

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**"REATIVIDADE DAS NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO COM A SUPERFÍCIE MODIFICADA POR GRUPOS
PERÓXO"**

Patrícia Francatto

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em Química,
área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Emerson Rodrigues de Camargo

**São Carlos-SP
2016**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F814r Francatto, Patrícia
Reatividade das nanopartículas de dióxido de titânio
com a superfície modificada por grupos peróxido /
Patrícia Francatto. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
59 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Dióxido de titânio. 2. Grupos peróxidos. 3.
Reatividade. I. Título.

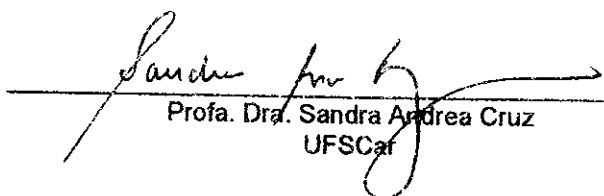


Folha de Aprovação

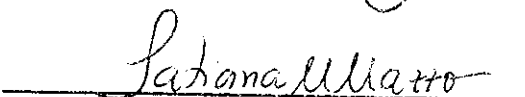
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Patricia Francatto, realizada em 11/01/2016:



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo
UFSCar



Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
UFSCar



Profa. Dra. Tatiana Martelli Mazzo
Unifesp

"A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo."

Nelson Mandela

DEDICATÓRIA

Em primeiro lugar à Deus por tudo que tem feito em minha vida.

Aos meus pais, Marcos e Eleni, pois sem eles e seus esforços não teria chegado aqui. Foi graças a eles que pude fazer tudo.

A toda minha família, principalmente ao meu tio Ocimar que me incentivou e me ajudou em meus estudos. À minha avó Zulmira, já falecida, que sei que sempre esteve presente.

A todos os meus amigos, de Araras e de São Carlos, que têm estado comigo em todos os momentos e me apoiado mesmo à distância.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, pela orientação, ensinamentos, por sua compreensão, paciência e por sempre estar ao meu lado.

Quero agradecer a todos meus amigos de grupo de pesquisa: André, Andressa, Alan, Francisco (Chico), Igor, Luiz, Lucas Ribeiro, Lucas Mendes, Renata e Tatiane. Também agradeço à Lilian, que me ajudou muito durante minha iniciação científica.

Agradeço ao Luiz Fernando Gorup e ao Francisco Nunes de Souza Neto que me ajudaram muito na realização deste trabalho.

Agradeço a todos do LIEC, onde fiz muitas amizades durante esses anos. Também agradeço ao Prof. Elson Longo e ao Prof. Edson Roberto Leite por disponibilizarem o LIEC para realização deste trabalho.

Agradeço aos técnicos do LIEC: Madalena, Rorivaldo e Ana pela realização das medidas de difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço a todos os amigos que fiz durante a graduação e pós-graduação.

Agradeço ao CNPq, CAPES, FAPESP e ao CEPID/CDMF.

Agradeço ao Departamento de Química da UFSCar, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

E agradeço a todos que sempre torceram por mim e que de maneira direta ou indireta fizeram parte deste projeto.

Muito obrigada por tudo!

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.	11
TABELA 4.2 - Marca e modelo dos equipamentos utilizados.....	12
TABELA 5. 1 - Valores de volume de solução utilizado em cada titulação do <i>met</i> -TiO ₂ -OPM.....	24
TABELA 5. 2 - Valores de volume de solução utilizado em cada titulação do <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM.....	25
TABELA 5.3 - Frequências (cm ⁻¹) das bandas do espectro Raman do TiO ₂ e seus modos de vibração.....	27
TABELA 5.4 - Mínima concentração inibitória (MIC 50%) (mg/mL) do óxido de titânio comercial e óxido de titânio reativo. O titânio comercial não apresentou atividade na concentração de 1,6 mg/mL..	35
TABELA 5. 5 - Parâmetros de rede calculados para os pós calcinados de B12.	39
TABELA 5.6 - Frequências (cm ⁻¹) das bandas do espectro Raman do Bi ₁₂ TiO ₂₀ e seus modos de vibração. *(v) muito; (w) fraca; (m) média e (s) forte.....	41
TABELA 5. 7 - Parâmetros de rede calculados para os pós calcinados de B4...45	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Estruturas cristalinas do TiO_2 . A - anatase; B - rutilo e C - bruquita.....	3
FIGURA 2.2 - Esquema do grupo peroxo formado na superfície das nanopartículas ¹⁸	5
FIGURA 2.3 - Estrutura do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que apresenta fase selenita ¹⁸	6
FIGURA 2.4 - Estrutura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ que apresenta fase perovskita ¹⁸	7
FIGURA 4.1 - Ilustração do processo de síntese do TiO_2 - Reativo a partir do titânio metálico (<i>met-TiO₂</i> -OPM).	14
FIGURA 4.2 - Ilustração do processo de síntese do TiO_2 - Reativo a partir do isopropóxido de titânio (<i>iso-TiO₂</i> -OPM)	15
FIGURA 4.3 - Fluxograma resumido do processo de síntese do titanato de bismuto	16
FIGURA 4.4 - Representação esquemática (a) óxido de titânio comercial; (b) grupo peróxido da superfície do óxido de titânio; (c) representação esquemática do estado de oxidação do grupo peróxido e o peróxido de hidrogênio.	18
FIGURA 5.1 - DCS dos pós precursores de <i>met-TiO₂</i> -OPM e <i>iso-TiO₂</i> -OPM..	22
FIGURA 5.2 - Análise termogravimétrica e derivada TGA do <i>met-TiO₂</i> -OPM e <i>iso-TiO₂</i> -OPM realizada em atmosfera de ar sintético.	23

- FIGURA 5.3 - Difratoogramas de raios X obtidos para os materiais *met*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM..... 26
- FIGURA 5.4 - Espectros Raman dos materiais *met*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM, A- Anatase, B- Bruquita e R-Rutilo..... 27
- FIGURA 5.5 - Esquema da estrutura de bandas nos três diferentes tipos: condutor, semicondutor e isolante..... 28
- FIGURA 5.6 - Espectros de UV-Vis e *band gap* dos materiais TiO₂-OPM e comercial. Espectros UV-Vis dos três materiais (a), *band gap* do *com*-TiO₂ (b), *band gap* do *met*-TiO₂-OPM (c) e *band gap* do *iso*-TiO₂-OPM (d).....29
- FIGURA 5.7 - Micrografias obtidas por MEV do precursor de *met*-TiO₂-OPM. 30
- FIGURA 5.8 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no *met*-TiO₂-OPM. 31
- FIGURA 5.9 - Micrografias obtidas por MEV do precursor de *iso*-TiO₂-OPM. 31
- FIGURA 5.10 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no *iso*-TiO₂-OPM. 32
- FIGURA 5.11 - Imagem de TEM do material *met*-TiO₂-OPM..... 33
- FIGURA 5.12 - Imagens de TEM realizada em campo claro e campo escuro, e sua respectiva difração de elétrons para o *met*-TiO₂-OPM..... 33
- FIGURA 5.13 - Imagem de TEM do material *iso*-TiO₂-OPM..... 34

- FIGURA 5.14 - Imagens de TEM realizada em campo claro e campo escuro, e sua respectiva difração de elétrons para o *iso*-TiO₂-OPM..... 34
- FIGURA 5.15 - Difratoogramas de raios X dos materiais sintetizados para obter a fase selenita do titanato de bismuto (Bi₁₂TiO₂₀), calcinados em diferentes temperaturas. B12 - Met sintetizado a partir do titânio metálico e B12 - Iso sintetizado a partir do isopropóxido de titânio..... 38
- FIGURA 5.16 - Espectros Raman dos materiais sintetizados para obter a fase selenita (Bi₁₂TiO₂₀), calcinados em diferentes temperaturas por 1 h. Foi utilizado um laser em 632,8 nm. 40
- FIGURA 5.17 - Microscopia eletrônica de varredura do Bi₁₂TiO₂₀ utilizando como pó precursor o *met*-TiO₂-OPM..... 42
- FIGURA 5.18 - Mapeamento de distribuição dos elementos oxigênio (amarelo), bismuto (azul) e titânio (vermelho) do Bi₁₂TiO₂₀ utilizando como precursor o *met*-TiO₂-OPM. 43
- FIGURA 5.19 - Microscopia eletrônica de varredura do Bi₁₂TiO₂₀ utilizando com pó precursor de *iso*-TiO₂-OPM. 43
- FIGURA 5.20 - Mapeamento de distribuição dos elementos oxigênio (amarelo), bismuto (azul) e titânio (vermelho) do Bi₁₂TiO₂₀ utilizando como precursor o *iso*-TiO₂-OPM. 44
- FIGURA 5.21 - Difratoogramas de raios X dos materiais para a obtenção da fase perovskita do titanato de bismuto (B4 -Met e B4 - Iso). 45
- FIGURA 5.22 - Espectros Raman dos materiais sintetizados para obter a fase perovskita (Bi₄Ti₃O₁₂), calcinados em diferentes temperaturas por 1 h. Foi utilizado um laser em 632,8 nm. 47
- FIGURA 5.23 - Microscopia eletrônica de varredura do Bi₄Ti₃O₁₂ utilizando como pó precursor o *met*-TiO₂-OPM..... 48

FIGURA 5.24 - Mapeamento de distribuição dos elementos oxigênio (amarelo), bismuto (azul) e titânio (vermelho) do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando como precursor o *met*- TiO_2 -OPM. 49

FIGURA 5.25 - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando como pó precursor o *iso*- TiO_2 -OPM. 49

FIGURA 5.26 - Mapeamento de distribuição dos elementos oxigênio (amarelo), bismuto (azul) e titânio (vermelho) do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando como precursor o *iso*- TiO_2 -OPM. 50

RESUMO

Reatividade das nanopartículas de dióxido de titânio com a superfície modificada por grupos peróxido. Cada vez mais o desenvolvimento industrial e tecnológico estão atrelados ao bem estar da população, na maioria das vezes este intenso progresso na indústria e na tecnologia gera um elevado volume de resíduos e um alto consumo de energia. Em razão disso, há uma necessidade de novas rotas de síntese que sejam eficientes produtivamente para a obtenção de novos materiais mas que ao mesmo tempo sejam mais econômicas e ambientalmente sustentáveis. Desta maneira, o presente estudo visou compreender e aumentar a utilização de uma nova rota de síntese, o método dos complexos oxidantes de peróxido (a rota OPM). Esta rota por via úmida, também conhecida como "*The Oxidant Peroxo Method*" (OPM), permite a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) com a superfície modificada com o grupo peróxido (TiO_2 -OPM), aumentando a reatividade das nanopartículas. Esta rota foi utilizada com o objetivo de estudar a reatividade dessas nanopartículas modificadas. Foram realizadas sínteses de TiO_2 -OPM a partir de titânio metálico (*met*- TiO_2 -OPM) e de isopropóxido de titânio (*iso*- TiO_2 -OPM). A síntese a partir do isopropóxido se mostrou mais rápida e um pouco mais eficiente do que a do titânio metálico. Para comprovar essa alta reatividade foram sintetizados titanatos de bismuto em diferentes fases, a selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) e a perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) a partir do TiO_2 -OPM por reação no estado sólido. Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas análises térmicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise térmica (TG) e estruturalmente por difratometria de Raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) também foram utilizadas para verificar as morfologias destes materiais. Com a obtenção dos pós precursores pela rota OPM foi possível observar que os grupos peroxos formados na superfície do TiO_2 foram responsáveis pela elevada reatividade observada, isto foi comprovado através da obtenção das diferentes fases do titanato de bismuto utilizando uma simples reação no estado sólido. O material precursor, TiO_2 -OPM, não apresentou uma morfologia definida, porém apresentou uma pequena cristalização devido aos picos largos apresentados no DRX, e também foi possível observar uma mistura de fases. Os titanatos de bismuto apresentaram as fases correspondentes, as partículas dos titanatos obtidos com o precursor *iso*- TiO_2 -OPM se apresentaram menores do que as do precursor *met*- TiO_2 -OPM.

ABSTRACT

Reactivity of titanium dioxide nanoparticles with the surface modified with peroxy groups. The welfare of the human population depends of the technological and scientific development. However, this model of economic growth has generated a huge ecological impact. For this reason, it is necessary new and more efficient processes and methods of synthesis to save energy. This study employed a new approach of the "*The Oxidant PeroxoMethod*" (OPM) to obtain highly reactive nanoparticles of titanium dioxide (TiO_2) with the surface modified with peroxide groups (TiO_2 -OPM). We synthesized these TiO_2 -OPM using titanium metal and titanium isopropoxide as titanium source and to evaluate the reactivity of these precursors, two different composition of bismuth titanates (the selenita $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ and the perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ phases) were synthesized by means of the conventional solid-state reaction. These materials were characterized using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and scanning electron (SEM) and transmission electron (TEM) microscopies. We observed that both TiO_2 -OPM precursors are identical regarding their reactivity and structure, with the advantage that the material synthesized from the alcoxide is easier, cheaper and faster than the material obtained from titanium metal. Moreover, we could observe that the peroxide groups on the surface of the nanoparticles were responsible by the reactivity of these nanoparticles, as observed by the lower temperatures used to obtain single phase bismuth titanates with different composition.

SUMÁRIO

1 -	INTRODUÇÃO	1
2 -	REVISÃO	2
2.1 -	Dióxido de titânio (TiO_2).....	2
2.2 -	Dióxido de titânio reativo (TiO_2 -OPM)	4
2.3 -	Titanato de bismuto	5
2.4 -	Método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM).....	7
3 -	OBJETIVOS	10
4 -	MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
4.1 -	Reagentes e Equipamentos	11
4.2 -	Síntese do TiO_2 -OPM.....	12
4.2.1	- TiO_2 -OPM a partir do titânio metálico (<i>met</i> - TiO_2 -OPM).....	13
4.2.2	- TiO_2 -OPM a partir do isopropóxido de titânio (<i>iso</i> - TiO_2 -OPM) .	14
4.3 -	Síntese do titanato de bismuto.....	15
4.4 -	Caracterizações dos Materiais.....	16
4.4.1	- Calorimetria Diferencial de Varredura	17
4.4.2	- Análise Termogravimétrica	17
4.4.3	- Titulação de Oxi-redução.....	17
4.4.4	- Difração de Raios X.....	18
4.4.5	- Espectroscopia de Espalhamento Raman	18
4.4.6	- Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	19
4.4.7	- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	19
4.4.8	- Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	19
5 -	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
5.1 -	Síntese do titânio reativo usando como precursores o titânio metálico (<i>met</i> - TiO_2 -OPM) e o isopropóxido de titânio (<i>iso</i> - TiO_2 -OPM).....	21
5.2 -	Síntese dos titanatos de bismuto.....	35
5.2.1	- Síntese do titanato de bismuto com fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) a partir dos dois precursores de TiO_2 - Reativo	37
5.2.1.1	- Caracterização dos materiais.....	37

5.2.2 - Síntese do titanato de bismuto com fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) a partir dos dois precursores de TiO_2 - Reativo.....	44
5.2.2.1 - Caracterização dos materiais.....	44
6 - CONCLUSÃO	51
7 - Referências Bibliográficas.....	52

1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e o avanço tecnológico são responsáveis pela qualidade de vida de grande parte da população, mas também por um imenso passivo ambiental de difícil remediação. Muitos processos industriais exibem padrões insustentáveis de produção e a busca por soluções que reduzam o consumo de energia e minimizem a geração de resíduos se tornou uma prioridade. Alguns métodos empregados por anos para a obtenção de importantes materiais estão sendo revistos e atualizados a partir de novos padrões de sustentabilidade, resultando em novas rotas de síntese de menor impacto ambiental.^{1,2}

Uma nova rota de síntese em meio aquoso desenvolvida em 2001, conhecida como "*The Oxidant Peroxo Method*" ou simplesmente como método OPM, foi desenvolvida para a preparação de nanopartículas de grande interesse tecnológico. Essa rota se caracteriza por gerar água e gás oxigênio como subprodutos e produtos livres de contaminação por haletos ou carbono residual, o que atende aos princípios da química verde.³

Neste estudo, o processo de síntese de nanopartículas de dióxido de titânio pela rota OPM com a superfície modificada com grupos peróxos foi otimizado pela substituição do titânio metálico pelo isopropóxido de titânio, reduzindo etapas e encurtando o tempo de processamento. Essas nanopartículas reativas foram empregadas como precursoras para a síntese de titanatos de bismuto em condições mais brandas do que as empregadas por rotas tradicionais de síntese e os materiais sintetizados a partir de diferentes precursores foram comparados, demonstrando a viabilidade tecnológica do método para a produção de titanatos de grande valor comercial.

2 - REVISÃO

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material amplamente estudado e os titanatos de bismuto apresentam propriedades fotocatalíticas e dielétricas com grande potencial de aplicação. Além disso, a rota OPM exhibe características que a distingue de outras rotas de síntese.

2.1 - Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 é um material de grande importância industrial e tecnológica. Comparado a outros materiais, a sua síntese é fácil e de baixo custo. Suas nanopartículas têm sido empregadas como fotocatalisadores heterogêneos para o tratamento de efluentes industriais e para a fotodegradação de compostos orgânicos complexos, como protetor solar, agente antimicrobiano e como pigmento em tintas convencionais ou autolimpantes.⁴

O TiO_2 pode ser sintetizado por várias rotas. O método hidrotérmico consiste em reações em meio aquoso sob pressão em alta temperatura. O método solvatérmico é similar ao hidrotérmico, mas utiliza solventes orgânicos ao invés de água.⁵ O método sol-gel consiste na formação de uma suspensão coloidal a partir de reações de hidrólise e condensação de alguns precursores.^{6,7} O método Pechini⁸ também pode ser utilizado para a síntese do dióxido de titânio e se baseia na formação de complexos de coordenação entre diversos cátions presentes em sais solúveis com um ácido carboxílico como o ácido cítrico.⁹ Estes complexos de coordenação podem formar longas cadeias a partir de reação de poliesterificação com um poliálcool como o etilenoglicol, resultando em uma resina transparente com viscosidade controlada. A idéia geral desse método é a obtenção de uma distribuição aleatória de cátions ao longo da cadeia do poliéster, o qual é calcinado para a eliminação do material orgânico e formação da fase cristalina do óxido desejado.⁹

O TiO_2 pode ser encontrado em diferentes estruturas, sendo as mais comuns a *anatase*, o *rutilo* e a *bruquita*. Apesar das três fases ocorrerem na natureza, a síntese da bruquita em laboratório é a mais difícil, enquanto que as fases anatase e rutilo são facilmente obtidas. As estruturas anatase e rutilo estão organizadas como cadeias de octaedros de TiO_6 (Fig. 2.1) e se diferenciam pelas distorções nos octaedros¹⁰ e pelas de ligações Ti-O mais curtas na fase anatase. Já a bruquita possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, que é composta de octaedros com um átomo de titânio no seu centro e átomos oxigênio nas suas extremidades. Os octaedros são distorcidos e os átomos de oxigênio aparecem em posições diferentes. Os comprimentos de ligação entre os átomos de titânio e oxigênio são todos diferentes.¹¹

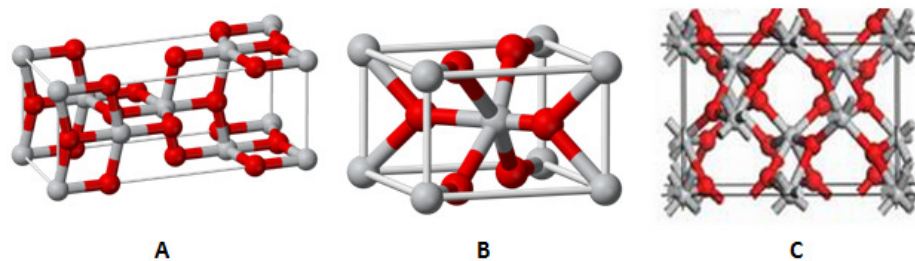


FIGURA 2.1 - Estruturas cristalinas do TiO_2 . A - anatase; B - rutilo e C - bruquita.

A obtenção de cada uma das estruturas cristalinas está relacionada com o método de síntese escolhido e com as condições empregadas.¹² A síntese da fase bruquita é normalmente acompanhada de fases secundárias.⁷ Já a fase anatase é cineticamente favorável e a rutilo é a mais estável termodinamicamente em condições normais de pressão e temperatura.¹³ Sabe-se que a transição da fase anatase para a rutilo depende de vários fatores, mas geralmente ocorre acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$.^{7,14,15,16}

2.2 - Dióxido de titânio reativo (TiO₂-OPM)

Recentemente, um novo composto baseado no dióxido de titânio foi desenvolvido por NOGUEIRA et al.¹⁷ a partir da dissolução do titânio metálico em uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e amônia que, após formar um gel, resulta em um pó amarelo de nanopartículas de dióxido de titânio com a superfície modificada com grupos peróxido. Esse material foi empregado como reagente para a síntese do titanato de bismuto por meio de uma reação no estado sólido com Bi₂O₃ em condições muito mais brandas do que aquelas empregadas por outros autores¹⁷, sendo chamado por isso de “titânio-reativo” (TiO₂-OPM) devido à presença de grupos peróxido em sua superfície como ilustrado na Fig 2.2.

Estes grupos peróxido formados na superfície das nanopartículas de TiO₂ conferem ao material uma elevada reatividade, permitindo o seu emprego como reagente precursor para a síntese de diversos titanatos por meio de uma reação no estado sólido. Contudo, um dos problemas do processo é o custo do titânio metálico como precursor e o tempo necessário para a sua dissolução. Desta forma, foi avaliada a síntese do TiO₂-OPM a partir do isopropóxido de titânio, um reagente comercial mais barato e disponível.

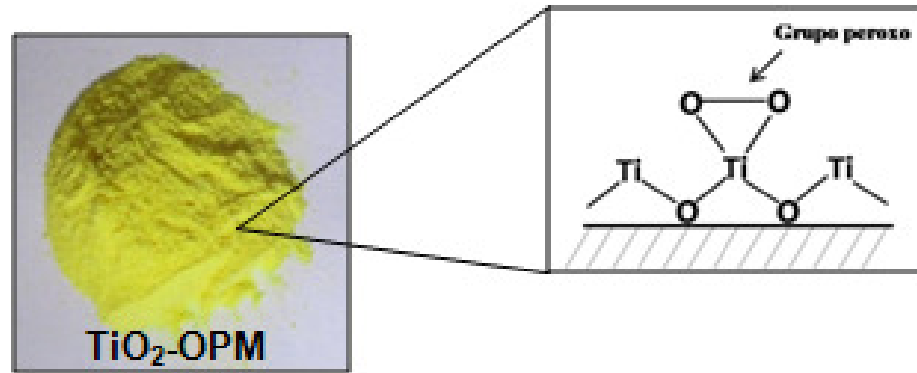


FIGURA 2.2 - Esquema do grupo peroxo formado na superfície das nanopartículas.¹⁸

2.3 - Titanato de bismuto

Os titanatos de bismuto são considerados fotocatalisadores promissores em razão da sua elevada absorção de radiação na região do visível. Os diferentes titanatos são obtidos alterando a razão estequiométrica entre o bismuto e o titânio. Vários métodos de síntese já foram utilizados para a obtenção dos diferentes titanatos de bismuto, como por exemplo a decomposição metalorgânica¹⁹, o método de sol-gel²⁰, reação no estado sólido²¹ e também as rotas assistidas por peróxido de hidrogênio.²² Utilizando estes métodos de síntese é possível obter pós nanométricos e cristalinos de diversos titanatos, porém algumas amostras mostraram quantidades residuais de haletos e de carbono de difícil eliminação.

Entre as diferentes composições de titanato de bismuto, o $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ com estrutura selenita (Fig.2.3) apresenta muitas propriedades de interesse comercial e tecnológica, podendo destacar as propriedades fotocatalíticas, piezoelétricas e as eletro-ópticas.²³ Isso faz com que este composto apresente variadas aplicações industriais, como o tratamento de efluentes industriais, purificação de água potável e também pode ser usado como sensores

fotocondutivos no ultravioleta.²⁴ O $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ apresenta uma estrutura formada por poliedros do tipo Bi-O, onde os íons de bismuto são ligados a íons de oxigênio, levando a formação de um arranjo cristalino bastante complexo, como o mostrado na Fig. 2.3.²⁵

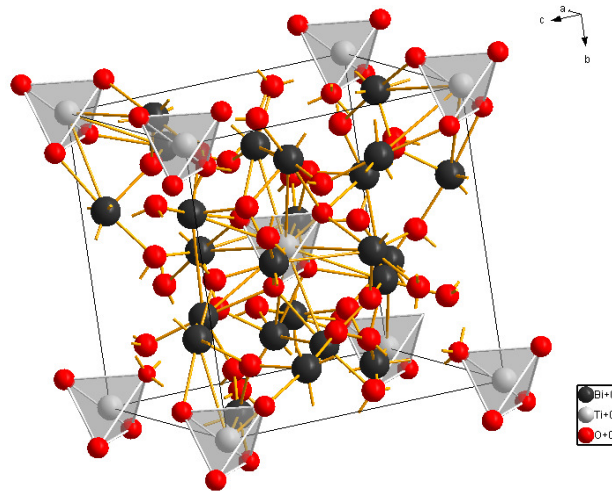


FIGURA 2.3 - Estrutura do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que apresenta fase selenita.¹⁸

O $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ com estrutura perovskita é um material com propriedades ferroelétricas.²⁶ Esta perovskita apresenta uma simetria cúbica que pode gerar distorções que dependem tanto dos elementos modificadores quanto dos formadores de rede e do tipo de tratamento térmico empregado. Estas modificações ocorrem em razão do deslocamento atômico, que pode resultar em estruturas monoclínica, tetragonal ou romboédrica.

Esse titanado de bismuto apresenta uma fórmula geral do tipo $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, onde A é um cátion mono, di ou trivalente, B um cátion de um elemento de transição e m é o número de camadas octaédricas de BO_6 . A estrutura de um cristal de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Fig. 2.4) é formada de camadas do tipo perovskita $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{+2}$ intercaladas por camadas do tipo $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}$ perpendiculares ao eixo c.²⁷

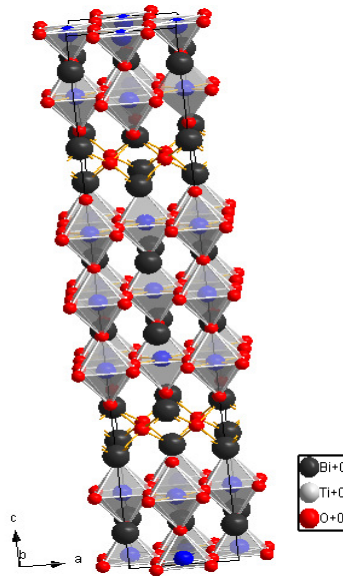
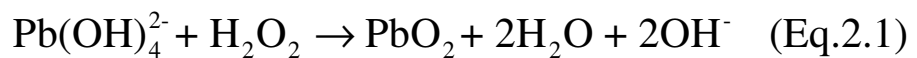


FIGURA 2.4 - Estrutura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ que apresenta fase perovskita.¹⁸

2.4 - Método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM)

A rota OPM²⁸ é um processo *bottom up* por via aquosa desenvolvido originalmente para a síntese de compostos que contenham bismuto ou chumbo em sua composição. Alguns resultados mostraram que esse novo método fornece pós com alta reatividade, elevado grau de pureza e excelente controle estequiométrico. Este processo se baseia na reação de oxi-redução entre os íons de chumbo (Pb^{2+}) e o peróxido de hidrogênio em pH básico (Eq. 2.1):



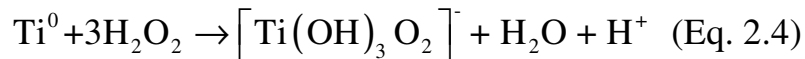
A equação 2.2 mostra ser possível oxidar o chumbo fazendo a substituição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por um peroxo-complexo de um cátion, como por exemplo o titânio (IV), nióbio (V) ou o tungstênio (VI), o que resulta em um precipitado amorfo com estequiometria controlada e livre de qualquer tipo de contaminação por carbono ou haletos.



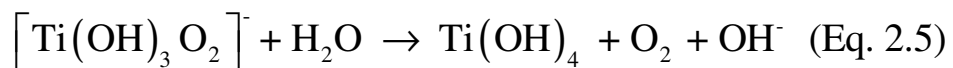
Para que ocorra a cristalização do material é necessário a realização de um tratamento térmico (Eq. 2.3) que vai reduzir o chumbo por meio da liberação de gás oxigênio.



A etapa crítica desta rota é obter o pó amorfo que, posteriormente ao tratamento térmico conveniente, resulte nos pós cristalinos desejados. A rota OPM tem resultado em materiais com desempenho superiores aos obtidos por meio de métodos tradicionais de síntese. Quando o titânio é utilizado, pode-se obter os peroxo-complexos por meio da reação direta entre o titânio metálico e o peróxido de hidrogênio²⁹, como mostrado na Eq. 2.4.



Entretanto, o peroxo-complexo de titânio é instável em temperatura ambiente^{30,31}, ocasionado a formação de um precipitado branco que corresponde ao hidróxido de titânio.



Para que não ocorra esta reação de hidrólise, é necessário utilizar algum excesso de peróxido de hidrogênio e manter o sistema em baixa temperatura, como por exemplo utilizando um banho de gelo durante as reações³². Outros peroxo-complexos de diferentes elementos também podem ser obtidos por essa rota, como por exemplo os complexos de molibdênio (Mo) ou tungstênio (W), mostrando que esta técnica pode ser utilizada na síntese de diversos materiais.

A rota OPM apresenta como principal vantagem a obtenção de pós cerâmicos nanométricos com partículas de elevada reatividade e com morfologia

controlada, livres de qualquer tipo de contaminação por haletos ou carbono. A ausência de qualquer subproduto tóxico, o uso exclusivo de água como solvente e as baixas temperaturas de calcinação para a cristalização dos materiais, onde estas temperaturas se apresentam acima de 1000°C utilizando outros métodos de sínteses, fazem essa rota bastante vantajosa para a síntese de pós cerâmicos com propriedades superiores comparadas as dos materiais obtidos por meio de outras rotas de sínteses já citadas anteriormente.

3 - OBJETIVOS

A hipótese deste trabalho é que a elevada reatividade superfície das nanopartículas de óxido de titânio obtidas pela rota OPM são devidas a presença de grupos peróxido em sua superfície, o que permite a síntese de diferentes titanatos com maior eficiência.

Em função disso, o objetivo deste estudo foi avaliar a síntese de nanopartículas TiO_2 pela rota OPM a partir do isopropóxido de titânio e avaliar as suas propriedades físico-químicas e empregá-las na síntese de diferentes composições de titanato de bismuto, comparando a sua reatividade com as dos precursores obtidos do titânio metálico.

Desta maneira, pode-se definir os seguintes Objetivos Específicos:

- Obter nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pela rota OPM a partir de dois diferentes precursores, o titânio metálico e o isopropóxido de titânio.
- Caracterizar as nanopartículas de óxido de titânio reativo (TiO_2 -OPM) para avaliar sua elevada reatividade.
- Obter pós nanométricos de titanato de bismuto utilizando os precursores de TiO_2 -OPM com diferentes relações estequiométricas entre Bi:Ti visando a obtenção das fases selenita e perovskita.
- Caracterizar os titanatos de bismuto para comprovar a alta reatividade dos pós precursores de TiO_2 .
- Comprovar o fato destes grupos peróxidos conferirem ao TiO_2 propriedades bactericidas inéditas.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de dióxido de titânio com a superfície modificada com grupos peróxido foram sintetizadas pela rota OPM, caracterizadas por diversas técnicas e empregadas para a síntese de duas composições de titanato de bismuto a fim de comparar a reatividade dos compostos sintetizados a partir do titânio metálico e do isopropóxido de titânio.

4.1 - Reagentes e Equipamentos

Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 4.1 e os equipamentos utilizados para as caracterizações estão ilustrados na Tabela 4.2.

TABELA 4.1 - Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante e Grau de Pureza
Titânio metálico	Ti ⁰	Aldrich 98%
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Synth 29%, P.A
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth 35%, P.A
Isopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma-Aldrich 97%
Óxido de bismuto	Bi ₂ O ₃	Sigma-Aldrich, 99,99%
Titânio Comercial	Ti	Sigma-Aldrich 97%

TABELA 4.2 - Marca e modelo dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Analisador Termogravimétrico	NETSCH	TG 209 F1
Calorímetro Diferencial de Varredura	NETSCH	DSC 204
Controlador de Temperatura	IKA	ETS-D5
Difratômetro de Raios-x	Shimadzu	XRD 6000
Espectrômetro de FT-Raman	Bruker	RFS100/S
Microscópio Eletrônico de Transmissão em Alta Resolução	FEI TECNAI	F20
Microscópio Eletrônico de Varredura	Philips	XL30 Series
Placa com Controle de Temperatura	IKA	C-MAG HS7

4.2 - Síntese do TiO₂-OPM

A síntese do óxido de titânio reativo (TiO₂-OPM) foi realizada utilizando a rota OPM, no caso empregando o mesmo princípio da hidrólise do peroxo-complexo por meio da formação de água pela oxidação do peróxido de hidrogênio. Porém, ao invés de ocorrer uma reação de oxi-redução com a oxidação do H₂O₂, esta oxidação se deu pelo aquecimento da solução de peroxo-complexo de titânio que levou à decomposição do peróxido de hidrogênio, consequentemente formando oxigênio e água. Isto provocou a hidrólise do peroxo-complexo e a posterior formação do precipitado.

4.2.1 - TiO₂-OPM a partir do titânio metálico (*met*-TiO₂-OPM)

O TiO₂-OPM foi sintetizado a partir do peroxo-complexo de titânio utilizando como precursor o titânio metálico, pesando 1 g de Ti metálico que foi transferida para um béquer com capacidade de 2 L, sobre o qual foi adicionada 80 mL de H₂O₂ e 20 mL de NH₄OH, seguindo a proporção de 3:2 H₂O₂/NH₃.¹⁸ Essa solução foi mantida em banho de gelo até a completa dissolução do metal. Também foi utilizado excesso de peróxido de hidrogênio para evitar a formação do hidróxido de titânio. Durante a formação do peroxo-complexo de titânio ([Ti(OH)₃O₂]⁻), foi observado o desprendimento de gás oxigênio e uma mudança gradual na coloração da solução que foi de transparente para amarelo. Após a completa dissolução do metal, que durou aproximadamente 7 h, houve a formação do [Ti(OH)₃O₂]⁻. Esta solução foi aquecida a 80 °C sob agitação constante até a formação de um gel de coloração amarela mais intensa. Este gel foi deixado em repouso por 24 h e posteriormente foi seco em estufa a 80 °C.¹⁸ Após a completa secagem, o pó obtido foi macerado em almofariz com um pistilo de ágata e por fim peneirado em uma peneira de alumínio de abertura de 160 mesh. O material obtido foi denominado de *met*-TiO₂-OPM. A Fig.4.1 mostra de maneira resumida o processo utilizado na preparação do TiO₂-OPM a partir do titânio metálico (*met*-TiO₂-OPM).

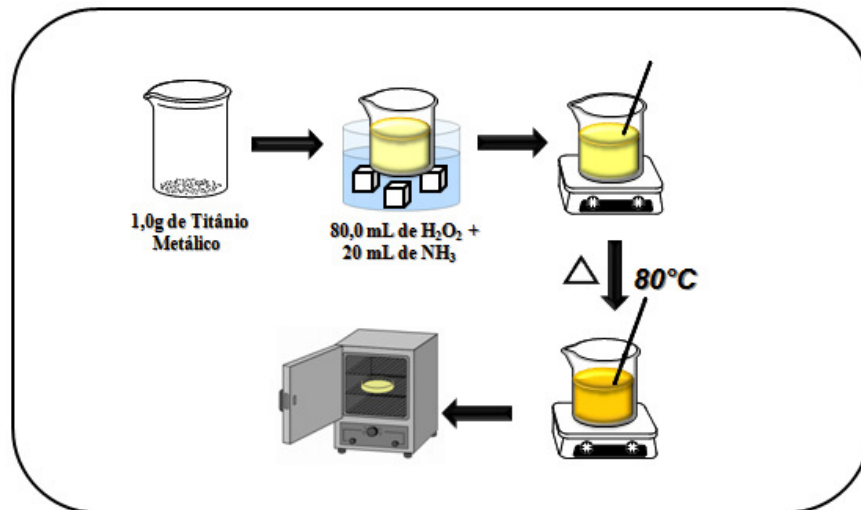


FIGURA 4.1 - Ilustração do processo de síntese do TiO_2 - Reativo a partir do titânio metálico (*met*- TiO_2 -OPM).

4.2.2 - TiO_2 -OPM a partir do isopropóxido de titânio (*iso*- TiO_2 -OPM)

Nesta segunda etapa, o TiO_2 -OPM foi sintetizado a partir do peroxo-complexo de titânio utilizando o isopropóxido de titânio como precursor. Foram utilizados 5 mL de isopropóxido de titânio em um béquer com capacidade de 3 L e, em seguida, adicionados 80 mL de H_2O_2 e 20 mL de NH_4OH , também seguindo a proporção de 3:2 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$. A diferença deste processo de síntese para o anterior é que não foi utilizado o banho de gelo nem houve a necessidade de esperar pela dissolução do metal. Aqui também foi utilizado excesso de peróxido de hidrogênio para evitar a formação do hidróxido de titânio. Houve a formação imediata do peroxo-complexo de titânio ($[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$), que apresentou uma coloração amarela. Esta solução foi aquecida a 80°C sob agitação constante até a formação de um gel de coloração amarela mais intensa. Este gel foi deixado em repouso por 24 h para decantação e posteriormente foi seco em estufa a 80°C . Após a completa secagem, o pó obtido foi macerado em almofariz e pistilo de ágata e por fim peneirado em uma peneira de alumínio de abertura de 160 mesh. O material obtido foi denominado

de *iso*-TiO₂-OPM. A Fig.4.2 ilustra de maneira resumida o processo utilizado na preparação do titânio reativo (*iso*-TiO₂-OPM).

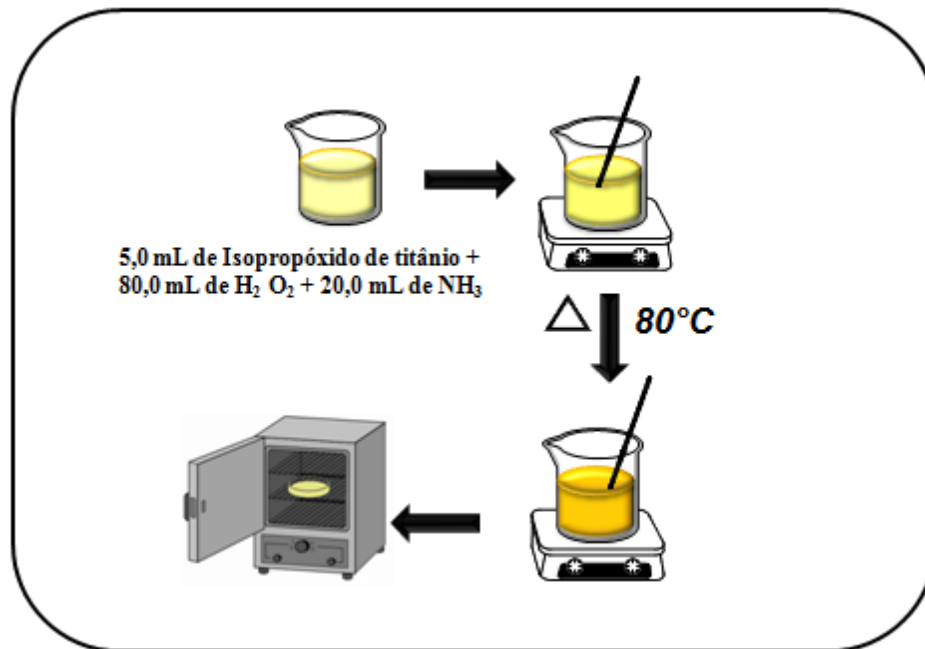


FIGURA 4.2 - Ilustração do processo de síntese do TiO₂ - Reativo a partir do isopropóxido de titânio (*iso* -TiO₂-OPM) .

4.3 - Síntese do titanato de bismuto

As sínteses dos titanatos de bismuto foram realizadas pela reação no estado sólido empregando os pós de TiO₂-OPM (*met*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM) que foram sintetizados pela rota OPM e o óxido de bismuto (Bi₂O₃). Os dois precursores de titânio foram misturados estequiometricamente para a obtenção das fases desejadas [Bi₁₂TiO₂₀ (B12) e Bi₄Ti₃O₁₂ (B4)]. Para a síntese do B12 foi usada uma proporção de 12:1, com 12 mols de Bi para cada mol de Ti. Para a síntese do B4 foi usada a razão molar de 4:3, sendo 4 mols de Bi para 3 mols de Ti. Foram preparadas quatro amostras, sendo duas com o *met*-TiO₂-OPM para se obter B12 e B4 e duas com o *iso*-TiO₂-OPM também para obter as duas fases do titanato de bismuto.

Os pós do *met* e *iso*-TiO₂-OPM foram misturados com o Bi₂O₃ em um frasco contendo esferas de zircônia e isopropanol que foi colocado em um moinho de bolas durante 24 h para homogeneização. A mistura de óxidos retirada do moinho foi colocada em estufa à 80 °C para eliminação de todo o isopropanol. Em seguida, a mistura de pós foi macerada em almofariz com pistilo de ágata e posteriormente peneirado com peneira de alumínio de 160 mesh. Após esta etapa, os pós foram calcinados entre 500 - 900°C por 1 h para a obtenção das duas fases desejadas. A Fig. 4.3 apresenta um fluxograma deste procedimento experimental.

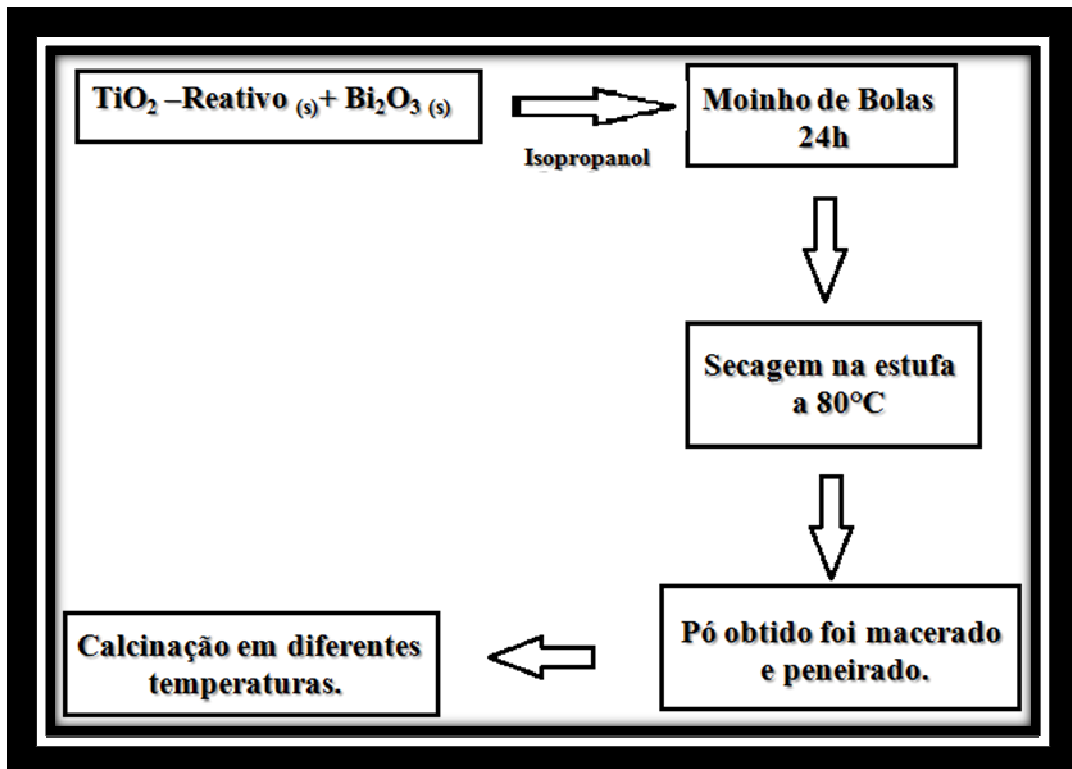


FIGURA 4.3 - Fluxograma resumido do processo de síntese do titanato de bismuto

4.4 - Caracterizações dos Materiais.

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, empregando análises térmicas, estruturais e por microscopia eletrônica.

4.4.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos materiais foram realizadas em um analisador termogravimétrico com varredura térmica diferencial (DSC) NETZSCH modelo DSC 204 Phoenix, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de N_2 .

4.4.2 - Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram feitas para avaliar o comportamento térmico e a degradação dos materiais. Para isto foi utilizado um equipamento da marca NETZSCH modelo TG 209 F1 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de O_2 com vazão de 20 mL min^{-1} . A temperatura variou de 25 até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em suporte de alumina usando cerca de 10 mg da amostra em cada análise.

4.4.3 - Titulação de Oxi-redução

O grupo peróxido na superfície do titânio é um forte agente oxidante que proporciona grande potencial de aplicação. O material pode ser utilizado em aplicações industriais, tais como a oxidação de poluentes de efluentes industriais via fotocatalise heterogênea ativada por radiações na região do ultravioleta e do visível, como epoxidante em olefinas e outros compostos oleoquímicos de origem renovável e não renovável, ou como precursor em reações de estado sólido para obtenção de titanatos de composição complexa, como por exemplo o titanato de lítio e o titanato de bismuto. O material pode também ser utilizado em reações heterogêneas na oxidação de compostos orgânicos de interesse farmacêutico e industrial ou como agente bactericida ou fungicida.

Para aplicação desse composto é imprescindível quantificar os grupos peróxido da superfície das nanopartículas de óxido de titânio. Para quantificar a quantidade de grupos peróxido na superfície podemos utilizar o método de titulação de água oxigenada que determina quantidade de peróxido de

hidrogênio. O método de análise é simples e direto e pode ser utilizado para determinar a concentração de grupos peróxido na superfície do titânio (Fig.4.4).

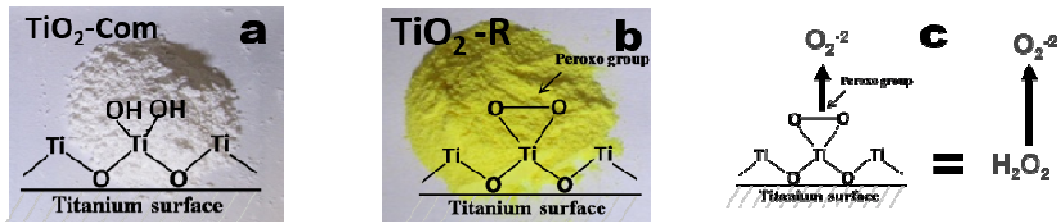


FIGURA 4.4 - Representação esquemática (a) óxido de titânio comercial; (b) grupo peróxido da superfície do óxido de titânio; (c) representação esquemática do estado de oxidação do grupo peróxido e o peróxido de hidrogênio.

4.4.4 - Difração de Raios X

A caracterização estrutural e a identificação das fases cristalinas dos materiais foram realizadas utilizando a difração de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos de amostras na forma de pó. Para isto foi utilizado um difratômetro modelo XRD 6000 (Shimadzu, Japão) com fonte de radiação CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram feitas em varredura contínua no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, a uma velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$. A identificação estrutural das amostras foi feita por meio da comparação dos difratogramas obtidos com os padrões em tabelas das quais estão disponíveis nos bancos de dados “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File* (JCPDS - PDF).

4.4.5 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para comprovar os dados obtidos pelo DRX. Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-Raman da Bruker modelo RFS/100/S,

usando um laser de Nd:YAG com potência de 60 mW e com comprimento de onda de 1064 nm, com precisão nas frequências dos modos em torno de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Também foi utilizado um espectrômetro Horiba-Jobin Yvon modelo HR550, com detector CCD resfriado por sistema Peltier. As amostras, em forma de pó foram colocadas em substratos de vidro e foram feitas as análises com radiação de comprimento de onda em 633 e 514 nm e com uma potência de 17 mW. Estes espectros foram obtidos em sequência à análise de silício monocristalino e deslocados em relação ao pico posicionado em número de onda em 520 cm^{-1} .

4.4.6 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis foram realizadas no espectrômetro Varian Cary modelo 5G, programado para o modo de reflectância difusa na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, com velocidade de varredura de 600 nm/min. A calibração do equipamento foi realizada com óxido de magnésio.

4.4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizados as análises morfológicas e o mapeamento dos elementos em um equipamento Zeiss modelo Supra 35 operando de 3 a 20 kV, com filamento de emissão por campo (FEG), sendo que o modelo Inspect F50 possui um detector de espectro de raios X (EDX Bruker modelo Quantax) acoplado com resolução em energias de 123 eV que foi utilizado para o mapeamento do elementos nos materiais.

4.4.8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens da análise de TEM foram obtidas empregando um microscópio TECNAI F20 operando a 200 kV. As amostras foram depositadas sobre um filme ultrafino de carbono amorfo que estava sustentado em telas de

cobre de 300 ou 400 mesh. As amostras foram previamente dispersas em acetona utilizando-se um ultra-som por 10 min, e posteriormente as amostras foram depositadas nas telas de cobre.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados discutindo primeiro a síntese do TiO_2 -OPM usando como reagentes de partida o titânio metálico e o isopropóxido de titânio. Em seguida, são apresentados os dados sobre a síntese dos titanatos de bismuto (B12 e B4) empregando estes dois precursores.

5.1 - Síntese do titânio reativo usando como precursores o titânio metálico (*met-TiO₂-OPM*) e o isopropóxido de titânio (*iso-TiO₂-OPM*)

A síntese dos dois pós de TiO_2 -OPM foi realizada utilizando os mesmos princípios da rota OPM. A síntese do *met-TiO₂-OPM*, contudo, consome mais tempo quando comparada com a do *iso*. Isso ocorre porque a síntese realizada a partir do titânio metálico passa pela etapa de dissolução do titânio metálico (entre 6-7h), o que não ocorre com o isopropóxido de titânio. A própria reação, onde há o aquecimento do peroxo-complexo, acontece mais rapidamente para a obtenção do *iso-TiO₂-OPM* do que para o *met*. Em relação ao rendimento das duas sínteses, foi possível notar que a síntese a partir do isopropóxido aparenta um rendimento maior apresentado o dobro do rendimento obtido na síntese do titânio metálico.

É bem conhecido que o dióxido de titânio (TiO_2) apresenta três fases cristalinas, sendo a anatase (tetragonal), bruquita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). As duas primeiras podem ser transformadas para rutilo por aquecimento ou até mesmo por moagem. Segundo Stojanovi³³, pode-se observar o processo de cristalização do TiO_2 a partir de pós amorfos por meio das seguintes etapas³³ :

$\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (amorfo) \rightarrow processo endotérmico \rightarrow

TiO_2 (amorfo) \rightarrow processo exotérmico \rightarrow

TiO_2 (cristal) (anatase) \rightarrow processo exotérmico \rightarrow TiO_2 (rutilo)

Levando em consideração esta sequência e analisando a Fig. 5.1, pode-se dizer que os dois materiais apresentaram perda de água em uma temperatura entre 80-100 °C por meio de um processo endotérmico e que ambas amostras apresentaram uma etapa de cristalização em uma temperatura entre 200-300 °C apresentando um processo exotérmico ou também pode estar associado à perda dos grupos peróxos da superfície do material.

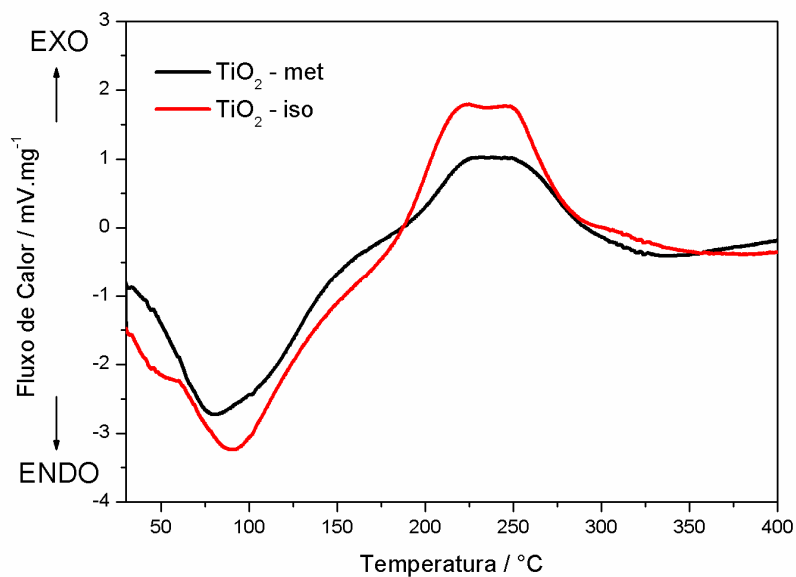


FIGURA 5.1 - DCS dos pós precursores de *met*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM.

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por meio da análise termogravimétrica. É possível observar nas curvas de TGA da Fig. 5.2 que os dois materiais sofrem uma perda de massa em dois estágios, sendo que o

primeiro ocorre em aproximadamente 80 °C para o *iso*-TiO₂-OPM e que pode estar associado à evaporação do isopropanol ou água presentes no material. Já o primeiro estágio para o *met*-TiO₂-OPM- ocorre em aproximadamente 125°C e que pode ser atribuída à eliminação da água. A perda de massa neste primeiro estágio para os dois materiais apresenta um total de 24 %. No segundo estágio de perda de massa, observa-se uma perda à 235 °C para o *iso*-TiO₂-OPM e à 265 °C para o *met*-TiO₂-OPM. Houve uma perda de massa entre 10 – 13 % para ambas as amostras na segunda etapa que pode estar relacionada à eliminação dos grupos peroxos que estão ligados na superfície do material, observada pela perda da coloração amarela. A soma dessas duas perdas está entre 34 – 37 %.

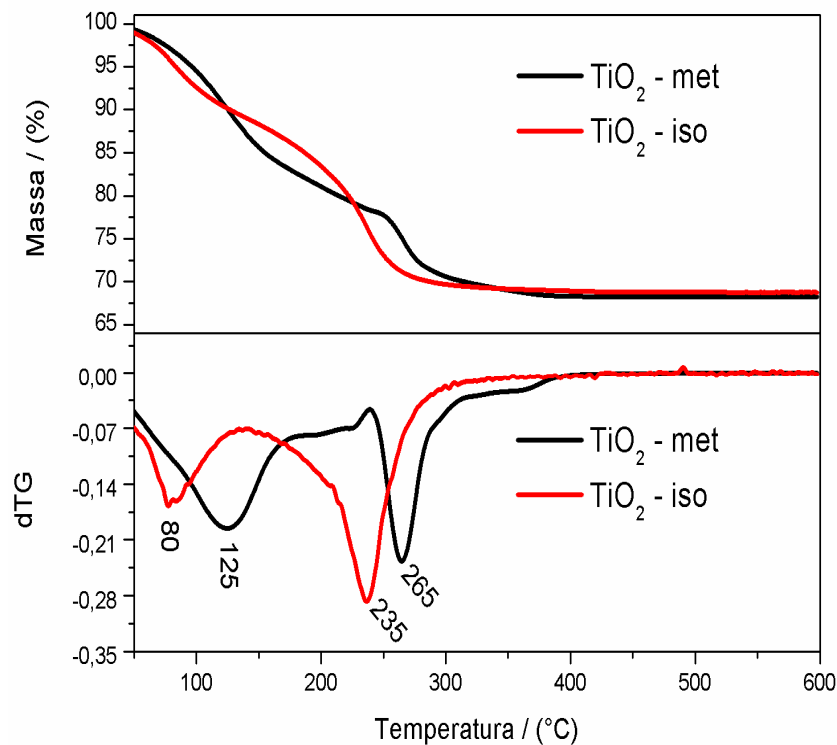
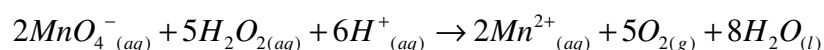


FIGURA 5.2 - Análise termogravimétrica e derivada TGA do *met*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM realizada em atmosfera de ar sintético.

Foi realizada uma titulação de oxi-redução para determinar a quantidade de grupo peroxo na superfície das nanopartículas e comparar com o resultado obtido pela TG. A espécie permanganato é o agente oxidante e o peróxido é o agente redutor.



A reação de titulação é realizada em meio ácido, pois o ácido é um catalisador, além disso, evita a formação do óxido de manganês. A espécie MnO_4^- possui cor violeta e a espécie Mn^{2+} é incolor, o que dispensa o uso de indicador. A espécie Mn^{2+} atua como catalisador da reação. Significa que de início a reação é lenta e à medida que vai se formando Mn^{2+} , este íon altera a velocidade da reação tornando-a mais rápida. A titulação foi realizada com 4 amostras de titânio reativo obtido a partir do titânio metálico e 4 amostras do isopropóxido de titânio.

Cada amostra de aproximadamente 0,1 g foi dispersa em 25 mL de água com 1,5 mL de ácido sulfúrico. A dispersão foi titulada por períodos de 24 e 48 horas. Esse procedimento foi necessário porque a velocidade da reação é mais lenta do que uma titulação tradicional por se tratar de uma reação sobre um meio heterogêneo. As Tabelas 5.1 e 5.2 mostram os volumes de permanganato de sódio usados em cada ciclo de titulação. Observe que a titulação não pôde ser realizada em um curto período de tempo e que o volume gasto diminui a cada titulação, indicando que a reação de redução dos grupos peróxido são lentas e precisam de um período de 48 horas.

TABELA 5.1 - Valores de volume de solução utilizado em cada titulação do *met*-TiO₂-OPM.

Amostra	Massa g	Volume 0 h (mL)	Volume 24 h (mL)	Volume 48 h (mL)	Volume Total (mL)	%g/gO ₂ ⁻²
1	0,1101	3,3	2,5	0,3	6,1	8,42
2	0,1212	3,9	2,4	0,5	6,8	8,53
3	0,1098	3,5	2,5	0,5	6,5	8,99
4	0,1174	3,9	2,3	0,4	6,6	8,55
Média	0,1146	-	-	-	6,5	8,62

TABELA 5.2- Valores de volume de solução utilizado em cada titulação do *iso*-TiO₂-OPM.

Amostra	Massa g	Volume 0 h (mL)	Volume 24 h (mL)	Volume 48 h (mL)	Volume Total (mL)	%g/gO ₂ ⁻²
1	0,1079	4,0	3,4	0,8	8,2	11,55
2	0,1081	4,5	3,6	0,7	8,8	12,37
3	0,1020	4,3	3,5	0,5	8,3	12,36
4	0,1062	4,5	3,4	0,5	8,4	12,02
Média	0,1061	-	-	-	8,48	12,07

Observando os dados das Tabelas 5.1 e 5.2 nota-se que o *met*-TiO₂-OPM obteve uma média porcentagem de 8,62 % de O₂²⁻ e o *iso*-TiO₂-OPM 12,07 %. Pode-se afirmar que os resultados da titulação corroboraram os resultados da TG.

Os difratogramas da Fig.5.3 mostram que os materiais *met*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM apresentam perfis de difração parecidos, indicando que o reagente de partida utilizado não afeta a estrutura final dos materiais. A presença de picos de difração mostra que os materiais são cristalinos e a largura dos picos sugere que as partículas formadas são pequenas. Os dois materiais apresentam uma mistura de fases, que foram comparadas com os padrões tabelados que estão disponíveis em bancos de dados do “*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File* (JCPDS - PDF), com (PDF 02-0406) que corresponde a fase anatase, (PDF 02-0494) à fase rutilo e (PDF 02-0514) relacionada à fase bruquita, respectivamente. Normalmente, a presença simultânea de diferentes fases melhora a sua atividade fotocatalítica.¹¹ Como os picos são muito largos não é possível afirmar a partir dos difratogramas se existe a mistura de duas ou das três fases cristalinas. Misturas ternárias dos três polimorfos de TiO₂ foram obtidos por termólise de soluções contendo Ti em pó,

HCl, ureia e polietilenoglicol.³⁴ Di Paola et al.³⁵ sintetizaram um TiO_2 altamente ativa por termo hidrólise de TiCl_4 em de água a 100°C .^{36,37}

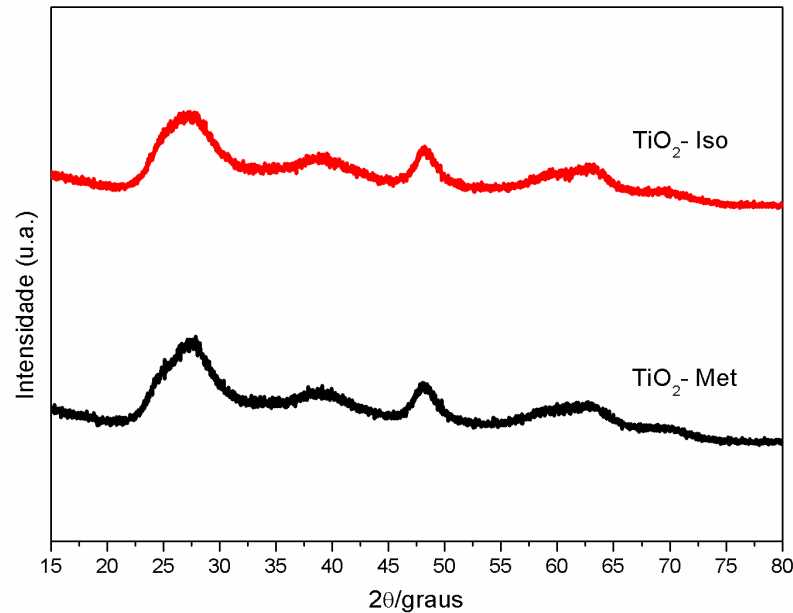


FIGURA 5.3 - Difratomogramas de raios X obtidos para os materiais *met* - TiO_2 -OPM e *iso* - TiO_2 - OPM.

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de espalhamento Raman (FT-Raman). Os espectros dos dois materiais foram semelhantes (Fig. 5.4) confirmando o que já havia sido observado nos padrões de DRX, inclusive que as amostras consistem de uma mistura de fases. Os modos vibracionais 182 , 391 , 660 cm^{-1} corresponde à fase anatase. Já os modos 452 , 599 e 823 cm^{-1} se refere à fase rutilo. Contudo, alguns modos vibracionais (com picos a 263 e 286 cm^{-1}) indicam a presença de uma pequena quantidade da fase bruquita.³⁸

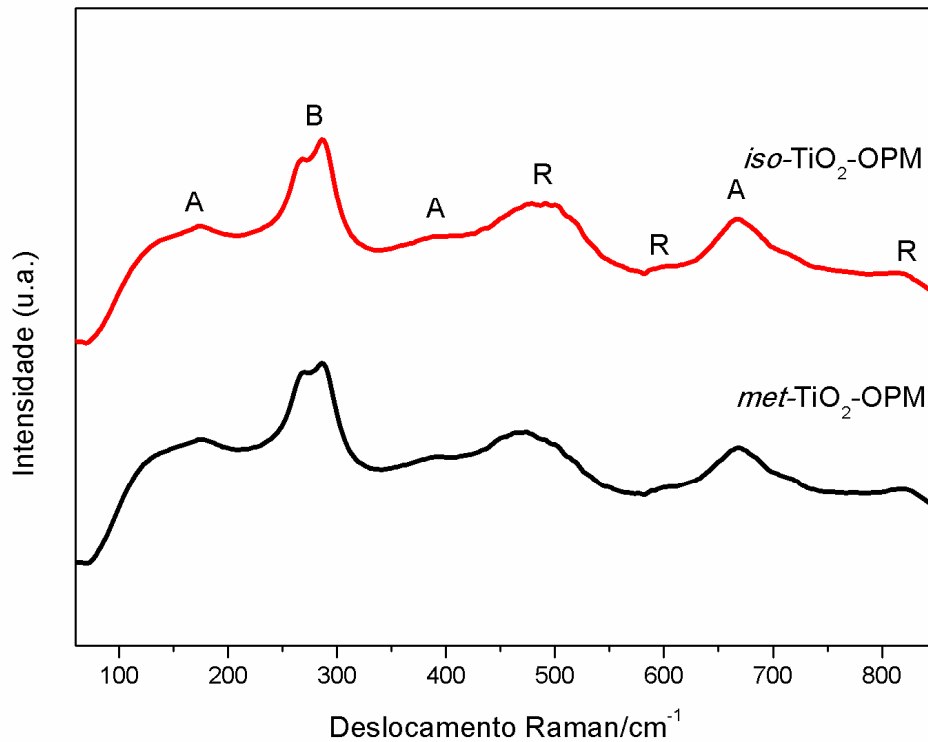


FIGURA 5.4 - Espectros Raman dos materiais *met*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM, A- Anatase, B-Bruquita e R- Rutilo.

TABELA 5.3 - Frequências (cm⁻¹) das bandas do espectro Raman do TiO₂ e seus modos de vibração.^{39,40}

Fase	Bandas Características (cm ⁻¹)
Anatase	144; 196; 396; 518 e 641
Rutilo	142; 410; 445; 610 e 826
Bruquita	155; 215; 247; 323; 366; 387; 414; 426; 503; 585 e 636

As medidas de absorção dos materiais foram realizadas por espectroscopia de refletância difusa UV-Vis. Este método permite avaliar a ordem-desordem do sistema nos processos de transição eletrônica, fornecendo a

energia do *band gap* dos semicondutores. O cálculo do *band gap* foi realizado utilizando a equação de Wood-Tauc.⁴¹

Geralmente, os materiais são divididos em isolantes, condutores e semicondutores. A formação de orbitais moleculares que dão origem às bandas eletrônicas vêm da interação dos orbitais atômicos de átomos. Os orbitais ligantes preenchidos formam a banda de valência (BV) e os orbitais antiligantes não preenchidos formam a banda de condução (BC) (Fig. 5.5).¹⁸ Nos condutores, estas bandas se sobrepõem, resultando em materiais com boa condutividade. Já nos materiais semicondutores e isolantes, essas bandas de valência e de condução são separadas por um *band gap*.⁴²

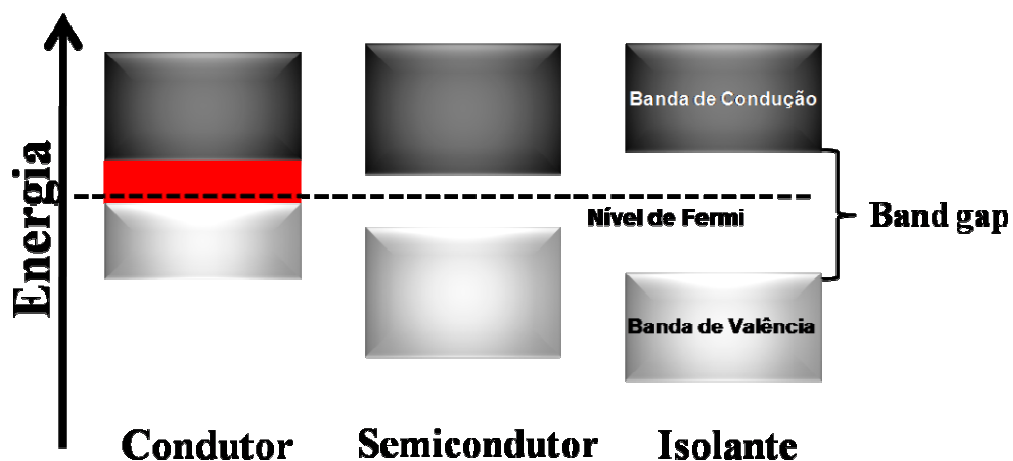


FIGURA 5.5 - Esquema da estrutura de bandas nos três diferentes tipos: condutor, semicondutor e isolante.

As propriedades elétricas e ópticas destes materiais estão ligadas à sua estrutura de bandas de energia. A diferença entre estes materiais pode ser criada por meio de mecanismos de excitação térmica, ótica ou elétrica. Neste processo, os elétrons são promovidos da banda de valência (carga positiva, chamados de buracos) para a banda de condução (de carga negativa).¹⁸ Após um determinado período de tempo, o elétron irá retornar de maneira espontânea ao seu estado fundamental, emitindo o excesso de energia sob a forma de radiação

eletromagnética. Esses buracos são classificados como rasos ou profundos. Profundos são aqueles que se encontram no meio do *band gap*, portanto necessitam mais energia para que sejam excitados. Já os rasos são os que se encontram próximos aos limites inferior e superior do *band gap* de energia. Para esses estados é necessária menos energia para que ocorra a excitação. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 5.6.

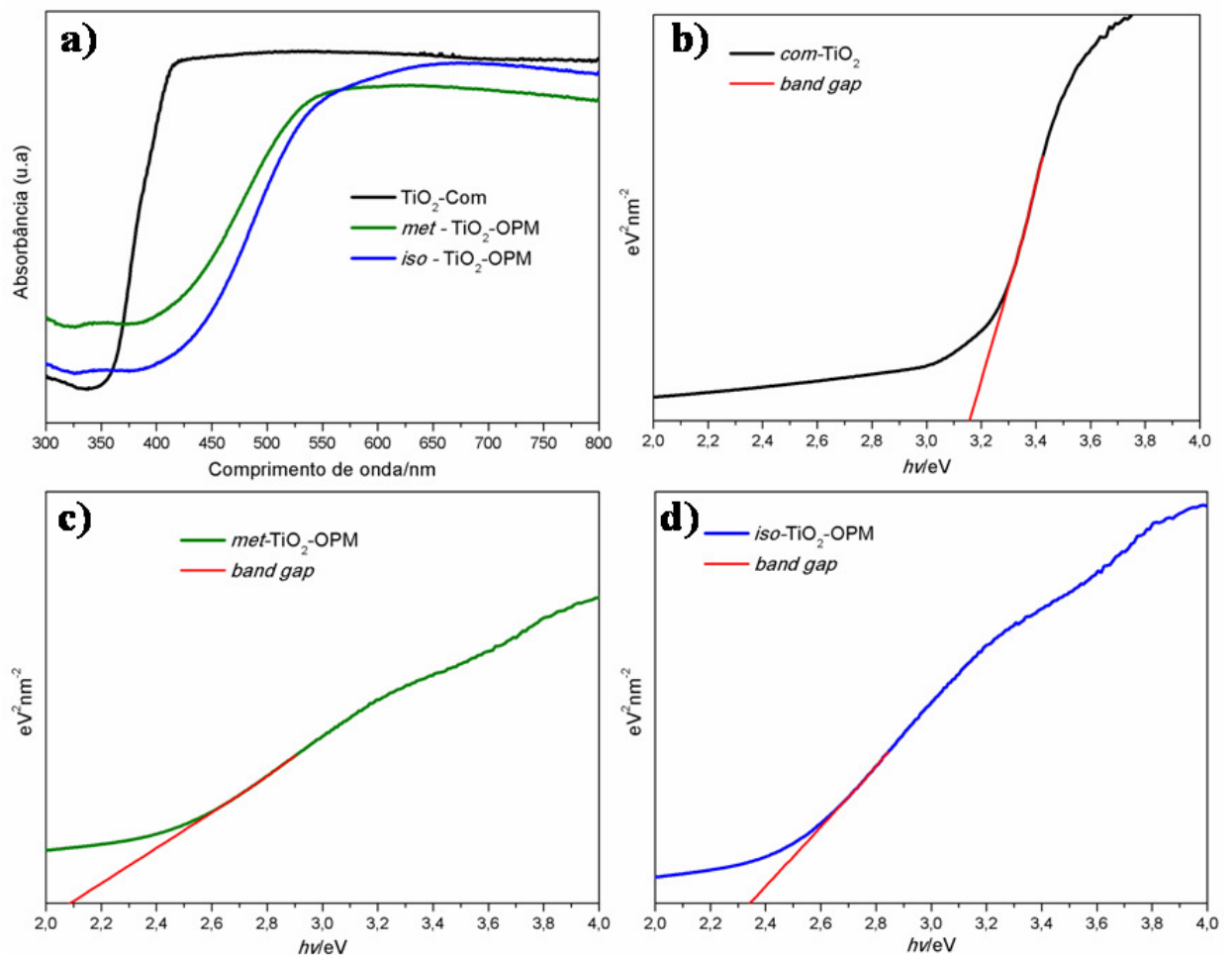


FIGURA 5.6 - Espectros de UV-Vis e *band gap* dos materiais $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ e comercial. Espectros UV-Vis dos três materiais (a), *band gap* do com-TiO_2 (b), *band gap* do $\text{met-TiO}_2\text{-OPM}$ (c) e *band gap* do $\text{iso-TiO}_2\text{-OPM}$ (d).

Observando os espectros de UV-Vis obtidos nota-se que a modificação na superfície em ambos os materiais do $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ provocou um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda, o que significa uma diminuição da energia do *band gap*. O TiO_2 comercial^{43,44,45}

apresentou um *band gap* de aproximadamente 3,16 eV que corresponde a um comprimento de onda igual à 387 nm relacionada à fase anatase do dióxido de titânio.⁴⁶ Já os materiais *met* e *iso*-TiO₂-OPM apresentaram *band gap* de aproximadamente 2,1 eV e 2,3 eV respectivamente. As energias de *band gap* estimadas para os materiais apresentaram um valor inferior a 2,68 eV, com um início da absorção a partir de 463 nm indicando que os materiais sintetizados pelo método OPM são sensíveis à luz visível, o que representa uma possível fotoatividade sob irradiação de luz visível.

Estes resultados podem estar relacionados às diferentes densidades de defeitos estruturais e superficiais presentes em cada um desses materiais. Como os defeitos não podem ser controlados, sua presença é suficientemente para mudar a quantidade e a distribuição dos níveis de energia intermediários dentro da região do *band gap*.

A microscopia de varredura foi realizada para os dois materiais obtidos, o *met*-TiO₂-OPM (Fig. 5.7 e Fig. 5.8) e o *iso*-TiO₂-OPM (Fig. 5.9 e Fig. 5.10). Em ambos os casos, foi observado aglomerados de partículas sem uma morfologia definida. Também foi feito o mapeamento dos elementos constituintes por meio da microanálise de EDS de ambos os materiais, que apresentou uma distribuição homogênea do titânio (amarelo) e do oxigênio (vermelho) no material.

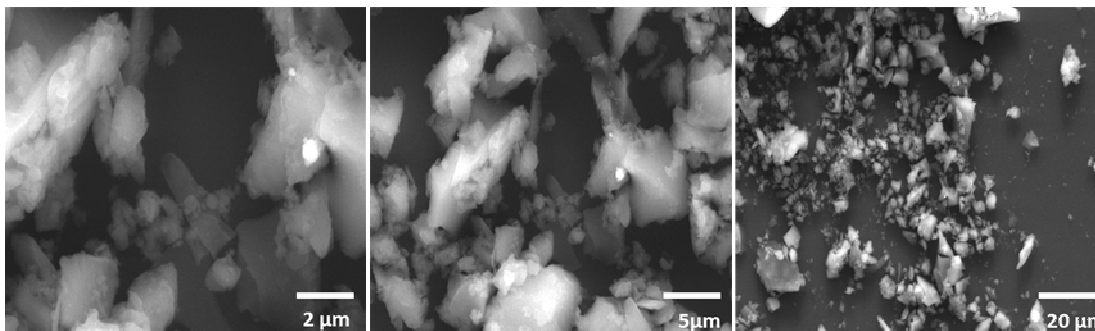


FIGURA 5.7 - Micrografias obtidas por MEV do precursor de *met*-TiO₂-OPM.

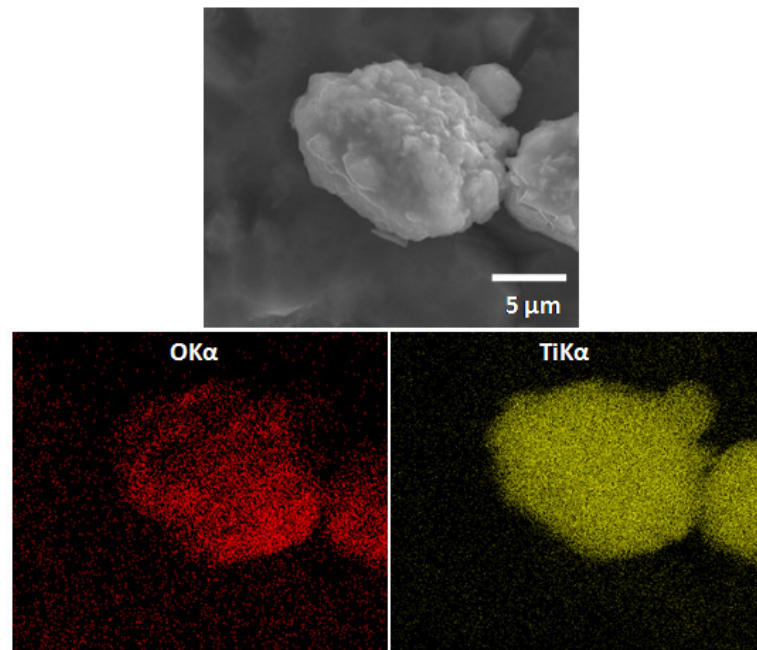


FIGURA 5.8 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no *met*-TiO₂-OPM.

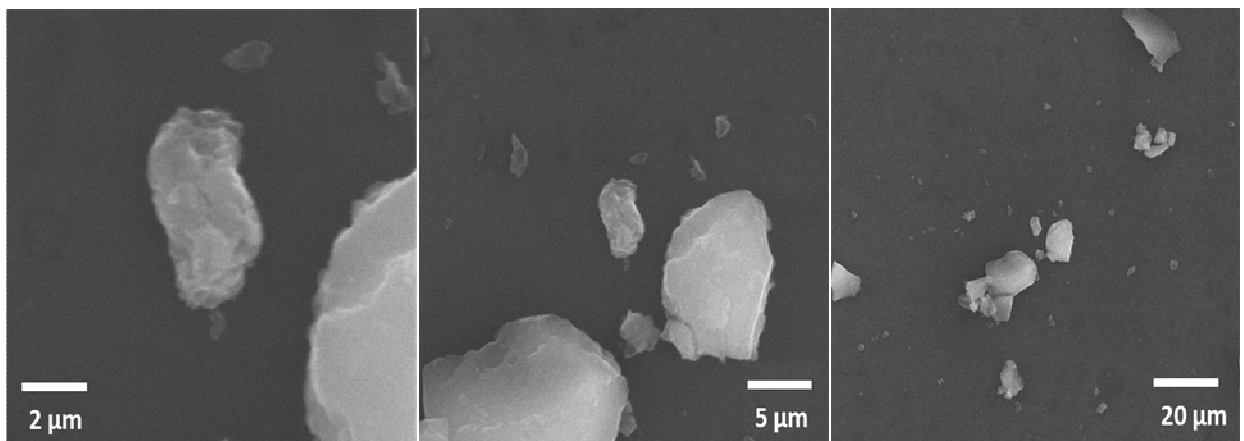


FIGURA 5.9 - Micrografias obtidas por MEV do precursor de *iso*-TiO₂-OPM.

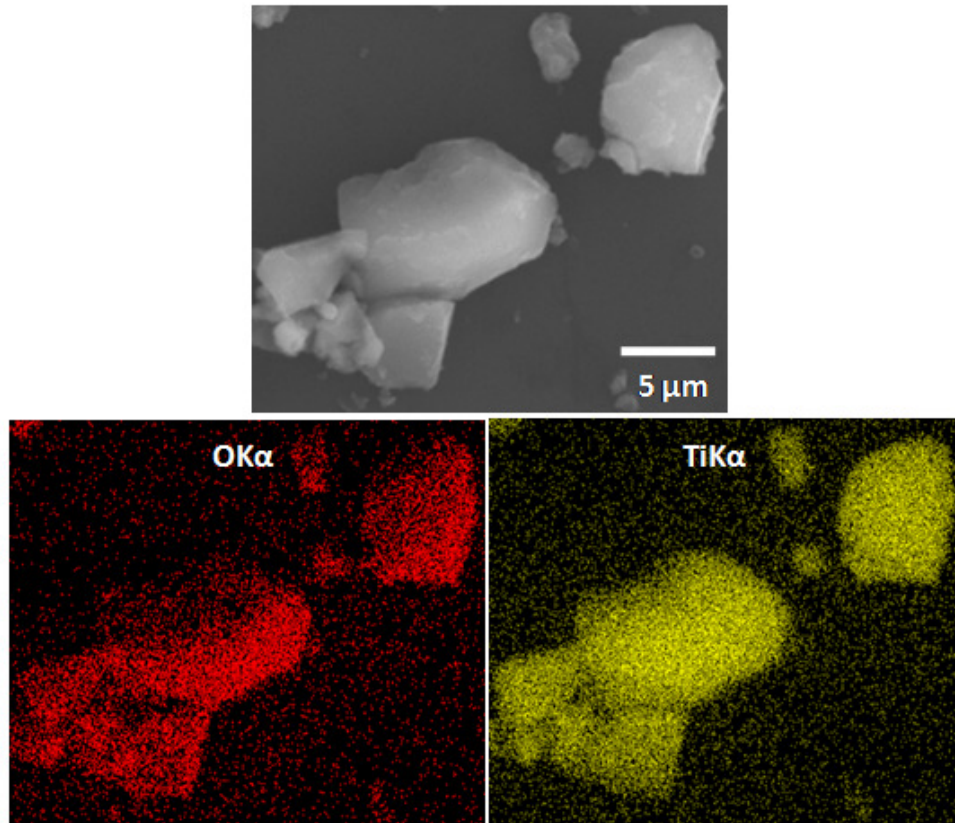


FIGURA 5.10 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no *iso*-TiO₂ - OPM.

Nas micrografias MET realizadas do *met*-TiO₂-OPM (Fig. 5.11) e do *iso*-TiO₂-OPM (Fig. 5.13) pode-se observar aglomerados de nanopartículas sem uma morfologia definida, entretanto também é possível observar que ambos os materiais apresentam uma pequena cristalização. Portanto é possível dizer que os dois materiais já são cristalinos. Para comprovar isso, as análises foram feitas em campo claro e escuro (Fig. 5.12 e Fig. 5.14). No campo escuro as partículas cristalinas interagem com o feixe de luz e aparecem brilhantes nas imagens, confirmando assim a presença das partículas cristalinas. Também foi realizada uma difração de elétrons que mostram algumas partículas cristalinas. Não é possível visualizar de maneira eficiente estas partículas cristalinas devido ao seu pequeno tamanho. Mas é possível observar que essas pequenas partículas cristalinas aparecem em ambos os materiais de TiO₂-OPM reativo.

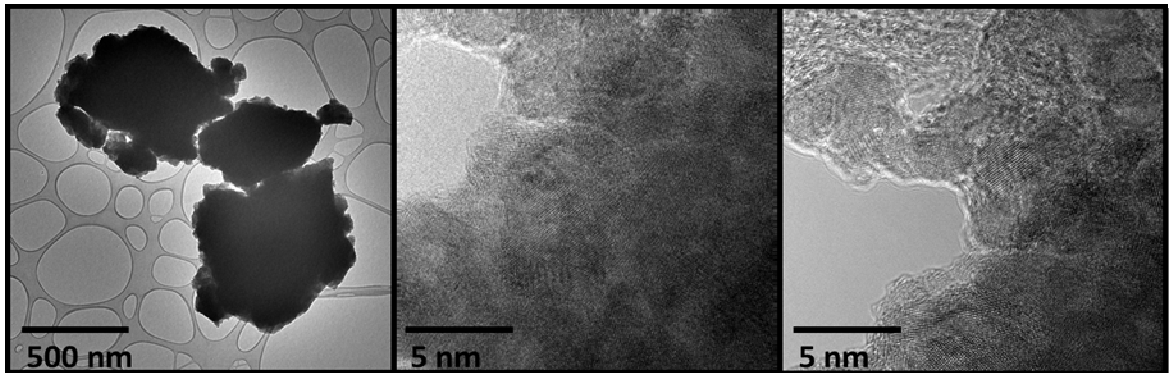


FIGURA 5.11 - Imagem de TEM do material *met-TiO₂-OPM*.

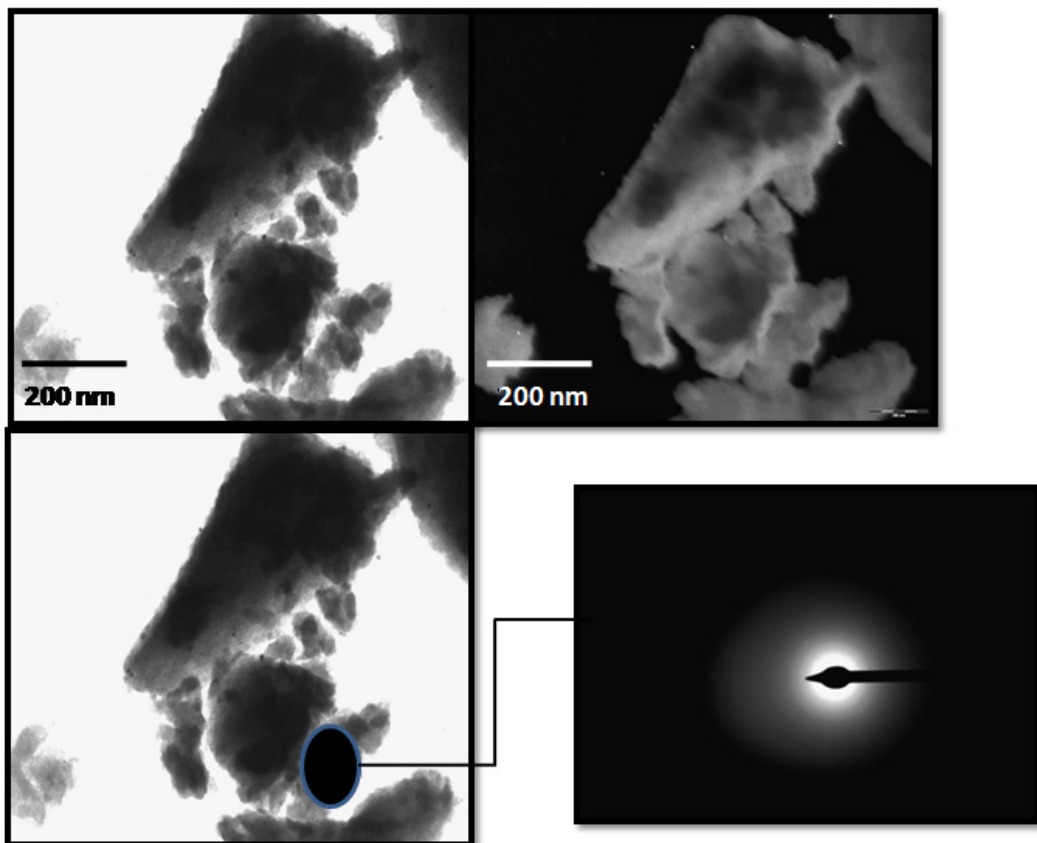


FIGURA 5.12 - Imagens de TEM realizada em campo claro e campo escuro, e sua respectiva difração de elétrons para o *met-TiO₂-OPM*.

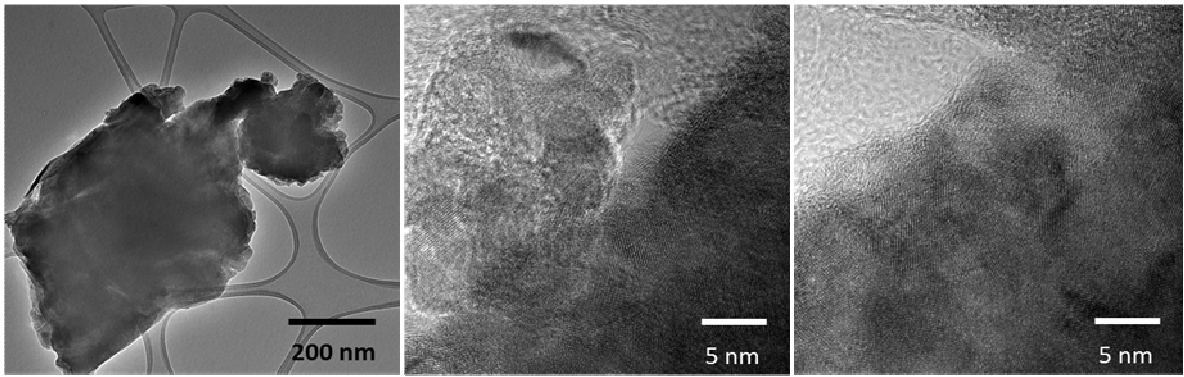


FIGURA 5.13 - Imagem de TEM do material *iso*-TiO₂-OPM.

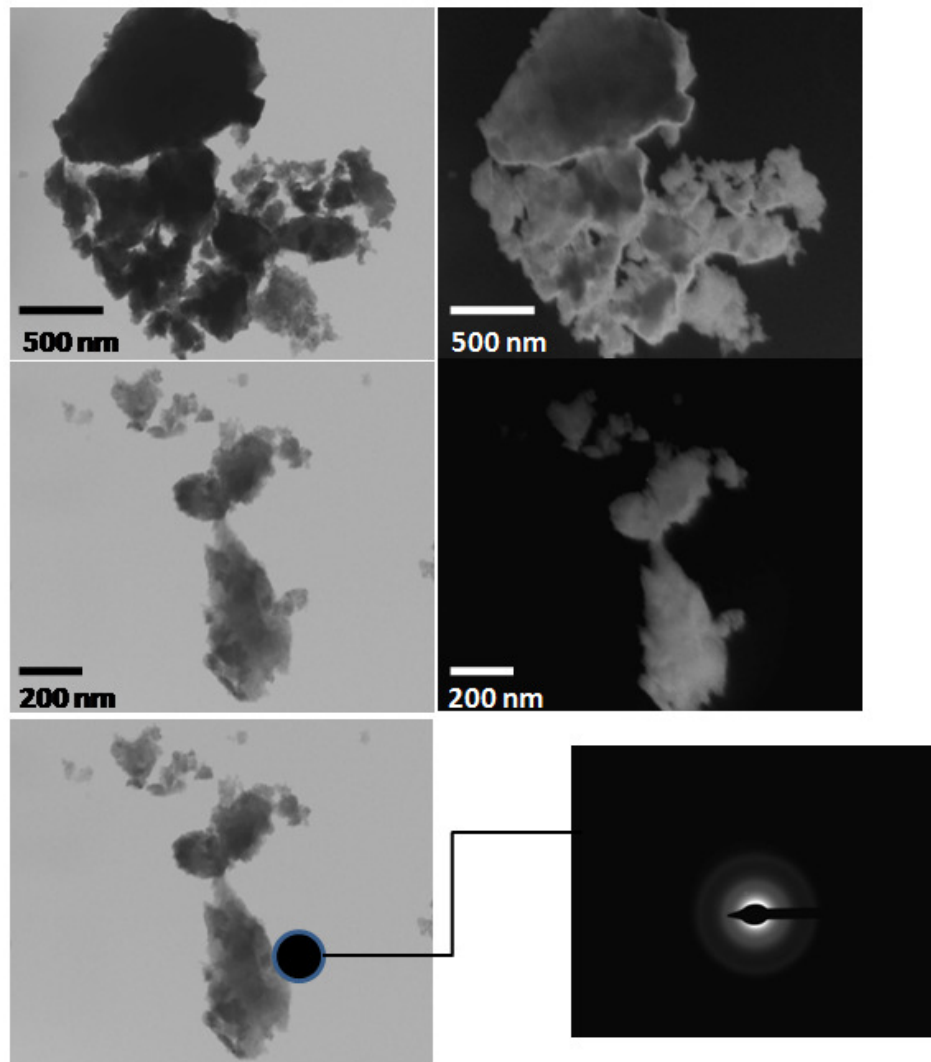


FIGURA 5.14 - Imagens de TEM realizada em campo claro e campo escuro, e sua respectiva difração de elétrons para o *iso*-TiO₂-OPM.

Testes Biológicos

Foram obtidos resultados preliminares que são mostrados na tabela 5.4 que mostram que titânio reativo possui alguma atividade contra a *Candida Albicans*, mostrando mortalidade de 50 % na concentração de 0,2 mg/mL enquanto o titânio comercial não apresentou atividade na concentração de 1,6 mg/mL. Apesar do fato destes resultados serem preliminares, eles indicam uma potencial aplicação desses materiais como agentes antifúngicos.

Tabela 5.4 - Mínima concentração inibitória (MIC 50%) (mg/mL) do óxido de titânio comercial e óxido de titânio reativo. O titânio comercial não apresentou atividade na concentração de 1,6 mg/mL.

Amostra	MIC 50% (mmol/L)	
	<i>C. albicans</i>	<i>S. mutans</i>
TiO ₂ - comercial	-	-
TiO ₂ - reativo	0,2 mg/mL	-

5.2 - Síntese dos titanatos de bismuto

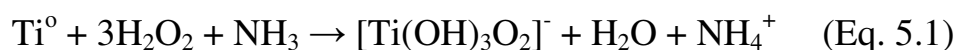
O titanato de bismuto foi sintetizado por meio de uma reação no estado sólido. Os precursores foram misturados e homogeneizados em um moinho de bolas. A mistura foi submetida a diferentes condições de tempo e temperatura para a formação do material cristalino desejado.

Para se obter o titanato de bismuto a reação no estado sólido tem sido utilizada com a mistura entre o óxido de bismuto (Bi₂O₃) e o dióxido de titânio (TiO₂). Porém, para que esse método seja realizado com sucesso é necessário um longo período de moagem para homogeneizar a mistura e

também altas temperaturas de calcinação, o que resulta em uma larga distribuição no tamanho das partículas e a perda da estequiometria em razão da volatilização dos reagentes devido às altas temperaturas.¹⁸

Neste caso, a reação no estado sólido foi utilizada por causa da alta reatividade apresentada pelo TiO₂ sintetizado a partir da rota OPM (TiO₂-OPM). Esta elevada reatividade, que está relacionada aos grupos peroxos ligados na superfície das nanopartículas de óxido de titânio, fez com que a reação no estado sólido resultasse em materiais monofásicos, utilizando um curto período de homogeneização e com baixas temperaturas de calcinação. Isso fez com que os materiais obtidos também apresentassem melhores propriedades químicas e físicas.

Para a obtenção destes materiais monofásicos foram utilizadas duas relações de Bi:Ti, de 12:1 (Bi₁₂TiO₂₀) e de 4:3 (Bi₄Ti₃O₁₂). Entretanto, nesse método é necessário se obter o dióxido de titânio reativo, que consiste no peroxo-complexo de titânio *in situ* que atuam no lugar das moléculas de peróxido de hidrogênio. A obtenção desta molécula se dá a partir do titânio metálico ou do isopropóxido de titânio com uma solução de H₂O₂ e de NH₃, consequentemente com a formação do íon peroxotitanato [Ti(OH)₃O₂]⁻, que apresenta uma coloração amarela que é característica dos peroxo-complexos. HOU, 2009²² propôs o mecanismo de formação deste íon, no qual o oxigênio radicalar que é formado durante a interação entre Ti e H₂O₂ vai se ligar ao titânio. O O²⁻, que é um superóxido, posteriormente é formado e substituído por hidroxilas na esfera de coordenação interna do titânio por causa do elevado pH:



Esta solução, contendo o peroxo-complexo, é aquecida até uma temperatura de 80 °C onde acontece a formação de um gel que corresponde ao TiO₂-OPM, o qual é seco em estufa, depois de seco macerado e peneirado. Após esta etapa o pó obtido, que apresenta o grupo peroxo na sua superfície, é

utilizado na reação do estado sólido para a obtenção das duas fases do titanato de bismuto.

5.2.1 - Síntese do titanato de bismuto com fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) a partir dos dois precursores de TiO_2 - Reativo

5.2.1.1 - Caracterização dos materiais

Os difratogramas dos pós calcinados em diferentes temperaturas por 1 h estão apresentados na Fig. 5.15. Estes materiais foram sintetizados na relação de 12:1 de Bi:Ti, que corresponde a fase selenita do titanato de bismuto. O $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ foi obtido utilizando-se dois precursores de óxido de titânio, obtidos a partir do titânio metálico (Fig. 5.15 - B12 -Met) e do isopropóxido de titânio (Fig. 5.15 - B12 -Iso). De acordo com ambos os difratogramas dos materiais calcinados à 600 °C por 1 h, ambos apresentam fase única. Para verificar o início no processo de formação da fase e possível presença de fase secundária foi feito um tratamento em uma temperatura menor, em 500°C por 1 h.

Analisando os difratogramas pode-se observar que todos os picos presentes, com exceção do material que foi calcinado à 500°C por 1 h, correspondem à fase selenita do titanato de bismuto. Os dados obtidos foram comparados com os difratogramas obtidos com os padrões tabelados que estão disponíveis em bancos de dados do “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File (JCPDS - PDF)*”, com o PDF34-0097).

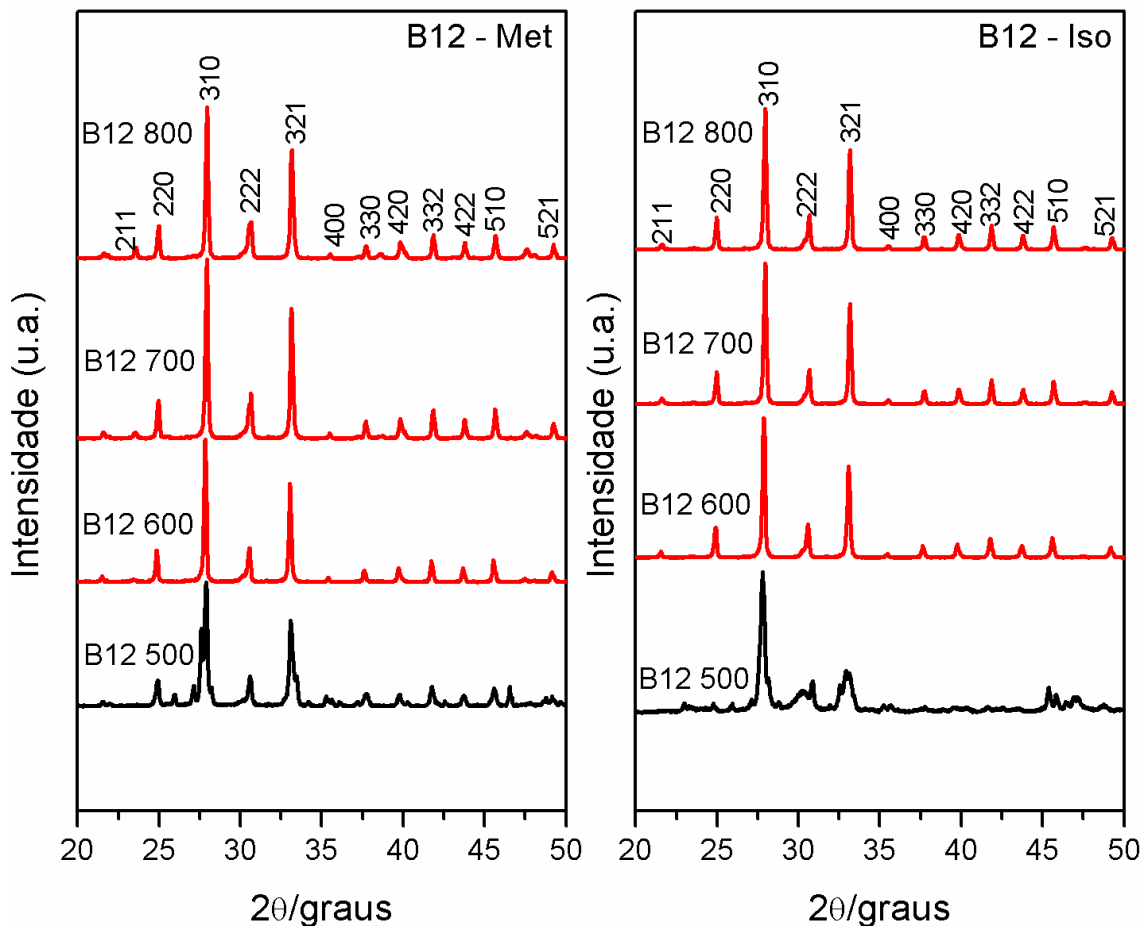


FIGURA 5.15 - Difratogramas de raios X dos materiais sintetizados para obter a fase selenita do titanato de bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$), calcinados em diferentes temperaturas. B12 - Met sintetizado a partir do titânio metálico e B12 - Iso sintetizado a partir do isopropóxido de titânio.

A partir dos resultados obtidos pelos difratogramas de DRX, foi calculado os parâmetros de rede do B12 por meio do programa UnitCell. Estes parâmetros foram calculados considerando uma estrutura cúbica, onde foram empregados as posições do ponto máximo de cada intensidade de acordo com os índices de Miller descritos na ficha cristalográfica para cada intensidade encontrada. Os dados estão apresentados na Tabela 5.5.

TABELA 5. 5 - Parâmetros de rede calculados para os pós calcinados de B12.

Temperatura(°C)	a/Å	Vol. da rede/Å ³
600	10,17	1053,05
700	10,13	1039,69
800	10,12	1036,44

A espectroscopia de espalhamento Raman foi realizada para observar a evolução de fases que foi vista nos padrões de DRX com a variação na temperatura de calcinação e também para obter informações da composição. Isto pode ser visto na Fig. 5.16.

Analisando os espectros Raman obtidos, nota-se que o $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que foram calcinados entre 500 - 800°C por 1 h apresentam-se muito semelhantes, B12 - Met e B12 - Iso. Os espectros apresentam os 14 modos de vibração que correspondem à fase selenita do titanato de bismuto, que estão listados na TABELA 5.6.⁴⁷ O espectro que se diferencia é o do material calcinado em 500 °C com bandas com definição baixa, o que pode estar relacionada à baixa organização a curta distância e a também a sobreposição de bandas pertencentes à fase secundária que pode ser vista no DRX.

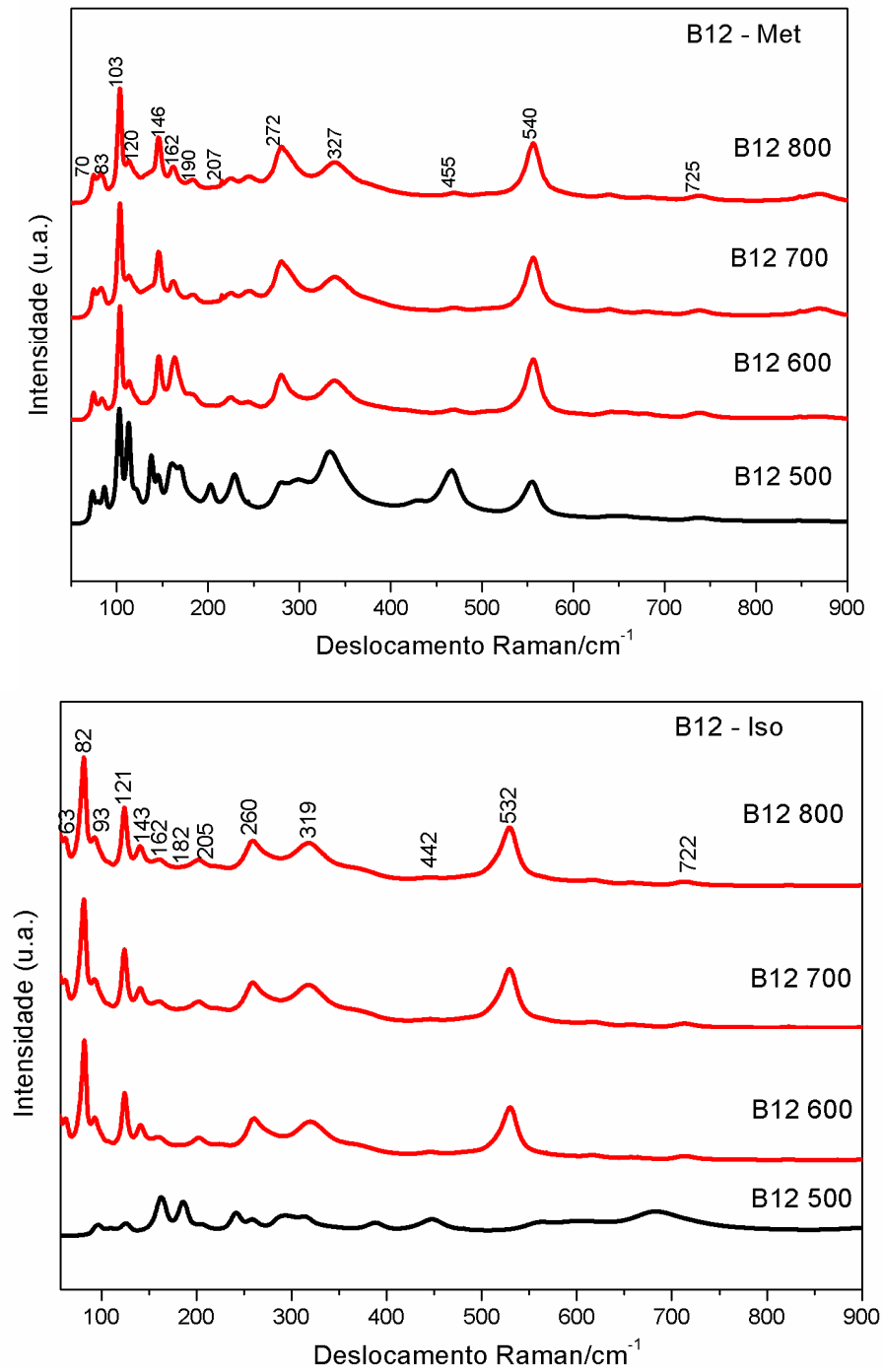


FIGURA 5.16 - Espectros Raman dos materiais sintetizados para obter a fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$), calcinados em diferentes temperaturas por 1 h. Foi utilizado um laser em 632,8 nm.

TABELA 5.6 - Frequências (cm^{-1}) das bandas do espectro Raman do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e seus modos de vibração. *(v) muito; (w) fraca; (m) média e (s) forte.

Obtidas Trabalho	Referência ⁴⁷	Tipo de vibração
Met e Iso		
–	57 (vs)*	Vibrações Bi, O1 e O2.
70 e 63	66 (s)	Vibrações de alongamento do cluster Bi, O1, O2 e O3, dos eixos [1 0 0] ou [0 0 1].
83 e 82	85 (vs)	Vibrações de alongamento do cluster Bi, O2 e O3.
103 e 93	97 (vw)	Oscilação da ligação do Bi-O1 e relaxamento dos átomos O2.
120 e 121	128 (vs)	Vibrações de alongamento do cluster Bi e O2 dos eixos [1 0 0] ou [0 1 0].
146 e 143	144 (m)	Relaxamento dos átomos de Bi e O2.
162 e 162	166 (m)	Relaxamento dos átomos de Bi e todos O.
207 e 205	206 (w)	Estiramento Bi-O2, flexão Bi-O2-Bi e rotação fraca Bi-O1.
272 e 260	262 (vs)	Relaxamento O2 e rotação fraca do Bi-O1.
327 e 319	320 (s)	Rotação Bi-O1 e fraco relaxamento O2.
455 e 442	452 (w)	Vibrações de estiramento do cluster O2 ao longo do eixo [001] ou [010] e rotação fraca Bi-O1 e Bi-O3.
540 e 532	537 (vs)	Relaxamento dos átomos O1.
725 e 722	720 (vw)	Estiramento simétrico dos tetraedros de TiO_4 .

A microscopia eletrônica de varredura (Fig. 5.17 e Fig. 5.19) foi realizada a fim de avaliar a composição e a morfologia dos materiais obtidos com fase selenita. Também foi realizado o mapeamento dos elementos constituintes por meio de microanálise por EDS (Fig. 5.18 e Fig. 5.20). Foi possível observar uma distribuição homogênea dos elementos constituintes dos

materiais. Também foi observado que as partículas do TiO_2 - Iso se apresentaram menores do as partículas do TiO_2 - Met.

Os dois materiais apresentam presença de pescoços, o que segundo PINTO et al.⁴⁸ relataram que uma das principais características dos pós obtidos pela rota OPM é a sua elevada reatividade devido a presença de pescoços formados entre as partículas. O que é importante observar, é que quando o precursor é obtido a alta temperatura, as partículas cristalinas individuais reativas tendem formar uma partícula maior, diminuindo a área da superfície. Neste caso, as partículas podem mostrar comprimentos de coerência cristalográfica menores (tamanho de cristalito) do que o diâmetro observado por microscopia eletrônica. Neste caso foi utilizada uma menor temperatura de calcinação o que mostra a eficiência desta técnica e a alta reatividade do pó precursor (TiO_2 -OPM)

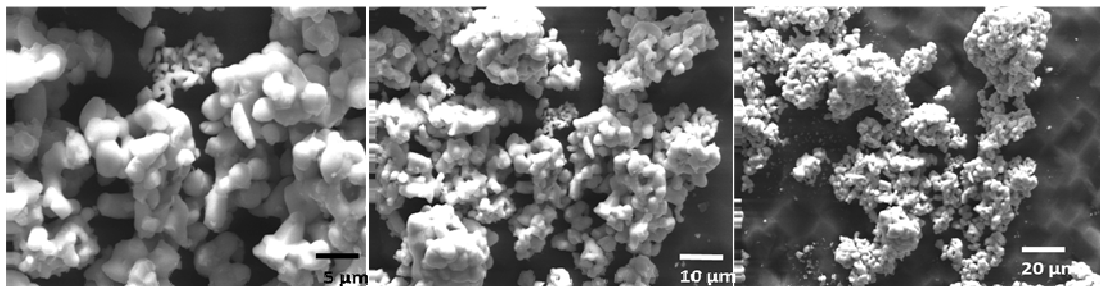


FIGURA 5.17 - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ utilizando como pó precursor o *met*- TiO_2 -OPM.

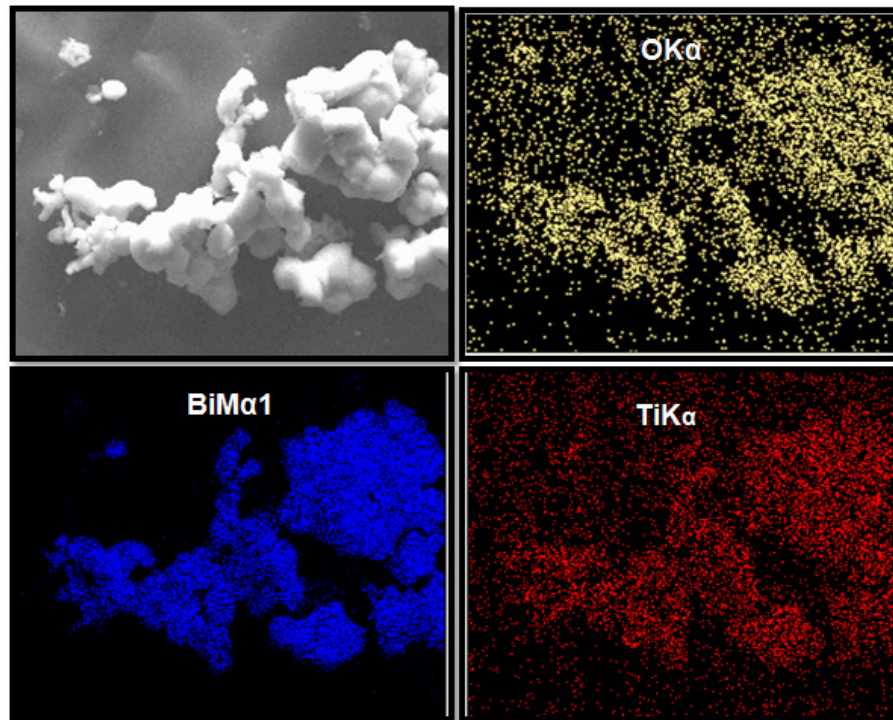


FIGURA 5.18 - Mapeamento de distribuição dos elementos oxigênio (amarelo), bismuto (azul) e titânio (vermelho) do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ utilizando como precursor o *met*- TiO_2 -OPM.

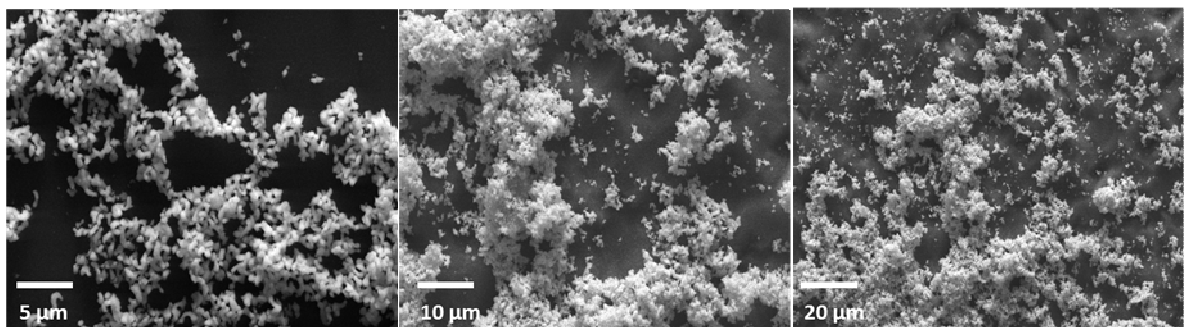


FIGURA 5.19 - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ utilizando como pó precursor o *iso*- TiO_2 -OPM.

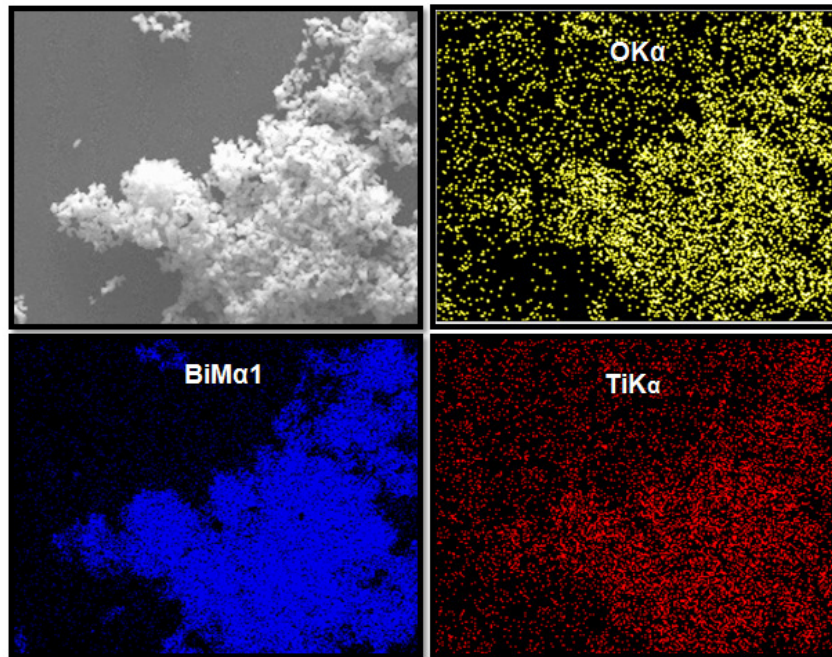


FIGURA 5.20 - Mapeamento de distribuição dos elementos oxigênio (amarelo), bismuto (azul) e titânio (vermelho) do $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{20}$ utilizando como precursor o *iso*- TiO_2 -OPM.

5.2.2 - Síntese do titanato de bismuto com fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) a partir dos dois precursores de TiO_2 - Reativo

5.2.2.1 - Caracterização dos materiais

Os difratogramas dos pós precursores de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinados entre 500-900°C por 1 h estão apresentados na Fig. 5.21. A fase perovskita, nos dois difratogramas, pode ser identificada nos pós calcinados à 600°C por 1 h. Os picos centrados em 2θ em aproximadamente 23°, 30°, 32° e 33° correspondem aos planos (1 1 1), (1 1 7), (2 0 0) e (0 0 2) da estrutura ortorrômbica.^{18,49}

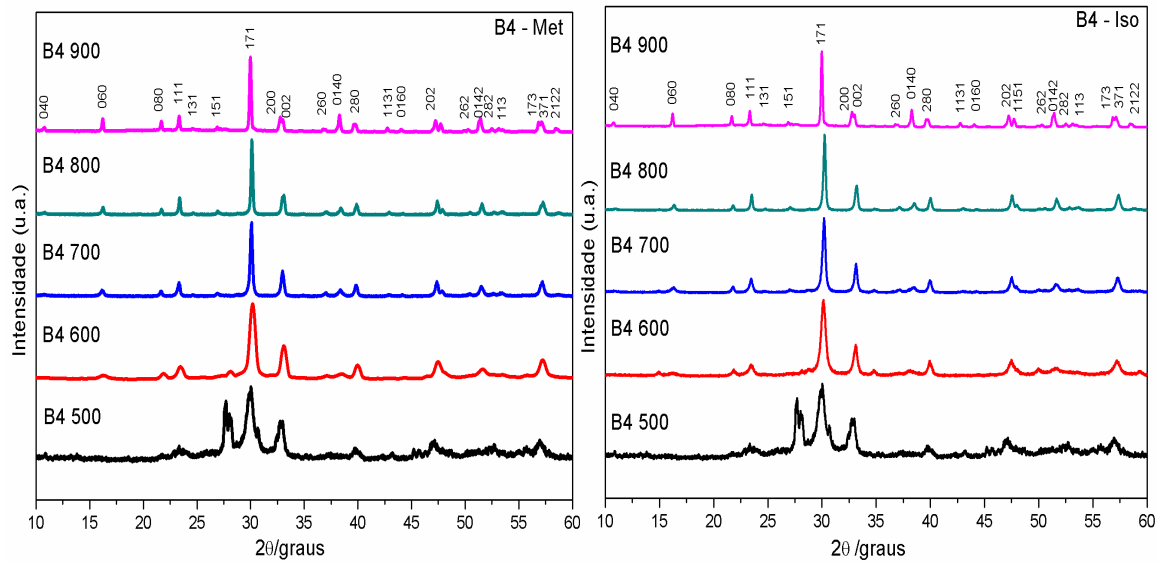


FIGURA 5.21 - Difratoformas de raios X dos materiais para a obtenção da fase perovskita do titanato de bismuto (B4 -Met e B4 - Iso).

TABELA 5.7 - Parâmetros de rede calculados para os pós calcinados de B4.

Temperatura(°C)	a/Å	b/Å	c/Å	Vol. da rede/Å ³
600	5,41	5,44	32,84	967,92
700	5,03	24,72	79,95	9955,32
800	5,04	24,69	79,91	9948,41
900	5,08	24,78	80,15	10062,28

Mais uma vez a espectroscopia Raman foi utilizada para obter informações sobre a composição e a evolução de fases observadas nos difratogramas de DRX obtidos com a variação na temperatura.

A Fig. 5.22 mostra os espectros Raman das amostras com fase perovskita calcinadas em temperaturas diferentes. Nota-se, neste caso, que os materiais calcinados entre 500 – 900 °C por 1 h apresentam espectros diferentes, porém a partir da temperatura de 600 °C começam a aparecer os modos de vibrações referentes à fase perovskita do titanato de bismuto. Entretanto, os espectros mostram que os modos de vibrações se definem apenas no material

calcinado a 900 °C. Esse resultado mostra que a organização estrutural a curta distância é maior em maiores temperaturas. O espectro apresentado mostra modos de vibração intensos em aproximadamente 57, 115, 225, 266, 530 e 847 cm^{-1} , também apresentando vibrações mais fracas, que se mostraram de acordo com os resultados apresentados por DU et al.⁵⁰

As bandas em 225, 266, 326, 530, 560 e 847 cm^{-1} estão correlacionadas aos modos vibracionais internos do octaedro de TiO_6 , já o modo vibracional mais intenso em 57 cm^{-1} corresponde ao movimentos das camadas do material, que ocorre nas estruturas que apresentam mais de uma camada por cela unitária como é o caso do titanato de bismuto na fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$).^{50,51}

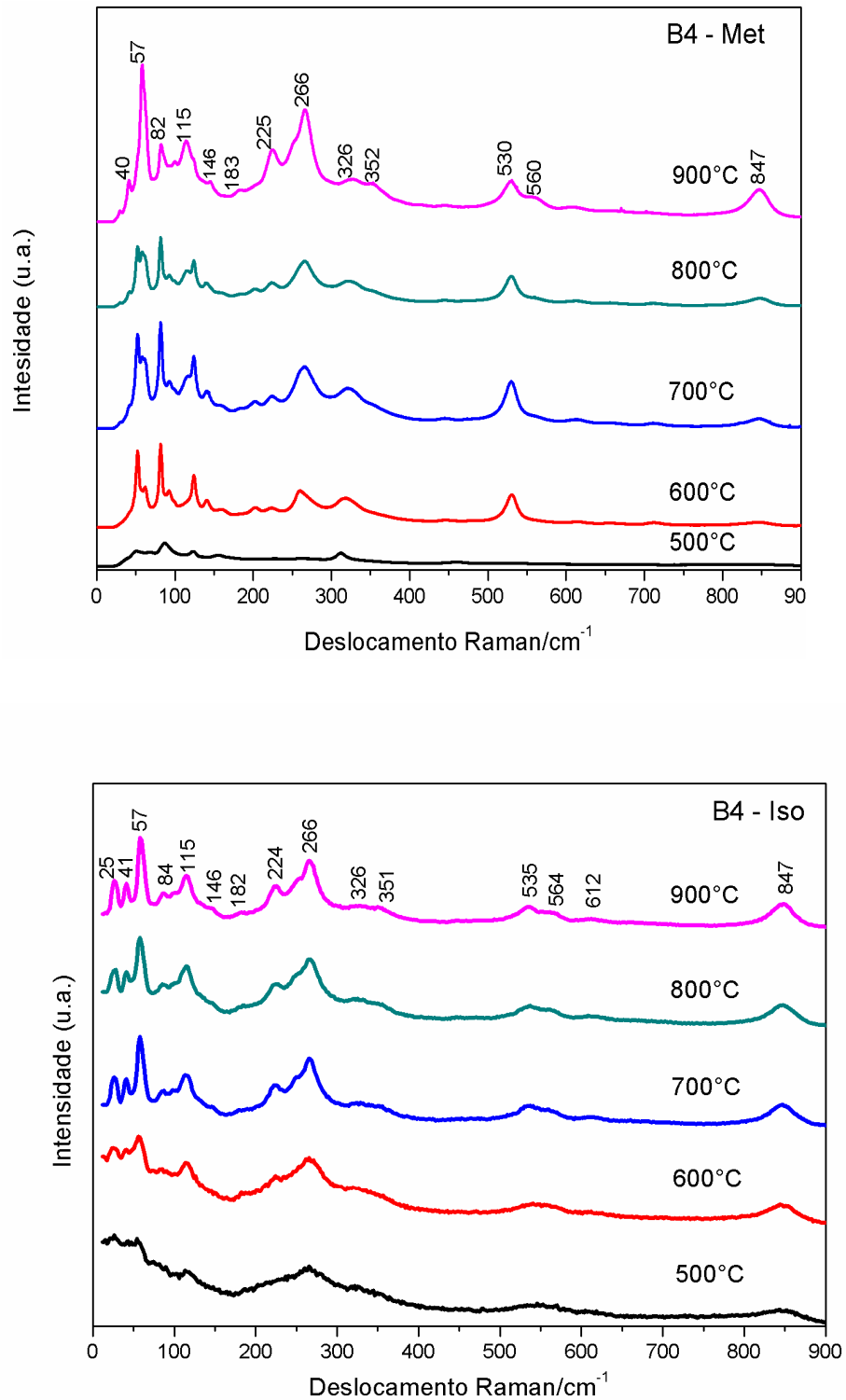


FIGURA 5.22 - Espectros Raman dos materiais sintetizados para obter a fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), calcinados em diferentes temperaturas por 1 h. Foi utilizado um laser em 632,8 nm.

A microscopia eletrônica de varredura (Figs. 5.23 e 5.25) foi realizada com o intuito de avaliar a composição e a morfologia dos materiais obtidos na fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) e também para obter o mapeamento dos elementos constituintes por meio de microanálise por EDS (Fig. 5.24 e Fig. 5.26). Foi possível observar uma distribuição homogênea do titânio, oxigênio e bismuto dos materiais. Além disso, foi observado que as partículas do *iso*- TiO_2 -OPM se apresentaram menores do que as partículas do *met*- TiO_2 -OPM.

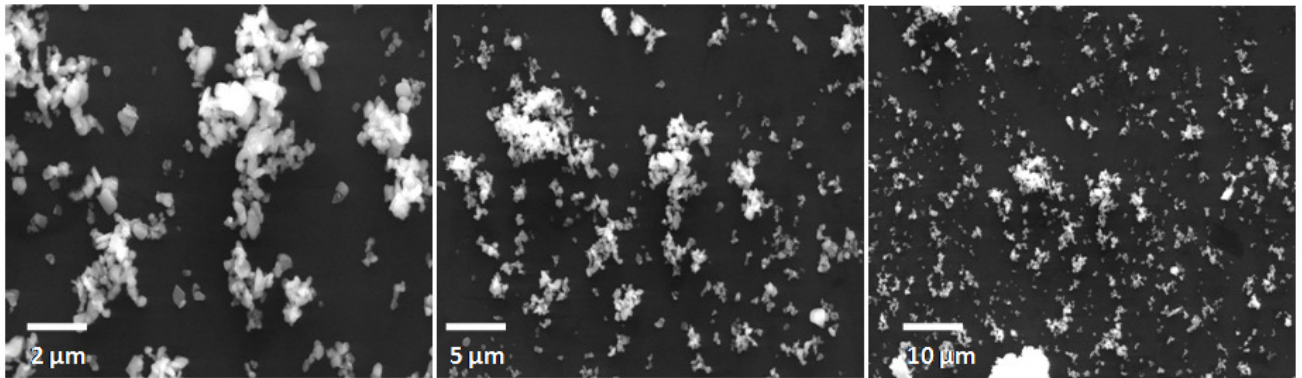


FIGURA 5.23 - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando como pó precursor o *met*- TiO_2 -OPM.

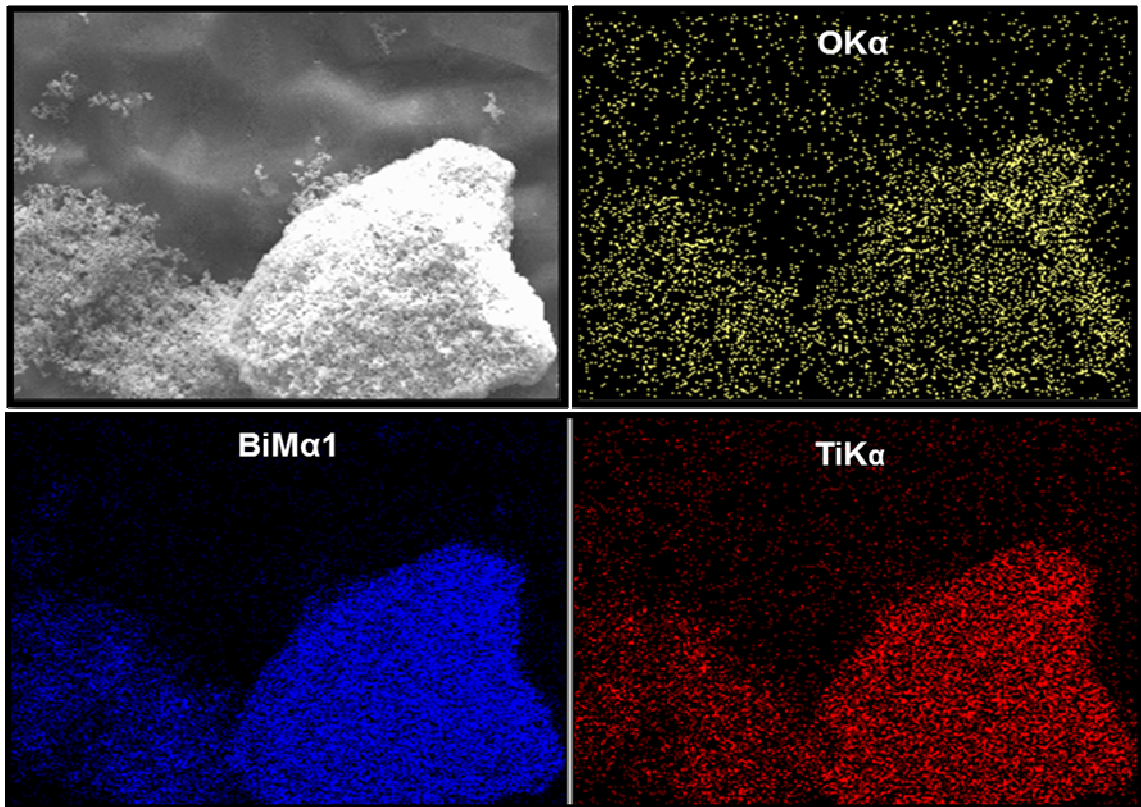


FIGURA 5.24 - Mapeamento de distribuição dos elementos oxigênio (amarelo), bismuto (azul) e titânio (vermelho) do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando como precursor o *met*- TiO_2 -OPM.

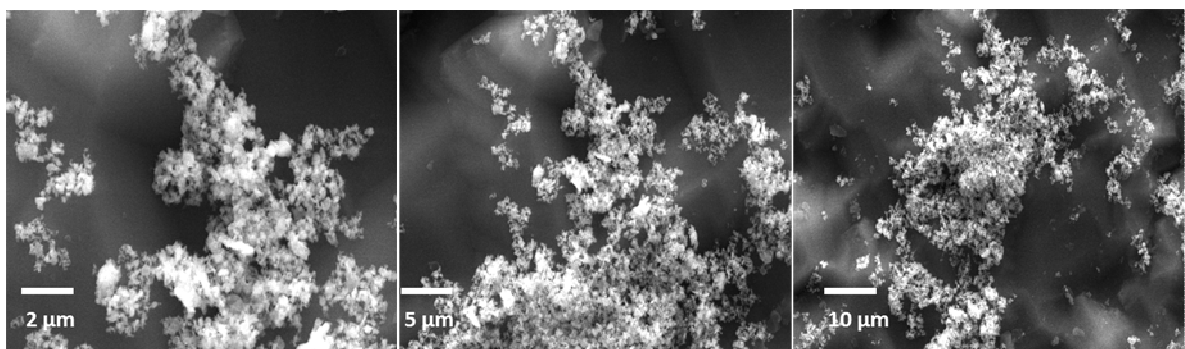


FIGURA 5.25 - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando como pó precursor o *iso*- TiO_2 -OPM.

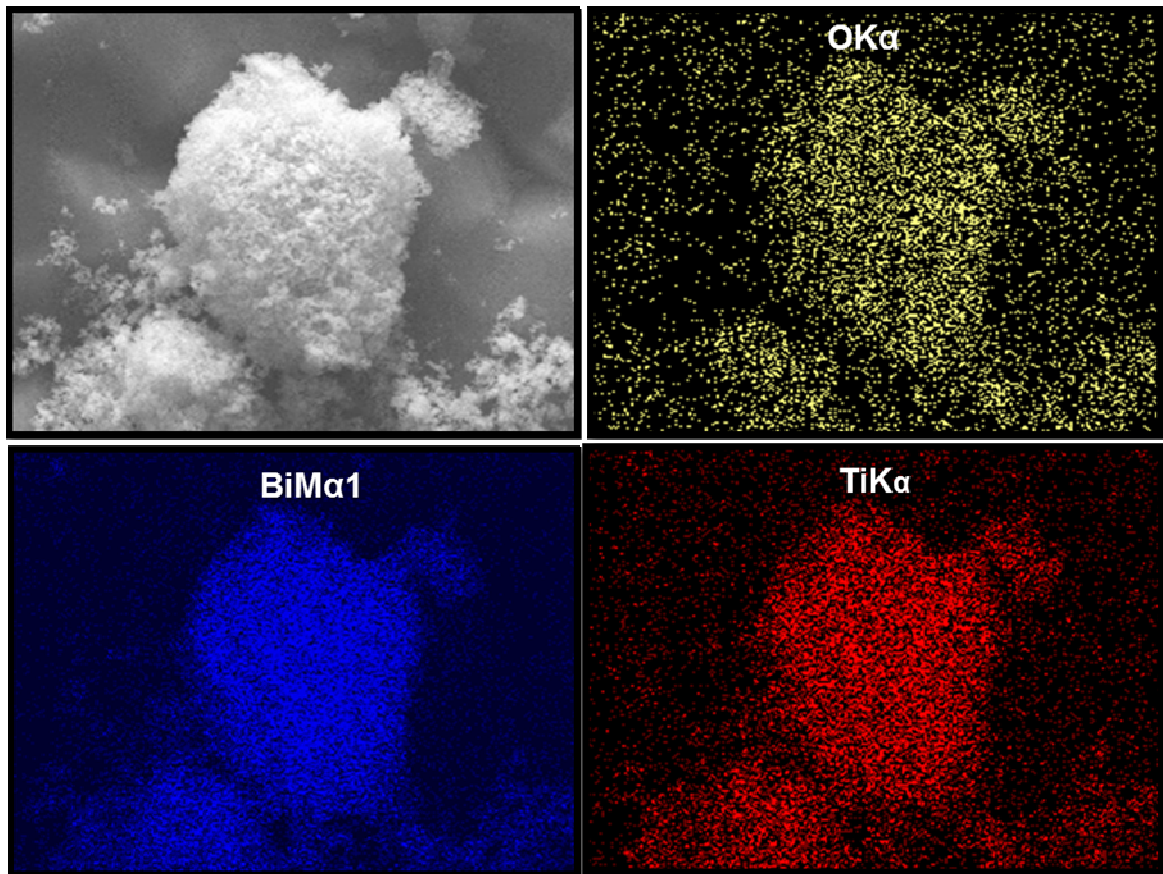


FIGURA 5.26 - Mapeamento de distribuição dos elementos oxigênio (amarelo), bismuto (azul) e titânio (vermelho) do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ utilizando como precursor o *iso*- TiO_2 -OPM.

6 - CONCLUSÃO

O dióxido de titânio reativo ($\text{TiO}_2\text{-OPM}$) foi sintetizado com sucesso pelo método OPM utilizando como precursores o titânio metálico e o isopropóxido de titânio. Quando foi utilizado como precursor o isopropóxido de titânio na síntese do $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ a reação ocorreu em menor tempo do que a síntese que utilizou o titânio metálico como seu precursor, também apresentou uma eficiência maior já que produziu uma quantidade de massa maior. Os dois materiais precursores, o *met* e *iso* - $\text{TiO}_2\text{-OPM}$, apresentaram uma perda de massa em dois estágios no primeiro entre $80\text{-}125^\circ\text{C}$ correspondente a perda de água e o segundo entre $230\text{-}300^\circ\text{C}$ que corresponde ao grupo peroxo presente na superfície. Ambos $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ precursores apresentam uma pequena cristalização e mistura de fases. Através do estudo da rota OPM para a sintetizar o titanato de bismuto em diferentes fases pode-se observar a elevada reatividade dos pós precursores obtidos por esta rota que está relacionada à formação de grupos peroxos na superfície do dióxido de titânio, que gera um ambiente favorável a cristalização do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Quando $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ é utilizado como precursor na síntese destes materiais ocorre a formação de uma fase única, em baixas temperaturas de calcinação que está relacionada à estrutura selenita e perovskita, respectivamente. Esses resultados confirmam a hipótese da elevada reatividade relacionada ao grupo peroxo presente na superfície do dióxido de titânio, utilizando baixas temperaturas de calcinação. As fases foram obtidas numa temperatura de calcinação de 600°C por 1h. Os resultados apresentados neste trabalho mostram cada vez mais que o uso da rota OPM é promissora para síntese de materiais cerâmicos com estruturas mais complexas, utilizando baixas temperaturas de calcinação.

7 - Referências Bibliográficas

1. CROSS, L. E. & NEWNHAM, R. E. "History of ferroelectrics". *Ceramics and Civilization*. In: *High Technology Ceramics - Past, Present and Future*, Am. Ceram. Soc., **3**: 289, 1987.
2. HAERTLING, G. "Ferroelectric ceramics - history and technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**: 797, 1999.
3. CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Lead hafnate (PbHfO₃) perovskite powders obtained by the oxidant peroxo method free from halides and carbon". *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**: 2107, 2002.
4. REYES-CORONADO, D.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C.; COSS, R. & OSKAM, G. "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: brookite and rutile". *Nanotechnology*, **19**: 145605, 2008.
5. WAHI, R. K.; LIU, Y.; FALKNER, J. C. & COLVIN, V. L. "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area". *J. Colloid Interf. Sci.*, **302**: 530, 2006.
6. BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L. & NEVES, G. A. "Síntese de mulita pelo processo sol-gel: uma revisão da literatura". *REMAP.*, **9**: 60, 2014.
7. ANTON, L. B. & BRAGA, A.N.S. "Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização". *Sci Amazon*, **4**: 36, 2015.

8. PECHINI, M .P., "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor". U.S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.
9. LEITE, E. R.; SOUZA, M. G.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: part I. characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition". *Ceram. International* **21**: 143, 1995.
10. DIEBOLD, U. "The surface science of titanium dioxide". *Surf Sci Rep*, **48**: 53, 2003.
11. Di PAOLA, A.; BELLARDITA, M. & PALMISANO, L. "Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst". *Catal Today*, **3**: 36, 2013.
12. ALTOMARE, M.; DOZZI, M.V.; CHIARELLO, G.L.; Di PAOLA, A.; PALMISANO, L. & SELLI, E. "High activity of brookite TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic abatement of ammonia in water". *Catal Today*, **252**: 184, 2015.
13. MANERA, M. G.; TAURINO, A.; CATALANO, M.; RELLA, R.; CARICATO, A.P. & BUONSANTI, R.. "Enhancement of the optically activated NO₂ gas sensing response of brookite TiO₂ nanorods/nanoparticles thin films deposited by matrix-assisted pulsed-laser evaporation". *Sensor Actuat B- Chem*, **161**: 869, 2012.
14. CHOUDHURY, B. & CHOUDHURY, A. "Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase,

anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles". *Physics E*, **56**: 364, 2014.

15. MATHPAL, M. C.; TRIPATHI, A.K.; SINGH, M.K.; GAIROLA, S.P.; PANDLEY, S.N. & AGARWAL, A. "Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles". *Chem Phys Lett*, **555**: 182, 2013.

16. GHANBARY, F.; MODIRSHAHLA, N.; KHOSRAVI, M. & BEHNAJADY, M. A. "Synthesis of TiO₂ nanoparticles in different thermal conditions and modeling its photocatalytic activity with artificial neural network". *J Environ Sci*, **24**: 750, 2012.

17. NOGUEIRA, A. E. ; LONGO, E.; LEITE, E. R. & CAMARGO, E. R. "Visible-light photocatalysis with bismuth titanate (Bi₁₂TiO₂₀) particles synthesized by the oxidant peroxide method (OPM)". *Ceram Int*, **41**: 12073, 2015.

18. NOGUEIRA, A. E. *Propriedades Fotocatalíticas do Titanato de Bismuto Obtido Pela Rota dos Complexos Oxidantes de Peróxido (OPM)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2014. Tese de doutorado, 102 p.

19. XU, X. H.; WANG, M.; HOU, Y.; YAO, W. F.; WANG, D. & WANG, H. "Preparation and characterization of Bi-doped TiO₂ photocatalyst". *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**: 1655, 2002.

20. KIDCHOB, T.; MALFATTI, L.; MARONGIU, D.; ENZO, S. & INNOCENZI, P. "Sol-gel processing of Bi₂Ti₂O₇ and Bi₂Ti₄O₁₁ films with photocatalytic activity". *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**: 2897, 2010.

21. PARK, J.-H.; BAE, J.-S.; CHOI, B.-C. & JEONG, J.-H. "Effect of Nb doping of ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics". *J. Appl. Phys.*, **97**: 064110, 2005.
22. HOU, J.; QU, Y.; KRSMANOVIC, D. & KUMAR, R. V. "Peroxide-based route assisted with inverse microemulsion process to well-dispersed $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocrystals". *J. Nano. Res.*, **12**: 1797, 2009.
23. NOGUEIRA, A. E. ; LONGO, E.; LEITE, E. R. & CAMARGO, E. R. "Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM)". *J Colloid Interface Sci* , **415**: 89, 2014.
24. ZHANG, H.; LÜ, M.; LIU, S.; XIU, Z.; ZHOU, G.; ZHOU, Y.; QIU, Z.; ZHANG, A. & MA, Q. "Preparation and photocatalytic properties of sillenite $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ films". *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 4930, 2008.
25. YAO, W. F.; WANG, H.; XU, X. H.; YANG, X. N.; ZHANG, Y.; ZHOU, J. T.; LIU, Y. H.; SHANG, S. X. & WANG, M. "Photocatalytic property of Zn-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ". *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**: 989, 2003.
26. ZHANG, H.; LÜ, M.; LIU, S.; WANG, L.; XIU, Z.; ZHOU, Y.; QIU, Z.; ZHANG, A. & MA, Q. "Preparation and photocatalytic property of perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films". *Mater. Chem. Phys.*, **114**: 716, 2009.
27. CUMMINS, S. E. & CROSS, L. E. "Electrical and optical properties of ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ single crystals". *J. Appl. Phys.*, **39**: 2268, 1968.

28. CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder". *Chem. Mater.*, **13**: 1181, 2001.
29. TENGVALL, P.; VIKINGE, T. P.; LUNDSTRÖM, I. & LIEDBERG, B. "FT-Raman spectroscopic studies of the degradation of titanium peroxy gels made from metallic titanium and hydrogen peroxide". *J. Colloid Interface Sci.*, **160**: 10, 1993.
30. CAMARGO, E. R.; POPA, M.; FRANTTI, J. & KAKIHANA, M. "Wet-chemical route for the preparation of lead zirconate: An amorphous carbon- and halide-free precursor synthesized by the hydrogen peroxide based route". *Chem. Mater.*, **13**: 3943, 2001.
31. CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & MASTELARO, V. R. "Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route". *J. Solid State Chem.*, **177**: 1994, 2004.
32. GAO, Y.; MASUDA, Y.; SEO, W.-S.; OHTA, H. & KOUMOTO, K. "TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution". *Ceram. Int.*, **30**: 1365, 2004.
33. STOJANOVIC, B.D.; MARINKOVIC, Z.V.; BRANKOVIC, G.O. & FIDANCEVSKA, E. "Evaluation of kinetic data for crystallization of TiO₂ prepared by hydrolysis method". *J Therm Anal Calorim*, **60**: 595, 2000.
34. BAKARDJIEVA, S.; ŠTENGL, V.; SZATMARY, L.; SUBRT, J.; LUKAC, J.; MURAFKA, N.; NIZNANSKY, D.; CIZEK, K.; JIRKOVSKY, J. & PETROVA, N. "Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile:

Correlation between microstructure and photoactivity". *J. Mater. Chem.* **16**: 1709, 2006.

35. DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; CECCATO, R.; PALMISANO, L. & PARRINO, F. "Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water". *J. Phys. Chem. C*, **113**: 15166, 2009.

36. LUÍS, A.M.; NEVES, M.C.; MENDONÇA, M.H. & MONTEIRO, O.C. "Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties". *Mater. Chem. Phys.* **125**: 20, 2011.

37. LIAO, Y.; QUE, W.; JIA, Q.; HE, Y.; ZHANG, J. & ZHONG, P. "Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array". *J. Mater. Chem.* **22**: 7937, 2012.

38. ALEMANY, L.J.; BANARES, M.A.; PARDO, E.; MARTIN-JIMÉNEZ, F. & BLASCO, J.M. "Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system". *Mater Charac.* **44**: 271, 2000.

39. XIE, J.; LU, X.; LIU, J. & SHU, H. "Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications". *Pure Appl. Chem.*, **81**: 2407, 2009.

40. BOLOKANG, A. S.; CUMMINGS, F.R.; DHONGE, B.P.; ABDALLAH, H.M.I.; MOYO, T.; ARENDSE, H.C.C.J.; MULLER, T.F.G. & MOTAUNG, D.E. "Characteristics of mechanical milling on the room temperature ferromagnetism and sensing properties of TiO₂ nanoparticles". *Appl Surf Sci*, **331**: 362, 2015.

41. JOSHI, G. P.; SAXENA, N. S.; MANGAL, R.; MISHRA, A. & SHARMA, T. P. "Band gap determination of Ni-Zn ferrites". Bull. Mater. Sci., **26**: 387, 2003.
42. FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A. & SAMBRANO, J. R. "Determinação de diagrama de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo". Cerâmica, **55**: 88, 2009.
43. KHAN, M.M.; ANSARI, S.A.; PRADHAN, D.; ANSARI, M.O.; HAN, D.H.; LEE, J. & CHO, M.H. "Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies". J. Mater.Chem. A, **2**: 637, 2014.
44. LANDMANN, M.; RAULS, E. & SCHMIDT, W.G. "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂". J. Phys: Condens. Matter **24**: 195503, 2012.
45. REDDY, K.M.; MANORAMA, S.V. & REDDY, A.R. "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles". Mater Chem Phys, **78**: 239, 2002.
46. GUPTA, S.M. & TRIPATHI, M. "A review of TiO₂ nanoparticles". Chinese Sci Bull, **56**: 1639, 2011.
47. MIHAILOVA, B.; BOGACHEV, G.; MARINOVA, V. & KONSTANTINOV, L. "Raman spectroscopy study of sillenites. II. Effect of doping on Raman spectra of Bi₁₂TiO₂₀". J. Phys. Chem Sol., **60**: 1829, 1999.
48. PINTO, A. H.; SOUZA, F. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & CAMARGO, E. R. "Structural and dielectric characterization of praseodymium-modified lead

titanate ceramics synthesized by the OPM route". *Mater. Chem. Phys.*, **130**: 259, 2011.

49. GOLDA, R. A.; MARIKANI, A. & PADIYAN, D. P. "Mechanical synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowders". *Ceram. Int.*, **37**: 3731, 2011.

50. DU, Y. L.; CHEN, G. & ZHANG, M. S. "Grain size effects in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocrystals investigated by Raman spectroscopy". *Solid State Commun.*, **132**: 175, 2004.

51. KOJIMA, S.; IMAIZUMI, R.; HAMAZAKI, S. & TAKASHIGE, M. "Raman scattering study of bismuth layer-structure ferroelectrics". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**: 5559, 1994.