



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Kelly Alves dos Reis

**Síntese e caracterização de partículas nanométricas predecessoras
de óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n , pelo método sol-gel**

Nova Friburgo

2019

Kelly Alves dos Reis

Síntese e caracterização de partículas nanométricas precessoras de óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n , pelo método sol-gel



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos/Materiais conjugados.

Orientador: Prof. Dra. Solange Francisco do Nascimento

Nova Friburgo

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

R375 Reis, Kelly Alves dos.
Síntese e caracterização de partículas nanométricas
predecessoras de óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n , pelo
método sol-gel / Kelly Alves dos Reis. - 2019.
63 f.: il.

Orientadora: Solange Francisco do Nascimento.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Caracterização de materiais – Teses. 2. Método
sol-gel - Teses. 3. Materiais - Análise térmica - Teses. 4.
Titânio – Teses. 5. Óxido de alumínio – Teses. 6.
Nanotecnologia – Teses. I. Nascimento, Solange Francisco
do. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto
Politécnico. III. Título.

CDU 620.1

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Kelly Alves dos Reis

Síntese e caracterização de partículas nanométricas predecessoras de óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n , pelo método sol-gel

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos/Materiais conjugados.

Aprovado em 05 de julho de 2019.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Solange Francisco do Nascimento (Orientadora)
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro – IPRJ/UERJ

Profa. Dra Valéria Dutra Ramos
Universidade Estácio de Sá

Profa. Dra Mônica Calixto de Andrade
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro – IPRJ/UERJ

Nova Friburgo

2019

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Antonio Amaro Alves dos Reis (*in memoriam*) e Maria Alice Soares Alves dos Reis, por todo apoio e confiança prestados durante todos os anos de estudo.

A professora Solange Francisco do Nascimento, minha orientadora, pelo apoio, inspiração e dedicação ao projeto. Muito obrigada por tudo.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e sua equipe, em especial ao professor Antonio José do Nascimento Dias.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBFP) e sua equipe.

Ao Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE) e sua equipe.

A todos os professores do IPRJ, que colaboraram com a minha formação.

RESUMO

REIS, Kelly Alves. *Síntese e caracterização de partículas nanométricas predecessoras de óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n , pelo método sol-gel*, 2019. 63f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O método sol-gel consiste na transição de um sistema sol para um sistema gel, através das reações de hidrólise e condensação. Esse método é muito utilizado devido à sua versatilidade em obter partículas nanométricas, simples ou multicomponentes, com elevado controle nas reações de síntese e tratamentos térmicos em baixas temperaturas. Esse método foi utilizado para obtenção dos sóis liofilizados de Ti_xO_y/Al_mO_n com diferentes porcentagens do precursor óxido de titânio (10%, 15% e 20%, em massa). Os sóis liofilizados foram caracterizados por meio das técnicas de análise térmica, difração de raios x e análises pelo método Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios x, microscopia eletrônica de transmissão, análise do tamanho de partículas e adsorção e dessorção de nitrogênio. Tais análises foram realizadas com o intuito de obter informações sobre o comportamento térmico, fases presentes, tamanho de partículas e uniformidade das amostras. Os resultados obtidos indicam que a metodologia sol-gel utilizada promoveu a síntese de predecessores de óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n , com partículas nanométricas, de aspecto morfológico com predominância esférica, e elevada dispersão das fases presentes, com baixa cristalinidade. Adicionalmente, a quantidade do precursor de Ti_xO_y teve influência no tamanho das partículas sintetizadas, bem como no tamanho do cristalito das fases presentes. Na proporção de 20% de Ti_xO_y em Al_mO_n , foram obtidas partículas menores e, por conseguinte, maior área específica. Nesse contexto, o tamanho médio dos cristalitos de TiO_2 aumentou com o aumento da quantidade deste precursor.

Palavras-chave: Óxido de alumínio. Óxido de titânio. Método sol-gel. Nanopartículas. Mistura de Óxidos.

ABSTRACT

REIS, Kelly Alves. *Synthesis and characterization of precursors mixed oxides of Ti_xO_y/Al_mO_n , by sol-gel method*. 2019. 63f. Dissertation (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The sol-gel method consists of the transition from a sol system to a gel system through hydrolysis and condensation reactions. This method is widely used due to its versatility in obtaining simple or multicomponent nanometric particles, with high control in synthesis reactions and low temperature heat treatments. This method was used to obtain Ti_xO_y / Al_mO_n lyophilized sols with different percentages of the titanium oxide precursor (10%, 15% and 20% by mass). The lyophilized sols were characterized by thermal analysis, x-ray diffraction and Rietveld analysis, scanning electron microscopy, x-ray dispersive energy spectroscopy, transmission electron microscopy, particle size analysis and adsorption and desorption nitrogen analysis. These analyzes were performed in order to obtain information about the thermal behavior, present phases, particle size and uniformity of the samples. The obtained results indicate that the sol-gel methodology used promoted the synthesis of Ti_xO_y / Al_mO_n mixed oxide predecessors with spherical predominance, nanometric particles, and high dispersion of the present phases, with low crystallinity. Additionally, the amount of Ti_xO_y precursor had an influence on the size of the synthesized particles as well as on the crystallite size of the present phases. In the proportion of 20% of Ti_xO_y in Al_mO_n , smaller particles and therefore larger specific area were obtained. In this context, the average size of TiO_2 crystallites increased with increasing amount of this precursor.

Keywords: Aluminium oxide. Titanium oxide. Sol-gel method. Nanoparticles. Oxide Mixture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas Cristalinas da Titânia: Rutilo, Anatase e Brookite.....	14
Figura 3 - Esquema simplificado do processo Sol-Gel.....	19
Figura 4 - Curva Típica de TG	24
Figura 5 - Curva típica de DTA	25
Figura 6 - Comportamento térmico do sol liofilizado predecessor de 10% TiO_2/Al_2O_3	32
Figura 7 - Comportamento térmico do sol liofilizado predecessor de 15% TiO_2/Al_2O_3	33
Figura 8- Comportamento térmico do sol liofilizado predecessor de 20% TiO_2/Al_2O_3	34
Figura 9 - Difractogramas de raios X dos sóis liofilizados predecessores óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n	35
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura do sol predecessor de 10% Ti_xO_y/Al_mO_n	40
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura do sol predecessor de 15% Ti_xO_y/Al_mO_n	41
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura do sol predecessor de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n	42
Figura 13 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado predecessor de 10% Ti_xO_y/Al_mO_n	44
Figura 14- Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado predecessor de 15% Ti_xO_y/Al_mO_n	45
Figura 15 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado predecessor de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n	46
Figura 16 - Microscopia eletrônica de transmissão do sol predecessor de 10% Ti_xO_y/Al_mO_n	48
Figura 17 - Microscopia eletrônica de transmissão do sol predecessor de 15% Ti_xO_y/Al_mO_n	49
Figura 18 - Microscopia eletrônica de transmissão do sol predecessor de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n	50
Figura 19 - Microscopia eletrônica de transmissão dos sóis predecessores da série Ti_xO_y/Al_mO_n	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem, em peso, dos elementos encontrados na análise de Raio X para os sóis liofilizados predecessores da série $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	38
Tabela 2 - Análise do tamanho de partículas.	53

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	9
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
1.1	Alumina	11
1.1.1	<u>Estrutura cristalina</u>	11
1.1.2	<u>Propriedades e Aplicações</u>	11
1.2	Titânia	12
1.2.1	<u>Estrutura cristalina</u>	13
1.2.1	<u>Propriedades e Aplicações</u>	15
1.3	Nanocompósito TiO₂-Al₂O₃	16
1.4	O processo sol-gel	18
2	OBJETIVO	21
2.1	Objetivo Geral	21
2.2	Objetivos Específicos	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Materiais	22
3.2	Métodos	23
3.2.1	<u>Preparação das Amostras</u>	23
3.2.2	<u>Métodos de Caracterização</u>	23
3.2.2.1	Análise Térmica.....	24
3.2.2.2	Difração de Raios X e Análise pelo Método Rietveld.....	25
3.2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	26
3.2.2.4	Análise do Tamanho de Partículas.....	28
3.2.2.5	Método Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	Caracterização dos sóis liofilizados de Ti_xO_y/Al_mO_n	29
4.1.1	<u>Análise Térmica</u>	29
4.1.2	<u>Difração de Raios X e Análise pelo Método de Rietveld</u>	35

4.1.3	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</u>	38
4.1.4	<u>Análise do Tamanho de Partículas</u>	52
4.1.5	<u>Adsorção e Dessorção de Nitrogênio</u>	53
	CONCLUSÃO	55
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	58
	REFERÊNCIAS	58

INTRODUÇÃO

“Nanociência é o estudo da natureza em escala nanométrica e nanotecnologia é a aplicação desse conhecimento para a criação de produtos e serviços” (MAMANI, 2009).

Recentemente vem surgindo pesquisas que se aprofundam nas técnicas de fabricação de nanomateriais visando a obtenção de materiais com propriedades modificadas, melhoradas ou custos de fabricação reduzidos. Os nanomateriais apresentam partículas da ordem de 100 nanômetros, podendo chegar a 1 nanômetro (MAMANI, 2009).

Óxidos inorgânicos têm grande importância nas indústrias de cerâmica e de vidro e vem sendo estudados para diferentes aplicações.

O óxido de alumínio, também conhecido como alumina, é um dos óxidos mais utilizados na indústria de cerâmicas avançadas por apresentar baixo custo, elevada resistência mecânica e alta resistividade elétrica. Este óxido apresenta diversas fases cristalográficas sendo a fase α -Al₂O₃ a fase mais termodinamicamente estável.

O dióxido de titânio, também conhecido como titânia, vem ganhando destaque nos últimos anos por apresentar elevada dureza, baixa reatividade química, baixa toxicidade e baixo custo, além de apresentar diversas aplicações como em fotocatalise, pigmento para tintas brancas, materiais hidrofóbicos, protetor corrosivo, entre outras. Este material apresenta três estruturas cristalinas: rutilo, anatásio e bruquita (brookite).

O óxido de titânio sintetizado com o óxido de alumínio tem por objetivo melhorar as propriedades físicas e mecânicas de seus componentes de forma isolada. Dentre várias técnicas, o método sol-gel pode ser utilizado para a síntese desses óxidos.

O processo sol-gel resulta em materiais nanoestruturados e tem por base a síntese química de óxidos envolvendo materiais precursores hidrolisáveis (orgânicos ou inorgânicos) e o sistema pode sofrer a transição sol-gel. Apesar dos custos relativamente altos dos reagentes, é um método vantajoso quando comparado a outros métodos de síntese pois apresenta melhor homogeneidade, requer baixas temperaturas e pode ser utilizado para deposição uniforme de filmes de óxidos.

Os filmes de óxidos são depositados nos substratos principalmente por duas técnicas: "dip-coating" (processo de imersão) e "spin-coating" (processo de espalhamento através do movimento de rotação do substrato).

Dentre os instrumentos utilizados para visualização e caracterização de nanomateriais, possibilitando o estudo de suas propriedades morfológicas, microestruturais, ópticas e de superfície, pode-se destacar: difração por raios X, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas da área superficial específica (BET).

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Alumina

Conhecida por óxido de alumínio, a alumina é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica devido a suas propriedades estruturais, químicas e morfológicas (ALVES, 2005).

A principal matéria-prima para a produção de alumina é a bauxita, um mineral descoberto em 1821 pelo geólogo francês Pierre Berthier. (TABARELLI, 2012).

1.1.1 Estrutura Cristalina

A alumina apresenta diversas fases cristalográficas: α -alumina e aluminas de transição (γ , δ , θ , κ , η , ρ). A fase α - Al_2O_3 é a mais estável estruturalmente, sendo formada em temperaturas acima de 900°C (TABARELLI, 2012). Esta fase também é conhecida como “corundum”. As aluminas de transição são as fases intermediárias metaestáveis formadas durante a calcinação (SILVA; FARIA, 2014).

Esses óxidos são classificados de acordo com seu arranjo cristalino e a quantidade de água presente em sua estrutura. Para razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a um, a alumina é classificada como diáspora ou boemita. Para razões iguais a três, é dada a nomenclatura de bayerita, gibsite ou nordstrandita (NASCIMENTO, 2005).

Em 2014, Silva & Faria destacaram o baixo custo da alumina como principal motivo de sua ampla gama de aplicações.

1.1.2 Propriedades e Aplicações

As propriedades das aluminas podem ser modificadas de acordo com uma série de fatores como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura (SILVA; FARIA, 2014).

Segundo Castro, (2005), a primeira aplicação prática da alumina ocorreu no início do século XX como isolante para velas de ignição e equipamentos de laboratório sendo, em seguida, utilizado na área da engenharia mecânica e da eletrônica.

Alves, 2005, destacou como principal utilização da alumina a fabricação de materiais refratários, abrasivos, porcelanas e cerâmicas avançadas.

Em 2005, Nascimento citou como aplicações da alumina em dispositivos óticos, coberturas protetoras antioxidativas, membranas, catalisadores e suportes catalíticos devido às suas propriedades de estabilidade térmica e química e elevada transparência. Além disso, o óxido de alumínio é muito utilizado como isolantes elétricos por possuir alta resistência elétrica (NASCIMENTO, 2005).

Tabarelli, 2012, também destacou a utilização da alumina em suporte para catalisadores devido a sua dureza, resistência a fratura, resistência a maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos, elevada temperatura de fusão (aproximadamente 2050°C) e alta estabilidade térmica, além de sua resistividade elétrica. A fase mais utilizada neste tipo de aplicação é a γ - Al_2O_3 .

O óxido de alumínio também pode ser utilizado como biomaterial. Alguns testes demonstram que implantes a base de alumina apresentam elevada resistência à fadiga estática e dinâmica e boa resistência ao crescimento subcrítico de trinca e falha por impacto. Além dessas características, devido à combinação de alta resistência a corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e moderada resistência mecânica, a alumina é muito utilizada em próteses de quadril e implante dentário (SÁ; MORAES, 2004).

A fase mais termodinamicamente estável da alumina, α - Al_2O_3 , apresenta elevada resistência ao calor e à corrosão e boa resistência mecânica. Além disso, possui elevada dureza e por isso é considerada um dos mais importantes materiais cerâmicos (SILVA; FARIA, 2014).

Pesquisas demonstram que o método sol-gel tem sido amplamente utilizado na síntese desses óxidos (ALVES, 2005).

1.2 Titânia

Conhecida como óxido de titânio (TiO_2), a titânia é um óxido de coloração branca, semicondutor, encontrada em abundância na natureza e possui baixa toxicidade, resistência a corrosão, boa fotoestabilidade, fotosensibilidade e baixo custo (PENA, 2015).

Adicionalmente, apresenta uma boa estabilidade química em uma ampla faixa de pHs, sendo não volátil e insolúvel. Possui ponto de fusão de 1800°C e baixa condutividade térmica (GIAMELLO, et al., 2009).

1.2.1 Estrutura Cristalina

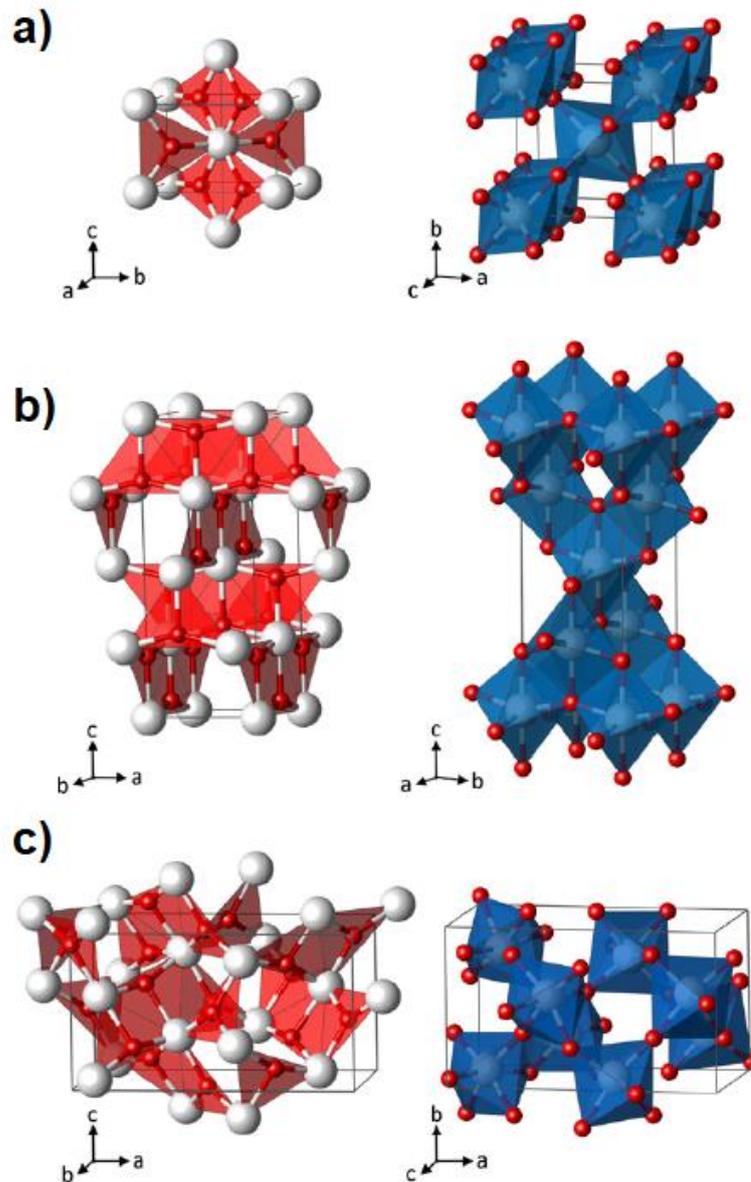
O TiO_2 é um óxido metálico abundante que constitui cerca de 0,44% da crosta terrestre, cuja produção mundial é estimada em, aproximadamente 4,3 milhões de toneladas (NEVÁREZ-MARTÍNEZ, et al., 2017).

Este composto é encontrado na natureza sob a forma de três diferentes polimorfos: rutilo, anatase e bruquita (brookite), conforme mostrado na Figura 1.

Nos três estados polimorfos, a unidade da estrutura fundamental é um octaedro $[\text{TiO}_6]$. Os arranjos desses octaedros no espaço originam as três diferentes estruturas cristalinas. Os octaedros $[\text{TiO}_6]$, na fase rutilo, unem-se entre si através das arestas, ao longo do eixo c, formando cadeias, e, posteriormente, essas cadeias são unidas através dos oxigênios compartilhados dos vértices dos octaedros $[\text{TiO}_6]$, formando uma estrutura tridimensional, como mostrado na Figura 1-a. Na fase anatase, os octaedros $[\text{TiO}_6]$ são compartilhados, unicamente, pelos vértices, formando a estrutura tridimensional, o que pode ser visto na Figura 1-b. Já a estrutura cristalina da bruquita (brookite) é um pouco mais complicada, possuindo octaedros $[\text{TiO}_6]$ compartilhados tanto pelas arestas, como pelos vértices (LI, et al., 2015) como mostrado na Figura 1-c.

Do exposto, pode-se dizer que cadeias lineares de octaedros $[\text{TiO}_6]$ podem apenas nuclear fases rutilo, enquanto cadeias enviesadas de octaedros $[\text{TiO}_6]$ nucleiam fases anatase. Anatase e rutilo cristalizam-se na forma tetraédrica, já a fase cristalina bruquita cristaliza-se na forma ortorrômbica.

Figura 1 - Estruturas Cristalinas da Titânia: Rutilo, Anatase e Brookite.



Fonte: LANDMANN; RAULS; SCHIMIDT, 2012

A fase Rutilo é a mais comum e a mais estável termodinamicamente, em condições ambientais. Contudo, quando o tamanho da partícula se situa entre 10 – 20 nm, a fase anatase é a mais estável.

O Rutilo pode ser obtido através do aquecimento da fase anatase, metaestável, acima de 800°C. No entanto, a mudança das fases polimórficas não é reversível, pois a transição ocorre de uma fase metaestável para outra estável termodinamicamente.

A transição de fase é influenciada por vários fatores, tais como, concentração de defeitos no “bulk” e na superfície, além do tamanho de partícula, sendo nucleação e crescimento os mecanismos que regem essa transformação.

A fase bruquita possui maior instabilidade, sendo mais difícil de ser sintetizada, apresentando pouca aplicabilidade e alto custo de produção (PENA, 2015).

1.2.1 Propriedades e Aplicações

As propriedades físicas e químicas dos polimorfos de TiO_2 são diferentes para cada uma das fases cristalinas. Diferenças nas celas unitárias, no grau de empacotamento, são responsáveis por esse efeito.

A principal aplicação comercial do óxido de titânio é como pigmento para tintas brancas devido à sua alta opacidade, estabilidade e abundância. Por ser o pigmento mais branco e brilhante, produzido industrialmente, é utilizado como alvejante nas confecções de plásticos, papéis, tintas e dentifrícios, desde o início de sua exploração comercial, datada do início do século XX (BRAZ DA SILVA FILHO, 2006).

Sua elevada estabilidade química e mecânica confere ao TiO_2 aplicações como revestimentos anticorrosivos (JAMES, et al., 2001). Também é usado em catálise heterogênea, em células solares para produção de hidrogênio e energia elétrica, derivados elétricos, tais como varistores, e desempenha a função de biocompatibilidade, em implantes ósseos (JAMES, et al. 2001).

O TiO_2 é um importante semicondutor, com estabilidade a longo prazo, sendo considerado, por anos, um dos melhores fotocatalisadores. Isso se deve à sua natureza de aceitabilidade ambiental atóxica, elevada fotoestabilidade, baixo custo e seu potencial redox, relativamente alto.

Aplicações de TiO_2 incluem degradação fotocatalítica de contaminantes, purificação de água, biosensores, distribuição controlada de fármacos, entre outras.

A atividade fotocatalítica do TiO_2 depende, significativamente, da fase cristalina e da micromorfologia das partículas. As fases anatase e rutilo são empregadas, amplamente, em fotocatalise.

O polimorfo anatase apresenta maior atividade fotocatalítica, pois, uma vez excitado pela luz, apresenta elevada capacidade de absorver oxigênio e seus íons, além de baixa recombinação elétron-buraco, quando comparada ao rutilo.

Os revestimentos de TiO_2 quando aplicados a substratos transparentes, como por exemplo vidros e plásticos, podem apresentar uma propriedade autolimpante (TRAJANO DA SILVA NETO, 2013). Esta característica vem sendo estudada e algumas empresas já utilizam esse óxido como recobrimento em vidros de janelas e tecidos (M. M. VIANA, 2011).

Trajan da Silva Neto (2013) destaca a aplicação de filmes finos de TiO_2 em filtro óptico, sensores de gás, membrana cerâmica, catalisador e células solares sensibilizadas, devido às suas propriedades estruturais, ópticas e de transporte.

A fase anatase é a que mais têm se destacado para se aplicar às células solares, devido ao seu alto grau de empacotamento e área superficial. Estas observações interferem diretamente na eficiência das células solares e são atribuídas basicamente à energia de superfície de cada fase, como à sua morfologia, que depende do tamanho, da porosidade, da espessura e da sinterização dos filmes.

A semicondutividade desse óxido permite sua utilização em fotocatalise, na geração de energia solar através da construção de células fotovoltaicas (SILVA, 2012). Além disso, quando exposto aos raios UV a titânia é capaz de absorver grande parte desses raios, podendo gerar radicais hidroxilas em meio aquoso e por esse motivo é indicada como material fotocatalisador— acelera processos de transformações moleculares através de uma radiação eletromagnética — para a degradação de poluentes orgânicos na água (BRAZ DA SILVA FILHO, 2006).

Este óxido destaca-se também pelo uso na remoção de gases, decomposição de poluentes atmosféricos e sensores de gases (D'ALESIO, 2013).

1.3 Nanocompósito $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Um nanocompósito é um compósito em que uma das fases, pelo menos, possui dimensões em escala nanométrica (1 a 100 nm) e que oferece propriedades melhores que seus componentes individuais (VIANA, 2011). Os nanocompósitos despontam

como alternativas possíveis às limitações das propriedades dos microcompósitos e monolitos. Nesse nível escalar, as interações entre as interfaces das fases tornam-se, amplamente, melhoradas (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009).

Estudos têm demonstrado que os materiais e estruturas em escala nanométricas e até subnanométricas podem apresentar características que lhe são peculiares, não-convencionais, diferenciadas dos mesmos em escala macroscópica (“bulk”). Os materiais e estruturas nessas dimensões podem ter novas propriedades físicas ou apresentar novos fenômenos físicos, como já conhecidos para alguns casos, apenas variando de subnanômetros a várias centenas de nanômetros, o tamanho dessas partículas e estruturas. Portanto, a possibilidade de existir propriedades físicas completamente desconhecidas, associadas a dimensões subnanométricas e nanométricas, tem impulsionado cada vez mais pesquisas nessa área, sempre com o intuito de não apenas entender tal comportamento, mas desenvolver aplicações tecnológicas. Não há dúvidas que também é uma área multidisciplinar, envolvendo conhecimentos de física, química, engenharia de materiais e etc (CAO, 2004).

Importante observar que alguns estudos, em nanomateriais, têm citado um “tamanho crítico” de partículas, que seria um nível particular de tamanho, abaixo do qual, mudanças nas propriedades são constatadas (CAO, 2004).

As características do óxido de alumínio e do óxido de titânio são alteradas quando esses óxidos são sintetizados, nanometricamente.

A titânia adicionada à alumina resulta em uma melhoria das propriedades físicas do material, como o aumento da dureza, da resistência à abrasão, da resistência à flexão e da resistência à fratura (KOVALEVA, 2014).

Os compostos de alumina e titânia apresentam alta dureza, baixa expansão térmica e baixa condutividade térmica. Devido a estas propriedades esses nanocompósitos podem ser utilizados em materiais de construção e revestimento de alto desempenho que requerem barreiras de isolamento térmico (KOVALEVA 2014).

Estudos vêm demonstrando que materiais revestidos com camadas de Al_2O_3 - TiO_2 apresentam proteção contra corrosão, desgaste e erosão (KOVALEVA, 2014).

Por possuir boa estabilidade térmica, mecânica e química, esse composto é utilizado também em aplicações como catalisadores, células solares, fotocatalítico e autolimpeza (ARIER; TEPEHAN, 2014).

A atividade fotocatalítica TiO_2 (3,2eV, fase anatase e 3,02eV fase rutilo) acontece na extensão da radiação UV, limitando a aplicação desse material, em outras faixas de radiação eletromagnética. Dopagem de TiO_2 com íons aliovalentes W^{6+} ou Fe^{3+} mostraram que a extensão espectral da atividade fotocatalítica foi elevada para regiões do visível e IV (SEDNEVA, LOKSHIN, et al., 2012) (SEDNEVA, LOKSHIN, et al., 2011) (SEDNEVA, LOKSHIN, et al., 2011).

Nesse sentido, (SEDNEVA, LOKSHIN, et al., 2012) e (SEDNEVA, LOKSHIN, et al., 2012), estudaram a dopagem de TiO_2 com Al_2O_3 , em diversas composições, sendo observado que todos os compósitos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram atividade fotocatalítica superior ao TiO_2 não dopado.

Foi verificado também, que a extensão espectral dessa atividade fotocatalítica pode ser elevada para extensão do visível, em decorrência do desenvolvimento de compósitos nanoestruturados multifásicos, formado por dois semicondutores, com diferenças de condutividade: TiO_2 , pela presença do íon aliovalente e, em contrapartida, o Al_2O_3 , pela presença do cátion titânio, em sua estrutura.

1.4 O processo sol-gel

O processo sol-gel surgiu da dificuldade de se combinar um composto orgânico com um composto inorgânico e recebeu esse nome pois é caracterizado pela transição de uma fase sol para uma fase gel (TABARELLI, 2012).

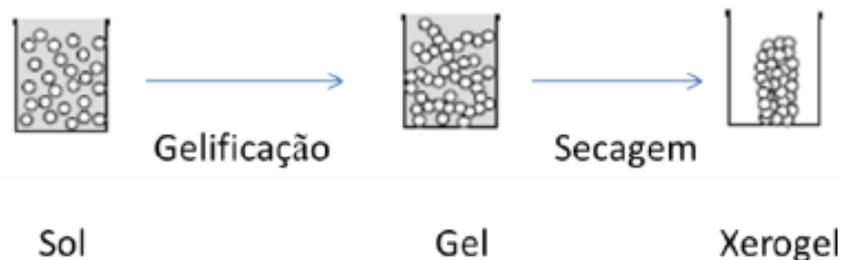
Este método apresenta algumas vantagens quando comparado a outros métodos de processamento, como: variedade de materiais que podem ser obtidos (filmes, partículas, fibras, compósitos, etc), melhor homogeneidade, controle químico da morfologia, menor temperatura de síntese e baixo custo (BALESTRA, 2009). Tais vantagens o tornam o método mais utilizado para síntese de materiais cerâmicos, óxidos nanoestruturados na preparação de filmes finos, pós e membranas (D'ALESIO, 2013).

Este processo consiste em um método de síntese química que compreende duas etapas: a formação do sol, que envolve a hidrólise e a condensação dos prédomos, seguida pela formação do gel, que compreende a fase de policondensação, também chamada de gelificação, da suspensão coloidal (SILVA, 2016).

A primeira fase, que corresponde a hidrólise de alcóxidos precursores, ocorre na presença de água e um catalisador. Esta reação libera um respectivo álcool e origina os grupos hidroxilas (OH). Em seguida ocorrem reações de condensação entre esses grupos hidroxilas resultando na formação de um sol (PENA, 2015). A adição de um catalisador, que pode ser ácido, básico ou neutro, provoca a alteração do pH da solução, favorecendo deste modo a policondensação. Essa reação promove a transição da solução do estado líquido para o estado viscoso (gel) (SILVA, 2016).

Como mostrado na Figura 2, depois da formação do gel, ocorre o processo de secagem. Este processo consiste na expulsão do líquido presente nos poros da solução viscosa resultando em uma redução de volume, redução do tamanho dos poros e aumento da resistência. Esta etapa de secagem leva à formação de um estado do gel caracterizado por alta porosidade e uma grande área superficial (PENA, 2015). Este passo irá determinar o tipo de material obtido. Em condições normais de pressão (evaporação) o resultado será um xerogel (Figura 2). Para condições acima do ponto crítico o resultado será um aerogel. Já quando a solução é congelada e posteriormente sublimada, o resultado será um criogel (SILVA, 2016).

Figura 2 - Esquema simplificado do processo Sol-Gel.



Fonte: D'ALESIO, 2013.

O processo sol-gel apresenta poucas desvantagens com relação a outros métodos de síntese: custo elevado da matéria-prima, grande contração do material durante o processo de secagem e densificação, maior tempo para conclusão do processo, poros residuais muito finos e apresenta grupos hidroxilas e carbonos residuais (D'ALESIO, 2013).

Este é um processo muito utilizado na confecção de vidros, materiais cerâmicos e materiais vitro-cerâmicos (ALVES, 2005).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é sintetizar partículas nanométricas precursoras de óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n , com elevada dispersão entre essas fases, pelo método sol-gel, em três composições nominais de 10, 15 e 20% de Ti_xO_y em Al_mO_n .

2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar os precursores nanométricos de óxidos mistos Ti_xO_y/Al_mO_n nas composições nominais de 10, 15 e 20% de Ti_xO_y em Al_mO_n , utilizando acetilacetona para controlar as velocidades de hidrólises e condensação dos precursores alcóxidos.
2. Avaliar a influência dos parâmetros de síntese sobre as propriedades morfológicas, estruturais e de dispersão dos constituintes.
3. Caracterizar os precursores sintetizados através de diferentes técnicas como difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análises térmicas (TG/DTA/DSC), medidas da área superficial específica (BET) e análises do tamanho de partículas pelo método de espalhamento dinâmico de luz.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n foram sintetizados pela tecnologia sol-gel no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). O pó foi liofilizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Os ensaios de caracterização do pó liofilizado foram também realizados no INT e o ensaio de microscopia eletrônica de transmissão foram realizados no Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE).

3.1 Materiais

Para a síntese dos óxidos de Ti_xO_y/Al_mO_n foram utilizados os seguintes materiais:

- isopropóxido de alumínio;
- água ultra pura (Milli-Q);
- ácido Nítrico;
- água deionizada;
- isopropóxido de titânio (MERK);
- álcool isopropílico;
- acetilacetona;
- agitador magnético;
- balança de precisão digital;
- câmara seca;
- béquer;
- pipeta;
- balão tritubulado;
- condensador;
- proveta graduada;
- almofariz com pistilo;
- formas de gelo.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das Amostras

Em câmara seca foi pesado 40 g de isopropóxido de alumínio em uma balança de precisão digital, macerado e colocado em balão tritubulado. O balão foi fechado e retirado da câmara.

Foi adicionado ao balão 353 mL de água mililiq aquecida entre 80 e 90°C sob agitação e refluxo. Nessas condições experimentais o meio reacional foi mantido por 1 hora para reação de hidrólise.

Foi adicionado 50 ml de ácido nítrico para formação do sol. Na peptização, o pH da solução foi verificado em torno de 1.

Duas horas depois da peptização foi adicionado 100 ml de água deionizada aquecida e, em seguida, foi adicionada a solução de titânio (isopropóxido de titânio + álcool isopropílico + acetilacetona) sob agitação e aquecimento por 5 minutos. Foi utilizada a razão acetilacetona: Ti de 2:1.

O sol foi deixado sob refluxo, agitação e aquecimento por um período de aproximadamente 18 h, a partir da etapa de peptização.

O sol foi retirado do refluxo, congelado e, em seguida, liofilizado.

Este procedimento foi repetido três vezes variando as porcentagens da solução de titânio: 10, 15 e 20% em massa.

A amostra congelada foi liofilizada. Durante a liofilização, a água é removida por sublimação da amostra sob vácuo. Este método de secagem preserva as características microestruturais originais do material já que não ocorre degradação do mesmo. A liofilização completa ocorre em torno de 7 dias.

3.2.2 Métodos de Caracterização

Esta seção tem por objetivo esclarecer os métodos aplicados para os ensaios de caracterização dos sóis liofilizados de óxido de alumínio e óxido de titânio, bem como os equipamentos utilizados em cada um dos ensaios.

A caracterização foi realizada no sol liofilizado e no pó reconstituído depositado sob substrato de vidro.

3.2.2.1 Análise Térmica

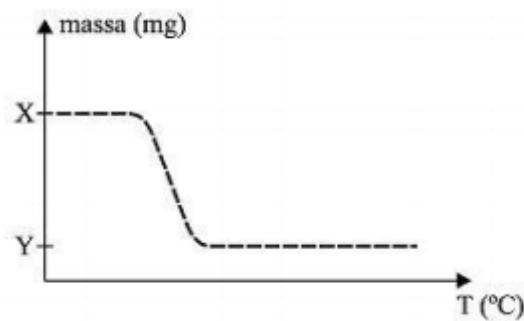
Análise térmica é um grupo de técnicas que permitem avaliar as variações das propriedades físicas e químicas de um material quando este é submetido a uma variação de temperatura em função ou não do tempo.

A análise térmica possui diversas vantagens quando comparada às outras técnicas analíticas, como por exemplo, a possibilidade de analisar a amostra durante um longo intervalo de temperatura, em diversos estados físicos (sólido, líquido ou gel) e em uma atmosfera controlada (Rangel 2014).

Dentre as técnicas de análise térmica destacam-se Termogravimetria (TG), a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que são diferenciadas pela propriedade física medida.

A TG mede a variação da massa de uma amostra em uma atmosfera controlada em função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. A Figura 3 mostra uma curva típica de TG.

Figura 3 - Curva Típica de TG

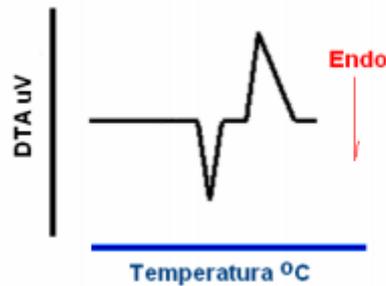


Fonte: PEREIRA, 2013.

A DTA é uma técnica em que a diferença de temperatura entre a substância e um material de referência é medida como uma função de temperatura enquanto a substância e o material de referência estão sujeitos a uma programação controlada de temperatura.

A Figura 4 apresenta uma curva típica de DTA. Nesta curva os eventos endotérmicos em função da temperatura devem ser representados para baixo e os eventos exotérmicos para cima (PEREIRA, 2013).

Figura 4 - Curva típica de DTA



Fonte: PEREIRA, 2013.

A técnica DSC mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, que se encontra termicamente inerte, em função da temperatura (PEREIRA, 2013).

Ambas as técnicas são complementares e permitem analisar os efeitos do calor associados a transições de fase, como por exemplo, ponto de fusão e ponto de ebulição, ou algumas reações que são capazes de causar variações de calor, como desidratação, dissociação, oxido-redução e decomposição (PEREIRA, 2013).

3.2.2.2 Difração de Raios X e Análise pelo Método Rietveld

O método de difração de Raios X é uma das principais técnicas de análise microestrutural, pois possibilita obter uma análise qualitativa ou quantitativa das fases cristalinas presentes na amostra e permite determinar a orientação dos cristais e os parâmetros da célula unitária (SENTANIN, 2008). É um método que pode ser aplicado tanto em materiais na forma de pó quanto em materiais densificados (ALVES, 2005).

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem elevada energia e comprimentos de onda que variam entre 0,1 e 100 Å (SILVA, 2012).

O princípio deste método consiste na emissão de raios X sob a amostra, que serão absorvidos pelo elétron e reemitidos em seguida, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente (OLIVEIRA, 2011). A interação entre o feixe incidente de raios X e os elétrons dos átomos, que compõem o material, resultam em um feixe difratado (ANTONIASSI, 2010). Para ocorrer difração, esta interação deve satisfazer a lei de Bragg (Equação 1), onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência

dos raios X sobre o plano, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda dos raios X.

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

Como explicou (ANTONIASSI, 2010), os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, assim como as densidades dos átomos ao longo de cada plano cristalino são características específicas e únicas de cada substância cristalina. Dessa forma é possível identificar os compostos cristalinos, orgânicos ou inorgânicos, presentes na amostra.

Dentre os métodos quantitativos utilizados para identificar as fases cristalinas de uma amostra através da difração de raios X, destaca-se o método de Rietveld.

Este método permite o refinamento de estruturas cristalinas complexas possibilitando a quantificação de suas fases pela difração de raios X. Seu princípio básico consiste na minimização da diferença entre um difratograma calculado e um experimental, considerando a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições dos ruídos de fundo. Esta minimização tem por finalidade tornar o difratograma calculado o mais próximo possível do difratograma real da estrutura cristalina (ANTONIASSI, 2010).

A difração de raios X aliada ao método de Rietveld foi utilizada com a finalidade de se obter as estruturas cristalinas dos sóis liofilizados de $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{Al}_m\text{O}_n$.

3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Varredura tem por finalidade fornecer informações sobre o formato das partículas, morfologia e textura do material (RESENDE, 2014).

Esse tipo de microscopia utiliza elétrons para formação de imagens. A geração dos elétrons ocorre dentro de uma coluna de vácuo microscópico a partir de um catodo (filamento termiônico de tungstênio). Esses elétrons gerados são acelerados em direção ao sistema de lentes eletrônicas por uma diferença de potencial entre catodo e anodo que varia entre 0,3 e 30 kV (OLIVEIRA, 2011).

Como explicou Antoniassi em 2010, diferentes detectores captam esses elétrons gerados que podem ser elétrons secundários ou elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários são emitidos bem próximos à superfície do material e fornecem informações da sua morfologia e textura. Já os elétrons retroespalhados são emitidos próximo ao centro do volume da amostra, fornecendo imagens que permitem distinguir as fases de sua composição química. Essas imagens são apresentadas em diferentes tons de cinza onde áreas mais claras indicam a presença de elementos químicos com número atômico mais elevado (ANTONIASSI, 2010).

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) é um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico de varredura e é de suma importância para determinação da composição química na caracterização dos materiais (OLIVEIRA, 2011).

Neste método, quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos são excitados e mudam de níveis energéticos. Esses elétrons, quando voltam para sua posição inicial, liberam a energia que adquiriram emitindo-a em comprimento de onda no espectro de raios X. Essa energia é característica de cada tipo de átomo e, por isso, é possível identificar quais os elementos químicos presentes na amostra (LIMA, 2008).

O mapeamento EDX fornece como resultado um espectro dos picos de energia associados aos elementos presentes no material da superfície em análise e uma imagem que fornece o peso médio dos elementos da composição desta superfície. Nesta análise, os pontos mais escuros significam que o elemento está presente em menor quantidade e os pontos mais claros representam maior quantidade do elemento em questão (LIMA, 2008).

As medidas de MEV foram utilizadas com o intuito de verificar a homogeneidade e a textura dos filmes. As medidas de EDX foram realizadas com a finalidade de identificar a morfologia dos pós liofilizados.

3.2.2.4 Análise do Tamanho de Partículas

O tamanho e distribuição do tamanho de partículas do sol liofilizado, precursores dos óxidos mistos Ti_xO_y/Al_mO_n , foram analisados utilizando-se o equipamento Nanotrak Ultra, número de série: U2309ZS, da empresa Microtrac Inc.

Os sóis liofilizados de Ti_xO_y/Al_mO_n , nas três composições, foram redispersado, utilizando ultrassom, por 30 minutos. Em seguida, foram deixados em repouso, e, posteriormente, foram realizadas as medidas.

3.2.2.5 Método Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Como explicou Alves, 2005, o método BET baseia-se nas propriedades de adsorção física do gás nitrogênio em temperaturas muito baixas, utilizando nitrogênio líquido, sob a superfície de diversos materiais.

O volume de nitrogênio adsorvido a várias pressões na temperatura do nitrogênio líquido é calculado por uma equação desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (NUÑEZ, 2009). Logo, a sigla BET deve-se às iniciais de seus desenvolvedores.

Este método tem por finalidade determinar a área superficial do material, volume e forma dos poros.

Portanto, o método BET foi utilizado para analisar o tamanho de partícula dos sóis liofilizados afim de verificar se apresentavam partículas nanométricas. Esta análise foi realizada no equipamento Micromeritics ASAP 2020, S/N 1067.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos sóis liofilizados de Ti_xO_y/Al_mO_n

4.1.1 Análise Térmica

Os sóis liofilizados dos óxidos mistos Ti_xO_y/Al_mO_n , nas composições de 10, 15 e 20% de TiO_2 , foram submetidos à análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC), como mostrado na Figura 5, na Figura 6 e na Figura 7, respectivamente.

Analisando as curvas TG/DTG (Figura 5-a, Figura 6-a e Figura 7-a) podem ser observadas algumas regiões similares de perda de massa contínua, sem estabilização para todas as amostras, até a temperatura de 1200°C.

Um pico endotérmico é observado nas amostras (Figura 5-b, Figura 6-b e Figura 7-b), em temperaturas inferiores a 100°C, centrado em torno de 60°C. Provavelmente decorrem da perda de substâncias com volatilidade em baixas temperaturas, como álcool, ou mesmo água adsorvida. As moléculas alcoólicas presentes decorrem tanto da utilização do reagente álcool isopropílico, como da formação dessa substância durante as reações de sínteses, como subprodutos.

Um decaimento brusco, associado a perda de massa em quantidades consideráveis, é observado para composição de 10% Ti_xO_y/Al_mO_n com pico exotérmico, centrado em 112,3°C (Figura 5-a). Pico dessa natureza, porém com menor intensidade, é identificado para a amostra de 15% Ti_xO_y/Al_mO_n , em 118,5°C (Figura 6-a), enquanto que, para composição de maior quantidade de pródomo de TiO_2 , a formação de um ombro na curva DSC, é observada (Figura 7-b). Os eventos associados a perda de matéria nessas faixas de temperaturas são ocasionados pela perda de água adsorvida - água retida na superfície dos sólidos por forças de adsorção. Assim, considerando que a quantidade de água utilizada na reação foi a mesma nas três composições e que apenas as quantidades do isopropóxido de titânio, álcool isopropílico e acetilacetona foram modificadas, propõe-se que parte das moléculas de água ficaram retidas nas estruturas formadas, sob forma de grupos hidroxilas (-OH), uma vez que o álcool presente deve ter sido eliminado, em temperaturas abaixo de 100°C. Adicionalmente, observa-se que, aumentando-se as

quantidades de isopropóxido de titânio e acetilacetona, mais grupos hidroxilas (-OH) ficaram ligados às estruturas formadas.

Picos exotérmicos relativos à oxidação de matéria orgânica, presente nos sóis liofilizados, são observados em 368,5°C, para 10% Ti_xO_y/Al_mO_n ; 215,7°C, para 15% Ti_xO_y/Al_mO_n ; e, 222,4°C para 20% Ti_xO_y/Al_mO_n , como pode ser visto na Figura 5, na Figura 7 e na Figura 8. A matéria orgânica desses sóis é proveniente dos precursores organometálicos e complexante acetilacetona. Nesse contexto, tem-se que para a composição de menor quantidade de alcóxido de titânio e acetilacetona, o pico da queima dos constituintes orgânicos foi deslocado para temperatura maior, quando comparado com as demais composições, com maiores quantidades dos reagentes supracitados. No entanto, a intensidade desses picos aumenta com o aumento da quantidade de alcóxido de titânio e complexante acetilacetona.

A partir de 600°C, a composição com 10% Ti_xO_y/Al_mO_n apresenta a formação de uma banda exotérmica, larga, com pico centrado em 953,5°C, na curva DSC, como mostrado na Figura 5-b. Possivelmente, essa banda corresponde à desidratação dos oxihidróxidos de alumínio, boemita. Durante a desidratação desses oxihidróxidos, Ferreira, 2013 observou que são formadas uma série de fases intermediárias de hidratos de alumínio, as chamadas aluminas de transição (η , γ , χ , δ , κ e θ). A formação dessas aluminas de transição é responsável por essa liberação de energia, com a γ - Al_2O_3 cristalizando em 953,5°C para a proporção de 10% de TiO_2 em Al_2O_3 , como mostrado na Figura 5. Já para as demais composições a cristalização ocorre em 948,8°C como mostrado na Figura 6 e na Figura 7.

A nucleação da fase rutilo, a partir da fase cristalina anatase, identificada nos difratogramas de raios X, bem como, o crescimento de cristais de ambas as fases, contribuem para área dessa banda larga, uma vez que a temperatura de transição de fase de anatase para rutilo, pode ocorrer na faixa de temperatura compreendida entre 350°C e 1175°C (DABLER, et al., 1988). Um ombro, observado em torno de 803,2°C, na Figura 5-b e na Figura 6-b, pode caracterizar a transformação de fase de anatase para rutilo, uma vez que esse rearranjo estrutural depende de alguns fatores, tais como: tamanho da partícula inicial, método de preparação e reagentes precursores, presença de impurezas e atmosfera durante a transformação (ZHANG; BANFIELD, 1998), (GRIBB; BANFIELD, 1997) e (ZHANG; BANFIELD, 2000). O processo de

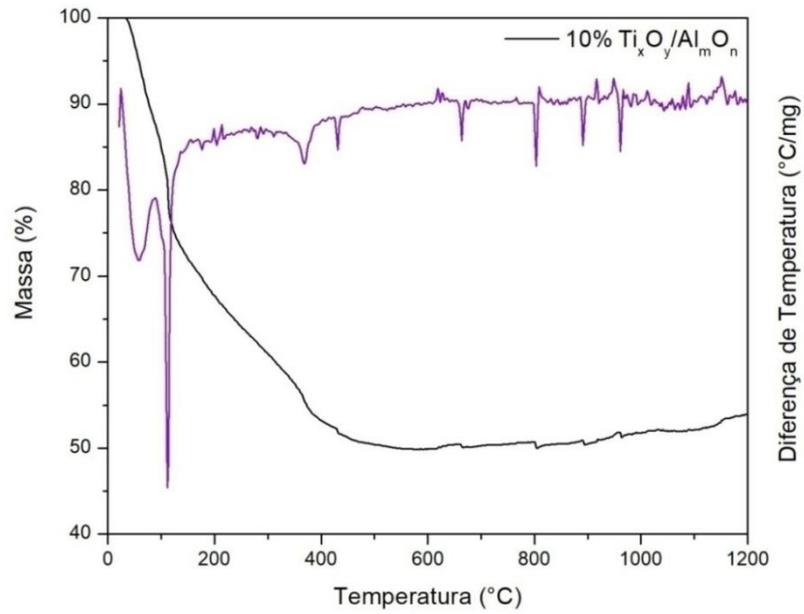
transformação de fase ocorre por difusão. Assim, tempo e temperatura são fundamentais para o rearranjo estrutural.

Todavia, os picos apresentados nas curvas DTG, na temperatura de 803,2°C para os sóis liofilizados de 10% e 15% de Ti_xO_y/Al_mO_n , e de 803,1°C para o sol liofilizado de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n apresentaram comportamentos significativos, quando seus efeitos são observados nas curvas DSC, Figura 5-b, Figura 6-b e Figura 7-b. Nessas curvas, ombros com características exotérmicas são observados e são atribuídos, possivelmente, às transformações de fases de TiO_2 , de anatase para rutilo. Com o aumento da quantidade de TiO_2 , observa-se, indiscutivelmente, um crescente alargamento do ombro observado.

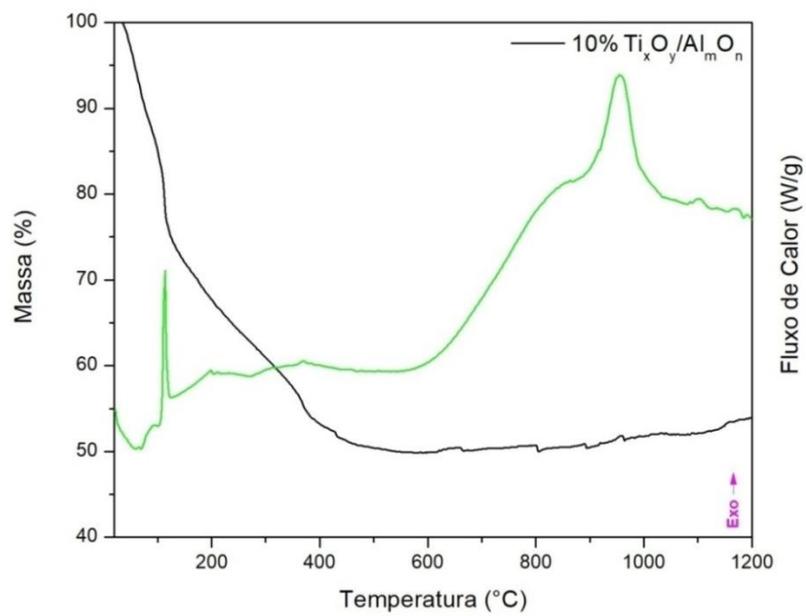
Em contrapartida, a intensidade dos picos inerentes à transformação de fase $\gamma-Al_2O_3$ (953,5°C – 10% Ti_xO_y/Al_mO_n ; 948,8°C – 15 e 20% Ti_xO_y/Al_mO_n) diminuíram. Esse efeito parece aumentar com o aumento da quantidade de precursor de TiO_2 . Outra observação nesse sentido refere-se ao pico apresentado em torno de 1102°C, na Figura 5-b, para a curva DSC de composição 10% Ti_xO_y/Al_mO_n . Essa liberação de energia refere-se à cristalização do polimorfo $\alpha-Al_2O_3$, a fase cristalina mais estável desse composto (LOPEZ, 2016). É possível afirmar que o pico formado nessa composição diminuiu de intensidade na composição 15% Ti_xO_y/Al_mO_n (Figura 6-b), o que não é observado na composição 20% Ti_xO_y/Al_mO_n , (Figura 7-b).

Assim, a cristalização dos polimorfos de Al_2O_3 aparece sobre influência da presença de TiO_2 , de modo que, a presença desse, inibe a formação das fases cristalinas de Al_2O_3 . Além disso, quanto maior for a quantidade do precursor de TiO_2 , maior será esse efeito.

Figura 5 - Comportamento térmico do sol liofilizado predecessor de 10% Ti_xO_y/Al_mO_n



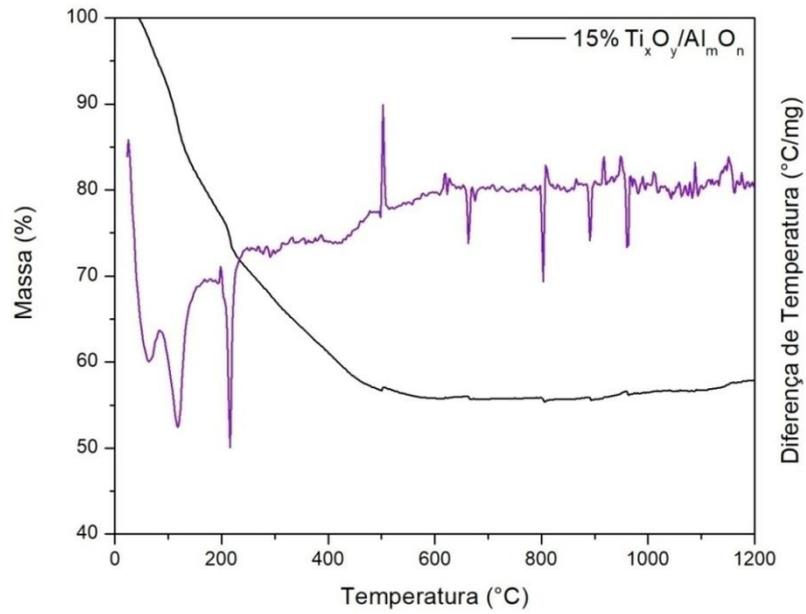
a) Curvas TG-DTG



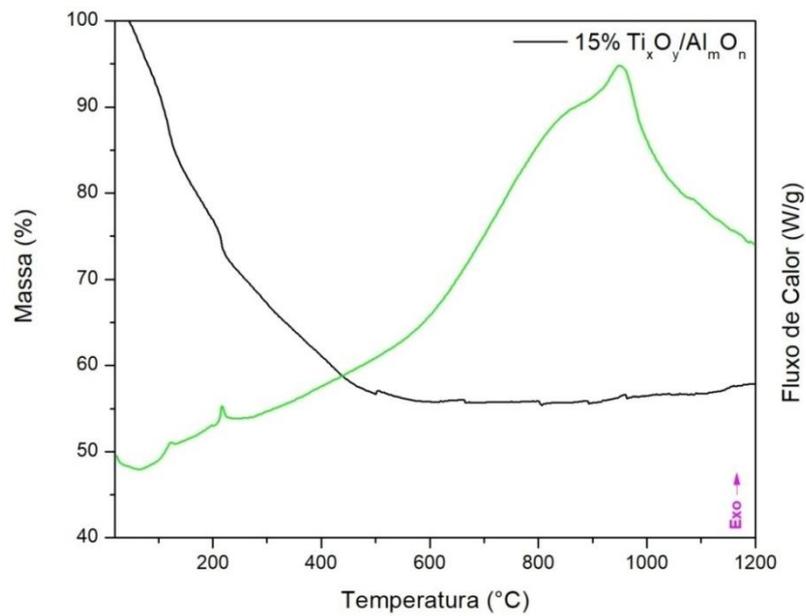
b) Curvas TG-DSC

Fonte: O Autor, 2018

Figura 6 - Comportamento térmico do sol liofilizado predecessor de 15 % Ti_xO_y/Al_mO_n

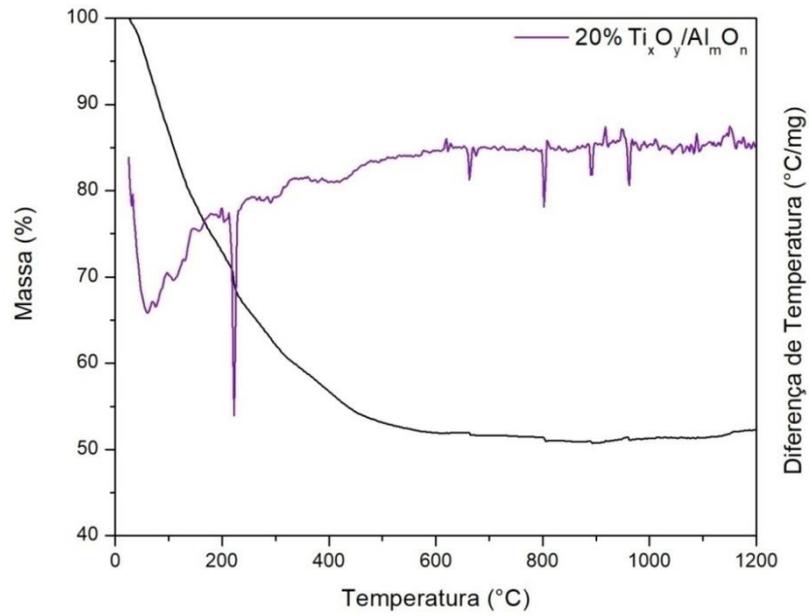


a) Curvas TG-DTG

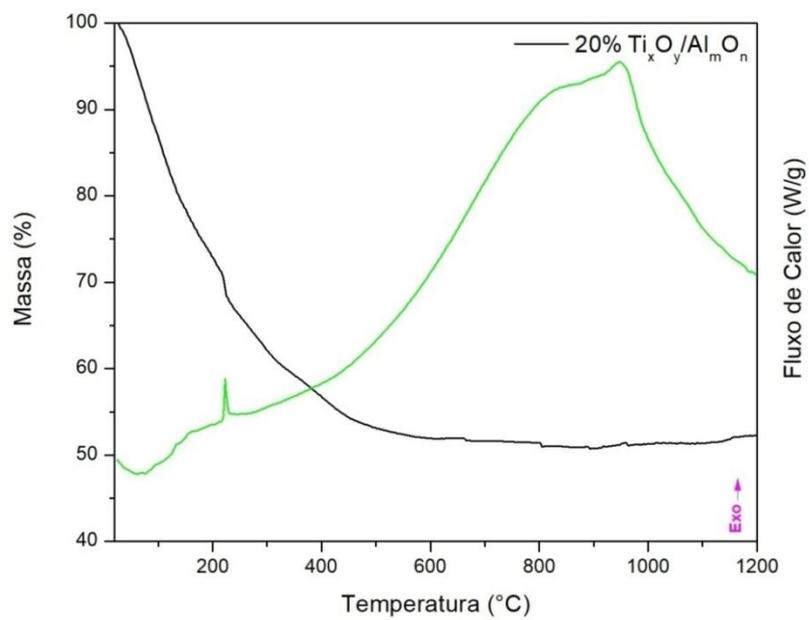


b) Curvas TG-DSC

Figura 7- Comportamento térmico do sol liofilizado predecessor de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n



a) Curvas TG-DTG

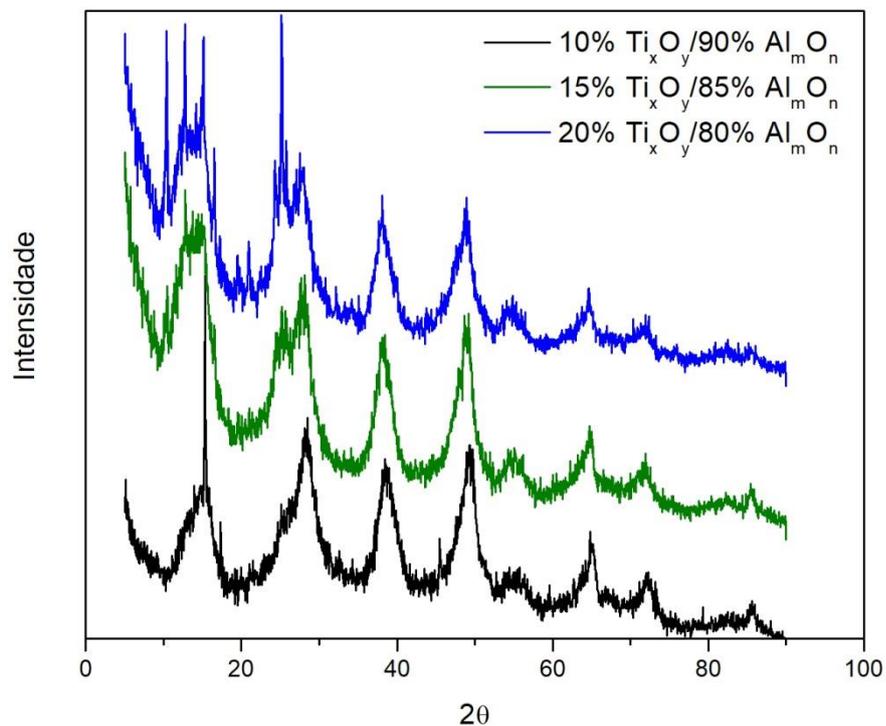


b) Curvas TG-DSC

4.1.2 Difração de Raios X e Análise pelo Método de Rietveld

As amostras predecessoras de Ti_xO_y/Al_mO_n , enquanto liofilizadas, foram analisadas por difração de raios X. Os difratogramas indicaram a presença das fases boemita e anatase, nas proporções estudadas de misturas de óxidos de Ti_xO_y/Al_mO_n , como mostrado na Figura 8. Todavia, a presença de picos largos e poucos intensos indicam a baixa cristalinidade dessas fases cristalinas.

Figura 8 - Difratogramas de raios X dos sóis liofilizados predecessores óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n .



Fonte: O Autor, 2018

O TiO_2 pode se apresentar sob três fases polimórficas cristalinas— bruquita, anatase e rutilo. Estas fases cristalinas podem ocorrer isoladamente ou em misturas de fases. A fase anatase é considerada uma fase intermediária, oriunda da transformação da fase anterior, bruquita, através de tratamento térmico. Sendo assim, quando exposto a temperaturas mais elevadas, a fase anatase se transformará em rutilo.

Por sua vez, o rutilo quando submetido a temperaturas superiores àquela de sua transformação, poderá ter apenas um aumento no grau de cristalinidade e no tamanho do cristalito. Uma vez ocorridas as transformações de fases, as mesmas não mais retornam ao estado anterior, sendo, portanto, esse processo irreversível.

A morfologia, cristalinidade e o polimorfismo das partículas de TiO_2 sintetizadas dependem do tipo de síntese, bem como dos parâmetros sintéticos, tais como, material de partida, pH, etc. Esses fatores podem modificar as temperaturas nas quais as fases cristalinas de TiO_2 podem surgir, em posteriores tratamentos térmicos (MUTUMA 2015).

O potencial hidrogeniônico, pH, pode ser alterado para que fases cristalinas, parâmetros morfológicos e tamanhos de partículas de TiO_2 sejam obtidos (TSEGA; DEJENE. 2017). Estudos relatam que em baixos pHs, menor ou igual a 4, a fase cristalina predominante em sínteses hidrotérmicas é o rutilo. Misturas de fases, rutilo e anatase podem ser sintetizadas em pHs maiores. Todavia, os cristais de rutilo podem crescer às custas da fase anatase, durante a síntese hidrotérmica, modificando-se os parâmetros de síntese (IMRAN; RIAZ; NASEEM, 2015) (SELMAN; HASSAN; HUSHAM, 2014) (JIANG, 2007). Em suma, os estudos atribuíram o nível de cristalinidade de TiO_2 , ou mesmo o amorfismo, o tamanho médio dos cristalitos e a fase presente, à disponibilidade de íons $-\text{OH}$ no material de partida. Íons de Ti hidroxilados, Ti-OH , ligam-se por meio dos grupos $-\text{OH}$ formando as partículas e favorecendo a coalescência destas, no processo de crescimento.

No presente trabalho, as sínteses ocorreram em pHs baixos, em torno de 1 durante a peptização. No entanto, a fase cristalina identificada foi a anatase, como reportado em outros estudos (POOKMANE; PHANICHPHANTB, 2009) (SUCIU, et al., 2009) (SEDNEVA, LOKSHIN, et al., 2011)(SEDNEVA; LOKSHIN; BELIKOV, 2012) onde a síntese foi realizada pelo método sol-gel.

As frações das fases anatase e boemita, de cada composição, foram estimadas a partir dos dados de intensidade dos picos de difração de raios X, usando o método de análise de Rietveld. Os dados obtidos estão inseridos na Tabela 1. Observa-se que apenas a amostra com 10% $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{Al}_m\text{O}_n$ apresentou uma porcentagem, em peso, maior do que aquela estimada na síntese – de 19,149% em relação ao valor de 10%

de Ti_xO_y/Al_mO_n . Todavia, deve-se ressaltar que apenas uma pequena parte da amostra sintetizada foi analisada.

Na mistura de fases, o tamanho de cristalitos foi influenciado pela proporção de cada componente, como pode ser visto na Tabela 1. Observa-se que, aumentando a quantidade do precursor de TiO_2 , o tamanho médio dos cristalitos de anatase aumentou. Em contrapartida, o tamanho dos cristais de boemita ($AlOOH$) parece ter sofrido influência devido à maior coalescência dos cristais de anatase e/ou aumento da quantidade do predecessor de TiO_2 e, em média, esses cristais diminuíram de tamanho, com o aumento da quantidade do predecessor de TiO_2 e/ou aumento do tamanho médio dos cristalitos de anatase.

Desse modo, pode-se dizer que o crescimento dos cristais de boemita ocorre por todo o período de síntese, a partir da etapa de peptização, com a adição do ácido nítrico, totalizando 20 horas, e não apenas no momento em que esse ácido foi adicionado.

Adicionalmente, se a quantidade de íons $-OH$ disponível no meio reacional, no material de partida, interfere na cristalinidade e tamanho dos cristais das fases cristalinas de TiO_2 , de acordo com a literatura (IMRAN; RIAZ; NASEEM, 2015), (TSEGA; DEJENE, 2017) e (SUCIU, et al., 2009), pode-se afirmar que, possivelmente, os íons $-OH$ do meio aquoso foram divididos entre os íons dos metais de transição presentes, Ti e Al, de modo que ao aumentar-se a quantidade do predecessor de TiO_2 , no meio reacional, esses íons de metais de transição se conectaram mais efetivamente aos íons $-OH$, do que os íons de Al, favorecendo o crescimento dos cristais de anatase e inibindo o crescimento dos cristais de boemita.

O tamanho do cristalito de boemita encontrado na composição de menor proporção, 10% TiO_2 , foi semelhante ao observado na síntese por sol-gel do predecessor de Al_2O_3 - 3,1 nm, em trabalho anterior desse grupo (CALDEIRA, 2017). Nas duas sínteses, os procedimentos são semelhantes até a etapa de peptização, ou de quebra das partículas pela acidificação do meio com HNO_3 diluído, para obtenção da boemita. Apesar de ter sido observado amorfismo do segundo reagente precursor introduzido ao meio reacional - precursor de Ce_xO_y - (CALDEIRA, 2017), o tamanho dos cristalitos de boemita parece ter sido influenciado pela presença deste precursor

de modo que, para maiores proporções do predecessor de Ce_xO_y , o tamanho do cristalito de boemita diminui.

Considerando que as sínteses ocorreram sob as mesmas condições reacionais, em termos de temperatura, pressão, refluxo e agitação magnética, e que, os sóis liofilizados foram caracterizados por raios X, sem tratamentos térmicos, e, as condições foram as mesmas até a peptização do sol predecessor de Al_2O_3 , pode-se dizer que, para tais sínteses, parece ser uma tendência dos cristais de boemita diminuir com o aumento da quantidade do segundo precursor. Esse comportamento foi observado tanto para o precursor alcóxido, como no caso do isopropóxido de titânio; como para um sal, como o nitrato de cério-III (hexahidrato) (CALDEIRA, 2017).

Tabela 1 - Porcentagem, em peso, dos elementos encontrados na análise de raios X para os sóis liofilizados predecessores da série Al_2O_3/TiO_2 .

Amostra	TiO_2			Al_2O_3			Rwp	GOF
	fase	wt%	cristalito (nm)	fase	wt%	cristalito (nm)		
10% Ti_xO_y	anatase	19,149	2,6	boemita	80,851	3,0	15,33	1,76
15% Ti_xO_y	anatase	14,040	3,2	boemita	85,960	2,7	12,09	1,55
20% Ti_xO_y	anatase	20,242	3,5	boemita	79,758	2,5	14,25	1,74

Fonte: O Autor, 2018

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das partículas sintetizadas, liofilizadas, predecessoras de Ti_xO_y/Al_mO_n foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, MEV-FEG ("Field EmissionGu"), com emissão de elétrons, por um canhão de aplicação de um campo elétrico. Com um aumento de 2000 vezes, análises qualitativas e semi quantitativas

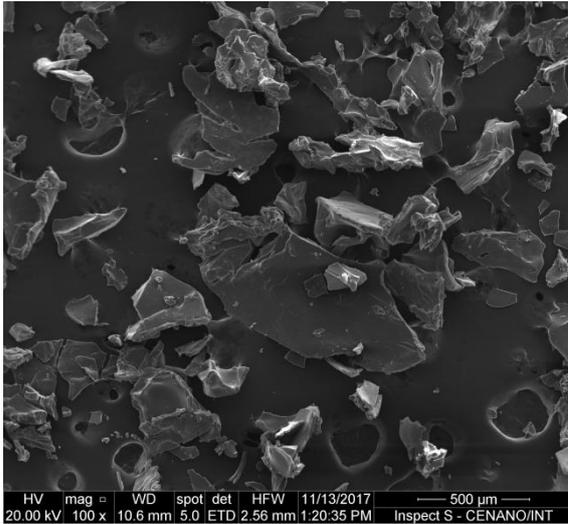
dos elementos químicos presentes foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).

Aglomerados grandes, razoavelmente planos, com vários tamanhos e formatos geométricos, são observados nas amostras sintetizadas e liofilizadas, nas imagens obtidas por MEV, apresentadas na Figura 9-a, na Figura 10-a e na Figura 11-a. Esses aglomerados apresentaram rugosidades superficiais quando, em ampliações maiores, obtidas por FEG-MEV, os espécimes foram analisados (Figura 9-b, Figura 10-b e Figura 11-b).

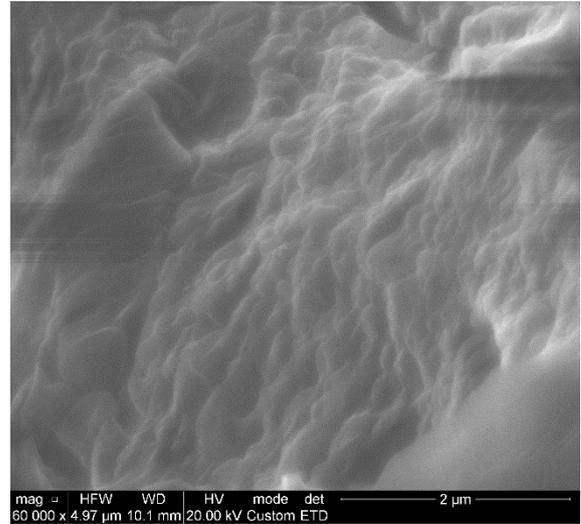
As irregularidades superficiais indicam a existência de estruturas menores, formadoras dessas partículas grandes. Na Figura 9-c, na Figura 10-c e na Figura 11-c, é possível constatar que elas apresentam tamanhos variados e são porosas. No entanto, os tamanhos variados podem ser também aglomerados de partículas menores, não sendo possível afirmar que são partículas coalescidas, sobretudo porque nenhum tratamento térmico foi efetuado, exceto à temperatura na qual ocorreram as reações químicas (entre 80°C e 90°C), existindo assim, uma considerável quantidade de matéria orgânica.

A esfericidade predomina a morfologia dessas estruturas (Figura 9-c, Figura 10-c e Figura 11-c). Na literatura (DASCALESCU, et al., 2014) (ROGOJAN, et al., 2011) é possível encontrar esse mesmo aspecto esférico para partículas que foram sintetizadas, por vários métodos de sínteses, não apenas sol-gel e, tanto em sínteses de TiO₂ (BAHAR; GHOLAMI; AZIM-ARAGHI, 2014), como em sínteses de Al₂O₃ (ROGOJAN, et al., 2011), isolados ou na obtenção de pós compósitos (OUAHDI, et al., 2007) (RODRIGUES, 2008). Desse modo, o crescimento das partículas ocorreu, simultaneamente, em todas as direções. Ressalta-se que as propriedades e, conseqüentemente, as aplicações dos nanomateriais são extremamente influenciadas pelo aspecto morfológico que apresentam. Ainda sobre o aspecto das partículas e suas propriedades pode-se informar que irregularidades/rugosidade e mesmo porosidade elevam a área de superfície específica das partículas, mesmo em aglomerados grandes.

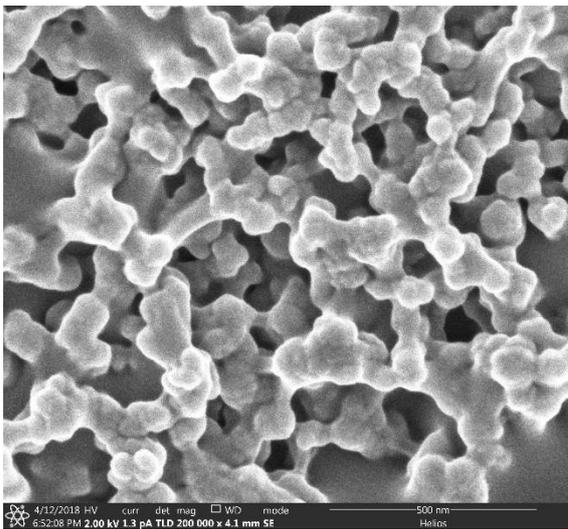
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura do sol predecessorde 10% Ti_xO_y/Al_mO_n



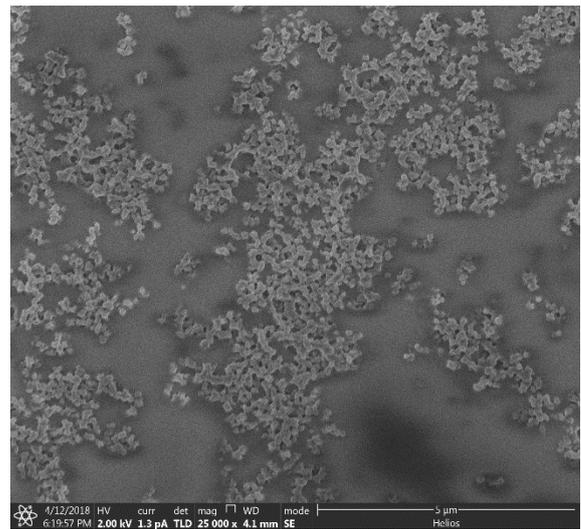
a) MEV 10% Ti_xO_y/Al_mO_n



b) MEV-FEG 10% Ti_xO_y/Al_mO_n



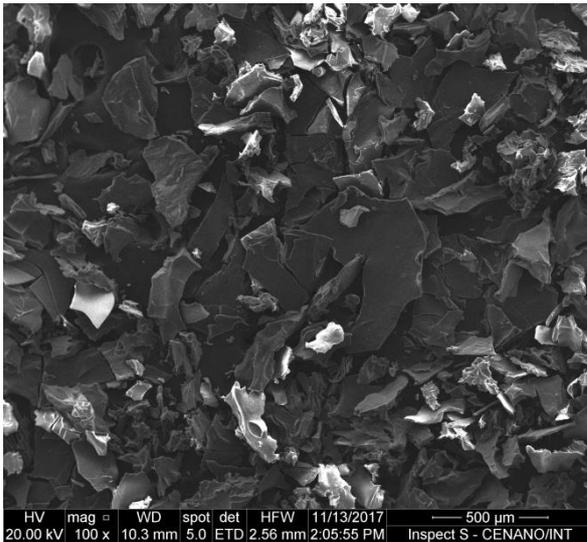
c) MEV-FEG 10% Ti_xO_y/Al_mO_n



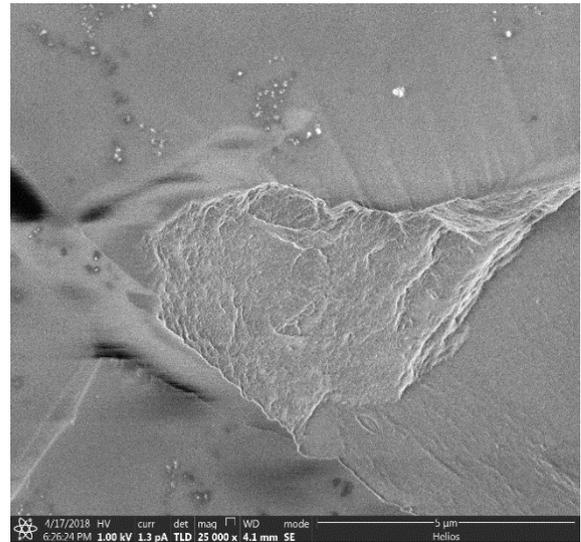
d) MEV-FEG 10% Ti_xO_y/Al_mO_n

Fonte: O Autor, 2018

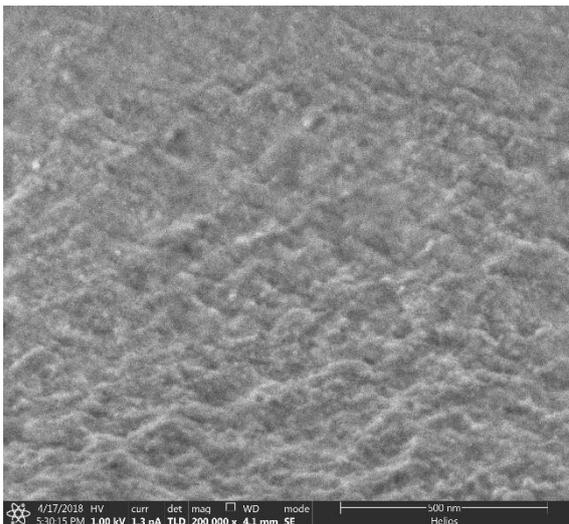
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura do sol predecessor de 15% Ti_xO_y/Al_mO_n



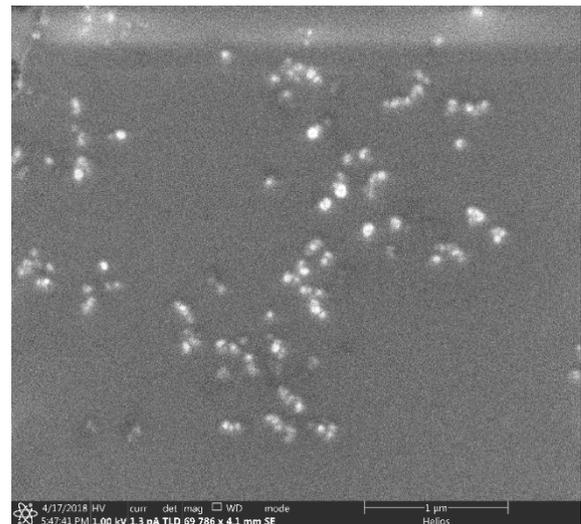
a) MEV 15% Ti_xO_y/Al_mO_n



b) MEV-FEG 15% Ti_xO_y/Al_mO_n



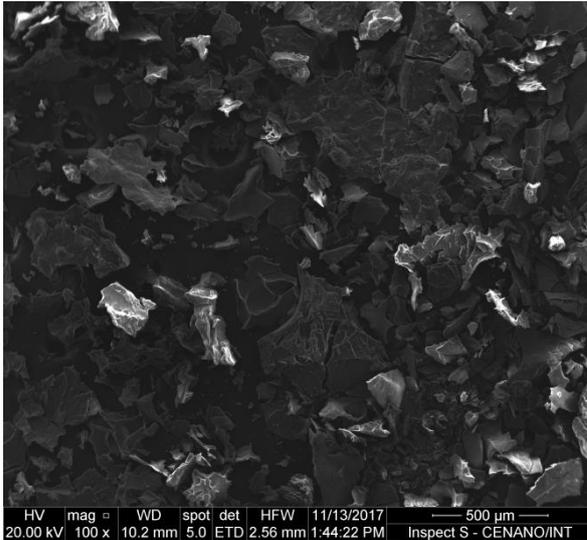
c) MEV-FEG 15% Ti_xO_y/Al_mO_n



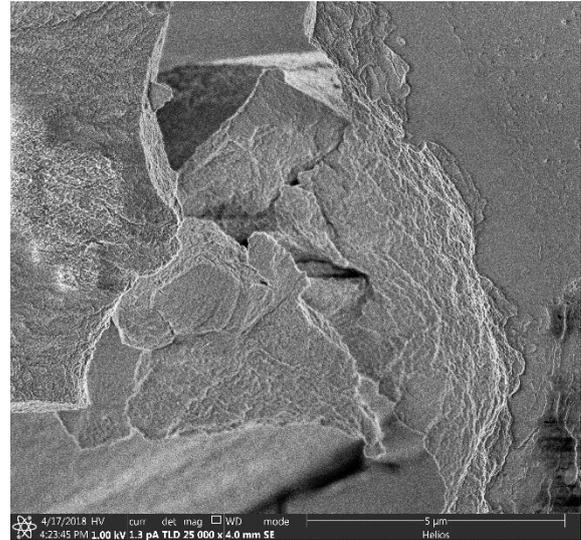
d) MEV-FEG 15% Ti_xO_y/Al_mO_n

Fonte: O Autor, 2018

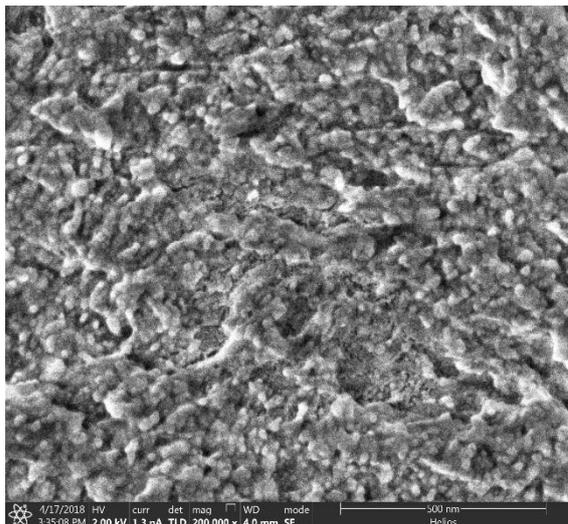
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura do sol predecessor de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n



a) MEV 20% Ti_xO_y/Al_mO_n



b) MEV-FEG 20% Ti_xO_y/Al_mO_n

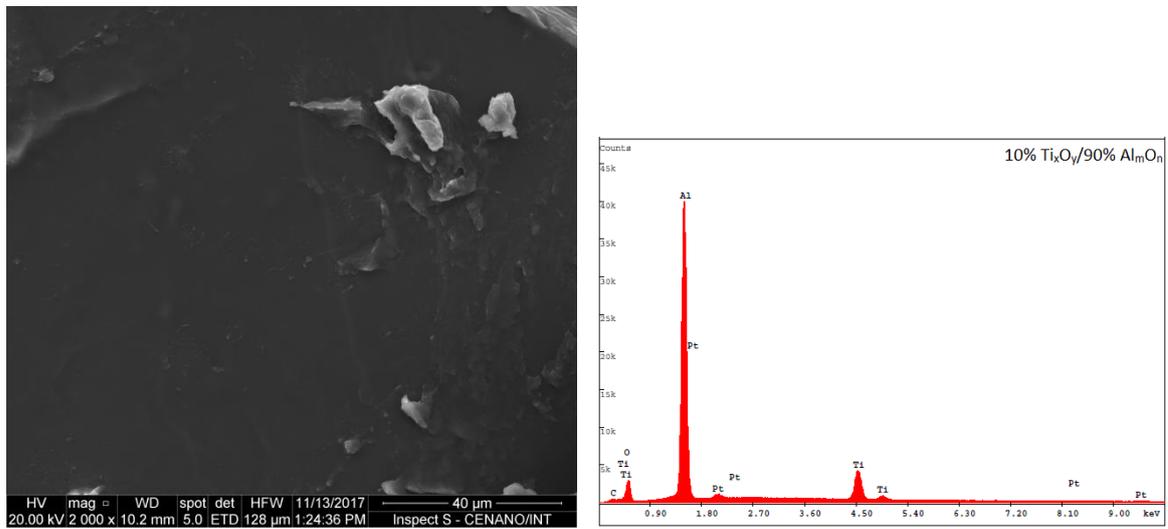


c) MEV-FEG 20% Ti_xO_y/Al_mO_n

Fonte: O Autor, 2018

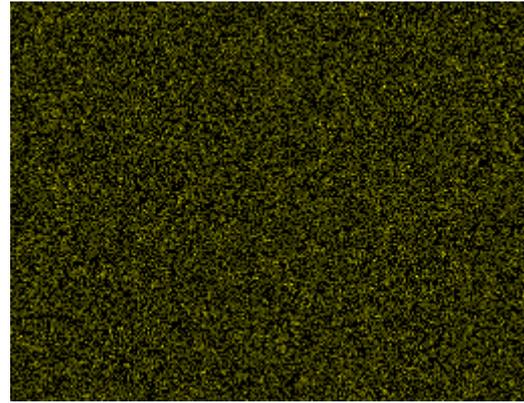
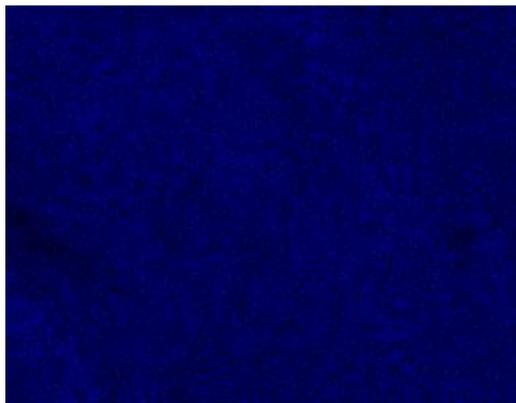
Através do mapeamento dos elementos químicos (Figura 12, Figura 13 e Figura 14), em todas as amostras analisadas, é possível identificar os íons Al, Ti, O, C e Pt. O íon Pt foi o condutor de eletricidade utilizado para realização dos ensaios de microscopia. A elevada dispersão dos elementos químicos Al e Ti é observada nas três amostras analisadas através da Figura 12-c, da Figura 13-c e da Figura 14-c, indicando que as velocidades de hidrólise e condensação dos alcóxidos precursores de alumínio e titânio foram controladas pelo uso do agente complexante acetilacetona.

Figura 12 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado predecessor de 10% Ti_xO_y/Al_mO_n



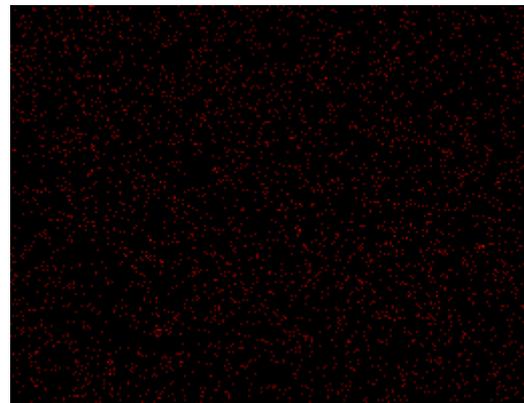
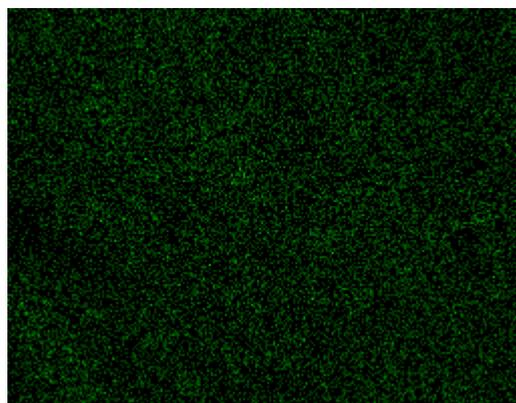
a) região do mapeamento

b)



c) Al

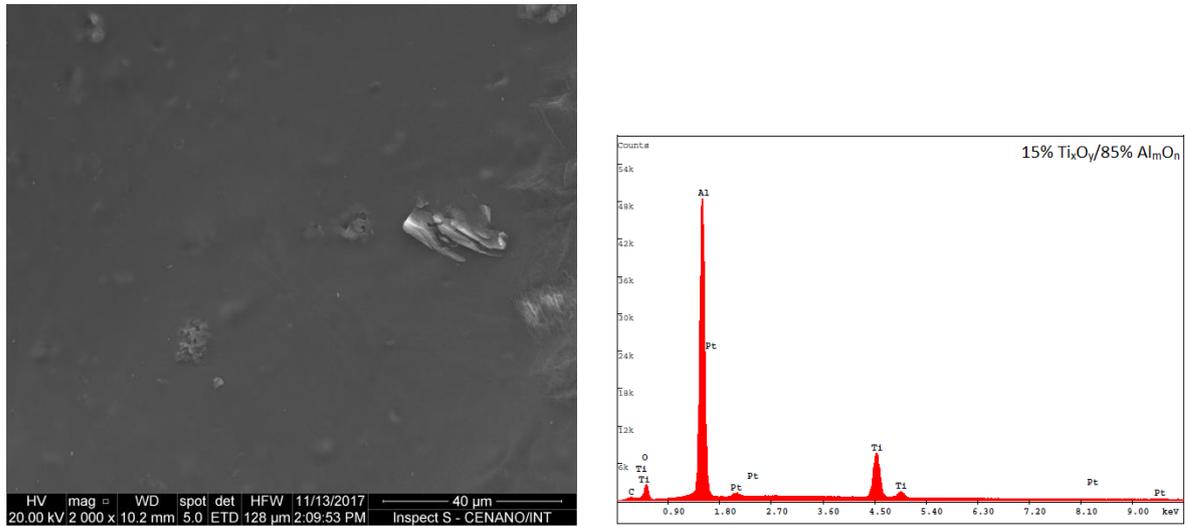
d)Ti



e) O

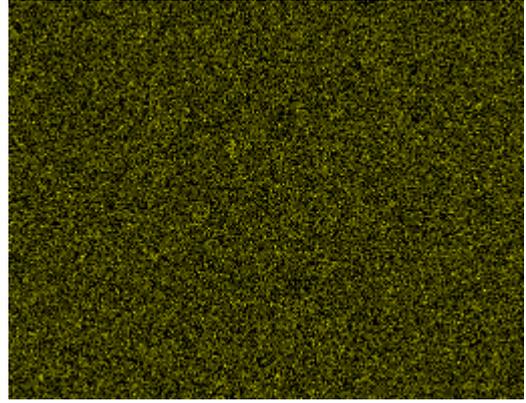
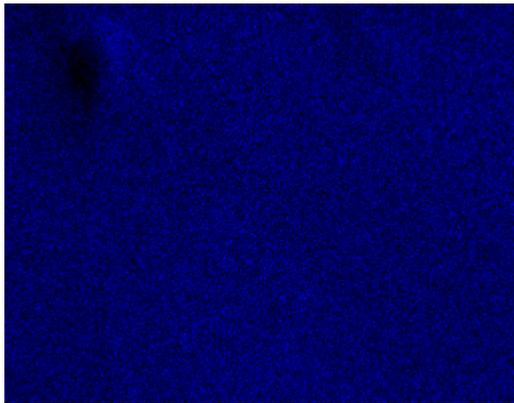
f) C

Figura 13- Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado predecessor de 15% Ti_xO_y/Al_mO_n



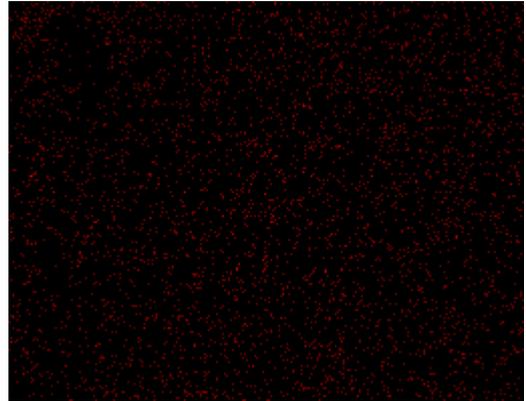
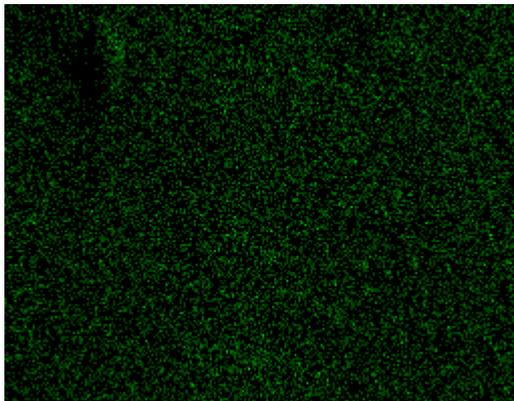
a) região do mapeamento

b)



c) Al

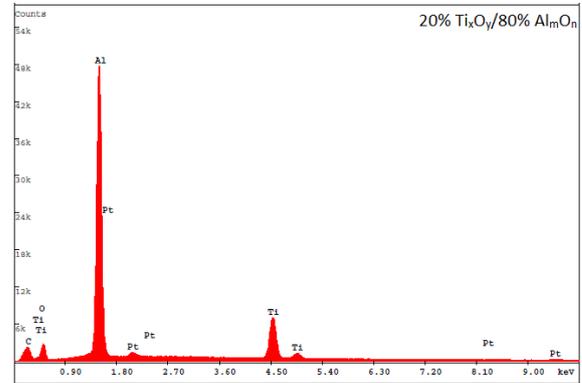
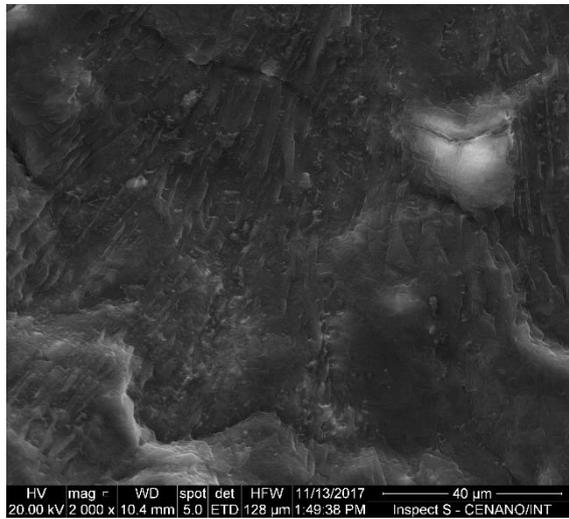
d) Ti



e) O

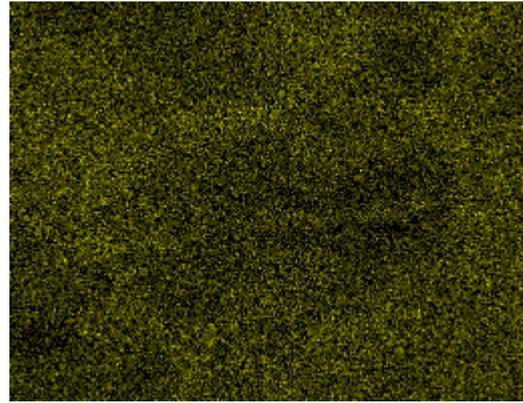
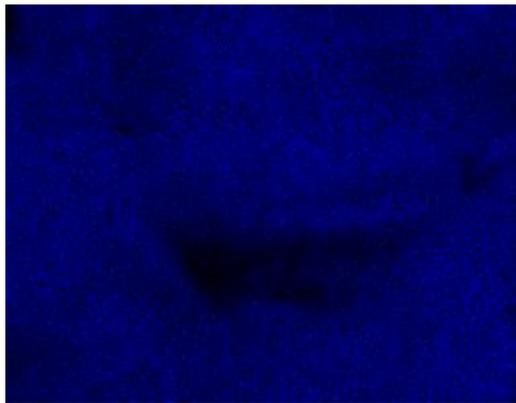
f) C

Figura 14 - Mapeamento de átomos por EDX no sol liofilizado predecessor de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n



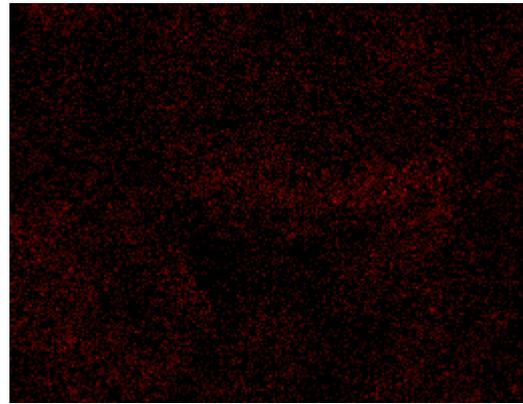
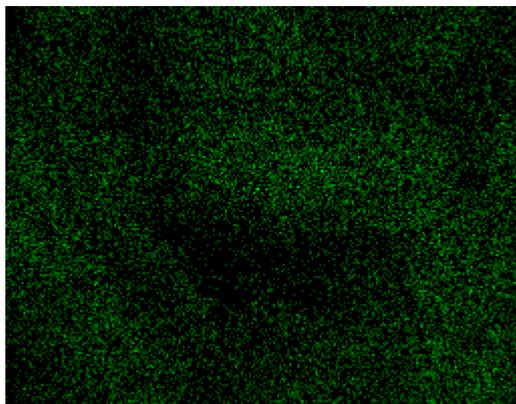
a) região do mapeamento

b)



c) Al

d) Ti



e) O

f) C

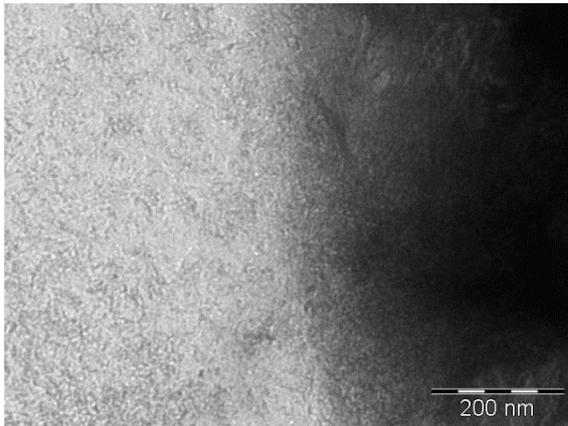
As micrografias das análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 15, Figura 16 e Figura 17, mostram partículas muito finas, nas três composições estudadas, sem evidências de formação de aglomerados das partículas primárias.

As partículas sintetizadas, liofilizadas, são nanométricas. Porém, não é possível estimar o tamanho das mesmas, bem como suas morfologias. Assim, aparenta que a quantidade de Ti_xO_y não influenciou nas características morfológicas dos sóis predecessores dos óxidos mistos Ti_xO_y/Al_mO_n .

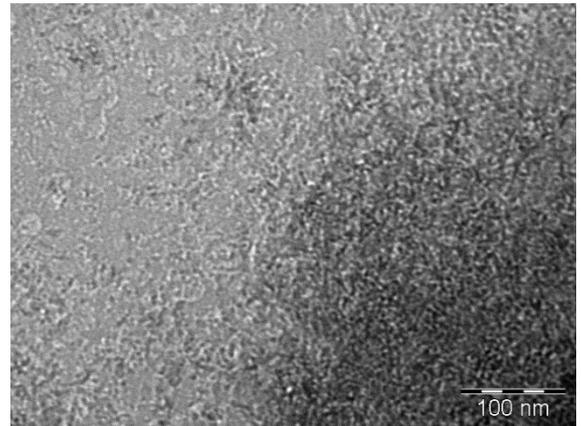
Em relação ao tamanho de partículas, quando se compara as micrografias de aumentos maiores, Figura 18, observa-se, de uma maneira geral, uma diminuição no tamanho das partículas, para a composição de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n . Essa tendência é observada nos ensaios de análise do tamanho de partícula e adsorção e dessorção de nitrogênio, vistos a seguir.

Adicionalmente, não é possível identificar as fases cristalinas de Ti_xO_y e Al_mO_n .

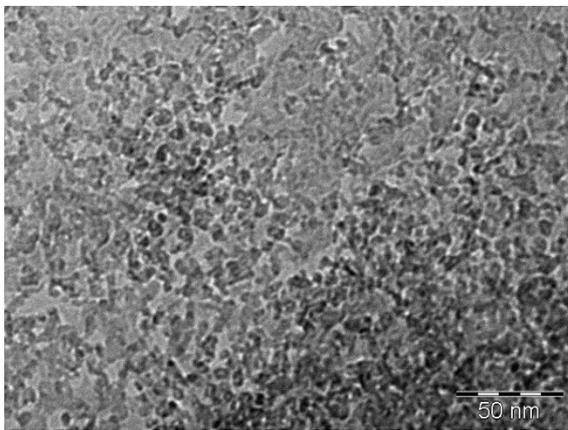
Figura 15 - Microscopia eletrônica de transmissão do sol predecessor de 10% Ti_xO_y/Al_mO_n



a)



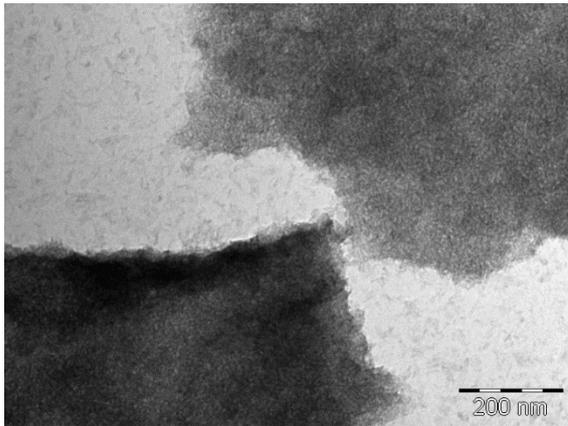
b)



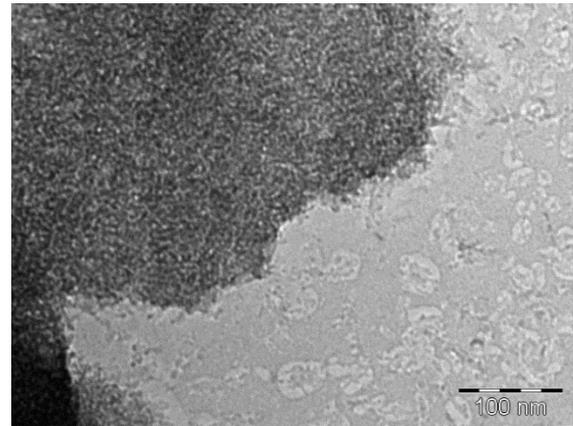
c)

Fonte: O Autor, 2018

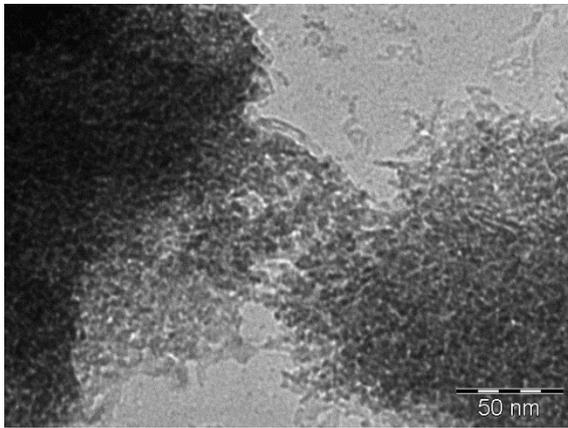
Figura 16 - Microscopia eletrônica de transmissão do sol predecessor de 15% Ti_xO_y/Al_mO_n



a)



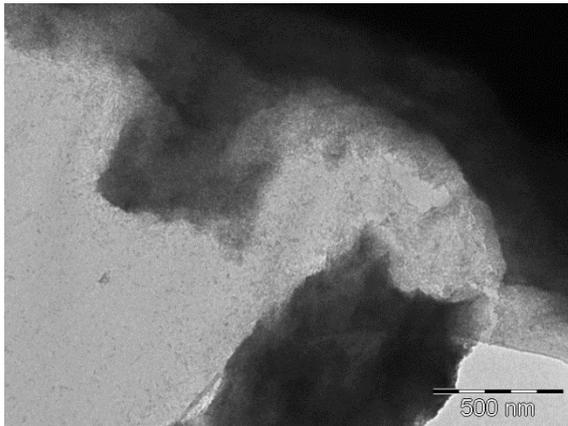
b)



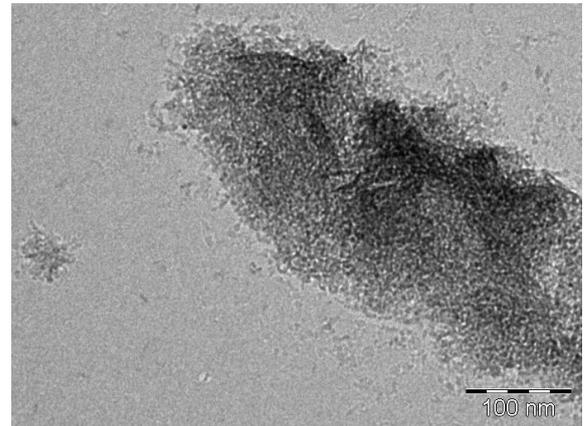
c)

Fonte: O Autor, 2018

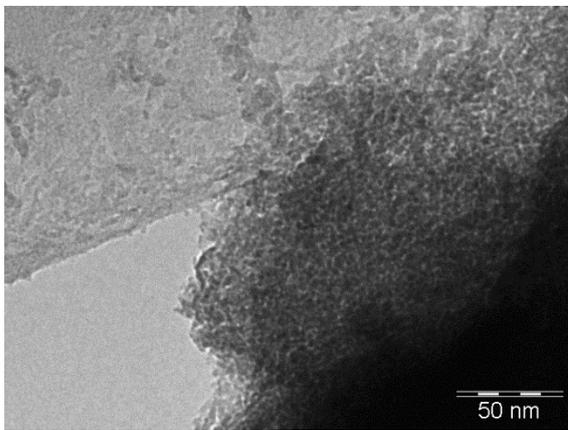
Figura 17 - Microscopia eletrônica de transmissão do sol predecessor de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n



a)



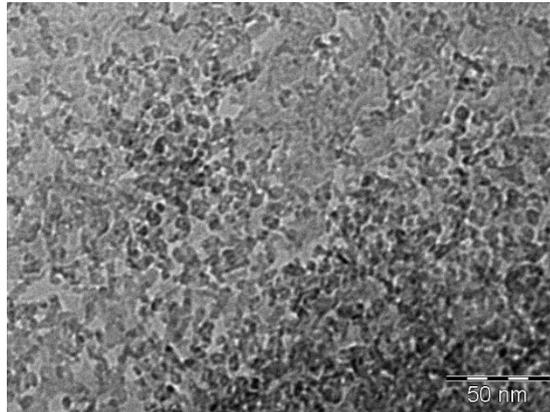
b)



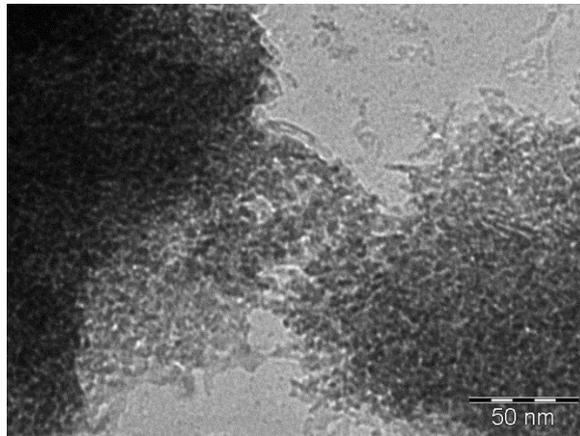
c)

Fonte: O Autor, 2018

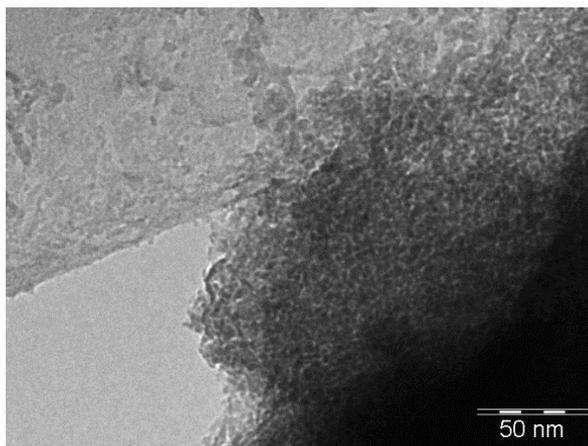
Figura 18 - Microscopia eletrônica de transmissão dos sóis predecessores da série Ti_xO_y/Al_mO_n



a) 10% Ti_xO_y/Al_mO_n



b) 15% Ti_xO_y/Al_mO_n



c) 20% Ti_xO_y/Al_mO_n

Fonte: O autor, 2018.

4.1.4 Análise do Tamanho de Partículas

Utilizando-se o método de espalhamento dinâmico de luz, o tamanho e a distribuição de tamanho de partículas do sol liofilizado, predecessores dos óxidos mistos Ti_xO_y/Al_mO_n , foram analisados, utilizando-se o equipamento Nanotrak Ultra (número de série: U2309ZS), da empresa Microtrac Inc.

Observa-se, na Tabela 2, que o tamanho médio de partículas encontrado foi de **152,5 nm**, **215,5 nm** e **131,3 nm**, para 10, 15 e 20% de Ti_xO_y em Al_mO_n , respectivamente. Esses resultados indicam que para uma maior quantidade de precursor de Ti_xO_y houve uma diminuição no tamanho médio das partículas.

Embora, na proporção de 10% (**152,5 nm**) de Ti_xO_y em Al_mO_n , o tamanho médio das partículas seja próximo ao valor de 20% (**131,3 nm**), o modo das duas composições é relativamente diferente. Na proporção de 10% Ti_xO_y/Al_mO_n a moda tem extensão de 74,0nm– 573,0nm, com um volume de partículas de tamanhos grandes, acima de 50%, enquanto que, na proporção de 20% Ti_xO_y/Al_mO_n , a moda é mais estreita (79,60 nm – 250,2 nm), com um volume de partículas de diâmetros, relativamente menores, acima de 50%.

As observações sugerem que o tamanho dos aglomerados foi influenciado pela quantidade de precursor de Ti_xO_y , de modo que, aumentando-se a quantidade desse precursor, diminui-se o tamanho desses aglomerados. Esses resultados corroboram com as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão Figura 18.

Tabela 2 - Análise do tamanho de partículas.

Composição	Tamanho Médio (nm)	Tamanho de Partículas (nm)
10% Ti_xO_y/Al_mO_n	152,5	74,0 - 573,0
15% Ti_xO_y/Al_mO_n	215,3	187,6 - 242,8
20% Ti_xO_y/Al_mO_n	131,3	79,60 - 250,2

%	10% Ti_xO_y/Al_mO_n	15% Ti_xO_y/Al_mO_n	20% Ti_xO_y/Al_mO_n
10	74,0	187,6	79,6
20	94,7	197,2	94,4
30	113,2	204,6	106,9
40	132,1	210,0	118,9
50	152,5	215,3	131,3
60	176,1	220,5	144,9
70	205,6	225,8	161,2
80	246,5	231,4	182,6
90	317,0	238,8	217,0
	573,0 (99%)	242,8 (95%)	250,2 (95%)

Fonte: O Autor, 2018.

4.1.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A área superficial específica, estimada pelo método BET, das amostras de 15 e 20 % de Ti_xO_y em Al_mO_n , foi de 257.9729 m^2/g e 296.9375 m^2/g , respectivamente. Para amostra de 10% de Ti_xO_y em Al_mO_n não foi possível realizar o experimento. O aumento da área específica na maior proporção de Ti_xO_y em Al_mO_n , pode ser devido ao aumento na quantidade de pequenas partículas de Ti_xO_y e/ou diminuição do tamanho das partículas dos óxidos mistos nanoestruturados de Ti_xO_y/Al_mO_n , nessa proporção.

Observou-se, pelas análises de Rietveld (Tabela 1) que, aumentando a quantidade do precursor de TiO_2 , o tamanho médio dos cristalitos de anatase aumentou, enquanto os cristalitos de boemita diminuiram. Ou seja, a quantidade do precursor de

TiO₂ interfere na cristalização da boemita (AlOOH). Esse efeito também pode ser observado nas curvas de análises térmicas, Figura 5, Figura 6 e Figura 7. Assim, é possível que o tamanho das partículas dos óxidos mistos Ti_xO_y/Al_mO_n tenha de fato diminuído, ou o aglomerado delas, com o aumento da quantidade do precursor de TiO₂, na proporção de 20%.

Outra hipótese surge quando se compara as imagens de MEV-FEG, Figura 10-c, e Figura 11-c, das amostras 15 e 20% de Ti_xO_y em Al_mO_n, respectivamente. Nessas imagens, observa-se um aumento na rugosidade nos aglomerados, quando se eleva a concentração do precursor de Ti_xO_y, para 20%, indicando a presença de pequenas estruturas. Possivelmente, podem ser estruturas de Ti_xO_y. A redução no tamanho de partículas/aglomerados também foi observada, para essa composição, nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, Figura 17.

Dessa forma, acredita-se que tanto a diminuição do tamanho das partículas/aglomerados, como o aumento da quantidade de partículas manométricas de Ti_xO_y foram responsáveis pelo aumento na área específica, na proporção de 20% de Ti_xO_y em Al_mO_n.

CONCLUSÃO

Nanopartículas precessoras de óxidos mistos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram sintetizadas pelo método sol-gel. As velocidades de hidrólises e condensação dos alcóxidos precursores foram controladas com uso do agente complexante acetilacetona. Os sóis liofilizados foram analisados e os resultados obtidos indicaram que a síntese foi promissora na obtenção dessas nanopartículas, com elevada dispersão e homogeneidade das mesmas.

As fases cristalinas verificadas nos sóis liofilizados, pelas análises de raios X, foram a anatase e a boemita com baixa cristalinidade. Pela análise de Rietveld, foi identificada a influência da quantidade dos precursores na reação. Cristalitos maiores de anatase foram obtidos em quantidades maiores do precursor de TiO_2 , reduzindo, em contrapartida, o tamanho dos cristalitos de boemita. Com essas observações é possível concluir que a formação dos cristais de boemita ocorre ao longo de todo período de reação de síntese, nesse caso de 20 horas, e não apenas no momento de peptização com ácido nítrico.

A influência da quantidade de precursor de TiO_2 na cristalização de Al_2O_3 também foi averiguada nas análises térmicas. Nas curvas DSC, pelo alargamento da banda atribuída à transformação de fase de anatase para rutilo, bem como, pela transformação de fase dos poliformos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, em que o pico exotérmico inerente a transformação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diminuiu de intensidade à medida que se aumentou a quantidade do precursor de TiO_2 e, para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a intensidade do pico diminuiu na composição de 15 % $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e não foi observado na composição de 20 % $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os pós sintetizados, analisados por MEV e MEV-FEG, são formados por aglomerados grandes de estruturas menores. Os aglomerados apresentam morfologia predominantemente esférica, com rugosidades superficiais, tamanhos variados e poros.

Quando observados, nas micrografias de análises de microscopia eletrônica de transmissão, esses aglomerados, não são de partículas primárias coalescidas, mas sim, partículas nanométricas. Nessas análises é possível identificar tamanho, relativamente, menores dessas partículas para a composição de 20% $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{Al}_m\text{O}_n$.

A quantidade do precursor de Ti_xO_y influenciou o tamanho das partículas sintetizadas, na qual, para maiores quantidades desse precursor, menores foram os tamanhos de partículas, de acordo com o método de espalhamento dinâmico de luz. Os pós sintetizados e liofilizados, foi monomodal, com tamanho médio de partícula menor para a composição de 20% de Ti_xO_y em Al_mO_n . A moda mais larga foi identificada para a composição de 10% de Ti_xO_y em Al_mO_n .

Os resultados obtidos na presente dissertação de mestrado, permitem concluir que a metodologia sol-gel utilizada promoveu a síntese de precursores de óxidos mistos de Ti_xO_y/Al_mO_n , com partículas nanométricas e elevada dispersão das fases cristalinas, de baixa cristalinidade. Adicionalmente, a quantidade do precursor de Ti_xO_y influenciou no tamanho das partículas sintetizadas, em que, na proporção de 20% de Ti_xO_y em Al_mO_n , foram obtidas partículas menores e, por conseguinte, maior área específica.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Tratar termicamente os pós liofilizados em diferentes temperaturas e tempos para estudar as características morfológicas e a variação do tamanho das partículas e cristalitos das fases presentes;
- Sintetizar sóis de Ti_xO_y/Al_mO_n com diferentes porcentagens do precursor óxido de titânio, sobretudo com composições entre 15 e 20%, em massa, do precursor de TiO_2 , para analisar a partir de qual quantidade a contribuição do TiO_2 influencia o tamanho das partículas e dos cristalitos das fases presentes.
- Sintetizar sóis de Ti_xO_y/Al_mO_n com porcentagens superiores a 20%, em massa, do precursor óxido de titânio, para avaliar a morfologia, tamanho de cristais e partículas do sois liofilizados, bem como, fazer tratamentos térmicos, em diferentes condições de temperatura e tempo, para estudar as características citadas.
- Avaliar o potencial de aplicação das partículas de Ti_xO_y/Al_mO_n em terapia químicas (quimioterapia).

REFERÊNCIAS

- AKHTAR, sarah; IFTIKHAR, ali; SAIMA, tauseef; FURQAN, ahmed; AHMED shuja; SIKANDER, Khan sherwani. *Synthesis, characterization and antibacterial activity of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles*, 2016.
- ALVES, Annelise. *Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- ANTONIASSI, Juliana Lívi. *A difração de raios x com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.
- ARIER, U.O.A., e F.Z. TEPEHAN. *Influence of Al₂O₃-TiO₂ ration on the structural and optical properties of Al₂O₃-TiO₂ nano-composite films produced by sol gel method*, 2014.
- BAHAR, Mahmood; MAHTAB, Gholami; ESMAEIL, Mohammad Azim-araghi. Sol-gel synthesized Titania nanoparticles deposited on porous polycrystalline silicon: Improved carbon dioxide sensor properties. *Materials Science in Semiconductor Processin*, 2014.
- BALESTRA, Roseli Marins. *Sinterização de SiC via fase líquida usando mistura de La₂O₃ e Al₂O₃ - microestrutura e propriedades mecânicas*. Lorena: Universidade de São Paulo, 2009.
- SOUZA CALDEIRA, Hugo de. *Síntese e caracterização de óxidos mistos precursores de Ce_xO_y/Al₂O₃ por método sol-gel*. Nova Friburgo: Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Centro de Tecnologia e Ciências - Instituto Politécnico, 2017.
- CAMARGO, Pedro Henrique Cury, Kestur Gundappa Satyanarayana, e Fernando Wypych. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Materials Research*. Vol. 12, 2009.
- CAO, Guozhong. *Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College Press, 2004.
- CASTRO, Ricardo Hauch Ribeiro de. *Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
- DABLER, A., A. FELTZ, J. JUNG, E. LUDWIG, and E. KAISERSBERGER. Characterization of rutile and anatase powders by thermal analysis. *J Therm Anal Calorim*, 1988.
- D'ALESIO, Hugo Alejandro. *Síntese de Óxido de Titânio Nanoestruturado*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

- DASCALESCU, Tiberiu, et al. *Nanosized Al₂O₃-TiO₂ oxide powder with enhanced porosity obtained by sol-gel method*, 2014.
- DENARI, Gabriela Bueno; GOMES CAVALHEIRO, Eder Tadeu. *Princípios e Aplicações de Análise Térmica*. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2012.
- FERREIRA, Lucia Marisa Vieira. *Revestimentos Hidrofóbicos*. Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- BRAZ DA SILVA FILHO, Ruy. *Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006.
- GIAMELLO, E., et al. The nitrogen photoactive centre in N-doped titanium dioxide formed via interaction of N atoms with the solid. *Nature and energy level of the species*. Chemical Physics Letters, Vol. 477, 2009.
- GRIBB, AA; BANFIELD, JF. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *Am Mineral*, 1997.
- HANAOR, D.; SORRELL C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, 2011.
- IMRAN, M.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles by Sol-gel Technique. Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles by Sol-gel Technique. *Materials Today: Proceedings*, v. 2, n. 10, Part B, 2015.
- INÁCIO, Miguel Adriano. *Desenvolvimento de compósitos cerâmicos de Al₂O₃ e ZrO₂ para confecção de ferramentas de corte para torneamento*. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2010.
- JAMES, R.; RDGE, M.; MOURELATOU, J.; ALEN, N. S. D. *The effect of sample treatment and composition on the photoluminescence of anatase pigments*. Dyes and Pigments, Vol. 48, 2001.
- JIANG, Y. *Effects of organic acids on the size-controlled synthesis of rutile TiO₂ nanorods*. Applied Surface Science, v. 253, 2007.
- KARTHICK, B.; MAHESHWARI, R. Lotus-Inspired Nanotechnology Applications. *Resonance*, 2008.
- LANDMANN, M; RAULS, E.; SCHIMIDT W. G. *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂*, 2012.

LI, S. Y.; YANG, Y.; MIN, G.; ZHANG, M. Influence of acid type and concentration on the synthesis of nanostructured titanium dioxide photocatalysts from titanium-bearing electric arc furnace molten. *Royal Society of Chemistry*, 2015.

LIMA, Andreza Menezes. *Desenvolvimento de revestimentos de óxidos mistos nanoestruturados de TiO_2/Al_2O_3 em substratos metálicos de aço AISI 1020 e estudo das propriedades anticorrosivas*. Nova Friburgo: Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Centro de Tecnologia e Ciências - Ciências, 2015.

LIMA, Rodolfo Araújo de Azevedo. *Tratamento eletrotérmico de substratos dielétricos para circuitos planares de microondas*. Rio de Janeiro: PUC-RIO, 2008.

LOPEZ, Simon Yobanny Reyes. *Synthesis of $\alpha-Al_2O_3$ Nanopowders at Low Temperature from Aluminum Formate by Combustion Process*. J Material Sci Eng; DOI: 10.4172/2169-0022.1000305, 2016.

KOVALEVA, M.; PROZOROVA, M.; ARSEENKO M.; YURIN, Y.; KOLISNICHENKO T.; VASILIK, O.; SIROTA, N., V.; PAVLENKO I. Deposition and characterization of alumina-titania coating by multi-chamber gas-dynamic sprayer. *Results in Physics*, 2014.

MAMANI, Javier Bustamante. *Estruturas e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009.

MELO, Luciana de Oliveira. *Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel de Nb_2O_5 dopados com Li Visando Possível Aplicação em Arquitetura*. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2001.

MUTUMA, B. K. , et al. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 442, 2015.

NASCIMENTO, Solange Francisco do. *Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos $Nb_2O_5 - Al_2O_3$* . Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2005.

TRAJANO DA SILVA NETO, João. *Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO_2 produzidos pelo processo sol-gel*. Belo Horizonte: CEFET-MG, 2013.

NEVÁREZ-MARTÍNEZ, María C.; ESPINOZA-MONTERO, Patricio J., QUIROZ-CHÁVEZ, Francisco J.; OHTANI, Bunsho. Artículo de revisión 45 Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2 . *Avances en Química*, 2017.

NUNES, Bruno Miguel Fernandes. *Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iónica: Estudo da molhabilidade*. Lisboa: Universidade Técnica de Lisboa, 2008.

- NUÑEZ, Luciana. *Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores*. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2009.
- OLIVEIRA, Marcio Roberto da Silva. *Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litografadas*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2011.
- OUAHDI, N., et al. *Synthesis of CoAl₂O₄ by double decomposition reaction between LiAlO₂ and molten KCoCl₃*, 2007.
- PALMEIRA, Alexandre Alvarenga. *Estudo comparativo da sinterização de pós nanoestruturados e microestruturados da ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃*. Lorena: Universidade de São Paulo, 2012.
- PARTICHELI, Márcio José. *Estrutura e molhabilidade de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado expostos a radiação*. Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.
- PASCOALI, Susy. *Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmicas de revestimento via Magnetron Sputtering DC*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- PENA, Aline de Lima. *Dióxido de titânio para aplicação em células*. São João del-Rei: Universidade Federal de São João del-Rei, 2015.
- PEREIRA, Thereza Mylene de Moura. *Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)*. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, 2013.
- POOKMANE, Pusit; PHANICHPHANTB, Sukon. Titanium dioxide powder prepared by a sol-gel method . *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 10, No. 2, 2009.
- RANGEL, Wellington Marques. *Síntese de nanopartículas de óxido de cobre (ii)*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- RESENDE, Susana Fátima. *Síntese de materiais compósitos tio₂-sio₂ via sol-gel para adsorção de água*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- RODRIGUES, Leonardo Ribeiro. *Síntese e caracterização de hidroxiapatita e titânia nanoestruturadas para a fabricação de compósitos*. Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica Comissão de pós-graduação em Engenharia Mecânica, 2008.

ROGOJAN, Rodica; ANDRONESCU, Ecaterina; GHITULICĂ, Cristina; VASILE, Bogdan Stefan. *Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method*, 2011.

SÁ, Maria Cecilia Corrêa de, e Benevides de Moraes. *Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias*. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2004.

SACILOTTO, D. G., E FERREIRA, J. Zoppas. *Obtenção de revestimento hidrofóbico sobre aço inoxidável aisi 204 e avaliação da resistência à corrosão*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul , 2016.

SACILOTTO, Daiane Guerra. *Obtenção e Caracterização de Revestimento Hidrofóbico utilizando viniltrietoxilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.

SEDNEVA, T. A.; BELIKOV, M. L.; ELOKSHIN, P. Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂-Al₂O₃ Nanocomposites, *Physical Chemistry*. Vol. 447, 2012.

SEDNEVA, T. A.; BELIKOV, M. L.; ELOKSHIN, P.; BELYAEVSKII, A. T. Neorg. Mater *CrossRefGoogle Scholar*. Vol. 47, 2011.

SEDNEVA, T. A.; BELIKOV, M. L.; ELOKSHIN, P.; KALINNIKOV, V. T. Dokl. Phys. Chem *CrossRefGoogle Scholar*. Vol. 443, 2012.

SELMAN, A. M.; HASSAN, Z.; HUSHAM M. *Structural and photoluminescence studies of rutile TiO₂ nanorods prepared by chemical bath deposition method on Si substrates at different pH values*. *Measurement*, v. 56, 2014.

SENTANIN, Franciani Cassia. *Preparação e caracterização de filmes finos de SnO₂:Sb pelo processo sol-gel*. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2008. SILVA, Aline Geice Vitor. *Desenvolvimento de filmes finos de sílica com propriedade autolimpante e antirreflexiva: síntese, funcionalização e caracterização*. Belo Horizonte: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2016.

SILVA, Eunice dos Anjos Barros da. *Síntese de nanocompósitos à base de zircônia para aplicação em odontologia*. Coimbra: Universidade de Coimbra, 2016.

SILVA, Fábio Lacerda Resende e. *Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

SILVA, Marcela Vasconcellos; FARIA, Rafaela Junqueira. review: *Efeito da adição de dopantes nas propriedades do beta Al₂TiO₅*. poços de caldas: universidade federal de alfenas, 2014.

SILVA, Marlon Nunes da. *Síntese, caracterização e aplicação de filmes a base de Óxido de Zinco*. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, 2011.

SILVA, Monica Luiz Vicente Julio da. *Tecnologia para produção de superfícies hidrofóbicas em filmes de amido de milho termoplástico por plasma*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SILVEIRA, Fabio Cabral. *Caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de cerâmicas de Zircônia parcialmente nanoestruturadas em função da quantidade de Nb_2O_5 para aplicações espaciais*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2009.

RINALDI SOBRINHO, Roberto. *Síntese de Aluminas Sol-Gel: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006.

SUCIU, R C, et al. TiO_2 thin films prepared by sol - gel method. *Journal of Physics: Conference Series 182*, 2009.

TABARELLI, Taiane Rodrigues Elesbão. *Síntese e caracterização de catalisadores de céria e zircônia suportados em alumina para aplicação na combustão de metano*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

TANG, A.; DENG, Y.; JIN, J.; YANG, H. $ZnFe_2O_4$ Nanoparticles within Mesoporous. *Scientific World Journal*, 2012.

TSEGA, M.; DEJENE, F. B.. Influence of acidic pH on the formulation of TiO_2 nanocrystalline powders with enhanced photoluminescence property. *Heliyon*, v. 3, 2017.

VIANA, M. M.; ELTON, SILVÉRIO, M.P.; MOHALLEM, T. D. S.; MOHALLEM, N. D. S.. *Filmes Finos Nanocristalinos de Óxido de Titânio Preparados Pelo Processo Sol-Gel*. Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Química, s.d.

VIANA, Marcelo Machado. *Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO_2 e Ag/TiO_2 produzidos pelo processo sol-gel*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

VIECHINESKI, Flávia Nocêra. *Preparação e caracterização de filme transparente polimérico hidrofóbico para aplicação em superfícies de vidro*. Ponta Grossa: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

ZHANG, HZ; BANFIELD, JF. *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*. *J Mater Chem.*, 1998.