

## ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO PARA TiO<sub>2</sub> EM SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICROONDAS

FABIO CALCAGNO RIEMKE<sup>1</sup>; MAICON DINAEL ÜCKER<sup>2</sup>; RENATO DE GOUVEIA CANTONEIRO<sup>3</sup>; CÁTIA LIANE ÜCKER<sup>4</sup>; CRISTIANE RAUBACH RATMANN<sup>5</sup>; SERGIO DA SILVA CAVA<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [fabio.riemke@gmail.com](mailto:fabio.riemke@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [maicondinael@hotmail.com](mailto:maicondinael@hotmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [renatogouveia1@hotmail.com](mailto:renatogouveia1@hotmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [catiaucker@gmail.com](mailto:catiaucker@gmail.com)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – [cricawr@gmail.com](mailto:cricawr@gmail.com)

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – [sergiocava@gmail.com](mailto:sergiocava@gmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

A Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas é um meio rápido e eficiente na produção de óxidos cerâmicos (TAVARES, 2013), através da aplicação de ondas eletromagnéticas de alta frequência (2,4Ghz) (BEZERRA, 2016) em moléculas polares tem-se uma variação no momento de dipolo e consequentemente um aquecimento por atrito entre as moléculas do solvente.

O controle preciso tanto na taxa de aquecimento quanto na temperatura e tempo de síntese influenciarão nas características do produto final, as sínteses em micro-ondas acontecem dentro de uma célula reacional hermeticamente fechada, onde a variação de temperatura influencia na variação de pressão.

TiO<sub>2</sub> cristalino apresenta-se em três diferentes estruturas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), estas fases são obtidas por isotermas específicas usualmente em temperatura de 140°C em tempos de síntese normalmente inferiores a 1h para este método.

Durante a síntese ocorre cristalização do material com liberação de energia para o meio, este pico exotérmico é compensado pelo controle ativo de potência do equipamento que regula a emissão de micro-ondas para que a temperatura retorne ao valor da isoterma pretendida.

Portanto, com uma baixa taxa de aquecimento e suavização na potência aplicada é possível identificar-se pontos de troca térmica intermediários à isoterma usual para a síntese deste óxido que é de 140°C com 15 min de síntese e taxa de 5°C/min, ou seja, realiza-se uma análise exploratória, via nova síntese com taxa de 2°C/min, suavização de potência e tempo de platô de 15 minutos, porém buscando nova temperatura de cristalização.

Finalmente far-se-á uma síntese final, com taxa de 5°C/min e tempo de 15 minutos, porém agora utilizando-se a nova temperatura de cristalização indicada pela análise exploratória.

Por fim, por meio de caracterização de difração de raios x se buscará comparar os resultados obtidos com os presentes na literatura e, uma análise de Rietveld, demonstrará possíveis divergências e similitudes entre os cristais formados.

### 2. METODOLOGIA

O dióxido de titânio foi obtido através do precursor Isopropóxido de titânio (TiOP). Para definir a quantidade de TiOP para alcançar 0,5g de TiO<sub>2</sub> puro foi feito

o cálculo estequiométrico da reação química, no qual foi determinada a utilização de 1,779g de TiOP, obtendo uma concentração de 0,0062mol/L.

Primeiramente foi preparado 30mL de solução utilizando 95% de álcool e Q.S.P 30mL de água destilada acrescentados num becker juntamente com 1,779g de TiOP. Após para homogeneização a mesma permaneceu sob agitação constante por 10min e fluxo contínuo de nitrogênio para evitar a formação de fases secundárias, como carbonato de titânio.

Posteriormente a solução que já estava no copo reacional foi transferida para célula reacional de teflon, a qual foi acoplada e vedada, visto que se trata de um sistema fechado de síntese.. A síntese foi programada para ocorrer em um tempo de 10min a 140°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Feita a síntese do soluto de TiOP com 95% de álcool, esta foi transferida para um tubo falcon com o intuito de estabilizar o pH e eliminar qualquer resquício de impurezas. Para isso, foram realizadas centrifugações de 5 min a 4000rpm para a lavagem. A primeira medição mostrou pH 5, levemente ácido. Feita a primeira lavagem com água destilada a solução mostrou pH 6. Retirado os falcons da centrifuga e posto numa placa de petri para secar em estufa a 100°C por 24h.

Após secagem do pó, foi submetido a análise de difração de raio-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Com o objetivo de revelar informações sobre a estrutura cristalina do material obtido foi utilizado o método de análise não-destrutivo de Difração de Raios-X (DRX). Para isto foi utilizado um difratômetro de anodo rotatório marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  =1,5406 Å), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 10 a 90° no modo 2 $\theta$  com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s/ponto.

Para obtenção de uma imagem que forneça informações referentes a forma das partículas, bem como dimensão, utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica possui uma alta resolução, capaz de analisar amostras na ordem de nanômetros. Foi operado um Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução (MEV-FEG FEI Magellan 400L).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A etapa de produção dos óxidos está em fase de conclusão, o passo seguinte será a produção de estudos estatísticos e modelagens matemáticas para identificação das variações entre os produtos obtidos.

A análise de Rietveld será realizada para o maior entendimento dos parâmetros de rede das células unitárias obtidas e densidade dos cristais, através da equação de Scherrer serão identificados o tamanho dos cristalitos presentes nos óxidos formados. Como reforço teórico utilizaremos as notações de Kröger-Vink para identificação da distribuição atômica nos sítios cristalinos.

### 4. CONCLUSÕES

A síntese hidrotérmica assistida por microondas apresenta grande benefício tanto aos pesquisadores quanto meio ambiente, o consumo de energia é extremamente baixo, em relação aos métodos tradicionais; o tempo necessário

para a produção dos óxidos desejados é também baixo e a água é um solvente abundante e atóxico.

A facilidade no ajuste de parâmetros possibilita uma miríade de propriedades aos óxidos formados qualificando-os para diversas aplicações de alto desempenho e uma menor temperatura de síntese representa um menor consumo energético para sua produção.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PEREIRA, A. E. Preparação e caracterização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nas fases anatase e rutila por uma nova rota química. **21º CBECIMAT** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil. v21 p 114

BEZERRA, P. C. S. **Síntese e caracterização de  $\text{TiO}_2$  puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise.** 2016. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

GARCIA, A. P. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE  $\text{TiO}_2$  DE ALTA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA OBTIDAS PELO MÉTODO DOS PERÓXIDOS OXIDANTES COMBINADO COM TRATAMENTO SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia) programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

TAVARES, M. T. S. **SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DE  $\text{TiO}_2$ , E APLICAÇÃO EM NANOCOMPÓSITO.** 2013. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.