
Resultados semelhantes foram observados por Singh e Madras (2013) quando sintetizaram TiO_2 por reação de combustão. Os autores verificaram valores de área superficial aproximados de $50 \pm 2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com volume e diâmetro de poros $0,47 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e $37,6$ nm, respectivamente.

4.7 Análise Térmica

A Figura 4.9 apresenta os resultados de TGA/DTA em função das temperaturas características para o TiO_2 obtido por reação de combustão em diferentes recipientes. Pode-se observar que as amostras indicaram dois eventos principais de perda de massa. O primeiro variando de 25 a 200 °C referente à perda de água adsorvida e o segundo e principal evento variando

de 200 a 600 °C no qual se observa o maior valor de perda de massa, referente à decomposição da matéria orgânica resultante do isopropóxido de titânio durante a etapa de síntese.

Figura 4.9 - Curva TGA/DTA em função da temperatura características das amostras de TiO₂: (a) CS, (b) BP, (c) CI e (d) RI.



Fonte: Próprio Autor.

Os valores de perda de massa para as amostras obtidas nos diferentes recipientes CS, BP, CI e RI encontram-se na Tabela 4.5. Observa-se que os valores de perda de massa no 1º evento variaram de 4 a 8 % e para o 2º evento variaram de 30 a 85 %. Ao fim dos dois estágios, pode-se verificar uma relativa perda de massa do material variando entre 38 a 89 %.

Observamos também que as Figuras 4.9a, 4.9c e 4.9d apresentaram comportamento semelhante com perda de massa no 1º evento em torno de 5 % e com perda de massa no 2º evento em torno de 85 %. Neste caso verificamos que o tipo de recipiente e a forma de aquecimento externo pouco

influenciaram na perda de massa das amostras, a exceção ficou por conta da amostra obtida no recipiente BP.

Tabela 4.5 - Dados obtidos através das análises térmicas (TGA/DTA) das amostras de TiO₂.

Amostras	CS	BP	CI	RI
Perdas de massas (%) – 1º Evento	5,0	8,0	4,0	4,0
Perdas de massas (%) – 2º Evento	83	30	84	85

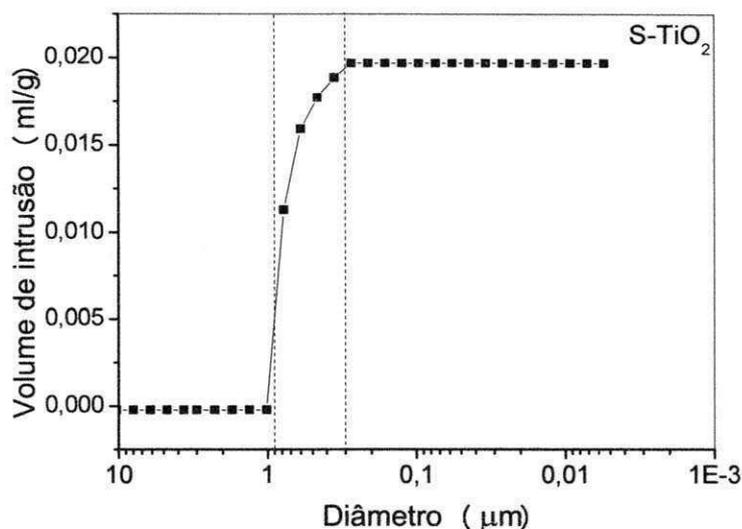
Fonte: Próprio Autor.

As curvas DTA apresentam inflexões exotérmicas e endotérmicas nas mesmas faixas de temperaturas, confirmando a saída de água adsorvida e a liberação da matéria orgânica. Podemos observar ainda que a partir da temperatura de 600 °C não ocorreu mais nenhuma perda de massa, garantindo com isso a formação do óxido esperado. A partir dessa temperatura as curvas de DTG e DTA não apresentam mais nenhum pico.

4.8 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A Figura 4.10 apresenta a variação do diâmetro de poros do suporte cerâmico S-TiO₂ em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado. Pode-se observar que a maior parte dos poros possui diâmetro variando de 0,3 – 0,9 µm, com diâmetro médio de 0,724 µm e porosidade 47 % caracterizando esse suporte promissor para aplicação em processos de microfiltração.

Figura 4.10 - Variação do diâmetro dos poros em função do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte S-TiO₂.



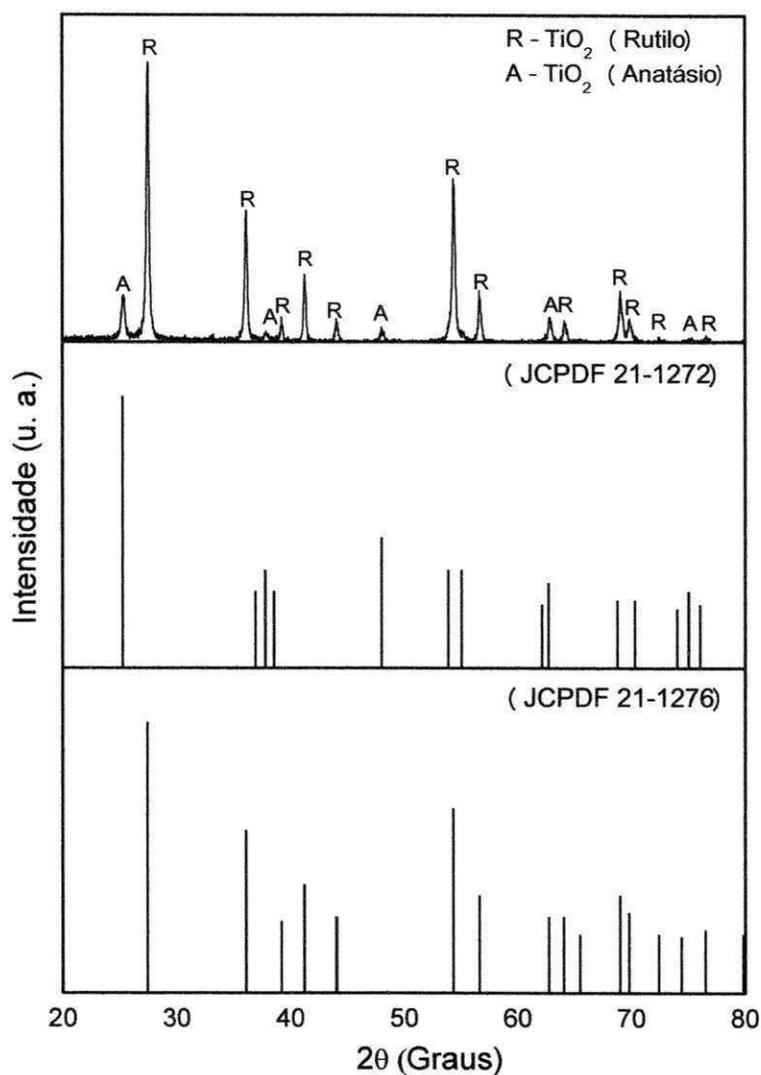
Fonte: Próprio Autor.

4.9 Difração de Raios X do suporte S-TiO₂

A Figura 4.11 apresenta o difratograma de raios X do suporte S-TiO₂, obtido a partir da amostra preparada no recipiente RI a 1200 °C. De acordo com os difratogramas de raios X foi possível observar que houve a formação da fase majoritária rutilo (JCPDF 21-1276) e traços da fase anatásio (JCPDF 21-1272). Este resultado mostra que a sinterização do suporte a 1200 °C favoreceu a cristalização completa do material, levando ao surgimento dos picos principais da fase rutilo e anatásio, semelhantes ao resultado de DRX relatados para as amostras obtidas nos recipientes CS, BP e CI.

Isto nos comprova que a reação realizada no recipiente RI realmente não favoreceu a completa cristalização das fases como visto na Figura 4.1(d). Porém, após sinterização todo material foi completamente cristalizado.

Figura 4.11 - Difratoograma de raios X do suporte S-TiO₂.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 4.6 apresenta o valor do tamanho de cristalito referente ao pico principal (d_{110}), cristalinidade e quantificação das fases do suporte sinterizado a 1200 °C foi 44 nm, 80 %, 89 % de fase rutilo e 11 % da fase anatásio. Pode-se observar que a cristalinidade do material sinterizado foi 100 % superior ao produto como sintetizado, conseqüentemente também observou-se um aumento de 400 % no tamanho de cristalito e surgimento de 11 % da fase anatásio.

Todas estas características foram semelhantes aos resultados obtidos para as amostras sintetizadas nos outros recipientes. O tamanho do cristalito para os demais picos característicos do TiO_2 estão relatados no Apêndice A

Tabela 4.6 - Cristalinidade, tamanho de cristalito e quantificação do suporte S- TiO_2 .

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Quantificação das Fases (%)	
			Rutilo	Anatásio
S- TiO_2	80	44	89	11

Fonte: Próprio Autor.

5. CONCLUSÕES

- A síntese por reação de combustão foi eficiente para a obtenção de TiO_2 em grande escala laboratorial com produção em bateladas de 30g.
- Foi possível obter TiO_2 , com a presença das fases rutilo e anatásio para todos os recipientes, com exceção do recipiente RI que obteve somente a fase rutilo.
- As amostras obtidas nos recipientes CS, BP e CI apresentaram maiores valores de cristalinidade e tamanho do cristalito quando comparado com a amostra obtida no recipiente RI.
- Os resultados de análise química por fluorescência de raios X mostraram que todas as amostras apresentaram percentuais consideráveis de TiO_2 , com valores igual ou superiores a 97 %.
- Quanto à morfologia, todas as amostras apresentaram a formação de aglomerados grandes, não uniformes e irregulares de aspecto frágil e com características de flocos porosos, a exceção da amostra obtida no recipiente RI que apresentou característica de blocos densos, com pouca ou nenhuma presença de porosidade.
- O tipo de recipiente e o tipo de aquecimento influenciaram diretamente as características morfológicas e estruturais das amostras.
- Os resultados de difração de raios X, do suporte S- TiO_2 mostraram a presença das fases rutilo e anatásio com cristalinidade e tamanho de cristalito similares as amostras obtidas nos recipientes CS, BP e CI.
- O suporte S- TiO_2 resultou em um material com porosidade e diâmetro médio de poros adequados para ser utilizados em processos de aplicações em microfiltração, indicando com isso ser um material com potencial para obtenção de membranas cerâmicas de TiO_2 .

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Fazer a dispersão dos pós de TiO_2 preparados por reação de combustão em solvente de N-metil-2-pirrolidona (NMP) por meio da utilização de um moinho de atrito para atuar na desaglomeração das partículas, seguida da adição polietersulfona (PES) para então fazer a deposição sobre um suporte cerâmico.
- Estudo detalhado sobre a interação dos suportes com as membranas;
- Estudar diferentes temperaturas de sinterização das membranas de TiO_2 ;
- Estudar diferentes espessuras do filme depositado sobre as características da membrana obtida;
- Realizar teste de medida de fluxo das membranas obtidas;
- E por também realizar teste de aplicação em processos de separação.

7. REFERÊNCIAS

AGANA, B. A.; REEVE, D.; ORBELL, J. D., Performance optimization of a 5 nm TiO₂ ceramic membrane with respect to beverage production wastewater. **Desalination**, v. 311, p. 162 – 172, 2013.

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.

AKURATI, K. K.; VITAL, A.; DELLEMANN J. P.; MICHALOW, K.; GRAULE, T.; FETTI, D.; BAIKER, A. Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.79, p.53-62, 2008.

ALMEIDA, E. P. **Avaliação do efeito de diferentes combustíveis na reação de combustão para preparação de titânia visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas assimétricas**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB, 2010.

ALMEIDA, E. P.; COUTINHO, J. P.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. Nanopowders of TiO₂ obtained by combustion reaction: effect of fuels. **Nano Science and Technology Institute**, v. 1, p. 566 – 569, 2010.

ALMEIDA, E. P.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of the Thickness and Permeability in Asymmetric Membranes of TiO₂ Supported on Alumina. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 634-639, 2012.

AVELAR, A. A.; SANTOS, L. P. S. Membranas cerâmicas nanoestruturadas de alta estabilidade térmica. In: **Anais do 51º Congresso Brasileiro de Química**; Associação Brasileira de Química, São Luís, MA 09 a 13 de outubro, 2011.

AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**, McGraw-Hill Book Company, 1968.

BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C. **Minerais de Titânio**. CT 2005-142-00 - Rio de Janeiro, 2005. p. 655-675.

BATISTA, P. S. **Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio**, 2010, 122p. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG.

BENJAMIN, F.K.; KINGSBURY, K. L. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 328, p. 134-140, 2009.

BEZRODNA, T.; PUCHKOVSKA, G.; SHYMANOVSKA, V.; HAUSER, A. X-ray and AFM studies of polydisperse TiO₂ (anatase) particles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, p. 1-57 – 1063, 2005.

BULAKHE, R.N.; PATIL, S.V.; DESHMUKH, P.R.; SHINDE, N.M.; LOKHANDE, C.D. Fabrication and performance of polypyrrole (Ppy)/TiO₂ heterojunction for room temperature operated LPG sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 181, p. 417-423, 2013.

CAITEANU, D.; GYÖRGY, E.; GRIGORESCU, S.; MIHAILESCU, I. N.; PRODAN, G.; CIUPINA, V. Growth of oxide thin films for optical gas sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 4582-4586, 2006.

CALDEIRA, L.; VASCONCELOS, D. C. L.; NUNES, E. H. M.; COSTA, V. C.; MUSSE, A. P.; HATIMONDI, S. A.; NASCIMENTO, J. F.; GRAVA, W.; VASCONCELOS, W. L., Processing and characterization of sol-gel titania membranes. **Ceramics International**, v. 38, p. 3251 – 3260, 2012.

CARMO, J. D. O. **Atividade Fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ frente a bactérias**. 2009. Dissertação (Mestrado em Nanociências, Biociências e Nanomateriais), UNIFRA, Santa Maria/RS.

CASALI, G. P. **Pigmentos de TiO₂ dopado com os metais de transição cromo e manganês**. 2001, Dissertação (Mestrado no Departamento de Química) - UFSCar, São Carlos/SP.

CASTAÑEDA L.; ALONS, J. C.; ORTIZ, A.; ANDRADE, E.; SANIGER, J. M.; RAÑUELOS. Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 938-944, 2003.

CHAVES, A. C.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A.; SILVA, F. A.; LIMA, R. C. O.; FRANÇA, K. B. Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo. **Cerâmica**, v. 59, p. 192 – 197, 2013.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: **Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing)**. Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 14, p. 375-392, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nano partículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, p. 255- 259, 2006.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. Tailored. Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and

Electrochemical Properties. **Chemistry of Materials Article**, v. 22, p. 1173 – 1179, 2010.

DIAS, T. Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Ano V, Edição n. 23, 2006.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53-229, 2003.

FAIA, P. M.; FURTADO, C. S. Effect of composition on electrical response to humidity of TiO₂:ZnO sensors investigated by impedance spectroscopy. **Sensors and Actuators B**, v. 181, p. 720–729, 2013.

FEITOSA, A. C.; DANTAS, B. B.; SANTANA, A.; COSTA, D. B.; COSTA, A. C. M. F.; Influência do processo de moagem na estrutura e morfologia de ZnAl₂O₄ e no desempenho catalítico na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v 7.3, p. 165 – 173, 2012.

FEITOSA, A.C. **Síntese e caracterização do ZnAl₂O₄ impregnado com CuO e KI para obtenção de biodiesel**. 2012. 121f. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologias. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB.

FILHO, R. B. S. **Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio**. 2007. Dissertação (Instituto de Química). Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.

FRAILE, M. H.; MENDRET, J.; RIVALLIN, M.; BROSILLON, S. Effect of hydrodynamics during sol–gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: From morphology to photocatalytic properties. **Chemical Engineering Research and Design**, p. 01 – 12, 2013.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

FUMO, D. A., Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: **Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores**. 1997. Aveiro, Portugal, 157p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica) – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., **Adsorption, Surface and Porosity**, 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.

GRIFFITHS, O. G.; O'BYRNE, J. P.; TORRENTE-MURCIANO, L.; JONES, M. D.; MATTIA, D.; MCMANUS, M. C. Identifying the Largest Environmental Life Cycle Impacts during Carbon Nanotube Synthesis via Chemical Vapour Deposition. **Journal of Cleaner Production**, *in press, accepted manuscript*, 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. – **Processos de Separação com Membranas**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

HU, C.; DUO, S.; LIU, T.; XIANG, J.; LI, M. Comparison of photocatalytic performance of anatase TiO₂ prepared by low and high temperature route. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3697–3701, 2011.

HUA, F.L.; TSANG, Y.F.; WANG, Y.J.; CHAN, S.Y.; CHUA, H.; SIN, S.N. Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 169–175, 2007.

HUSSAIN, R.; CECCARELLI, D. L.; MARCHISIO, D. F.; RUSSO, N.; GEOBALDO, F. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 45-51, 2010.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion Flame**, v.40, p. 71-79, 1981.

LAMBERTI, A.; SACCO, A.; BIANCO, S.; MANFREDI, D.; ARMANDI, M.; QUAGLIO, M.; TRESSO, E.; PIRRI, C. F. An easy approach for the fabrication of TiO₂ nanotube-based transparent photoanodes for Dye-sensitized Solar Cells. **Solar Energy**, v. 95, p. 90 – 98, 2013.

LEITE, A. M. D.; GAMA, L.; LIRA, H. L.; LUCENA, J. B. O.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de TiO₂ por reação de combustão, **In: Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 799-808, 2003.

LI, K.; TAN, X. Inorganic hollow fibre membranes in catalytic processing. **Chemical Engineering**, v. 1, p. 69-76, 2011.

LIA, F.; GUAN, L. X.; DAÍ, M.; FENG, J.; YAO, M. Effects of V and Zn codoping on the microstructures and photocatalytic activities of nanocrystalline TiO₂ films. **Ceramics International**, v. 39, p. 7395 – 7400, 2013.

LUIS, A. M.; NEVES, M. C.; MENDONÇA, M. H.; MONTEIRO, O. C. Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 20–25, 2011.

LUO, W.; YANG, S.F.; WANG, Z.C.; WANG, Y.; AHUJA, R.; JOHANSSON, B.; LIU, J.; ZOU, G.T. Structural phase transitions in brookite-type TiO₂ under high pressure. **Solid State Communications**, v.133, n.1, p.49-53, 2005.

MA, X.-H.; WENA, X.; GUA, S.-W.; XUA, Z.-L.; ZHANG, J.-L. Preparation and characterization of catalytic TiO₂–SPPEsk–PES nanocomposite membranes and kinetics analysis in esterification. **Journal of Membrane Science**, v. 430, p. 62 – 69, 2013.

MEMBRANE CLASSIFICATION. **Classification of Synthetic Membranes.**

Disponível

em:

<http://www.separationprocesses.com/Membrane/MT_Ch02.htm>. Acesso

em: 26 de novembro de 2012.

MIMANI T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, p. 123-128, 2001.

MIR, N.; NIASARI, M. S. Preparation of TiO₂ nanoparticles by using tripodal tetraamine ligands as complexing agent via two-step sol-gel method and their application in dye-sensitized solar cells. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1660-1667, 2013.

MUNIZ, E. C.; GOES, M. S.; SILVA, J. J.; VARELA, J. A.; JOANNI, E.; PARRA, R.; BUENO, P. R. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. **Ceramics International**, v. 37, p.1017-1024, 2011.

NERSISYAN, H. H.; WON, H. I.; WON, C. W.; KIM, J. B.; PARK, S. M.; KIM, J. H. Combustion synthesis of porous titanium microspheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, p 283 – 288, 2013.

NONG, X.; XING, W.; XU, N.; SHI, J. Study on ceramic membrane bioreactor with turbulence promoter. **Separation and Purification Technology**, v. 32, p. 403-410, 2003.

NUÑEZ, L. **Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores**, 2009, 119p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara/SP.

OTHMAN, M. H. D.; WU, Z.; DROUSHIOTIS, N.; KELSALL, G.; LI, K. Morphological studies of macrostructure of Ni-CGO anode hollow fibres for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 360, p. 410-417, 2010.

PARMAR, K. P. S.; RAMASAMY, E.; LEEB, J. W.; LEE, J. S. Simple method for producing mesoporous anatase TiO₂ nanocrystals with elevated photovoltaic performance. **Scripta Materialia**, v. 62, p. 223 – 226, 2010.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

RIBEIRO, P. C. **Avaliação da relação de ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método pechini para uso como fotocatalizador**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFCG, Campina Grande/PB.

SANTOS, J. M. **Desenvolvimento de biocidas inorgânicos a base de óxidos de titânio e silício com prata para desinfecção de águas**

contaminadas com microrganismo, 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Botucatu/SP.

SEO, Y. G.; KIM, M. A.; LEE, H.; LEE, W. Solution processed thin films of non-aggregated TiO₂ nanoparticles prepared by mild solvothermal treatment. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 332–335, 2011.

SILVA, M. C. **Desenvolvimento de membranas cerâmicas para tratamento de efluentes**. 2011. 115f. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências e Tecnologias. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB.

SINGH, S. A.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation with combustion synthesized WO₃ and WO₃TiO₂ mixed oxides under UV and visible light. **Separation and Purification Technology**, v. 105, p. 79–89, 2013.

SOUTO, K. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Estudo sobre o tempo de deposição de membranas de TiO₂ para tratamento de efluentes de petróleo. In: **Anais 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, Brasil, 2005.

TAN, X.; LIU, N.; MENG, B.; LIU, S. Morphology control of perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation using different bore fluids. **Journal of Membrane Science**, v. 378, p. 308-318, 2011.

TELEKI, A.; PRATSINIS, S. E.; KALYANASUNDARAM, K.; GOUMAB, P. I. Sensing of organic vapors by flame-made TiO₂ nanoparticles. **Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 683-690, 2006.

TOLEDO, R., SALEIRO, G. T., CARDOSO, S. L., HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 56, n. 338. p.162-167, 2010.

VIANA, K.M.S.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Avaliação do desempenho de membranas de TiO₂ para tratamento de efluentes em escala de bancada. In: **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Foz do Iguaçu/PR, 2006.

VIEIRA, D. A. **Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles**. 2013. 84f. Tese (Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologias. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande/PB.

WANG, J. J.; SANDERSON, B. J. S.; WANG, H. Cyto- and genotoxicity of ultrafine TiO₂ particles in cultured human lymphoblastoid cells. **Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 628 (2), p. 99-106, 2007.

WANG, N.; YANG, J.; HE, H. A novel two-step method to synthesize lotus-leaf-structured TiO₂ nanocrystals with good photocatalytic activity. **Powder Technology**, v. 208, p-744-746, 2011.

WANG, Y. F.; HSIEH, M. C.; LEE, J. F.; YANG, C. M. Nonaqueous synthesis of CoO_x / TiO₂ nanocomposites showing high photocatalytic activity of hydrogen generation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142 – 143, p. 626 – 632, 2013.

WON, C. W.; NERSISYAN, H. H; WON, H. I. Titanium powder prepared by a rapid exothermic reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 270–275, 2010.

WU, L.; LI, X.; WANG, Z.; WANG, X.; LI, L.; FANG, J. ; WU, F. GUO, H. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO₄ from ilmenite. **Powder Technology**, v. 199, p. 293-297, 2010.

WU, X.; YIN, S.; DONG, Q.; GUO, C.; LI, H.; KIMURA, T.; SATO, T. Synthesis of high visible light active carbon doped TiO₂ photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 450–457, 2013.

YOUNG, K.; LEE, P-L., WANG, W-Y. Removal of acidic dyestuffs in aqueous solution by nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 250, p. 159-165, 2005.

ZHANG, Y. e STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal of Materials Research**, v. 9, p 1997-2004, 1994.

ZHONG, Z.; XING, W.; ZHANG, B. Fabrication of ceramic membranes with controllable surface roughness and their applications in oil/water separation. **Ceramics International**, v. 39, p. 4355 – 4361, 2013.

ZYWITZKI, O. T.; MODES, H.; SAHM, P.; FRACH, K.; GOEDICKE, D. GLÖB, Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse. **Magnetron Sputtering. Surface and Coatings Technology**, v. 180 –181, p. 538–543, 2004.

APÊNCIDE A – Dados dos DRX das amostras e do suporte S-TiO₂

As Tabelas A1 a A4 correspondem aos valores de intensidade, planos cristalográficos obtidos das fichas padrões JCPDS 21-1276 e 21-1272 do TiO₂, e os correspondente valores de 2 θ (graus) e tamanho de cristalito determinado a partir dos dados de difração de raios X das amostras do presente trabalho.

Tabela A1 - Valores do tamanho de cristalito, 2 θ (graus), com os seus respectivos planos cristalográficos e distancia interplanar do TiO₂ para a amostra CS.

2 θ (graus)	d	hkl	Cristalito (nm)
25.2955	3.51805	101	24.70
27.4384	3.24797	110	33.15
36.0846	2.48709	101	31.54
41.2486	2.18687	111	43.19
54.3306	1.68719	211	41.29
56.6419	1.62370	220	46.38
69.0177	1.35967	301	37.74
			Média = 36,86

Tabela A2 - Valores do tamanho de cristalito, 2 θ (graus), com os seus respectivos planos cristalográficos e distancia interplanar do TiO₂ para a amostra BP.

2 θ (graus)	d	hkl	Cristalito (nm)
25.2983	3.51767	101	18.83
27.4440	3.24732	110	25.98
36.0908	2.48668	101	26.46
41.2592	2.18663	111	34.80
54.3414	1.68688	211	27.34
56.6316	1.62397	220	36.48
69.0008	1.35998	301	27.27
			Média = 28.17

Tabela A3 - Valores do tamanho de cristalito, 2 θ (graus), com os seus respectivos planos cristalográficos e distancia interplanar do TiO₂ para a amostra CI.

2 θ (graus)	d	hkl	Cristalito (nm)
36.0966	2.48629	101	32.93
41.2700	2.18579	111	35.84
54.3516	1.68658	211	34.27
56.8412	1.62372	220	31.25
69.0233	1.35958	301	38.68
			Média = 34.59

Tabela A4 - Valores do tamanho de cristalito, 2θ (graus), com os seus respectivos planos cristalográficos e distancia interplanar do TiO_2 para a amostra RI.

2θ (graus)	d	hkl	Cristalito (nm)
27.5718	3.23256	110	11.13
			Média = 11.13

APÊNDICE B – CÁLCULO DO PERCENTUAL TEÓRICO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

Com base nos dados das massas molares de cada componente, calculou-se a massa molecular total da titânia (TiO_2), como descrito abaixo:

Pesos atômicos dos átomos presentes:

$$\text{Ti} = 47,867 \text{ u.m.a}$$

$$\text{O}_2 = 15,999 \text{ u.m.a}$$

Daí, temos:

$$\text{TiO}_2 = 1 \text{ mol } (1 \times 47,867 + 2 \times 15,999) \text{ g/mol} = 79,865 \text{ g/mol}$$

$$M_t = 79,865 \text{ g/mol}$$

Calcula-se o valor percentual do óxido que compõem a composição da titânia (TiO_2), através da seguinte fórmula:

$$\%X_0 = \frac{M_t}{M_x} \times 100$$

, Onde:

$\%X_0$ = percentual do composto óxido;

M_x = massa do composto óxido;

M_t = massa total da composição.

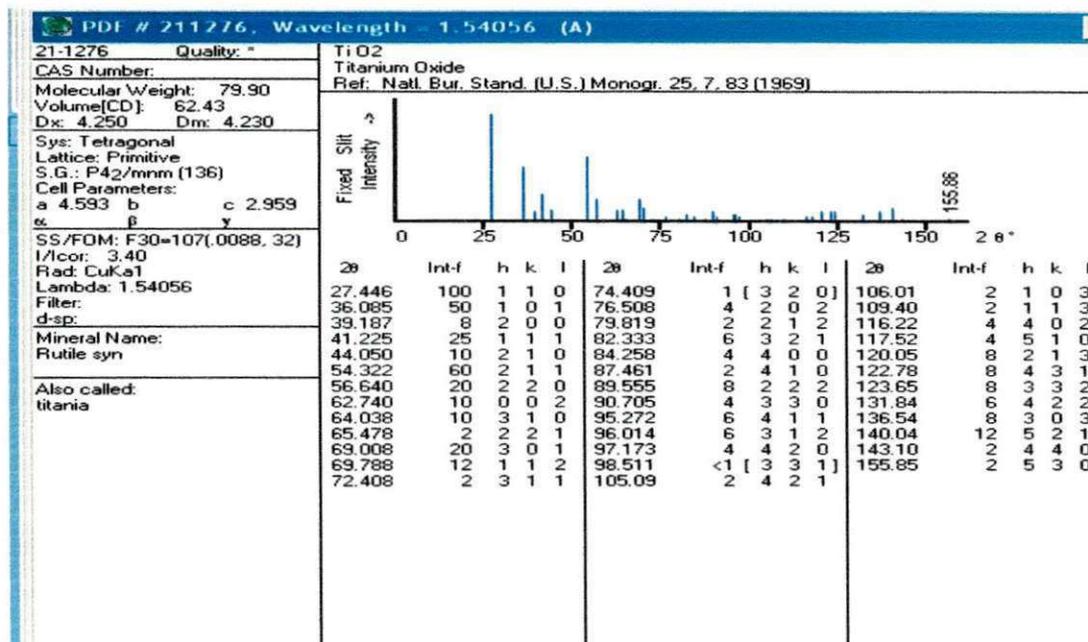
Então, temos os seguintes resultados para o cálculo para o óxido que compõe o TiO_2 :

$$\%X_0 = \frac{79,865}{79,865} \times 100 = 100\%$$

ANEXO 1 - Fichas cristalográficas das fases presentes nas amostras.

Fichas cristalográficas calculadas pelo Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), utilizadas pelo programa XRD6000 da Shimadzu como padrão para a identificação das fases presentes nas amostras do presente trabalho.

A) Ficha padrão para a fase Rutilo.



B) Ficha padrão para a fase anatásio.

