Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro

Anna Luísa Werneck Ruótolo Miguel

Sinterização a baixas temperaturas da titânia usada em reações fotocatalíticas

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Coorientadora: Profa. Sonia Letichevsky

Rio de Janeiro

Abril de 2021

Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro

Anna Luísa Werneck Ruótolo Miguel

Sinterização a baixas temperaturas da titânia usada em reações fotocatalíticas

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

.

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Profa. Sonia Letichevsky

Coorientadora

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Bojan Marinkovic

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de Abril de 2021

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

Anna Luísa Werneck Ruótolo Miguel

Graduação em Bacharelado em Química, pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro em 2018.

Ficha Catalográfica

Miguel, Anna Luísa Werneck Ruótolo

Sinterização a baixas temperaturas da titânia usada em reações fotocatalíticas / Anna Luísa Werneck Ruótolo Miguel; orientador: Roberto Ribeiro de Avillez; coorientadora: Sonia Letichevsky. – 2021.

105 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2021.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Dióxido de titânio. 3. Voltametria cíclica. 4. Sinterização a frio. 5. Anatásio. 6. P25. I. Avillez, Roberto Ribeiro de. II. Letichevsky, Sonia. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Agradecimentos

Meus agradecimentos àqueles que sempre me apoiaram, desde a minha escolha da graduação: meus pais Ester e João. Muito obrigada por todo o apoio nessa jornada árdua. Muito obrigada pela compreensão por muitos dias e feriados estudando. Obrigada, acima de tudo, por todo orgulho que sentem de mim.

Agradeço ao meu irmão, João Felipe, e minha família, por todo apoio e interesse em relação a minha pesquisa.

Agradeço, também, às minhas avós Anna e Edina por todo carinho, compreensão muitas vezes pela minha ausência e, principalmente, pelas orações.

Aos meus orientadores, Prof. Avillez e Profa. Sonia, pela oportunidade de aprender, pela prontidão em me ensinar e ajudar. Por todo o suporte que ofereceram para o desenvolvimento desta pesquisa e, principalmente, por toda a paciência.

À PUC-Rio, por todo acolhimento, pelos auxílios concedidos, sem os quais o trabalho não poderia ser realizado e oportunidade de estudo para ser mestre em Engenharia de Materiais e Processos Químicos.

Ao Departamento de Química da PUC-Rio, especialmente, ao Prof. Ricardo Aucélio, a Dra. Marlin Pedrozo e ao grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroanalítica, Espectroanalítica e Análise Elementar Aplicada (LEEA) pelo acolhimento e pelo conhecimento compartilhado sobre as análises de voltametria cíclica.

Agradeço aos professores da PUC que contribuíram para a minha formação, com as aulas e conhecimentos ensinados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço aos amigos que me acompanharam ao longo desses anos de mestrado: Bianca Angelim, Taiã Pryor, Lucas Gomes, Arthur Rocha, Clara Paiva, Alex Castro e Priscila Peçanha. Muito obrigada por todo estímulo e vibração a cada vitória minha.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Agradeço imensamente aos amigos que a PUC me deu: Juliana Corrêa, Débora Turon, Mayara Marzano, Maria Clara e David Zanon. Muito obrigada pelo conhecimento compartilhado, horas de estudo e de conversas.

Agradeço imensamente ao meu namorado, Leonardo Carr, por me apoiar em uma das etapas de minha formação profissional. Obrigada, principalmente por toda a compreensão, paciência e carinho.

Por fim, mas não menos importante, agradeço ao meu eterno professor e, hoje, amigo, Alexandre Grillo. Sem a sua ajuda não estaria aqui. Obrigada pelos incentivos e pelas conversas durante essa jornada.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Resumo

Miguel, Anna Luísa Werneck Ruótolo; Avillez, Roberto Ribeiro. **Sinterização a baixas temperaturas da titânia usada em reações fotocatalíticas.** Rio de Janeiro, 2021. **105p** Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

A busca pela diminuição da dependência de combustíveis fósseis faz com que a ciência avance, diariamente, na utilização de combustíveis ecológicos, como o H_2. Uma das formas de sua obtenção é através da fotocatálise. Esse processo consiste em uma reação catalítica com o uso de energia, na forma de luz. A fotólise da água é amplamente utilizada, principalmente com luz solar como fonte luminosa, que é abundante e reduz os custos de sua produção. O desempenho desta reação depende da posição das bandas de condução (BC) e valência (BV) do fotocatalisador. O TiO_2 é utilizado como fotocatalisador em diversas reações, inclusive para a produção de H_2. Os fotocatalisadores utilizados na forma de pós nanométricos apresentam dificuldade de separação após a reação. A transformação do pó em um material compacto é uma alternativa para retirá-lo do meio reacional evitando perdas e custos com separação. Desse modo, a compactação do pó é uma alternativa para facilitar sua reciclagem. O principal método de sua produção é pelo processo de sinterização, que envolve temperaturas elevadas (geralmente, 75% do ponto de fusão do material) e longo tempo, podendo durar até dias. Para diminuir os gastos energéticos, o processo de sinterização a frio é uma opção, que consiste na densificação do material com uso de pressão e um solvente (aquoso ou não) e, temperaturas de sinterização de até 500°C. O objetivo do estudo consistiu na produção de pastilhas de TiO_2, comercial, e P25, através de uma variação do método de sinterização a frio, onde aplicou-se a pressão no pó, junto com o solvente, antes de seu tratamento térmico. As pastilhas produzidas foram caracterizadas pelas técnicas de TGA/DSC, XRD, MEV, CV, e DRS.

Palavras chaves

Dióxido de titânio, voltametria cíclica, sinterização a frio, anatásio, P25.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Abstract

Miguel, Anna Luísa Werneck Ruótolo; Avillez, Roberto Ribeiro. **Low-temperature sintering of titania used in photocatalytic reactions.** Rio de Janeiro, 2021. **105p** Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

The quest to reduce dependence on fossil fuels makes science advance, daily, in the use of ecological fuels, such as H_2. One of the ways to obtain it is through photocatalysis. This process consists on a catalytic reaction using energy, in the form of light. Water photolysis is widely used, mainly with sunlight as a light source, which is abundant and reduces production costs. The performance of this reaction depends on the position of the conduction (CB) and valence (VB) bands of the photocatalyst. TiO_2 is used as a photocatalyst in several reactions, including the production of H_2. Photocatalysts used in the form of nanometric powders have difficulty in separating after the reaction. The transformation of the powder into a compact material is an alternative to remove it from the reaction medium, avoiding losses and costs with separation. Thus, the compaction of the powder is an alternative to facilitate its recycling. The main method of its production is through the sintering process, which involves high temperatures (generally 75% of the material's melting point) and a long time, which can last up to days. To reduce energy costs, the cold sintering process is an option, which consists of densifying the material using pressure and a solvent (aqueous or not) and sintering temperatures of up to 500°C. The aim of the study was the production of commercial TiO_2 and P25 pellets, through a variant of the cold sintering method, where pressure was applied to the powder, with the proper solvent, before the heat treatment. The pellets produced were characterized by the techniques of TGA/DSC, XRD, SEM, CV, and DRS.

Key words

Titanium oxide, cyclic voltammetry, cold sintering process, anatase, P25.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Sumário

1. Introdução:.....17
2. Revisão Bibliográfica: 23
   2.1. Processo de sinterização à frio:.....23
   2.2. TiO_2 e suas propriedades: 26
      2.2.1. Processo de sinterização à frio do TiO_2:.....29
   2.3. Fotocatálise: 30
   2.4. Voltametria cíclica:.....32
      2.4.1. Eletrólitos usados para o TiO_2: 38
3. Objetivos:.....39
   3.1. Objetivos específicos:.....39
4. Métodos experimentais:.....40
   4.1. Seleção dos materiais: 40
   4.2. Análise termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de varredura (TG/DSC): 41
   4.3. Difração de raios-X (DRX): 42
   4.4. Preparo da solução para o *CSP*: 42
   4.5. Cálculo da pressão para produção de pastilha: 43
   4.6. Sinterização a frio:.....44
      4.6.1. Sinterização a frio do anatásio:.....44
      4.6.2. Sinterização a frio da P25:.....47
   4.7. Cálculo da densidade das pastilhas:.....49
   4.8. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV/*EDS*):.....50
   4.9. Voltametria cíclica:.....51
      4.9.1. Célula eletrolítica:.....51
      4.9.2. Voltametria cíclica do anatásio: 52
      4.9.3. Voltametria cíclica da P25: 53
   4.10. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS): 53
5. Resultados e Discussão: 55
   5.1. Análise termogravimétrica e Calorimetria diferencial de Varredura (*TG/DSC*):.....55
   5.2. Difração de raios-X:.....57
      5.2.1. Anatásio: 57

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

5.2.2. P25: 59
5.3. Sinterização a frio: 63
5.3.1. Sinterização a frio do anatásio: 63
5.3.2. Sinterização a frio da P25: 67
5.4. Densidade das pastilhas: 69
5.5. MEV e EDS: 73
5.5.1. Anatásio: 73
5.5.2. P25: 76
5.6. Voltametria cíclica: 82
5.6.1. Anatásio: 82
5.6.2. P25: 86
5.7. Espectroscopia por reflectância difusa (*DRS*): 93
6. Conclusão: 98
7. Propostas para trabalhos futuros: 100
8. Referências: 101

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Lista de Figuras

Figura 1: Número de publicações científicas ao longo dos anos com as palavras chaves: fotocatálise, água residual e toxicidade. Adaptado: (RUEDA-MARQUEZ et al., 2020) 17
Figura 2: Esquema da reação de fotocatálise do TiO_2. Adaptado: GUPTA; TRIPATHI, 2011. 18
Figura 3: Esquema de um fotocatalisador com um co-catalisador. Adaptado: MAEDA; DOMEN, 2010. 19
Figura 4 Esquema de um fotocatalisador para a fotólise da água. Adaptado: MAEDA; DOMEN, 2010. 19
Figura 5: Esquema das posições das bandas de valência e de condução de óxidos com relação a quebra da água. (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015) 20
Figura 6: Esquema dos orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* do TiO_2. Adaptado: MAHMOOD et al., 2014. 20
Figura 7: Esquema do processo de sinterização a frio. Adaptado: GUO et al., 2016. 24
Figura 8: Fluxograma do processo de sinterização a frio. 25
Figura 9: Estrutura cristalina do TiO_2 na fase brookita. 26
Figura 10: Estrutura cristalina do TiO_2 na fase rutilo 27
Figura 11: Estrutura cristalina do TiO_2 na fase anatásio 27
Figura 12: Comparação da curvatura das bandas de superfície do rutilo e anatásio. Adaptado: GUPTA; TRIPATHI, 2011. 29
Figura 13: Diagrama de *Pourbaix* de Ti – H_2O. (MUÑOZ-PORTERO et al., 2011) 30
Figura 14: Avanço do número de artigos publicados sobre fotocatálise de 1989 a 2020. 31
Figura 15: Esquema do mecanismo de fotocatálise. Adaptado: AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020. 32
Figura 16: Exemplo de um voltamograma com eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrólito aquoso de 0,1 mol L^{-1} de ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}. 34

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Figura 17: Convenção dos voltamogramas. Adaptado: ELGRISHI et al., 2018. . 35
Figura 18: Esquema de uma célula eletrolítica com três eletrodos. Adaptado: ELGRISHI et al., 2018. 35
Figura 19: Medidas na célula eletrolítica. Adaptado: PACHECO et al., 2013. 36
Figura 20: Voltamogramas cíclicos ideais para a) sistemas reversíveis com controle difusional e b) sistemas reversíveis com filme fino. Adaptado: RUSLING; SUIB, 1994 37
Figura 21: Pastilhas feitas sob pressão de 624 MPa com solução aquosa de 75 % de ácido acético. 44
Figura 22: Material extravasado após pressão uniaxial. 45
Figura 23: Molde usado para a produção das pastilhas de anatásio e P25. 46
Figura 24: Forno usado para sinterização das pastilhas. 46
Figura 25: P25 a) seca e b) umedecida com a solução aquosa de ácido acético. 48
Figura 26: Célula eletrolítica utilizada no trabalho. 51
Figura 27: a) *TG/DSC* da pastilha de anatásio e b) curva TG para a pastilha de anatásio. 56
Figura 28: *TG/DSC* da pastilha de P25. 56
Figura 29 Difratogramas do pó e das pastilhas de anatásio. 58
Figura 30: DRX da pastilha An200, a linha preta corresponde ao dado experimental, linha vermelha â intensidade calculada e linha cinza, o erro de ajuste no refinamento de Rietveld. 58
Figura 31: Difratogramas do pó e das pastilhas de P25. 60
Figura 32: DRX da pastilha P200, a linha preta corresponde ao dado experimental, linha vermelha â intensidade calculada e linha cinza, o erro de ajuste no refinamento de Rietveld. 61
Figura 33: a) Pastilhas de anatásio feitas com 624 MPa e b) pastilhas de anatásio feitas com 375 MPa, ambas com 0,15 mL de solução aquosa de 75 % de ácido acético. 63
Figura 34: Pastilhas de anatásio feitas com soluções aquosas de ácido acético a: a) 0 %, b) 25 %, c) 50 % e d) 75 %. 65
Figura 35: Resumo do processo de produção das pastilhas de anatásio. 66
Figura 36: Diagrama de transição de fases do TiO_2. (Adaptado: HANAOR; SORRELL, 2011) 68
Figura 37: Pastilhas de P25 com temperatura de sinterização de: a) 200 ºC, b) 400 ºC, c) 450 ºC e d) 500 ºC. 69

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Figura 38: Densidade das pastilhas de anatásio e P25, em função da temperatura de sinterização, com seus respectivos valores de desvio padrão. 72
Figura 39: Imagens de MEV das pastilhas An_75_5T_400, feitas com solução aquosa de ácido acético de 75 %, 5 T de pressão e sinterizada a 400 °C por 4 h, com aumentos de: a) 40 vezes; b) 40 vezes, c) 100 vezes e d) 600 vezes. 74
Figura 40: Imagens de MEV das pastilhas An_50_5T_400, feitas com solução aquosa de ácido acético de 50 %, 5 T de pressão e sinterizada a 400 °C por 4 h, com aumentos de: a) 50 vezes; b) 50 vezes; c) 250 vezes e d) 400 vezes. 74
Figura 41: Análise de MEV para as pastilhas a) An200, b) An400 e c) An800 com aumento de 1200 vezes. 75
Figura 42: Imagem da superfície da pastilha contaminada de P25 sinterizada a 200ºC usada para análise de EDS. 76
Figura 43: Resultado da análise de EDS para a pastilha P200 contaminada. 76
Figura 44: Pó de P25 para análise de MEV e EDS. 77
Figura 45: Resultado da análise de EDS no pó da P25. 77
Figura 46: Imagens da superfície da nova pastilha P200 para análise de EDS.. 78
Figura 47: Resultado das análises de EDS para a nova pastilha P200. 78
Figura 48 Imagem da superfície da pastilha de P200 com aumento de 800 vezes. 79
Figura 49 Imagens da superfície da pastilha P400 para análise de EDS. 79
Figura 50: Resultado das análises de EDS para a pastilha P400. 80
Figura 51: Imagem da superfície da pastilha de P400 com aumento de 800 vezes. 80
Figura 52: Imagem da superfície da pastilha de P450 com aumento de 800 vezes. 81
Figura 53: Imagem da superfície da pastilha de P500 com aumento de 800 vezes. 82
Figura 54: Voltamograma da pastilha An800 com eletrólito de 1 mol L^{-1} de $LiNO_3$ com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}. 83
Figura 55: Voltamograma da pastilha An800 com eletrólito suporte de 0,3 mol L^{-1} de $LiNO_3$ com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}. 83
Figura 56: Voltamograma do An800 com eletrólito suporte de 0,1 mol L^{-1} de KOH com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 84
Figura 57: Voltamograma do An800 com eletrólito suporte de 0,1 mol L^{-1} de KOH com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} com três varreduras. 85

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Figura 58: Voltamograma da pastilha de anatásio sinterizada a 400 ºC e 800 °C com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 86
Figura 59: Voltamograma da pastilha P200 com eletrólito suporte de 0,1 mol L^{-1} de KOH com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 87
Figura 60: Voltamograma da pastilha P200 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 88
Figura 61: Voltamograma da pastilha P400 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 88
Figura 62: a) Voltamograma da amostra P400 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e b) possíveis pares redox da amostra P400 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4, faixa de potencial variando entre -1500 mV e 500 mV e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}. 89
Figura 63: Voltamograma da P450 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 90
Figura 64: Voltamograma da P500 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 90
Figura 65: Comparação das pastilhas de P25 sinterizadas a diferentes temperaturas (200 °C, 400 °C, 450 °C e 500 °C) com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. 91
Figura 66: Comparação dos voltamogramas das amostras An400 e P400 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 com varredura de 50 mV s^{-1}. 91
Figura 67: a) P200, b) P400, c) P450 e c) P500 após análise de voltametria cíclica. 92
Figura 68: Gráfico de Tauc para a amostra P400. 94
Figura 69: Gráfico de Tauc para a amostra P450. 95
Figura 70: Gráfico de Tauc para a amostra P500. 95
Figura 71: Gráfico de Tauc para a amostra P400 com coloração azul. 96
Figura 72: Gráfico de Tauc para a amostra P450 com coloração azul. 96

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Lista de Tabelas

Tabela 1: Características da estrutura cristalina das fases de TiO_2. Adaptada: GUPTA; TRIPATHI, 2011.....27
Tabela 2: Valores de banda proibida do anatásio e rutilo. (Adaptado: HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2009).....29
Tabela 3: Resumo das soluções utilizadas e seus respectivos pHs.....45
Tabela 4: Resumo dos processos de preparo das pastilhas de anatásio pelo processo de sinterização a baixas temperaturas.....47
Tabela 5: Resumo do processo de produção das pastilhas de P25 por CSP..... 49
Tabela 6: Resultado da fisissorção de N_2 para as amostras de anatásio e P25. Fonte: (MARTINS, 2018).....57
Tabela 7: Resultados do refinamento de Rietveld para as amostras de anatásio.....59
Tabela 8: Resultados do refinamento de Rietveld das amostras de P25..... 62
Tabela 9: Densidade das pastilhas de anatásio, P25 e do anatásio e rutilo, com seus respectivos valores de desvio padrão..... 71
Tabela 10: Valores de banda proibida para anatásio, rutilo, P25 e amostras P400, P400 azul, P450, P400 azul e P500.....97

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Lista de Abreviaturas

P25 - TiO_2 comercial DEGUSSA-P25

TG – thermogravimetric analysis

DSC – differential scanning calorimetry

DRX – Difração de raios-X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy

CV – Cyclic voltammetry

DRS – Diffuse Reflectance Spectroscopy UV-Vis

POA – Processo oxidativo avançado

e^--h^+ - par elétron buraco

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

e^- - elétron

h^+ - buraco

HOMO – Highest occupied molecular orbital

LUMO – Lowest unoccupied molecular orbital

CSP – Cold sintering process

$.OH^-$ - Radical hidroxila

ddp – diferença de potencial

i – corrente elétrica

E_g – energia de banda proibida

SR – Reflexão especular

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

DR – Reflectância difusa

S – Fator de espalhamento da luz

K - Fator de absorção da luz

GOF - Goodness of Fit

RWP - Weighted pattern

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

1. Introdução:

Atualmente a busca pela diminuição do uso de combustíveis fósseis tem ganhado espaço no cenário mundial. Para isso, a ciência avança cada dia mais em busca de novas fontes de energia, como o gás H_2. Esse combustível possui qualidades que o fazem bastante promissor como: alta capacidade energética, facilidade de armazenamento e ser livre de poluição. Porém há aspectos negativos quanto a ele, principalmente quanto a sua obtenção. (AHMAD et al., 2015)

Uma das alternativas de produção do gás H_2 é pelo uso da fotocatálise, que é um processo oxidativo avançado (POA) amplamente utilizado no mundo, e no meio acadêmico, conforme mostrado na figura 1. Além disso, esse processo também é utilizado para degradação de poluentes. (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020)

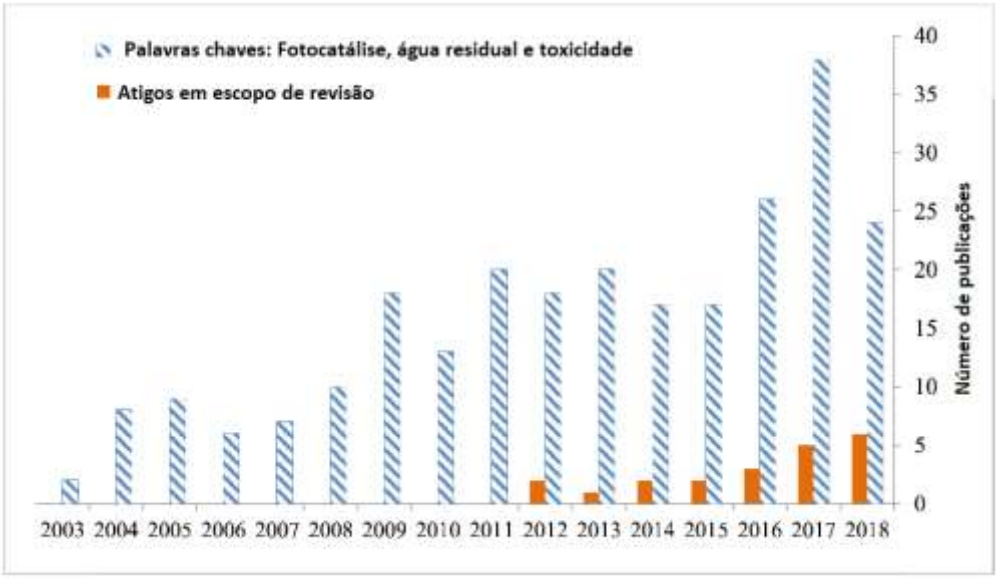

Figura 1: Número de publicações científicas ao longo dos anos com as palavras chaves: fotocatálise, água residual e toxicidade. Adaptado: (RUEDA-MARQUEZ et al., 2020)

Para que um material seja um fotocatalisador ele deve ser um semicondutor, como por exemplo o dióxido de titânio, ou titânia (TiO_2). E, para que possua atividade fotocatalítica, deve ser excitado com uma fonte de energia (luminosa)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

para que ocorra a geração de um par elétron-buraco (e^--h^+). (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020)

A figura 2 apresenta um esquema de um semicondutor (TiO_2) com uma banda de valência (BV), parcialmente ou totalmente preenchida com elétrons, e um banda de condução (BC), vazia. A diferença entre elas é chamada de banda proibida (ou, do inglês *band gap* - E_g). Quando um elétron recebe uma energia, na forma de luz, maior ou igual ao valor de sua banda proibida (E_g), ele será promovido à BC, deixando um buraco na BV (h^+), altamente oxidativo. E, na BC, um elétron (e^-), redutor. (GUPTA; TRIPATHI, 2011)

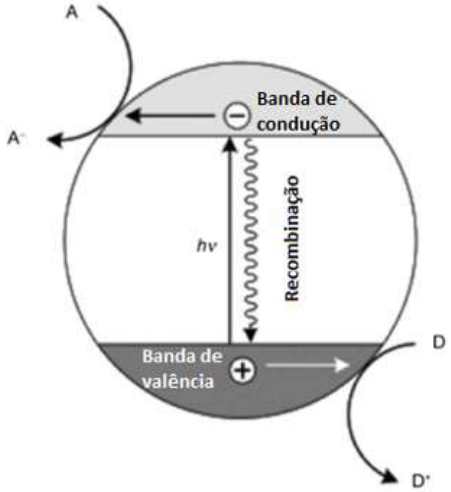

Figura 2: Esquema da reação de fotocatálise do TiO_2. Adaptado: GUPTA; TRIPATHI, 2011.

A posição das bandas (BV e BC) de um semicondutor é de extrema importância para escolha de sua aplicação. É através de seu estudo que se determina o melhor fotocatalisador a ser usado e, se deve ou não, associá-lo a outro metal ou óxido (chamado de co-catalisador), conforme ilustrado na figura 3. Essas associações são importantes para dificultar a recombinação elétron-buraco, modificando os valores e posições das bandas proibidas, e, aumentando, consequentemente, sua atividade fotocatalítica.(MAEDA; DOMEN, 2010)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

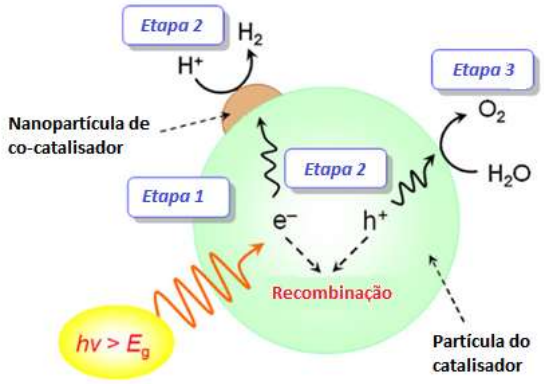

Figura 3: Esquema de um fotocatalisador com um co-catalisador. Adaptado: MAEDA; DOMEN, 2010.

Quando se trata da fotólise da água, a equação 1 ilustra a sua reação: quebra da molécula de água para a produção de gás hidrogênio (H_2).

$$H_2O \rightarrow \mathbf{1/2}\, O_2 + H_2 \qquad (1)$$

Vale ressaltar que para que ocorra a quebra da molécula de H_2O, não basta apenas que o material possua banda proibida no valor desse processo. A banda de valência do material deve estar na região de oxidação da água e, a banda de condução, na região de redução do hidrogênio, conforme mostra a figura 4. (MAEDA; DOMEN, 2010)

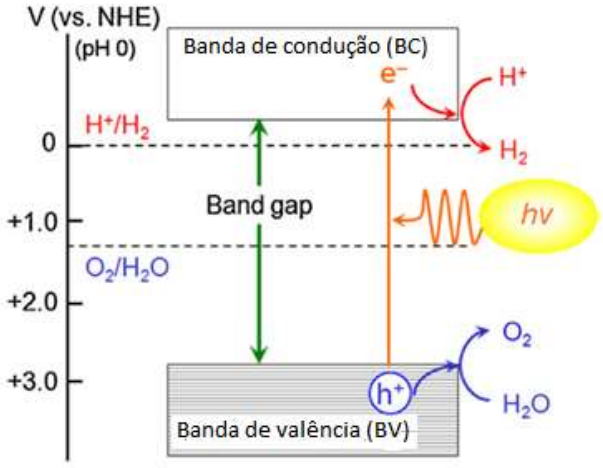

Figura 4 Esquema de um fotocatalisador para a fotólise da água. Adaptado: MAEDA; DOMEN, 2010.

Desta forma, a determinação de suas posições é importante para a eficiência do processo. Conforme mostrado na figura 5, há semicondutores que possuem suas bandas (BV e BC) nas posições da quebra da água. Mas, seus valores de banda proibida são elevados, necessitando de maior energia, como o ZrO_2. Para que a quebra da água ocorra com menor gasto energético o valor de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

band gap ideal deve ser de 1,23 eV, que se encontra na região da luz visível. Mas, para garantir que a fotólise ocorra esse valor deve ser de 1,5 eV, que ainda se encontra na região da luz visível.

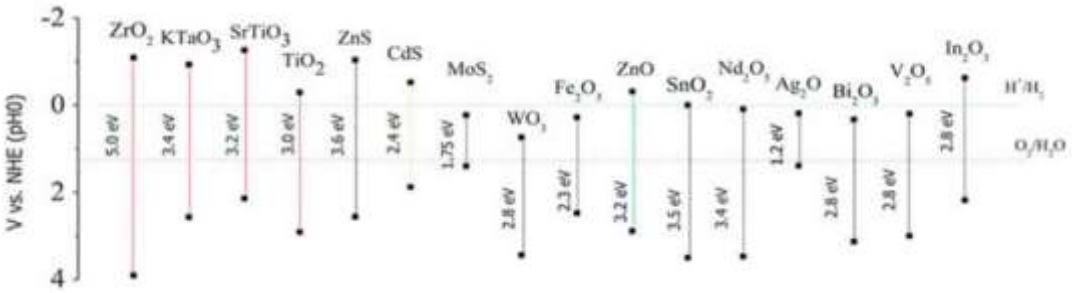

Figura 5: Esquema das posições das bandas de valência e de condução de óxidos com relação a quebra da água. (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015)

A posição dessas bandas pode ser calculada pela determinação dos orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* (do inglês *highest occupied molecular orbital* e *lowest unoccupied molecular orbital*, respectivamente). O primeiro, para materiais não moleculares, pode ser interpretado como a camada mais externa da banda de valência do fotocatalisador e o segundo, a menor camada da banda de condução, como mostra a figura 6. (MAHMOOD et al., 2014)

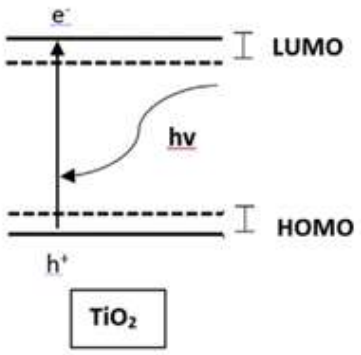

Figura 6: Esquema dos orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* do TiO_2. Adaptado: MAHMOOD et al., 2014.

Os fotocatalisadores estão presentes em diversos segmentos da indústria e processos químicos. Sua reciclagem é muitas vezes difícil, por causa do tamanho de suas partículas, geralmente suspensas em solução. Quanto menores, maior será sua área superficial, otimizando a área de contato entre o fotocatalisador e a solução de interesse, mas dificultando sua separação e, consequentemente, seu reaproveitamento. Um exemplo é a reação fotocatalítica

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

para remoção de poluentes da água. É desafiador retirar o pó da água tratada. (MORALES; MALDONADO; OLVERA, 2016), (PESTANA et al., 2014)

A transformação do pó de fotocatalisador em um material compacto, na forma de cerâmica, ou em suportes cerâmicos é uma alternativa para facilitar sua reciclagem. (YILDIZ; YATMAZ; ÖZTÜRK, 2020)

As cerâmicas são estudadas há milênios e seu processo de aperfeiçoamento e refinamento evoluem cada vez mais no campo da engenharia. As cerâmicas convencionais se dividem em diversas áreas, como porcelanas e louças de barro, que são usadas para necessidades fundamentais cotidianas. Após um tempo, transitaram para a produção de azulejos e peças decorativas, em artigos de arte. Com o avanço da sociedade, as cerâmicas precisaram avançar ainda mais, para o setor industrial, com a necessidade de suportarem condições mais extremas e com maior controle e pureza em suas microestruturas, como por exemplo tijolos, cadinhos e refratários. (GUO et al., 2019)

Desde a era paleolítica a sinterização envolve temperaturas elevadas para compactar cerâmicas, tornando-o um processo irreversível. O principal elo que conecta os esforços da antiguidade e modernidade das cerâmicas é a sua conversão em um material compacto e particulado em um policristal densificado através do uso de tratamentos térmicos, que proporcionam sua sinterização. (FUNAHASHI et al., 2017), (GUO et al., 2019)

Os processos de sinterização são amplamente utilizados para a produção de cerâmicas, mas a sinterização exige alta demanda energética. Esses processos necessitam atingir 50 % a 75 % do valor do ponto de fusão do material e, se tratando de materiais cerâmicos, esse valor é muito alto, normalmente acima de 1000 ºC. (MEDRI et al., 2019)

O processo de sinterização à frio tem sido bastante utilizado, uma vez que faz uso de temperaturas mais baixas (em um intervalo da temperatura ambiente até 300 ºC). Para que isso ocorra o material é comprimido em uma faixa de pressão variando de 100-500 MPa usando um solvente, aquoso ou não, para ajudar na sua compactação, com tratamento térmico paralelo. (MEDRI et al., 2019)

O presente trabalho buscou a produção de pastilhas, a partir de pós comerciais de TiO_2, anatásio (VETEC ©) e P25 (fornecido pela Evonik®), utilizando

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

uma variante do processo de sinterização a frio, em que a pressão foi aplicada antes do tratamento térmico para a mistura dos pós com o solvente apropriado.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

2. Revisão Bibliográfica:

2.1. Processo de sinterização à frio:

O processo de sinterização tradicional é aquele em que se faz a densificação de materiais a partir de um particulado, usando-se energia térmica, com a presença ou não de pressão.(MEDRI et al., 2019)

Seu mecanismo depende da redução da energia total do sistema causada pela eliminação dos contornos de grãos e pela redução de sua curvatura, aumentando seu tamanho, e criando novos contornos de grãos e, consequentemente, eliminando as interfaces sólido-vapor. (MARIA et al., 2017)

Em um material compacto, a força motriz para que ocorra a sinterização é da ordem de 10^2 J.mol^{-1}, 10^3 vezes inferior que a energia de formação de cristais inorgânicos. Para que o processo ocorra, há a necessidade de transporte de átomos do interior da partícula para os contornos dos grãos, ou seja, difusão. Com isso, as temperaturas precisam ser de 50 % a 75 % do ponto de fusão dos materiais. Em cerâmicas e materiais metálicos essas temperaturas são muito elevadas, necessitando um alto consumo energético.(MARIA et al., 2017)

Recentemente, sinterizações com menor gasto energético são estudadas. O processo de sinterização a frio (do inglês *cold sintering process* - *CSP*) faz uso de temperaturas mais baixas, numa faixa da ambiente até 400/600 ^{o}C. Essa faixa de temperatura é bem baixa, quando comparada com a sinterização tradicional, que faz uso de temperaturas acima de 1000 ^{o}C. (GUO et al., 2017)

O *CSP* pode ser resumido a um processo de sinterização com adição de uma fase líquida ao material, como água, por exemplo, aplicando-se pressão uniaxial e utilizando baixas temperaturas. Nesse processo uma pequena quantidade de líquido é adicionada ao material de interesse e, com isso, parte do material é solubilizado, ocupando a interface entre suas partículas. (GUO et al., 2016)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Esse processo pode ser dividido em etapas. Na primeira, pós dos materiais de interesse são umedecidos de forma uniforme, com uma pequena quantidade de água ou soluções ácidas. Essas soluções são usadas com o objetivo de acelerar a dissolução e o transporte cinético do material. Além disso, sua presença contribui para o aumento da força motriz da densificação do material. (GUO et al., 2017)

O material se densificará sob o processo de dissolução-precipitação, onde a precipitação é iniciada com uma solução supersaturada que começa a crescer, epitaxialmente, na superfície das partículas. Sob pressão e temperaturas controladas, aplicadas em conjunto, as partículas sólidas sofrem um rearranjo com a ajuda da fase aquosa. (GUO et al., 2017)

Na figura 7 é apresentado um esquema do processo, em que partículas de um determinado material são homogeneamente umedecidas e sofrem compressão, o que faz com que a fase líquida se redistribua pelos seus poros e grãos, ajudando na sua compactação e rearranjo. Com o aumento da temperatura, enquanto o material é comprimido, há a evaporação do solvente, mas para isso a temperatura deve ser superior à de ebulição do solvente utilizado. Após algum tempo as partículas se aglutinarão e a densificação é obtida ao final do processo de sinterização a frio. (GUO et al., 2016)

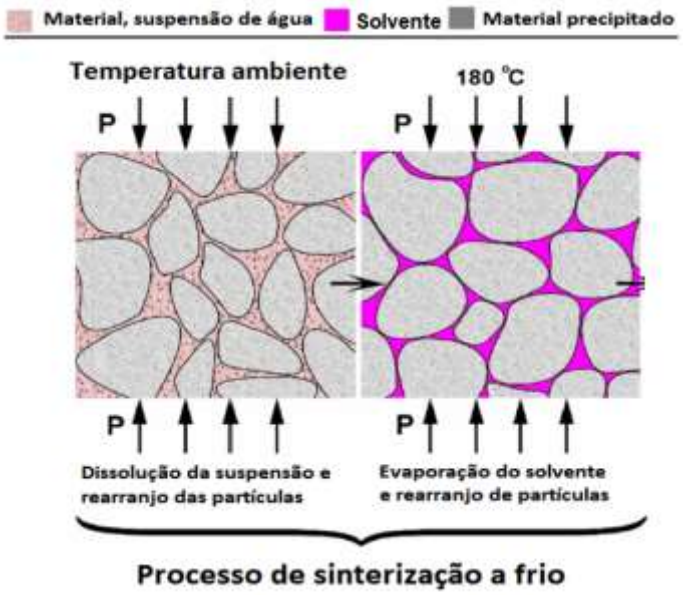

Figura 7: Esquema do processo de sinterização a frio. Adaptado: GUO et al., 2016.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Maria *et al.* (2017) propõem a sinterização em duas etapas. Na primeira, as forças mecânicas predominam e há o rearranjo das partículas. E, na segunda, a pressão e a temperatura concorrem para a dissolução e precipitação do material.

Funahashi *et al*. (2017) propõe que a densificação ocorre sob um limite de exposição a solução aquosa fornecendo uma fase líquida transitória que evapora com a pressão exercida. O *CSP* utiliza uma série de processos interconectados, o que permite a densificação irreversível nos pós cerâmicos.

De acordo com Guo *et al*. (2017), há algumas variáveis que podem influenciar o processo de *cold sintering*, como tamanho de partículas, pH da solução, quantidade da água, pressão aplicada, temperatura e tempo de sinterização. A figura 8 apresenta um resumo sobre o processo de sinterização a frio.

Figura 8: Fluxograma do processo de sinterização a frio.

Sob um ponto de vista mais abrangente, pode-se resumir as vantagens do *CSP* em:

- Auxiliar na obtenção de um novo material;
- Ao contrário da sinterização tradicional economiza energia e tempo, uma vez que a sinterização pode ocorrer em horas e não dias, tornando-se um processo mais sustentável;
- O *CSP* possui compatibilidade com outros processos, permitindo a fabricação de dispositivos em várias camadas, por exemplo. (FUNAHASHI et al., 2017)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

2.2. TiO_2 e suas propriedades:

O titânio (Ti) é o elemento de número atômico 22 com massa de 48 u. É um elemento pertencente à família dos metais de transição e seus estados de oxidação mais comuns são +2, +3 e +4.

O titânio se combina com o oxigênio formando o dióxido de titânio (TiO_2), ou titânia, que, primariamente é usado como pigmento branco em tintas, comidas, cosméticos, polímeros. (HANAOR; SORRELL, 2011)

O TiO_2 é um semicondutor muito utilizado na fotocatálise, uma vez que não é tóxico, possui alta estabilidade química, boa atividade fotocatalítica e baixo custo. Ele pode ser encontrado em três fases distintas, cada uma com suas características peculiares: brookita, rutilo e anatásio.

O TiO_2 brookita tem estrutura cristalina ortorrômbica. Sua célula unitária é composta por 8 moléculas de TiO_2. O grupo espacial da sua célula unitária é Pbca, com parâmetros cristalinos a=9,1850 Å, b= 5,4470 Å e c=5,1450 Å. Sua estrutura cristalina é apresentada na figura 9 e, sua densidade é de 3,99 g cm^{-3}. (GUPTA; TRIPATHI, 2011)

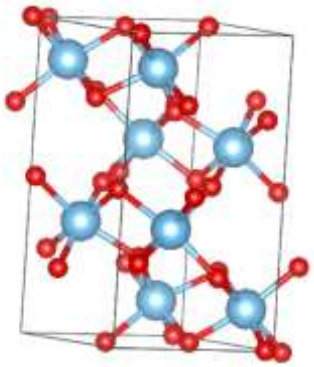

Figura 9: Estrutura cristalina do TiO_2 na fase brookita.

O TiO_2 rutilo tem estrutura cristalina tetragonal e grupo espacial P4/mnm (figura 10). Seus parâmetros cristalinos são a= 4,6257 Å, c= 2,9806 Å. Dentre as três fases do dióxido de titânio, o rutilo é aquela que apresenta maior densidade, de 4,13 g cm^{-3}. (GUPTA; TRIPATHI, 2011)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

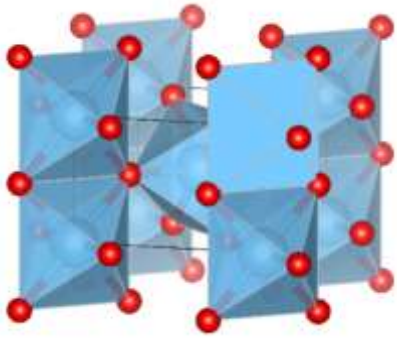

Figura 10: Estrutura cristalina do TiO_2 na fase rutilo

Já a fase anatásio tem estrutura, assim com o rutilo, tetragonal, mas com grupo espacial I4/amd, apresentada na figura 11, e seus parâmetros cristalinos são a= 3,7300 Å, c= 9,3700 Å.

O anatásio é a fase que apresenta menor densidade, dentre as três apresentadas, 3,79 g cm^{-3}. A tabela 1 apresenta um resumo comparativo das estruturas cristalinas da titânia. (GUPTA; TRIPATHI, 2011)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

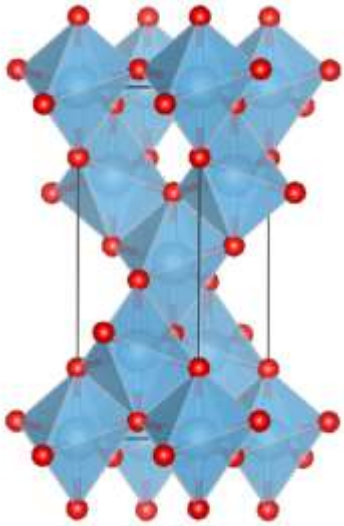

Figura 11: Estrutura cristalina do TiO_2 na fase anatásio.

Tabela 1: Características da estrutura cristalina das fases de TiO_2. Adaptada: GUPTA; TRIPATHI, 2011.

	Brookita	Rutilo	Anatásio
Estrutura cristalina	Ortorrômbico	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	Pbca	P4/mm	I4/amd
Volume ($Å^3$)	32,172	31,216	34,061
Densidade (g cm^{-3})	3,99	4,13	3,79

O rutilo é a fase considerada mais estável. A diferença entre as energias de Gibbs entre ele e a fase anatásio é muito pequena, inferior a 15 kJ mol^{-1}. Com isso, o anatásio é obtido, com maior facilidade, em temperaturas mais baixas, inferiores a 400 ^{o}C. Porém, em tratamentos em que a temperatura esteja na faixa de 400^{o}C – 600 ^{o}C, começa a ocorrer uma transformação de fase onde o rutilo se torna a fase predominante. (HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2009)

Por ser um óxido com pequena banda proibida, a titânia apresenta características semicondutoras em qualquer fase, sendo composta por duas bandas: valência (BV) e condução (BC). O anatásio possui valor de diferença entre elas, banda proibida, de 3,2 eV e o rutilo, 3,0 eV. (GUPTA; TRIPATHI, 2011)

O octaedro formado na estrutura cristalina do rutilo não é regular, indicando uma distorção ortorrômbica, conforme pode ser visto na figura 10. Já a fase anatásio possui um octaedro significativamente distorcido, assim a simetria é menor que a ortorrômbica. Essa diferença na rede cristalina das duas fases é a responsável pela diferença, de 0,2 eV, entre seus valores de banda proibida. (GUPTA; TRIPATHI, 2011)

O anatásio é o mais usado em fotocatálise, por causa de suas propriedades químicas e da sua atividade de fotodegradação. A curvatura da banda de superfície do anatásio é maior, quando comparada com o rutilo, conforme a figura 12 mostra, favorecendo uma região com potencial mais acentuado. Essa curvatura acontece de maneira espontânea, assim a taxa de recombinação eletrônica do anatásio, em comparação com a do rutilo é menor, por diminuir a probabilidade de recombinação e^{-}/h^{+} A tabela 2 apresenta valores de banda proibida das fases anatásio e rutilo. (GUPTA; TRIPATHI, 2011)

Considerando os processos de catálise e fotocatálise com o dióxido de titânio, a fase anatásio é a melhor para realizar tais atividades, por possuir menor taxa de recombinação quando comparada com a fase rutilo, que, por sua vez, é mais estável termodinamicamente. (HANAOR; SORRELL, 2011)

No mercado internacional de fotocatalisadores, principalmente os que são a base de titânia, fazem uso de uma mistura entre as duas fases: anatásio e rutilo. Um dos mais utilizados é a P25, da Evonik®, que tem sua mistura com, aproximadamente, 80 % de anatásio e 20 % de rutilo, pois apresenta maior atividade fotocatalítica.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

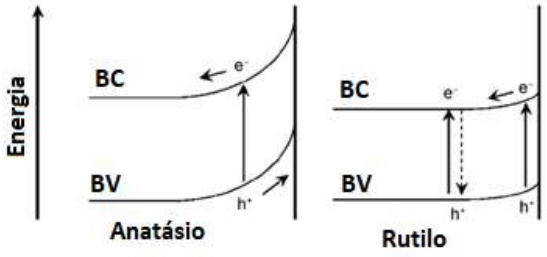

Figura 12: Comparação da curvatura das bandas de superfície do rutilo e anatásio. Adaptado: GUPTA; TRIPATHI, 2011.

Tabela 2: Valores de banda proibida do anatásio e rutilo. (Adaptado: HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2009)

	Rutilo	Anatásio
Banda proibida indireta calculada (eV)	3,02 - 3,24	3,23 - 3,59
Banda proibida indireta calculada (nm)	382,7 - 410,1	345,4 - 383,9
Banda proibida experimental (eV)	3,0	3,2
Banda proibida experimental (nm)	413	387

Fujishima e Honda, em 1972, descobriram que o TiO_2 era capaz de fazer a fotólise da água (Equação 1), sob irradiação luminosa. Mesmo sendo amplamente utilizado possui uma desvantagem: sua eficiência fotocatalítica é limitada, pelo tamanho da sua banda proibida, necessitando de luz ultravioleta para realizar tal processo. (HE et al., 2015)

2.2.1. Processo de sinterização à frio do TiO_2:

A titânia é insolúvel em solventes polares e apolares, incluindo a água. Para que o processo de sinterização a frio ocorra, são necessárias duas etapas: a primeira que o solvente escolhido dissolva parte do material e, a segunda, a solução usada deverá ser aquosa. O TiO_2 é solúvel apenas em altas concentrações de ácido sulfúrico e fluorídrico e, de acordo com o diagrama de *Pourbaix* o titânio metálico, na água, é corroído, formando um complexo TiO^{2+} para valores de pH inferiores a 5,7. Para valores de pHs superiores, o titânio metálico entra em solução como Ti^{3+} ou Ti^{2+}, mas o uso de soluções com pH muito baixo pode causar a corrosão do molde usado para conformar o material. (MUÑOZ-PORTERO et al., 2011), (MEDRI et al., 2019)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

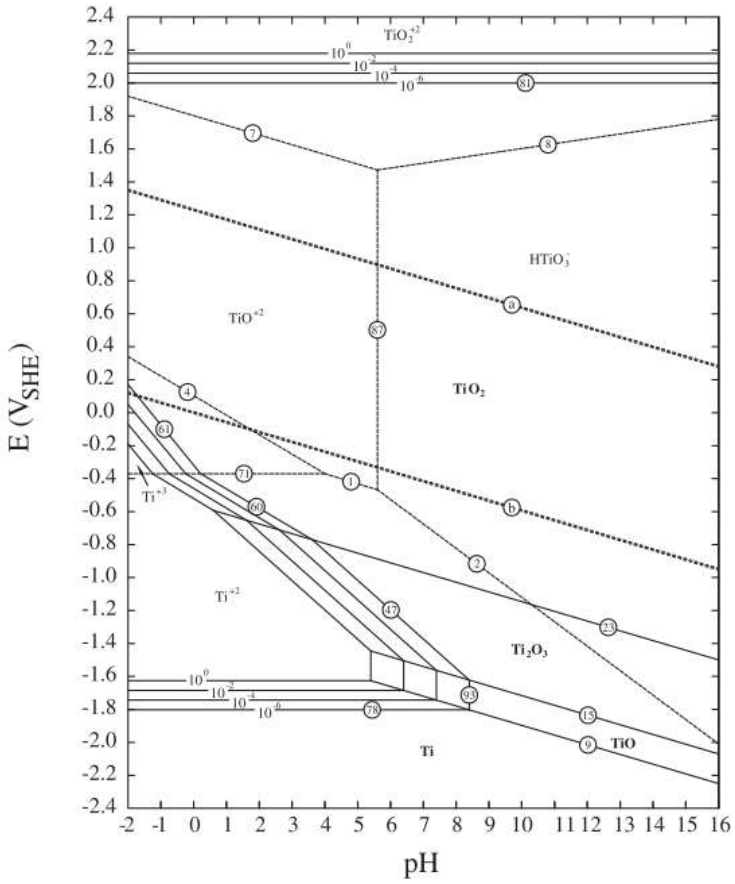

Figura 13: Diagrama de *Pourbaix* de Ti – H_2O. (MUÑOZ-PORTERO et al., 2011)

Em processos clássicos de sinterização, as temperaturas usadas são acima de 50 % do ponto de fusão do material, o que faz com que ocorra a mudança de fase espontânea do anatásio para o rutilo, o que não é ideal para processos fotocatalíticos. A otimização do processo de sinterização do TiO_2 é de extrema importância, para que não ocorra tal transformação de fase. (MEDRI et al., 2019)

2.3. Fotocatálise:

A palavra fotocatálise vem do grego com foto de "*phos*" e catálise de "*katalyo*", que significam, respectivamente, luz e decomposição ou degradação. Historicamente o termo surgiu em 1911, porém começou a ser mais discutido cerca de 10 anos depois, em 1921 com o dióxido de titânio. Conforme apresentado

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

na figura 14, a evolução do número de pesquisas e artigos relacionados a esse tema tem crescido ao longo dos anos. (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020)

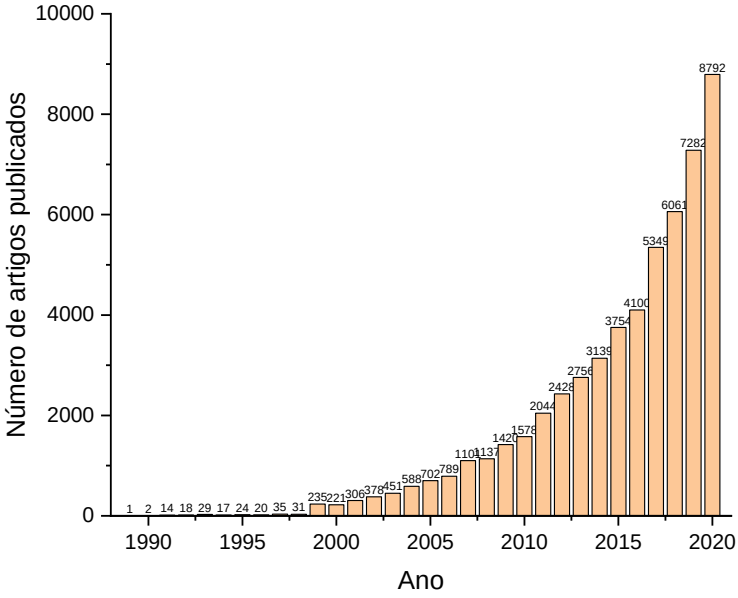

Figura 14: Avanço do número de artigos publicados sobre fotocatálise de 1989 a 2020.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Fotocatálise é um processo de oxidação avançado (POA) que implica em uma reação catalítica com o uso de energia na forma de luz, e é um fenômeno que combina catálise com fotoquímica. (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020)

Há dois tipos de processos de fotocatálise: (1) heterogênea e (2) homogênea. Na fotocatálise heterogênea, o catalisador e os reagentes encontram-se em fases distintas. Já a homogênea, ambos estão na mesma fase. (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020)

O processo fotocatalítico pode ser usado em várias áreas como engenharia de materiais, eletroquímica, entre outras. Ele apresenta vantagens como: (1) degradação completa de poluentes, (2) não gera resíduos secundários e (3) o processo não faz uso de altas temperaturas. (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020)

Inicialmente o processo começa com a absorção de fótons com energia maior ou igual ao da banda proibida de um semicondutor e, com isso, há a criação de um buraco (h^+) na banda de condução, devido a promoção de um elétron (e^-) para a banda de valência. (HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2009)

Grande parte dos pares de elétron-buraco sofrem recombinação com bastante facilidade, liberando a energia em forma de calor ou luz. Porém, uma parcela desses pares consegue alcançar a superfície do catalisador e capturar moléculas

que estão adsorvidas em sua superfície, iniciando, assim, o processo fotocatalítico, conforme ilustrado na figura 15. (HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2009)

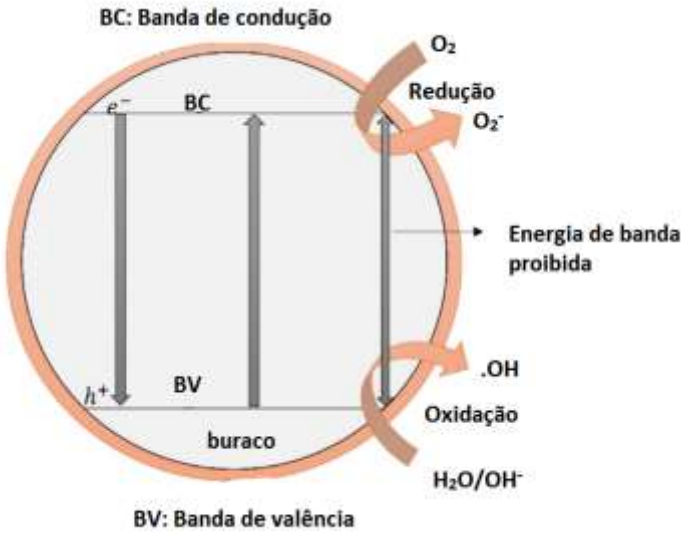

Figura 15: Esquema do mecanismo de fotocatálise. Adaptado: AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020.

Após excitação do elétron ocorrem três reações em sequência:

- Redução na superfície do fotocatalisador pela fotogeração de um e^-;
- Oxidação na superfície do fotocatalisador pela fotogeração de um h^+;
- Geração de energia pela recombinação do elétron-buraco na superfície do fotocatalisador. (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020)

Conforme apresentado na figura 15, a banda de valência é responsável pela oxidação de espécies, gerando um radical de hidroxila (**.**OH^-), responsável pela degradação de compostos. Já a banda de condução, é responsável pela redução de elétrons aceitadores, como moléculas de oxigênio (O_2). (HERNÁNDEZ-ALONSO et al., 2009)

2.4. Voltametria cíclica:

Métodos eletroanalíticos fazem uso de medidas elétricas mensuráveis, como diferença de potencial (ddp) e corrente elétrica (*i*), para medir as interações, físicas

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

ou químicas, de espécies analisadas (analitos) em um meio reacional (eletrólito). (SKOOG; NIEMAN; HOLLER, 2002)

A voltametria cíclica (do inglês *cyclic voltammetry* - *CV*) é uma técnica dinâmica usada para investigar processos de redução e oxidação (redox) de moléculas. Por se tratar de uma técnica eletroanalítica, pode ser utilizada com a finalidade de se estudar o comportamento de espécies difundidas na superfície de um eletrodo, mas também para propriedades de materiais que o compõem ou que estão presentes em sua superfície. (RUSLING; SUIB, 1994)

Essa técnica é amplamente utilizada por permitir extração de informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos estudados, além disso possui alta eficiência, por fornecer informações rápidas sobre a termodinâmica dos processos redox, cinética de reações heterogêneas, além de reações que correm na superfície dos eletrodos. Enfim, a *CV* é usada para se estudar e entender a transferência eletrônica que ocorre em diversas reações do tipo redox, como, por exemplo, as catalíticas e fotocatalíticas. (BOND et al., 2005)

Ao se iniciar uma análise, o potencial elétrico escolhido possui um valor em que nenhuma oxidação ou redução ocorre. Quando é variado no sentido mais positivo (corrente anódica) há a geração de um pico de oxidação, proporcional à concentração do analito e, quando o potencial atingir um valor em que não ocorra mais nenhuma oxidação, é então varrido no sentido contrário (corrente catódica), onde ocorre a formação um pico de redução, conforme apresentado na figura 16. (SKOOG; NIEMAN; HOLLER, 2002)

Os gráficos resultantes desse tipo de análise são chamados de voltamogramas (cíclicos). Conforme exemplificado na figura 16, o eixo das abscissas representa o potencial elétrico (E) imposto ao sistema, pelo uso de um potenciostato. Já o eixo das ordenadas, a corrente resultante. (ELGRISHI et al., 2018)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

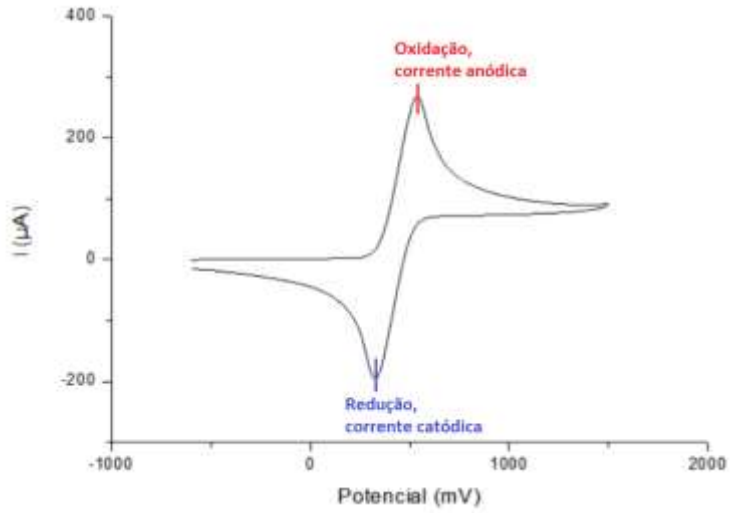

Figura 16: Exemplo de um voltamograma com eletrodo de trabalho de carbono vítreo, eletrólito aquoso de 0,1 mol L^{-1} de ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$) e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}.

Há duas convenções adotadas no meio científico, a americana e a *IUPAC*, como ilustrado na figura 17. A primeira delas parte de potenciais maiores e faz-se a varredura em direção aos potenciais menores. No sentido direto, há a corrente catódica, responsável pela redução do material, gerando então um pico catódico. Quando a varredura é no sentido indireto, dos valores menores para maiores, há a geração de um pico anódico, pela corrente anódica, fazendo então a oxidação do material. (ELGRISHI et al., 2018)

Já a segunda convenção, a da *IUPAC*, a varredura é feita dos potenciais menores, em direção aos maiores. Dessa maneira o pico anódico, correspondente ao de oxidação está em uma posição diferente da convenção anteriormente explicada. Assim como o pico catódico, correspondente a redução do material. (ELGRISHI et al., 2018)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

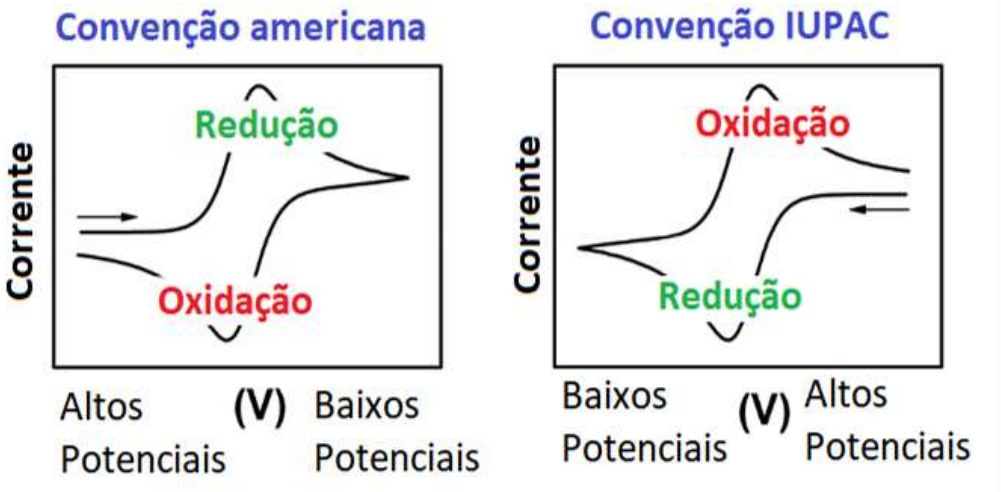

Figura 17: Convenção dos voltamogramas. Adaptado: ELGRISHI et al., 2018.

Para que se possa realizar tal análise, o sistema eletroquímico utilizado é composto por três eletrodos. Essa célula eletroquímica é composta por um eletrodo de trabalho, referência e eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo), que é responsável por manter seu potencial constante, não causando interferências e, consequentemente, facilitando a medida da tensão. Além disso, o contra eletrodo deve ser composto por um material não reativo, como platina e titânio. Esse tipo de célula apresenta vantagens, como: possibilidade de utilização com soluções de eletrólitos mais diluídas e com soluções de altas resistências. (BOND et al., 2005)

Uma célula eletrolítica composta por três eletrodos é apresentada na figura 18. Neste caso, os três eletrodos ficam submersos em uma solução contendo um eletrólito são conectados ao mesmo potenciostato. (ELGRISHI et al., 2018)

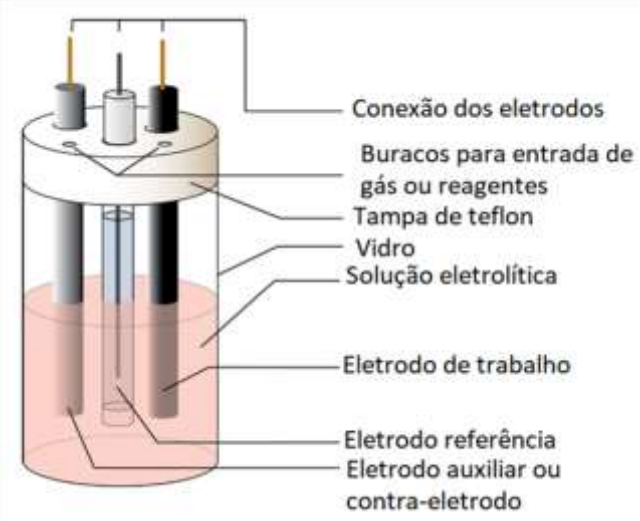

Figura 18: Esquema de uma célula eletrolítica com três eletrodos. Adaptado: ELGRISHI et al., 2018.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

A solução é responsável por realizar a transferência de cargas elétricas, que é a base da voltametria cíclica. Assim, obtêm-se informações sobre os analitos através da medida da corrente elétrica gerada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo referência e o de trabalho, conforme apresentado na figura 19. (BOND et al., 2005)

O eletrodo de referência precisa ter seu potencial bem definido, além de possuir estabilidade dentro do sistema. Ele é usado como valor de referência para medir o potencial da célula eletroquímica. Eletrodos de Ag/AgCl e calomelano são alguns exemplos de eletrodos usados. (ELGRISHI et al., 2018)

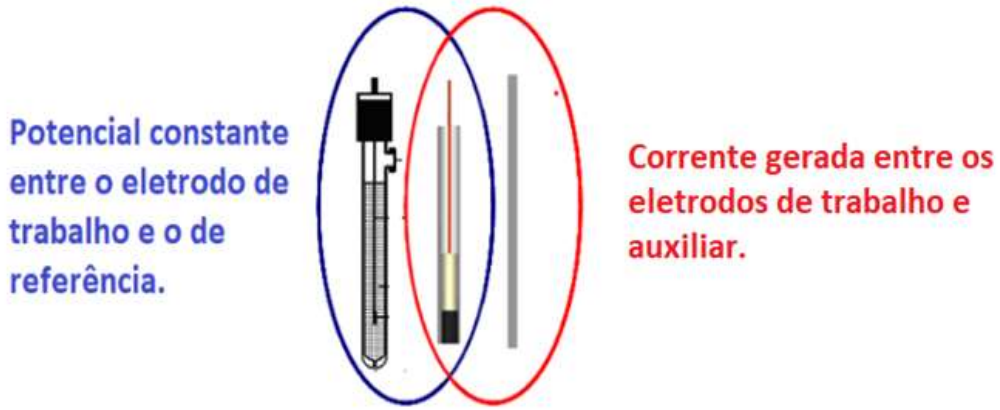

Figura 19: Medidas na célula eletrolítica. Adaptado: PACHECO et al., 2013.

Ainda na figura 19, a corrente resultante vai ser medida entre os eletrodos de trabalho e o auxiliar, buscando diminuir possíveis distúrbios no eletrodo referência. (PACHECO et al., 2013)

O eletrodo de trabalho é o responsável pelo principal evento eletroquímico. Um aspecto importante sobre ele é que ele deve ser composto por material quimicamente inerte e que sofra redução e oxidação na janela de potencial de interesse. O tipo do eletrodo pode variar de acordo com o objetivo do experimento, e eletrodos de carbono vítreo, platina ou mercúrio são alguns dos exemplos de material utilizados. (ELGRISHI et al., 2018)

A varredura do potencial é escolhida para começar em um valor onde não ocorre nenhuma eletrólise, ou seja, nenhuma reação de redução ou oxidação. A partir do potencial inicial, o potencial irá variar, em geral, linearmente na direção do potencial de troca, onde ocorrerá a troca de sua direção, retornando ao inicial, com o uso de um potenciostato. (RUSLING; SUIB, 1994)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Dentro da célula eletrolítica há uma solução contendo espécies eletroativas *X* e um eletrodo de trabalho. Nessa solução, a concentração pode variar entre 0,01 e 1 mol L^{-1}, para que ocorra o transporte de elétrons para possibilitar a leitura da corrente resultante. Supõe-se que a espécie *X* é rapidamente reduzida, de forma reversível. Sua redução é dada pela equação 2, onde *n* é o número de elétrons transferidos. (RUSLING; SUIB, 1994)

$$X + n\,e^{-1} \rightarrow R \qquad (2)$$

Uma das informações que pode ser extraída dos voltamogramas cíclicos é a de reversibilidade dos sistemas. Em um sistema reversível e de controle difusional os picos são assimétricos, mas com alturas iguais para os picos catódicos e anódicos, conforme mostrado na figura 20a. (RUSLING; SUIB, 1994)

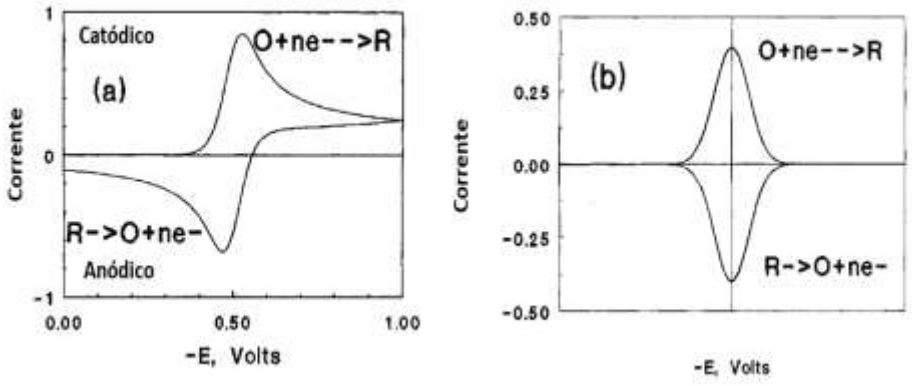

Figura 20: Voltamogramas cíclicos ideais para a) sistemas reversíveis com controle difusional e b) sistemas reversíveis com filme fino. Adaptado: RUSLING; SUIB, 1994

Para algumas amostras é preciso fazer uma modificação na superfície do eletrodo, com uma deposição de filme fino. Na figura 20b é apresentada esse tipo de voltamograma, ideal, para reações reversíveis. Nota-se que nele os picos são totalmente simétricos, com isso, conclui-se que toda espécie analisada foi reduzida durante a varredura. (RUSLING; SUIB, 1994)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

2.4.1. Eletrólitos usados para o TiO_2:

Quando se pesquisa sobre o comportamento eletroquímico do anatásio, através da voltametria cíclica, muitos trabalhos encontrados usam o mesmo eletrólito: 1,0 mol L^{-1} hexafluorofosfato de lítio ($LiPF_6$) em carbonato de etileno ($C_3H_4O_3$) e carbonato de dietila [$(C_2H_5O)_2CO$] (1:1). Os picos catódico e anódico encontrados foram nos valores de potenciais de 1,7 V e 2,0 V, respectivamente. (KUBIAK et al., 2008) (AUER et al., 2017)

Outro eletrólito encontrado foi uma solução aquosa de 0,1 mol L^{-1} de hidróxido de potássio (KOH). Os autores encontraram um pico catódico no valor de -1,0 V e o anódico, -0,7 V, ambos com pouca definição. (CABELLO; DAVOGLIO; PEREIRA, 2017)

Vajedi; Delhghani 2016 obtiveram picos catódicos e anódicos do TiO_2 com uma solução de fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4), com concentração de 1 mol L^{-1}. O pico catódico foi encontrado em um valor próximo a -0,27 V e o anódico, 0,18 V, porém sem boa definição.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

3. Objetivos:

O principal objetivo deste trabalho foi otimizar os parâmetros de sinterização de pós de TiO_2 comercial por uma variação do método de sinterização a frio, em que a pressão foi aplicada ao pó, misturado com o solvente, antes do tratamento térmico.

3.1. Objetivos específicos:

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Utilizar a técnica de voltametria cíclica para a determinação dos orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* dos materiais sinterizados para, a partir deles, determinar os valores de banda proibida.
- Realizar a caracterização dos materiais sinterizados, comparando-os com os materiais precursores.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

4. Métodos experimentais:

As atividades desenvolvidas neste trabalho envolveram: 1) produção da pastilha de TiO_2 pelo método de sinterização a baixas temperaturas (anatásio) e a frio (P25) e 2) caracterização química e estrutural do material obtido, através da análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (do inglês *thermogravimetric analysis* e *differencial scanning calorimetry* TG/DSC), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), voltametria cíclica (do inglês *cyclic voltammetry* - CV) e espectroscopia de reflectância difusa (do inglês *diffuse reflectance spectroscopy* - DRS).

A parte experimental incluiu o estudo de uma pastilha feita com a titânia, na forma anatásio, com diferentes metodologias de preparo, conforme apresentado, posteriormente, na tabela 3. E, a partir dos resultados obtidos com o anatásio, foram produzidas pastilhas de titânia P25, conforme apresentado na tabela 4.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

4.1. Seleção dos materiais:

Dois tipos de óxido de titânio foram empregados, um material constituído unicamente da fase anatásio (VETEC®, pureza ≤ 100 %) e o outro material era uma mistura de anatásio e rutilo (P25, da Evonik®, pureza ≥ 99,50). O anatásio puro foi empregado nos experimentos preliminares de sinterização.

A partir disso, um novo estudo foi feito com a P25, usando, inicialmente, a mesma metodologia utilizada com o anatásio. Como são materiais distintos, foi necessário realizar pequenas alterações na metodologia de preparo das pastilhas, como temperatura de sinterização e volume de solução aquosa adicionada para obtenção das pastilhas de P25.

4.2. Análise termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de varredura (TG/DSC):

A análise termogravimétrica e a calorimetria diferencial de varredura são técnicas relativamente simples, porém, efetivas, que consistem numa varredura da temperatura acompanhada pelo registro da variação de massa e calor liberado, ou absorvido pela amostra. (ZHANG et al., 2019)

Em uma análise termogravimétrica perdas ou ganhos de massa da amostra são avaliados em função de tempo ou de temperatura. Nessa técnica termoanalítica, uma pequena massa da amostra é colocada em uma balança de alta precisão, em um forno com atmosfera e temperatura controladas, o que possibilita a observação de possíveis alterações provocadas no material por causa de seu aquecimento. (BANNACH et al., 2011)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura avalia mudanças do fluxo de calor de uma amostra, comparando-as com um material de referência, inerte. As medidas de calor absorvido ou liberado das amostras (entalpia) são informações importantes para a caracterização de materiais. (BANNACH et al., 2011)

As análises foram realizadas para as pastilhas de anatásio e P25, sem tratamento térmico, logo após sua saída da prensa hidráulica. As análises de TG e DSC oram realizadas, simultaneamente, em um equipamento da *PerkinElmer*, *Simultaneous Therman Analyzer* STA-600, no laboratório de Difração de Raios-X da PUC-Rio.

Para as análises, as massas utilizadas foram de 10 mg, com temperatura variando entre 30 ºC (temperatura ambiente) e 600 ºC e a taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1} em atmosfera inerte com fluxo de gás (N_2) de 20 mL min^{-1}.

A análise termogravimétrica objetiva a caracterização térmica da amostra para determinar a quantidade de água e compostos orgânicos presentes na pastilha (uma vez que o solvente utilizado para seu preparo é uma solução aquosa de ácido acético), em função das temperaturas de tratamento térmico.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

4.3. Difração de raios-X (DRX):

Materiais cristalinos possuem um ordenamento em sua microestrutura e, quando um feixe de raio-X incide sobre o material, ele sofre difração quando os ângulos de incidência e difratados satisfazem a Lei de Bragg (equação 7). Por causa da periodicidade da rede cristalina do material, os ângulos difratados dependem da simetria de sua célula unitária. Através da análise de difração de raios-x (DRX) informações como tamanho do cristalito, tipo de arranjo da rede cristalina e seus defeitos podem ser obtidas. (WEIDENTHALER, 2011)

$$n\lambda = 2d_{hkl}\,\mathrm{sen}\,\theta \qquad (7)$$

As análises de difração de raios-X foram realizadas na PUC-Rio, no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) utilizando um difratômetro modelo *Bruker D8 Discover*, com detector Lynxeye, com a faixa de varredura (2θ) variando entre 10º e 90º, com passo de 0,02º e tempo de 2 s por ponto em um suporte de safira, livre de ruído de fundo. As fases cristalinas e o tamanho do cristalito foram obtidos pelo refinamento de Rietveld pelo programa Profex. (DOEBELIN; KLEEBERG, 2015)

A técnica de DRX foi usada com o objetivo de caracterização da estrutura cristalográfica do material para, através dela, confirmar a composição das fases cristalinas presentes no material precursor e das pastilhas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

4.4. Preparo da solução para o *CSP*:

Funahashi *et al* (2017) descreveram o processo de sinterização a frio (*CSP*) de óxido de zinco (ZnO) com solução ácida aquosa, feita com ácido acético (CH_3COOH), em diferentes concentrações. Para os autores foi preciso aumentar a solubilidade do TiO_2 na água, para conseguir realizar o processo de dissolução-precipitação. Desse modo, a maneira encontrada foi de acidificar a água, fazendo soluções com ácido acético glacial.

O ácido utilizado para diluição era o glacial nas concentrações de 0 %, 25 %, 50 % e 75 % v/v. Todas elas foram preparadas em uma proveta de 10,0 mL contendo, respectivamente:

- 10,0 mL de água ultrapura obtida no sistema Milli-Q;
- 7,5 mL de água ultrapura obtida no sistema Milli-Q e 2,5 mL de ácido acético glacial;
- 5,0 mL de água ultrapura obtida no sistema Milli-Q e ácido acético glacial;
- 2,5 mL de água ultrapura obtida no sistema Milli-Q e 7,5 mL de ácido acético glacial.

4.5. Cálculo da pressão para produção de pastilha:

O material foi inicialmente prensado a 624 MPa (5 T), calculado a partir equação 2.

$$P = \frac{F\ (kgf)}{A\ (cm^2)} \tag{2}$$

A força foi calculada com a conversão de tonelada-força (Tf) para quilograma-força (kgf), e a área, pela equação 3, em que o diâmetro do molde utilizado para o preparo da pastilha foi de 1,0 cm, sendo assim, raio de 0,5 cm.

$$A = \pi.(r)^2 \rightarrow\ A = \pi.(0{,}5)^2 \rightarrow A = 0{,}7853\ cm^2 \tag{3}$$

Fazendo as devidas substituições, a pressão utilizada para o preparo da pastilha foi de 6366,2 kgf cm^{-2} (equação 4). Uma nova conversão foi feita, para obtenção do resultado em megapascal (MPa), chegando-se ao resultado de 624 MPa.

$$P = \frac{5000\ kgf}{0{,}7853\ cm^2} \rightarrow P = 6366{,}2\ {}^{kgf}/_{cm^2} \tag{4}$$

Com a pressão no valor de 624 MPa, as pastilhas ficaram quebradiças, com fissuras e rachaduras, conforme mostrado na figura 21. Medri *et al* 2019 descreve o processo para sinterização de nanopós de TiO_2 com pressões variando entre

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

100-500 MPa. Então, um novo cálculo foi feito para um valor intermediário ao apresentado no estudo, de 375 MPa. Esse valor foi calculado para que a pressão exercida na prensa fosse de 3 T ao invés de 5 T.

Para as pastilhas de P25 o mesmo valor de pressão foi usado. A diferença entre o processo de preparo da pastilha foi no volume de solução aquosa adicionado e as temperaturas de sinterização.

Figura 21: Pastilhas feitas sob pressão de 624 MPa com solução aquosa de 75 % de ácido acético.

4.6. Sinterização a frio:

4.6.1. Sinterização a frio do anatásio:

Inicialmente, as pastilhas foram feitas com 0,25 g de anatásio. O material, na forma de pó, foi pesado e misturado com as soluções aquosas de ácido acético em concentrações variando de 0 até 100% v/v de ácido acético, conforme apresentado na tabela 3.

As pastilhas produzidas com essa massa não conseguiram preencher o molde totalmente e com isso, quebravam antes de serem removidas. Aumentou-se, então, a massa para 0,30 g, com o objetivo de otimizar sua retirada do molde.

Visando a melhora na integridade das pastilhas, todo o anatásio foi peneirado em uma faixa de 53 micrômetros (μm), para então ser pesado e moldado. Com isso sua granulometria foi selecionada dificultando o uso de aglomerados que pudessem causar alguma tensão na pastilha, contribuindo para a sua quebra.

Finalmente, foi necessário otimizar o volume e concentração de solução aquosa de ácido acético adicionado ao material. Para as de 0 %, 25 % e 50 % de ácido acético foi acrescentado ao material 0,10 mL e, para as soluções de 75 % e 100 %, 0,15 mL.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

A diferença na concentração da água foi de extrema importância para determinar a umectação do material antes de ser prensado. Em soluções com maior concentração de água o volume adicionado foi menor para o material não ficar muito úmido a ponto de extravasar no molde, como apresentado na figura 22 e, também observado por Medri et. al (2019).

Figura 22: Material extravasado após pressão uniaxial.

As soluções aquosas de ácido acético utilizadas com os valores de pH estão apresentadas na tabela 3. Os valores de pH para as soluções contendo ácido acético não puderam ser medidos pois estavam abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado (mPa 210, versão7.1 da Tecnopon), mas sabe-se através de cálculos analíticos teóricos que a solução de 25 % possui valor de pH inferior ao da água, a da de 50 %, inferior a de 25 % e assim até chagar a concentração de 100 %, com menor pH.

Tabela 3: Resumo das soluções utilizadas e seus respectivos pHs.

Ácido acético (%v/v)	pH
0	5,83
25	< 2
50	< 2
75	< 2
100	< 2

O material úmido foi então transferido para o molde (figura 23) e, com a ajuda de um bastão de vidro foi uniformemente espalhado para, então, ser levado

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

a prensa hidráulica. Lá, sofreu pressão de 3 T ou 5 T (375 MPa e 624 MPa, respectivamente) por 15 min. Após isso, as pastilhas foram retiradas do molde e levadas para um forno (figura 24) previamente aquecido, onde ficaram por um período de 4 h, sob temperatura de: 200 ºC, 400 ºC ou 800 ºC.

Figura 23: Molde usado para a produção das pastilhas de anatásio e P25.

Figura 24: Forno usado para sinterização das pastilhas.

Passado o tempo as pastilhas foram retiradas do forno e resfriadas até a temperatura ambiente, onde foram então armazenadas em recipientes estéreis em um dessecador.

A reprodutibilidade foi avaliada com a produção de mais de um lote de 3 a 4 pastilhas, sob as mesmas condições, mas realizadas em dias distintos. E a tabela 4 apresenta o resumo dos processos de preparo das pastilhas de anatásio pelo processo de sinterização a baixas temperaturas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Tabela 4: Resumo dos processos de preparo das pastilhas de anatásio pelo processo de sinterização a baixas temperaturas.

Amostra	Pó TiO_2	Massa (g)	Ácido acético % v	Volume adicionado (mL)	P, MPa (15 min)	Temperatura (ºC) (4 h)
An_75_5T_200	Anatásio	0,30	75	0,15	5T ~624 MPa	200
An_50_5T_200	Anatásio	0,30	50	0,10	5T ~624 MPa	200
An_25_5T_200	Anatásio	0,30	25	0,10	5T ~624 MPa	200
An200	Anatásio	0,30	75	0,15	3T ~ 375 MPa	200
An_25_3T_200	Anatásio	0,30	25	0,10	3T ~ 375 MPa	200
An_75_5T_400	Anatásio	0,30	75	0,15	5T ~624 MPa	400
An_25_5T_400	Anatásio	0,30	25	0,10	5T ~624 MPa	400
An_50_5T_400	Anatásio	0,30	50	0,10	5T ~624 MPa	400
An400	Anatásio	0,30	75	0,15	3T ~ 375 MPa	400
An_25_3T_400	Anatásio	0,30	25	0,10	3T ~ 375 MPa	400
An800	Anatásio	0,30	75	0,15	3T ~ 375 MPa	800

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

4.6.2. Sinterização a frio da P25:

A produção das pastilhas de P25 seguiu uma metodologia similar a produção com o anatásio: 0,30 g de material, 0,10 mL de solução aquosa de 75 % de ácido acético, 375 MPa por 20 min e temperatura de sinterização de 200 ºC, 400 ºC, 450 ºC e 500 ºC por 4 h. O mesmo molde utilizado para a produção das pastilhas de anatásio, apresentado na figura 23, foi usado para as de P25.

Por ser um material mais nanocristalino quando adicionada a mesma quantidade de solução usada para a produção da pastilha de anatásio (0,15 mL) o material extravasava no molde. Além disso, mesmo com um menor volume da solução aquosa o tempo de prensa teve que ser maior para que a solução evaporasse e a pastilha saísse menos úmida, facilitando sua retirada do molde.

A figura 25 mostra antes e após a adição da solução aquosa. Para não extravasar do molde, o material deve estar úmido e distribuído de maneira uniforme.

Figura 25: P25 a) seca e b) umedecida com a solução aquosa de ácido acético.

A amostra foi posta, delicadamente, no molde e, com o uso da peça do próprio molde foi distribuída e levemente compactada antes de ir à prensa hidráulica. A prensagem foi realizada com muito cuidado, chegando-se até a pressão de 375 MPa, que corresponde a 3 T. O aumento da pressão, manualmente, teve que ser pequeno, constante e devagar. Caso contrário a chance de o material extravasar era grande.

Passados 20 min, o material foi, cuidadosamente, retirado do molde e levado ao forno previamente aquecido por 4 h. Depois as amostras foram retiradas do forno, resfriadas até a temperatura ambiente e armazenadas em recipientes estéreis em um dessecador.

Para as pastilhas de P25 também foi feito um estudo de reprodutibilidade, com a produção de diversos lotes com 3 ou 4 unidades de pastilha, feitas em dias distintos. Na tabela 5 é apresentado um resumo das produções das pastilhas de P25 por *CSP*.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Tabela 5: Resumo do processo de produção das pastilhas de P25 por *CSP*.

Amostra	Pó TiO2	Massa (g)	Ácido acético % v	Volume adicionado (mL)	P, MPa (20 minutos)	Temperatura (ºC) (4 horas)
P200	P25	0,30	75	0,10	3T ~375 MPa	200
P400	P25	0,30	75	0,10	3T ~375 MPa	400
P450	P25	0,30	75	0,10	3T~375 MPa	450
P500	P25	0,30	75	0,10	3T~375MPa	500

4.7. Cálculo da densidade das pastilhas:

Primeiramente pesou-se uma pastilha (m_p) e, essa medida, assim como todas as demais foram feitas cinco vezes, com o objetivo de minimizar os erros e permitir o cálculo da média e do desvio padrão.

Em seguida pesou-se o recipiente volumétrico escolhido seco, proveta graduada de 25 mL (m_r). Após as cinco medidas, acrescentou-se 20,0 mL (v) de água destilada e novas medidas foram feitas ($M_3= m_r+m_1$). Entre cada uma delas o líquido era totalmente retirado e a proveta, totalmente seca. Foi de extrema importância que a nova quantidade adicionada (20,0 mL) esteja sempre na mesma marcação, ou o mais próximo dela possível, para minimizar os erros estatísticos.

Para as últimas medidas, adicionou-se a pastilha já pesada à proveta graduada e, com muito cuidado, adicionou-se uma nova quantidade de água (m_2), menor que a anterior, mas que atingisse o mesmo volume de água medido anteriormente ($M_6= m_p+m_r+m_2$). Os últimos mililitros foram adicionados com uma pipeta *Pasteur*, visando o cuidado para conseguir colocar uma quantidade próxima de líquido, sem ultrapassar a linha que indicava o volume escolhido. Entre cada medida a proveta foi totalmente esvaziada e seca para então repetir a pesagem do sistema.

Para calcular a densidade do material foi preciso calcular a massa especifica do líquido usado (água destilada), para, então, calcular a densidade da água destilada ($\rho_{água}$), conforme equação 5, pela divisão de sua massa adicionada sem a pastilha (m_1) pelo volume ocupado (v).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

$$\rho_{água} = \frac{m_1}{v} \quad (5)$$

Com a massa específica da água destilada calculada, assim como os outros valores medidos experimentalmente, pela equação 6, foi possível medir as densidades das pastilhas e estimar o erro da medida.

$$\rho_{pastilha} = \frac{m_p}{(m_1 - m_2).\rho_{água}} \quad (6)$$

4.8. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV/*EDS*):

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a formação de imagens, em alta resolução, da superfície de materiais. A imagem eletrônica é formada através de incidência de um feixe elétrons sobre a amostra, sob vácuo, e seu espalhamento é registrado.

A imagem formada pelo MEV através de uma incidência de feixe eletrônico promove a emissão de elétrons secundários, que são de baixa energia, produzidos através de colisões elásticas com os elétrons presentes no material. São responsáveis pelo carregamento de informações contidas na superfície do material. (SKOOG; NIEMAN; HOLLER, 2002)

Ao MEV pode-se acoplar um aparelho para análises de espectroscopia por dispersão de energia (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy-EDS*), possibilitando a determinação semi-quantitativa da composição das amostras através da fluorescência de raios X. E, através de emissão de raios x, a análise tem limite de detecção de, pelo menos, 1 %.

As análises foram realizadas no laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais, DEQM/PUC-Rio, em um microscópio de bancada *HITACHI*, TM3000 – *Tabletop Microscope* e o *EDS* SwiftED3000. A aquisição de dados foi

realizada com uma distância de trabalho de 0,1 cm e diferença de potencial de 15 kV.

4.9. Voltametria cíclica:

4.9.1. Célula eletrolítica:

A figura 26 apresenta a célula eletrolítica utilizada para este trabalho, produzida pelo Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara, com eletrodos auxiliar e referência de platina (Pt) e prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), respectivamente. O diferencial do modelo dessa célula foi o eletrodo de trabalho, que fica localizado ao fundo. Os eletrodos de trabalho foram as pastilhas produzidas pelo método de sinterização em baixas temperaturas e sinterização a frio, para as pastilhas de anatásio e P25, respectivamente.

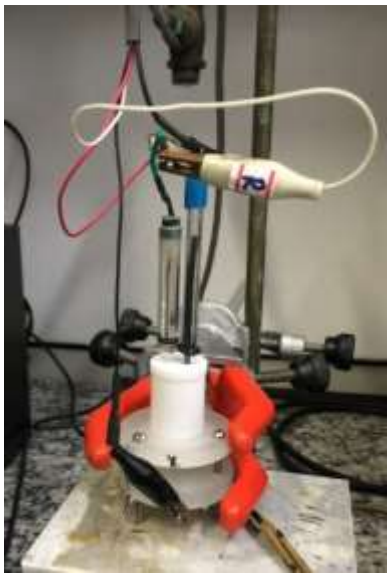

Figura 26: Célula eletrolítica utilizada no trabalho.

O eletrodo de trabalho é posicionado no fundo, com o contato elétrico apropriado e 4 mL de eletrólito aquoso são adicionados no interior da célula, que é então fechada com os demais eletrodos, referência e auxiliar. A pastilha não pode ser muito espessa para permitir uma condutividade elétrica mensurável.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

4.9.2. Voltametria cíclica do anatásio:

Por falta de disponibilidade do hexafluorofosfato de lítio ($LiPF_6$), considerado um dos melhores eletrólitos para o TiO_2, a primeira escolha foi de uma solução aquosa de 0,5 mol L^{-1} de nitrato de lítio ($LiNO_3$). Esta escolha permitia a presença dos cátions Li^+ na solução do eletrólito. Porém no voltamograma não foi possível ver um pico catódico e anódico bem definido, indicando que o eletrólito não é o ideal para o material.

Foi também empregada uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH) com concentração de 0,1 mol L^{-1}. Com ele foi possível encontrar picos catódicos e anódicos no voltamograma, mas não foi o ideal para ser utilizado para se calcular os orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* do material sinterizado. (CABELLO; DAVOGLIO; PEREIRA, 2017)

Posteriormente, foi usado mais um eletrólito aquoso: fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4). Inicialmente a concentração usada foi de 1 mol L^{-1} mas, com o andamento das análises a concentração do eletrólito suporte foi alterada, passando a ser de 0,5 mol L^{-1}. Esse eletrólito foi usado para comparação entre os voltamogramas das pastilhas de anatásio e P25.

O potenciostato utilizado, assim como o software, foi o *CW*-50 (*BAS voltammetric analyzer*). A faixa de varredura foi de -1500 mV até 1500 mV (limite máximo do equipamento). Todos os voltamogramas foram feitos em triplicatas, com velocidades de varredura variando entre 5 - 100 mV s^{-1} e, o experimento foi realizado em diferentes pastilhas, para testar a sua reprodutibilidade.

Ao realizar as análises, o eletrodo de trabalho (pastilhas de anatásio e P25) foi posicionado na célula eletrolítica e o eletrólito aquoso escolhido foi adicionado. Os eletrodos de referência e contra eletrodo foram adicionados ao sistema e os três foram conectados ao potenciostato, mas, antes disso, o interior da célula teve que ser verificado para que nenhuma bolha de ar ficasse no interior do recipiente, o que prejudicaria a análise.

Antes de se iniciar a análise o sistema foi mantido no escuro por 20 minutos, para garantir que não houvesse interferência da luz nos voltamogramas obtidos com a possível excitação do material por causa da pequena parcela de luz ultravioleta presente na iluminação do local.

Finalmente um gás inerte (N_2) foi adicionado ao sistema por 1 minutos para retirar qualquer oxigênio, ou outros gases, que possam estar no eletrólito, ou nos eletrodos, que também podem interferir no voltamograma, como a formação de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

picos catódicos ou anódicos indesejados. Como o volume da célula é pequeno a vazão do gás teve que ser a menor possível, para que o líquido não extravase e para que não houvesse a formação de novas bolhas de N_2 em seu interior, dificultando a análise. Após esse tempo o gás foi fechado e a análise começou imediatamente. A cada 3 análises o processo de purgar o gás nitrogênio foi repetido.

4.9.3. Voltametria cíclica da P25:

A voltametria cíclica da P25 foi realizada de maneira similar a do anatásio. A célula eletroquímica, assim como os eletrodos referência e auxiliar foram os mesmos. O que diferiu uma análise para a outra foi o eletrodo de trabalho (pastilha).

Para a P25 não foi necessário fazer uso de muitos eletrólitos. Foram testados o hidróxido de potássio e o fosfato de sódio dibásico, nas concentrações de 0,1 mol L^{-1} e 0,5 mol L^{-1}, respectivamente.

Todas as análises foram realizadas no escuro e, antes de começá-las o sistema foi colocado em repouso por 20 minutos no escuro, assim como para as pastilhas de anatásio. Passado esse tempo as análises foram mantidas na ausência de luz, para garantir que não ocorresse excitação do material por causa da pequena quantidade de luz ultravioleta presente na iluminação do local.

Assim como foi feito com as pastilhas de anatásio, as de P25 foram realizadas em diferentes pastilhas e em triplicatas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

4.10. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS):

A técnica de Espectroscopia por reflectância difusa (do inglês *diffuse reflectance spectroscopy - DRS*) é amplamente utilizada para determinar as propriedades óticas de materiais, podendo ser utilizada para determinação da energia de banda proibida (E_g) de materiais semicondutores. (WECKHUYSEN; SCHOONHEYDT, 1999)

Essa análise consiste em incidir um feixe de luz capaz de penetrar, superficialmente, a amostra, promovendo uma interação, que pode ser de

absorção parcial ou de espalhamentos múltiplos. A parte refletida pode ser por reflexão especular (do inglês *specular reflection* - *SR*), onde o feixe incidente é refletido de forma regular, ou pode ser de forma difusa (do inglês *diffuse reflection* - *DR*), onde pode sofrer um espalhamento elástico (S), processo de refração e reflexão; ou inelástico (K), absorvida pelo material. (WECKHUYSEN; SCHOONHEYDT, 1999)

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro *DRS* Lambda 650 Uv-Vis, da *PerkinElmer*, no laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais, DEQM/PUC-Rio. Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 200 a 800 nm em temperatura ambiente e as pastilhas tiveram que ser maceradas até estarem na forma de pó para realização das análises.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

5. Resultados e Discussão:

5.1. Análise termogravimétrica e Calorimetria diferencial de Varredura (*TG/DSC*):

As análises de termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura foram realizadas nas pastilhas logo após sua retirada do molde, antes do tratamento térmico. O objetivo disso foi ver em qual temperatura ocorria a perda do ácido acético usado para a auxiliar o processo de sinterização.

Esse ácido é de extrema importância para que o processo de sinterização a frio ocorra. Ele é o responsável por facilitar a dissolução e recristalização do material durante a sinterização, anatásio e P25.

A figura 27a apresenta o resultado da análise de *TG/DSC* para a amostra de anatásio. Nela é possível ver que até 100 ºC há perda de massa do material, associada à evaporação de água e de ácido acético.

A figura 27b ilustra, de maneira amplificada a linha, quase horizontal presente na figura 27a. A primeira reação, ocorrida em 119 °C é seguida de três, ou quatro, outras reações de perda de massa. Essas reações, provavelmente, estavam associadas ao ácido acético e ao TiO_2, uma vez que o ponto de ebulição do ácido acético é de 118 °C. Os possíveis compostos formados devem possuir um papel importante no processo de sinterização, porém não foram identificados.

O resultado do *DSC* (Figura 27a) indicou a existência de três picos endotérmicos a 88 °C, correspondente a evaporação da água e do ácido acético; outros a 125 °C e 236 °C, relacionados aos compostos formados entre a titânia e o ácido acético, na solução aquosa utilizada.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

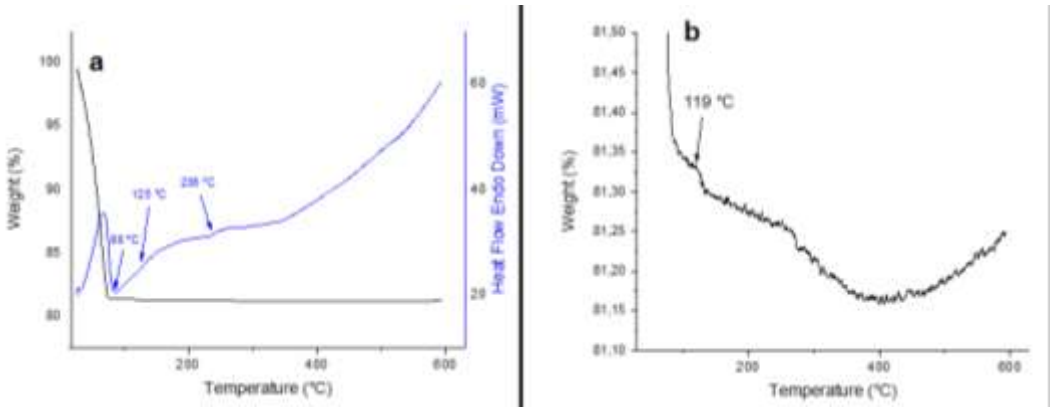

Figura 27: a) *TG/DSC* da pastilha de anatásio e b) curva TG para a pastilha de anatásio.

O resultado da mesma análise, nas mesmas condições, da P25 é apresentado na figura 28. Os mesmos três picos endotérmicos, observados para as pastilhas de anatásio (Figura 27), foram observados, confirmando que estão relacionados a solução de água e ácido acético e aos compostos formados com o TiO_2.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

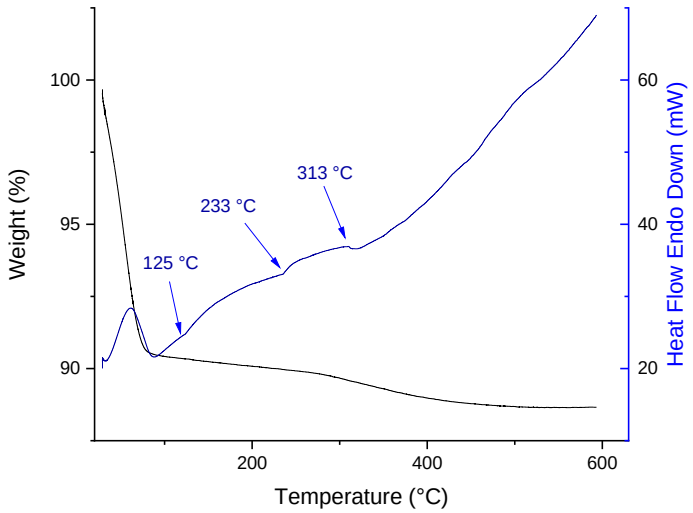

Figura 28: *TG/DSC* da pastilha de P25.

A análise termogravimétrica, apresentada na figura 28, apresentou três regiões de variação de massa quase constante. A primeira perda foi resultado da evaporação inicial da solução aquosa de ácido acético e, as outras duas, à decomposição e evaporação dos compostos formados entre o TiO_2 e o ácido acético.

A maior perda, apresentada pela pastilha P25, quando comparada ao anatásio, pode estar relacionada à maior área superficial do material precursor

(Tabela 6). Essa diferença na área superficial dos poros facilitou a formação de produtos de reação nas pastilhas de P25.

Tabela 6: Resultado da fisissorção de N_2 para as amostras de anatásio e P25. Fonte: (MARTINS, 2018)

Amostras	Área superficial ($m^2\ g^{-1}$)	Volume dos poros ($cm^3\ g^{-1}$)	Diâmetro dos poros (Å)
Anatásio	5	0.03	255
P25	17	0.13	295

Para o anatásio a perda de massa parou em 400 °C, enquanto para a P25, 500 °C. Isso sugeriu que o processo de sinterização, associado com a solução ácida pode estar ativa até temperaturas mais elevadas, como a observada.

5.2. Difração de raios-X:

5.2.1. Anatásio:

As primeiras pastilhas de anatásio produzidas não foram analisadas por difração de raios-X. A partir do momento que começaram a ficar com melhor integridade, a análise foi feita para aquelas sinterizadas em três temperaturas: 200 ºC, 400 ºC e 800 ºC.

A figura 29 apresenta os difratogramas das amostras de anatásio. A figura 30 mostra, em detalhes, o ajuste para a amostra An200 (figura 30), sinterizada em 200 °C. O anatásio não sofreu transformação de fase para rutilo e a amostra correspondeu a 100 % de anatásio, conforme apresentado na tabela 6. A amostra apresentou os principais picos do anatásio em: 25,30º, 36,95º e 48,03º. Os resultados apresentados dos valores de *GOF* e *Rwp* indicam que o refinamento teve um bom ajuste no resultado final da análise.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

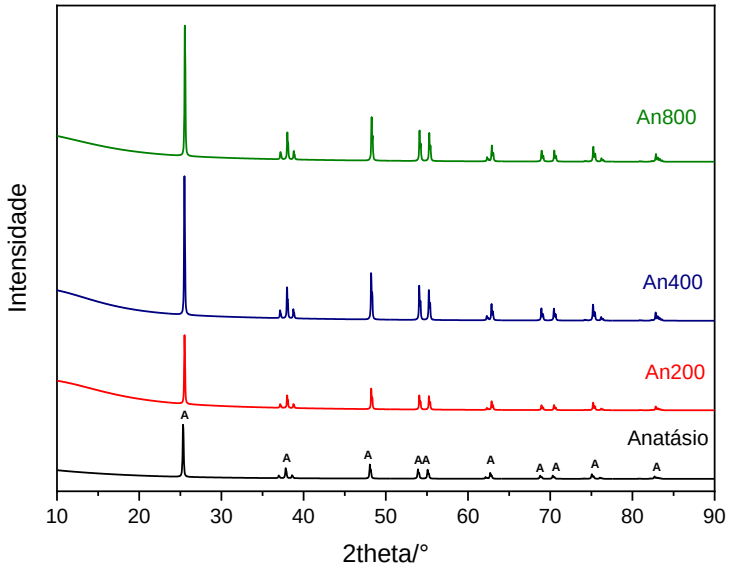

Figura 29 Difratogramas do pó e das pastilhas de anatásio.

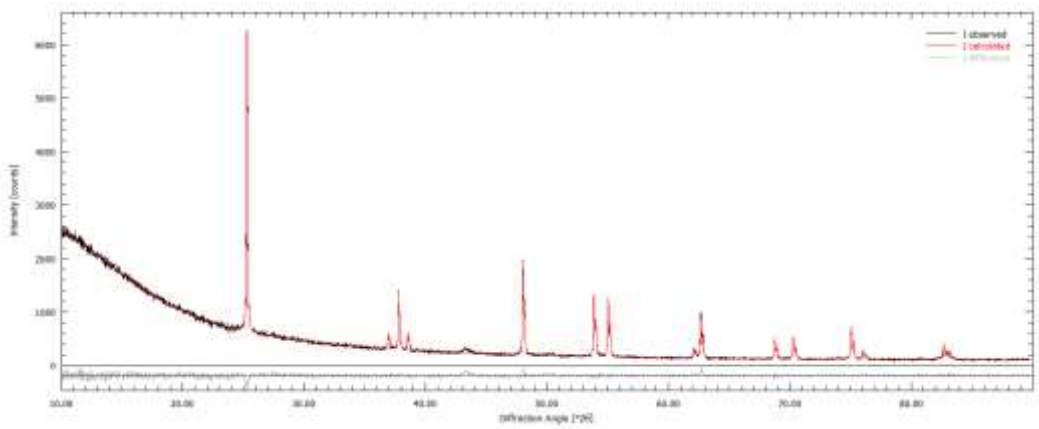

Figura 30: DRX da pastilha An200, a linha preta corresponde ao dado experimental, linha vermelha â intensidade calculada e linha cinza, o erro de ajuste no refinamento de Rietveld.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Tabela 7: Resultados do refinamento de Rietveld para as amostras de anatásio.

Amostra	Anatásio				Rwp[b]	GOF[c]
	a (nm)	c (nm)	LVOL-IB[a] (nm)	% massa		
Anatásio	3,7853 (6)	9,5156 (20)	86 (10)	100,0	9,56	1,15
An200	3,7848 (4)	9,5125 (16)	116 (17)	100,0	6,32	1,21
An400	3,7848 (4)	9,5128 (12)	122 (13)	100,0	7,76	1,52
An800	3,7847 (4)	9,5153 (12)	122 (13)	100,0	7,70	1,48

a- LVOL-IB: tamanho do cristalito. (CULLITY, 1978)

b- Rwp (do inglês residual weighted profile): índice estatístico que indica o resíduo minimizado do refinamento de Rietveld. (TOBY, 2006)

c- GOF (do inglês *goodness of fit*): critério numérico que indica a qualidade do refinamento de Rietveld. (TOBY, 2006)

No difratograma da pastilha An400 (figura 29) observou-se os mesmos picos característicos da fase cristalina anatásio. A tabela 6 apresentou os resultados obtidos do ajuste pelo método de Rietveld. Os parâmetros da rede cristalina do anatásio sofreram uma pequena redução quando comparados ao material de partida: o anatásio em pó. O tamanho dos cristalitos aumentou com o aumento da temperatura de 200 °C para 400 °C, consistentes com observações anteriores em que o aumento da temperatura de sinterização aumenta o tamanho dos grãos. (WILLIAN D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

Esperava-se o aparecimento da fase rutilo a 800 °C, devido a transformação de fase do anatásio, que começa a ocorrer em temperaturas superiores a 600 ºC, mas esta transformação não foi observada nas amostras tratadas nas temperaturas elevadas. Além disso, não existiu variação de tamanho do cristalito quando comparado com as temperaturas anteriores.

5.2.2. P25:

O pó precursor das pastilhas de P25 apresentou picos de difração mais largos que o observado para o anatásio, indicando um menor tamanho de cristalito (Figura 31), confirmado pelo resultado do ajuste de Rietveld (*Rwp* e *GOF*), apresentado na tabela 7. Os principais picos da fase anatásio estão presentes na amostra em 25,29º, 37,79º e 48,01º. E, aqueles relativos à fase rutilo também

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

tiveram presença confirmada com picos em 27,42º, 36,07º e 41,22º, conforme apresentado na figura 31.

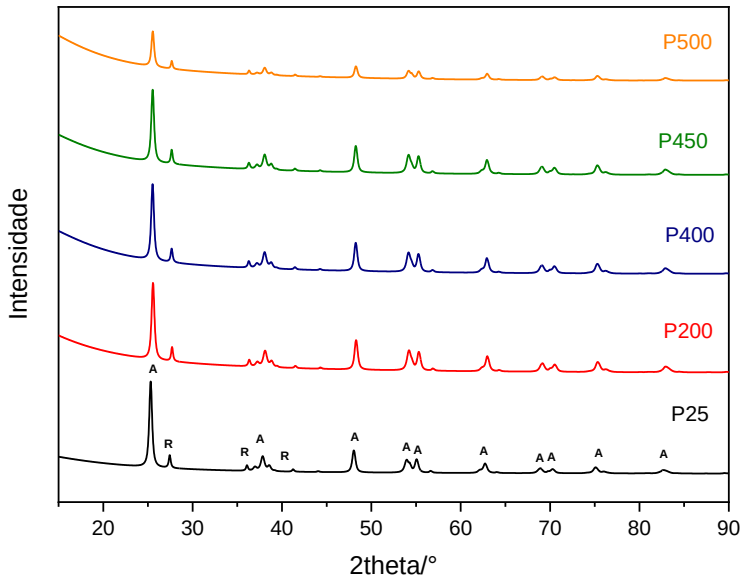

Figura 31: Difratogramas do pó e das pastilhas de P25.

Na tabela 7 foram apresentados os resultados da análise do material precursor, assim como das pastilhas produzidas. A P25 é uma mistura das fases cristalinas anatásio e rutilo e, desse modo, são os únicos compostos constituintes do pó utilizado na produção das pastilhas.

A figura 32 mostra o padrão de difração da amostra sinterizada a 200 °C (P200), a intensidade e o erro experimental calculado pelo método de Rietveld. A pastilha P200 quando analisada apresentou difratograma muito similar aquele do seu material precursor. Os mesmos picos relativos às fases anatásio e rutilo estavam presentes, conforme ilustrado na figura 31.

A tabela 7 mostra que a quantidade de fases cristalinas anatásio e rutilo ficaram próximas aos valores do material precursor, indicando que não ocorreu transformação de fase durante o processo de sinterização.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

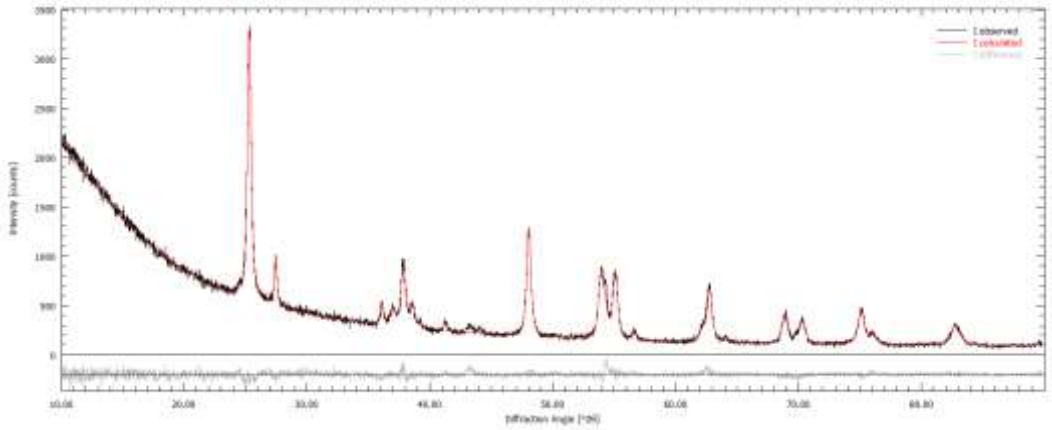

Figura 32: DRX da pastilha P200, a linha preta corresponde ao dado experimental, linha vermelha â intensidade calculada e linha cinza, o erro de ajuste no refinamento de Rietveld.

Os resultados apresentados na tabela 7 sugerem que no tratamento de 500 °C ocorreu uma pequena conversão de anatásio em rutilo, mas o resultado está próximo dos erros experimentais esperados neste tipo de caracterização.

Este aumento da fase rutilo é indesejável e, portanto, a temperatura de sinterização de 500 °C não deve ser empregada para amostras de P25. Os parâmetros cristalinos das fases anatásio e rutilo se mantiveram constantes dentro do aumento do erro experimental para todas as condições de sinterização, com exceção da amostra sinterizada a 500 °C, que sofreu um pequeno aumento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Tabela 8: Resultados do refinamento de Rietveld das amostras de P25.

Amostra	Anatásio				Rutilo				Rwp	GOF
	a (nm)	c (nm)	LVOL-IB (nm)	% massa	a (nm)	c (nm)	LVOL-IB (nm)	% massa		
P25	3,7864	9,5102	18	87,8	4,5950	2,9597	29	12,2	7,90	1,11
P200	3,8551 (18)	9,5065 (6)	18 (15)	88,0	4,5944 (5)	2,9588 (6)	29 (13)	12,0	6,72	1,29
P400	3,7852 (19)	9,5077 (6)	18 (16)	87,9	4,5941 (5)	2,9598 (6)	28	12,1	6,74	1,33
P450	3,7853 (19)	9,5082 (16)	19 (17)	87,6	4,5948 (5)	2,9587 (6)	28 (13)	12,4	6,71	1,29
P500	3,7850 (3)	9,5072 (9)	20 (3)	85,8	4,5943 (7)	2,9587 (8)	34 (3)	14,2	6,35	1,19

5.3. Sinterização a frio:

5.3.1. Sinterização a frio do anatásio:

As primeiras pastilhas de anatásio foram produzidas com massa de 0,25 g e com diferentes soluções aquosas de ácido acético glacial, variando as concentrações de 0 até 100%, assim como os volumes adicionados de 0,10 mL ou 0,15 mL e pressão exercida de 624 MPa (5T). Com essa metodologia não foi possível retirar a pastilha do molde sem que ocorresse sua fratura.

Após diversas tentativas, as condições de produção das pastilhas foram melhoradas, aumentou-se a massa para 0,30 g do material (anatásio) e reduziu-se a pressão aplicada, para 375 MPa (3T). Na figura 33 é apresentada a diferença entre as pastilhas produzidas com diferentes pressões.

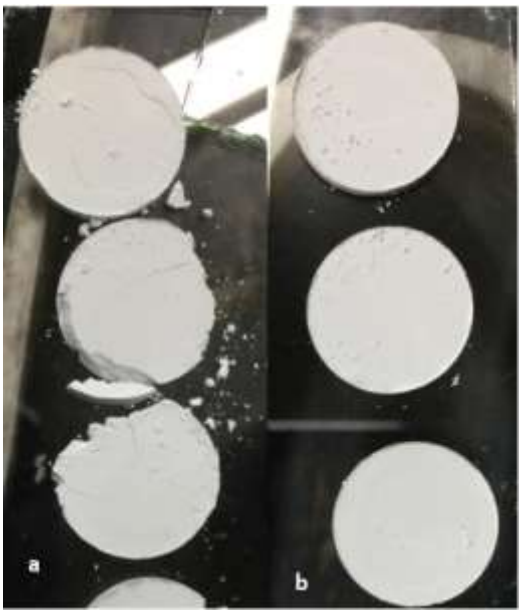

Figura 33: a) Pastilhas de anatásio feitas com 624 MPa e b) pastilhas de anatásio feitas com 375 MPa, ambas com 0,15 mL de solução aquosa de 75 % de ácido acético.

Após isso, novas pastilhas foram preparadas fazendo uso de diferentes concentrações de soluções aquosas feitas com ácido acético glacial. Conforme apresentado anteriormente na tabela 4.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Medri et al (2019) quando produziram as pastilhas usaram apenas água, mas há outros autores que citam solventes orgânicos e soluções com pHs ácidos para o preparo de pastilhas. (GUO et al., 2019)

A pastilha produzida com água ultrapura obtida pelo sistema Milli-Q ficou com menor resistência e menos compactada. Além disso, quando se quebravam, desfaziam-se completamente, retornando a forma de pó. Após sinterização a 400 °C, quando em contato com a água, seu material era totalmente transferido para o solvente, ficando suspenso, mais um indicativo que a sinterização não ocorreu.

Quando Medri et al. (2019) produziu pastilhas com utilizando apenas água, sua compressão foi feita, de maneira concomitante, com o tratamento térmico, diferente das produzidas por este trabalho.

As pastilhas produzidas no presente trabalho, lembram o processo de sinterização tradicional, em que a pastilha é prensada e depois colocada no forno. Como o TiO_2 é insolúvel em água, a dissolução-precipitação não ocorreu, por isso a pastilha ficou com menor resistência.

A segunda solução a ser testada foi a de 25 % de ácido acético e, por possuir pH inferior a 2 a pastilha ficou mais compactada, quando comparada com a feita apenas com água, mas não de maneira desejada. Isso aconteceu porque a composição majoritária da solução era água, incapaz de solubilizar o anatásio, dificultando o processo de sinterização a baixas temperaturas. Assim como a pastilha feita apenas com água, sua temperatura de sinterização foi de 400 ºC e, quando em contato com água, suas partículas também ficavam suspensas e a pastilha era desfeita.

A próxima solução testada foi a de 50 % (pH inferior a 2) e a pastilha resultou em uma maior compactação, mas quando comparada com as feitas com solução de 75 % e 100 % de ácido acético, a sua resistência ainda era inferior, além de ainda se desfazer quando manuseada, visto que ainda existia alta concentração de água na solução utilizada.

Para aquelas feitas com as duas últimas soluções pouca diferença foi notada, através de simples comparações de compactação e rigidez. Então, visando a vida útil do molde optou-se pelo uso da solução aquosa de ácido acético de 75 %, pois em altas concentrações esse tipo de ácido, com o tempo, pode corroer o molde.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

As 4 pastilhas, prensadas com 375 MPa, sinterizadas a 400 ºC, mas com diferentes concentrações da solução ácida são apresentadas na figura 34. Nela, pode-se notar a diferença da morfologia final das pastilhas, onde a pastilha sinterizada com solução contendo apenas água apresentou muitas trincas e excesso de pó no recipiente, quando comparada com aquela produzida com solução de 75 % de ácido acético, onde quase todas encontraram-se íntegras.

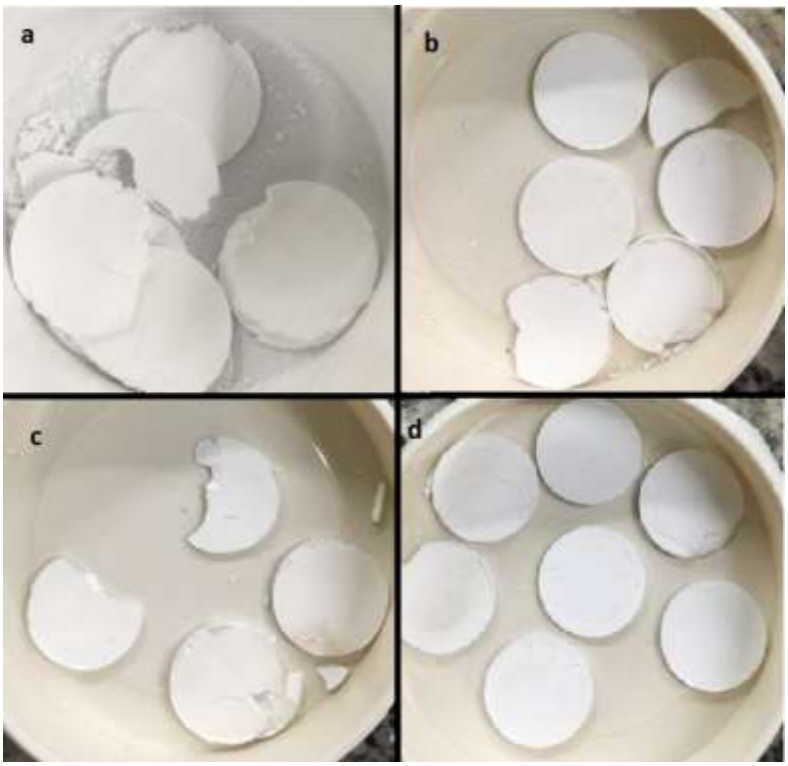

Figura 34: Pastilhas de anatásio feitas com soluções aquosas de ácido acético a: a) 0 %, b) 25 %, c) 50 % e d) 75 %.

A definição de uma temperatura ideal foi de extrema importância para a otimização da produção das pastilhas. Foram usadas três temperaturas distintas: 200 ºC, 400 ºC e 800 ºC, todas com o mesmo tempo de sinterização (4 h) e com a mesma solução aquosa, previamente definida: 75% de ácido acético.

Aquelas que foram sinterizadas a 400 ºC e, principalmente, de 800 ºC ficaram melhores, pois não se desfaziam quando manuseadas e conseguiram se manter inteiras quando em contato com água. Isso ocorre, pois, a sinterização é maior quando a temperatura se aproxima do ponto de fusão do material, aumentando a difusão para que ocorra a coalescência dos grãos. A temperatura de 800 °C (1073 K), um pouco acima da metade da temperatura de fusão do óxido de titânio (2116 K) e, nessa temperatura os processos difusionais começam a ficar

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

mais ativos, otimizando o processo de sinterização. (WILLIAN D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

Quando a densidade das pastilhas foi medida, o material daquelas tratadas a 200 ºC foi transferido para a água, que ficou com aspecto turvo e opaco. Isso é um indicativo que a sinterização não foi bem sucedida. Desse jeito essa temperatura foi descartada.

Quando o mesmo processo foi realizado com as pastilhas com temperaturas de sinterização de 400 ºC a água ficou um pouco turva, mas não opaca, quando a pastilha entrava em contato com a água no recipiente volumétrico (proveta). Isso também indica que a sinterização não foi ideal, mas foi superior àquela de 200 ºC. Dessa maneira a temperatura de sinterização de 400 °C também foi descartada.

Já as pastilhas sinterizadas a 800 ºC quando postas em contato com a água não a deixaram turva, muito menos opaca. Seu manuseio durante as medidas de densidade também não afetou sua integridade, diferentemente das demais. Essas pastilhas foram as que obtiveram melhor resultado de sinterização. Suas medidas de densidade puderam ser calculadas conforme será apresentado, posteriormente.

A figura 35 apresenta um fluxograma, resumido, das etapas, assim como os resultados, para a produção das pastilhas de anatásio.

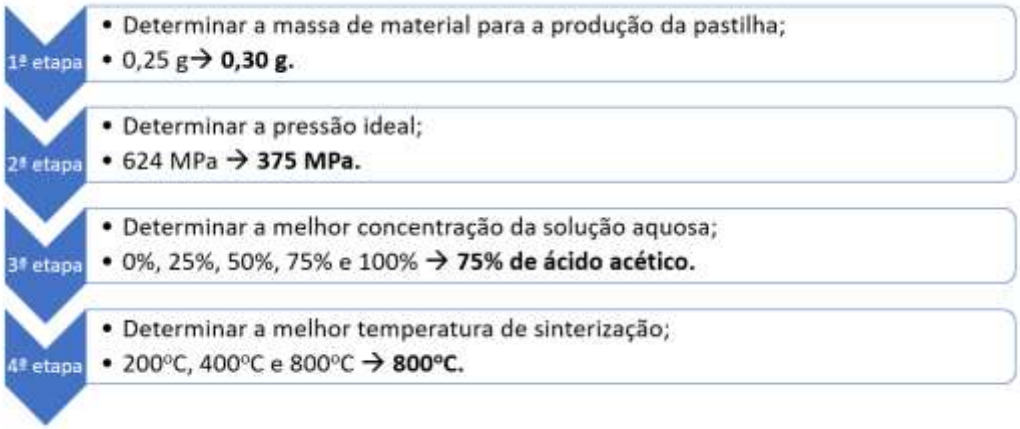

Figura 35: Resumo do processo de produção das pastilhas de anatásio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

5.3.2. Sinterização a frio da P25:

A produção das pastilhas da P25 foi similar às de anatásio, porém com algumas diferenças, por um motivo: o material é muito mais cristalino que o anatásio.

A quantidade de material, assim como a concentração da solução aquosa utilizada foi a mesma, 0,30 g e 75 %, respectivamente. Vale ressaltar que as pastilhas só foram preparadas após o estabelecimento da metodologia para o anatásio.

A maior dificuldade encontrada para a produção dessas pastilhas foi o tamanho de partícula do material precursor. A quantidade de solução adicionada, assim como o modo e o tempo que o material foi prensado tiveram que ser reajustados.

A quantidade de solução aquosa de ácido acético adicionada foi de 0,10 mL. Quando mais do que isso a P25 fica muito umedecia, virando uma pasta, fazendo com que o material extravasasse do molde. Quando a solução aquosa de ácido acético foi adicionada, o volume do material não mudou muito. Visualmente, parece que ainda estava seco, vide figura 25. Assim, deve-se misturar ao máximo o sistema, afim de homogeneizar a quantidade de solução no pó.

Após ser prensado o material foi retirado cuidadosamente do molde, sendo colocado em uma navícula de porcelana (conhecida como barquinha de porcelana) que foi transferida para o forno previamente aquecido. Lá permaneceu por um período de 4 h.

As temperaturas de sinterização escolhidas para a P25 foram de 200 ºC, 400 ºC, 450 ºC e 500 ºC. A temperatura mais alta escolhida foi de 500 ºC para evitar a transformação de fase do anatásio em rutilo, que acontece a partir de 600 ºC, conforme apresentado na figura 36. (HANAOR; SORRELL, 2011)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

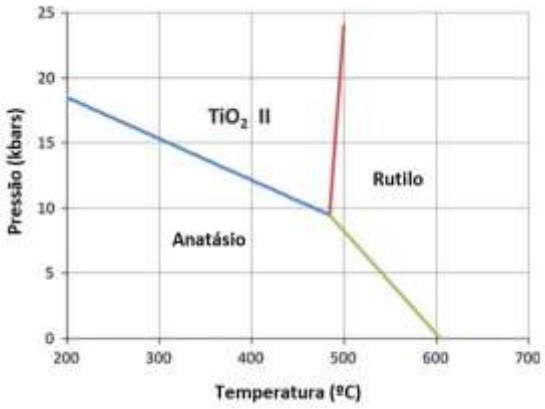

Figura 36: Diagrama de transição de fases do TiO_2. (Adaptado: HANAOR; SORRELL, 2011)

As pastilhas sinterizadas em 400 °C e acima ficaram menos frágeis quando comparada com as pastilhas sinterizadas em temperaturas inferiores. Aquelas sinterizadas a 200 ºC ainda se quebravam quando manuseadas, ou em análises de voltametria cíclica, diferentemente das de 400 ºC. Porém, conforme ilustrado na figura 37, as pastilhas sinterizadas a 400 ºC ficaram com uma coloração amarela, aparentemente física, visto que a análise de DRX não apresentou nenhuma mudança estrutural da pastilha; perdendo a coloração original do pó de P25 (branco opaco). Já as sinterizadas a 200 ºC não apresentaram essa mudança de coloração.

O aspecto macroscópico das pastilhas sinterizadas a 450 °C e 500 °C foi ainda melhor, conforme observado na Figura 37. Um dos fatores que mais influenciam a sinterização é a temperatura, mas, com para o material utilizado, sua escolha teve que ser cuidadosa para que não ocorresse uma transformação de fases no material fazendo com que o mesmo perdesse suas propriedades fotocatalíticas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

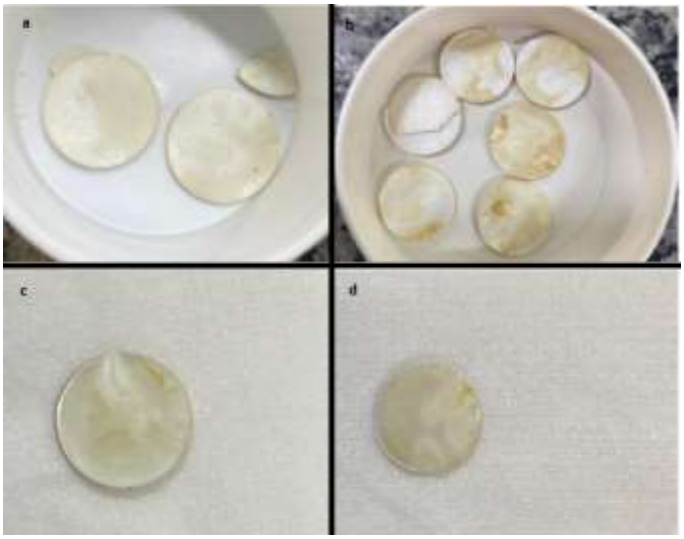

Figura 37: Pastilhas de P25 com temperatura de sinterização de: a) 200 ºC, b) 400 ºC, c) 450 ºC e d) 500 ºC.

5.4. Densidade das pastilhas:

Os valores das medidas de densidade para as pastilhas de anatásio e P25, e de seus materiais precursores, foram apresentados na tabela 8, com a intenção de comparação com as densidades teórica de outras sinterizações com o mesmo material, encontradas na literatura. Os valores de densidade e de desvio padrão são referentes as 5 medidas realizadas em cada pastilha.

Os valores para as pastilhas de anatásio sinterizadas a 200 °C e 400 °C não foram apresentados pois não puderam ser medidos. A sinterização nessas temperaturas não foi efetiva e a pastilha era desfeita quando entrava em contato com a água.

Para as amostras de anatásio, Siegel et al (1988) determinaram que a densificação do TiO_2 nessa fase cristalina se torna significativa em temperaturas superiores a 500 °C, mas que o crescimento dos grãos começa a ser mais significativo apenas em temperaturas superiores a 800 °C. As pastilhas produzidas pelos autores sofreram compressão de 320 MPa, em temperatura ambiente e com álcool polivinílico (PVA) para auxiliar a compactação do material, chegando a 70 % de densidade teórica. (SIEGEL et al., 1988)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Em outro estudo os autores reportaram que o crescimento excessivo de grãos se torna significativo em materiais que atingem densidade relativa no valor de 90 %. (WEIBEL et al., 2007)

Mulyadi et al 2019 sinterizaram pastilhas de anatásio, com uso de um aglutinante, com pressão de 8 toneladas e temperaturas de sinterização de 700 °C, 850 °C e 1000 °C, durante o processo de compressão, e obtiveram valores de densidade de 1,94 g cm^{-3}, 2,268 g cm^{-3} e 2,38 g cm^{-3}, respectivamente. (MULYADI et al., 2019)

Liao, Mayo e Pae 1997 obtiveram pastilhas de anatásio produzidas em diferentes pressões com sinterização concomitantes ao processo de compressão. Os autores, com 500 MPa de pressão, 400 °C de temperatura de sinterização por 7 horas conseguiram obter densidade de 2,89 g cm^{-3}. (LIAO; MAYO; PAE, 1997)

As pastilhas de anatásio (An800) apresentaram diferenças significativas entre valores de densidade encontrados. Isso pode ser atribuído ao tempo de demora entre a saída da pastilha do molde e o começo do processo de sinterização, no forno.

A diferença de tempo de preparo entre cada pastilha era de 20-25 minutos, uma vez que ficam no molde, na prensa, por 15 minutos. Foram realizadas 3 pastilhas por vez que foram postas no forno após a retirada da última do molde. Essa diferença de tempo parece ter afetado de maneira significativa as amostras de anatásio com a possível evaporação do solvente utilizado, que era importante para facilitar o processo de sinterização.

Nota-se que, conforme a temperatura de sinterização aumentava, para as pastilhas de P25 e An800, os valores de densidade também aumentavam, figura 38. O aumento da temperatura de sinterização é responsável pelo aumento exponencial da difusão atômica no material, que, por sua vez, proporciona um aumento da densificação do material. (ASKELAND; FUULAY; WRIGHT, 2010)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Tabela 9: Densidade das pastilhas de anatásio, P25 e do anatásio e rutilo, com seus respectivos valores de desvio padrão.

Amostra	Densidade (g cm^{-3})	Desv. Pad.	Densidade relativa
An800	2,88	0,055	75,99 %
An800	2,61	0,022	68,87 %
An800	2,50	0,030	65,96 %
P200	2,48	0,022	63,59 %
P200	2,52	0,036	64,62 %
P400	2,61	0,037	66,92 %
P400	2,60	0,067	66,67 %
P400	2,56	0,012	65,64 %
P450	2,61	0,026	66,92 %
P450	2,59	0,023	66,41 %
P450	2,59	0,053	66,41 %
P450	2,57	0,061	65,90 %
P500	2,54	0,044	65,13 %
P500	2,58	0,022	66,15 %
P500	2,59	0,013	66,41 %
P500	2,59	0,026	66,41 %
Anatásio [1]	3,79		
Rutilo [1]	4,13		
P25 [2]	3,90		

[1] GUPTA; TRIPATHI, 2011; [2] MARINHO et al., 2016.

A temperatura de sinterização de 400 °C foi suficiente para as pastilhas de P25 atingirem um patamar de densidade, de, aproximadamente, 66 % da densidade teórica da P25. A temperatura de evaporação do ácido acético é de 118 °C e, partir dessa temperatura não há mais a presença do ácido, responsável por facilitar a dissolução do material. Embora, como apresentado na análise de TG/DSC (figura 28), há uma pequena redução de massa, indicando a evaporação de alguma espécie, provavelmente, algum complexo formado entre o ácido acético e o TiO_2.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

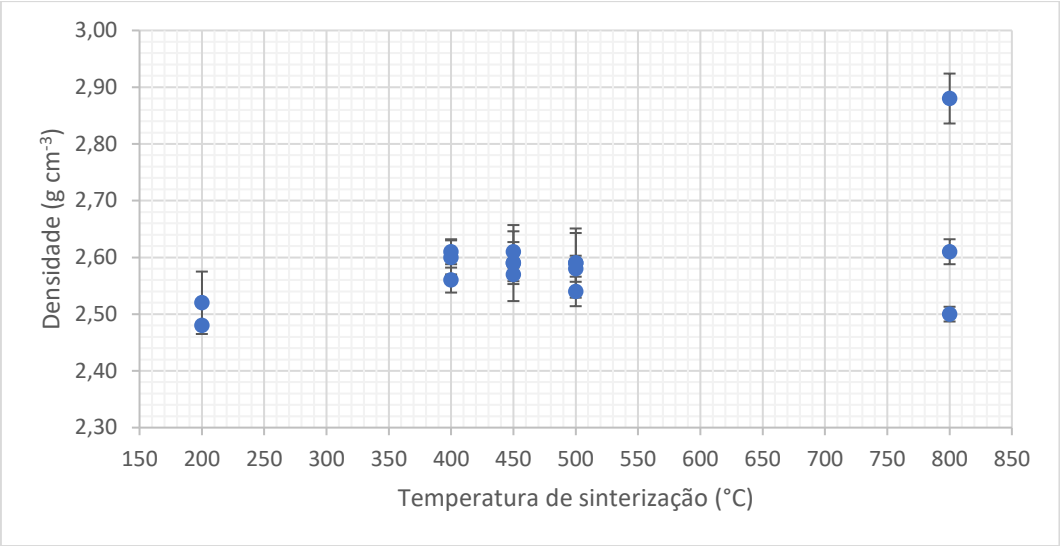

Figura 38: Densidade das pastilhas de anatásio e P25, em função da temperatura de sinterização, com seus respectivos valores de desvio padrão.

Medri et. al 2019 produziram pastilhas de P25 e anatásio pelo método de *cold sintering* (*CSP*). No trabalho, encontraram densidades relativas para a P25 de 62 % e 54 % com soluções de ácido acético de 80 % e pressão de 500 MPa e 250 MPa, respectivamente. Durante as compressões o molde ficou sob aquecimento constante de 150 °C por 30 minutos.

Para as pastilhas de anatásio as soluções ácidas foram de 80 % e 40 % e as pressões variaram entre 250 MPa e 500 MPa. Para a primeira solução, as densidades relativas encontradas foram de 53 % e 60 %, para cada valor de pressão aplicado, respectivamente. E para as soluções de 40 %, com pressão de 500 MPa, 57 %. Na produção dessas pastilhas o molde estava previamente aquecido em 150 °C, diferente desse trabalho, que as pastilhas foram sinterizadas posteriormente. (MEDRI et al., 2019)

A maior densidade alcançada por Medri et al (2019) foi de 68 % para pastilhas produzidas com anatásio, solução de ácido acético a 40 %, 500 MPa e temperatura de sinterização de 150 °C durante o processo de compressão. O presente trabalho conseguiu obter resultados de densidade próximos, mas ainda assim inferiores, com soluções aquosas mais concentradas, maiores temperaturas de sinterização, mas com o tratamento térmico realizados após a compressão do material com o solvente. O que pode ter permitido maior tempo para a solução ácida solubilizar o TiO_2, resultando em um ligeiro aumento da densidade relativa da P25.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

5.5. MEV e EDS:

5.5.1. Anatásio:

As pastilhas de anatásio produzidas com uma solução 100 % aquosa não foram analisadas, uma vez que a sua sinterização não foi ideal e as pastilhas se desfaziam com muita facilidade, voltando ao seu estado original: pó. Dentre as produzidas com pressão de 624 MPa apenas as que foram preparadas com as soluções aquosas de 50 % e 75 % de ácido acético foram analisadas.

Na figura 39 são apresentadas as imagens das pastilhas denominadas An_50_5T_400, que ficaram extremamente frágeis e com muitas trincas, facilitando a sua quebra.

A figura 40 apresenta imagens das pastilhas An_75_5T_400. Conforme mencionado na seção referente a sinterização do anatásio (4.3.1), as pastilhas produzidas com pressão de 624 MPa (5T) ficaram com muitas trincas e foram descartadas. Com o objetivo de minimizar a quebra das pastilhas, diminuiu-se a pressão em seu preparo.

Nos dois conjuntos de imagens é possível notar que as bordas das pastilhas não estão inteiras, conforme discutido anteriormente, principalmente na figura 39, em que há grandes fissuras ao longo de sua superfície

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

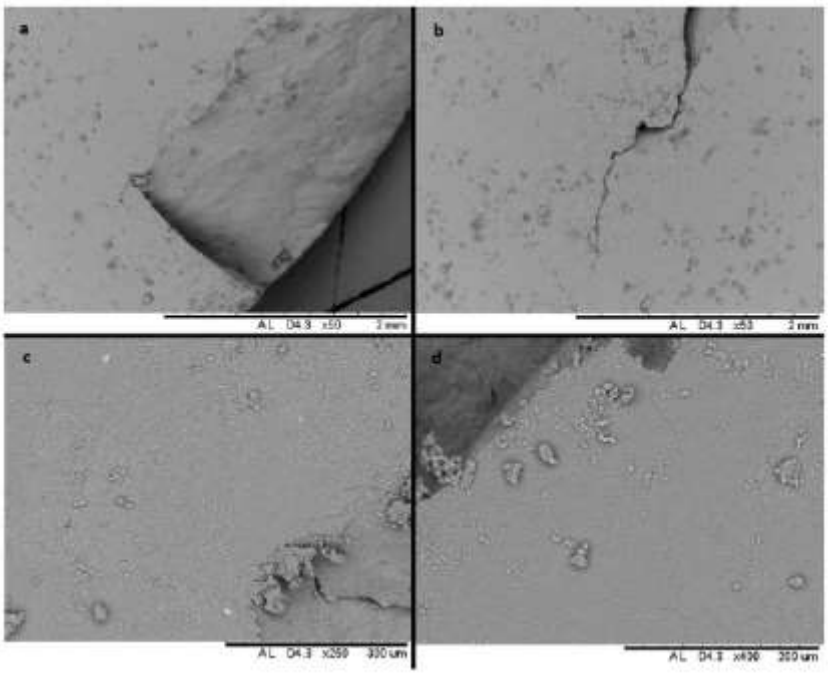

Figura 40: Imagens de MEV das pastilhas An_50_5T_400, feitas com solução aquosa de ácido acético de 50 %, 5 T de pressão e sinterizada a 400 °C por 4 h, com aumentos de: a) 50 vezes; b) 50 vezes; c) 250 vezes e d) 400 vezes.

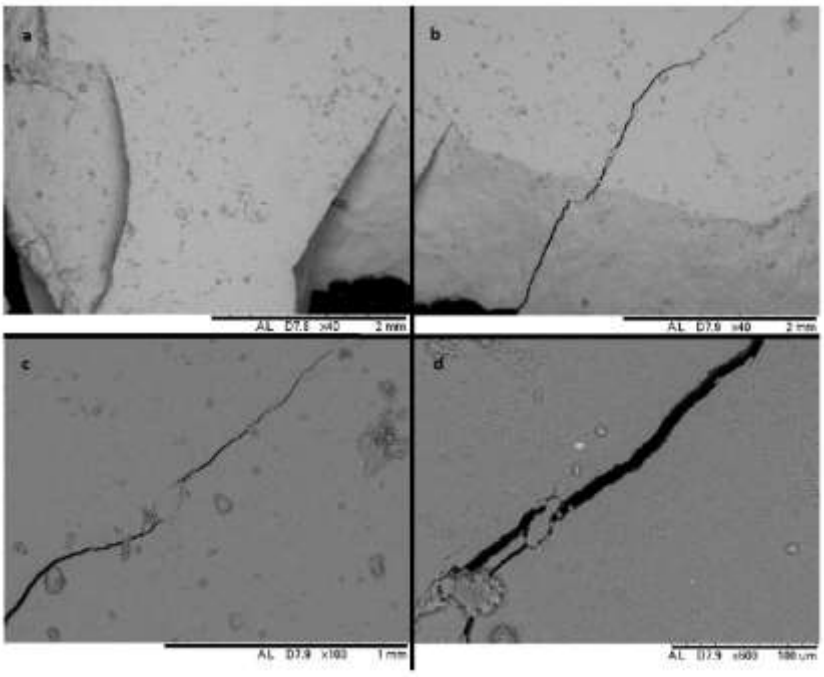

Figura 39: Imagens de MEV das pastilhas An_75_5T_400, feitas com solução aquosa de ácido acético de 75 %, 5 T de pressão e sinterizada a 400 °C por 4 h, com aumentos de: a) 40 vezes; b) 40 vezes, c) 100 vezes e d) 600 vezes.

As pastilhas que foram preparadas com as concentrações de 75 % de ácido acético, 375 MPa (3 T) de pressão e temperaturas de sinterização de 200 ºC, 400 ºC e 800 ºC também foram analisadas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Na figura 41 são apresentadas as imagens de MEV do centro das pastilhas An200, An400 e An800. Nela (Figura 41a) é possível notar a existência de buracos em sua superfície, indicando que a sinterização não foi efetiva e, com isso, justificou-se o motivo que essa pastilha era a mais frágil.

A pastilha An400, apresentada na figura 41b, quando comparada com a figura 41a, há menos buracos. Isso pode ser considerado um fator para um aumento da resistência e integridade das pastilhas sinterizadas a 400 ºC, quando comparada com a de 200 ºC.

Essa temperatura ainda não foi o suficiente para a pastilha ter sinterização ideal, visto que, quando em contato com a água suas partículas se dispersam deixando-a turva, mas foi suficiente para mudar a morfologia de sua superfície, com buracos menores e em menor quantidade.

As pastilhas sinterizadas em maior temperatura, 800 ºC, também foram analisadas e seu resultado foi apresentado na figura 41c. Nela é possível ver que, dentre as três temperaturas, em menor aumento essa foi a que apresentou menor quantidade de buracos em sua superfície. Assim como, em maior aumento, a que apresenta superfície um pouco mais lisa e homogênea, com menos rugosidade.

Quando comparadas as 3 imagens com aumento de 1200 vezes (Figura 41), nota-se que a melhor temperatura de sinterização foi a de 800 ºC, que foi a única etapa diferente em suas produções.

A temperatura foi uma etapa crucial para a sinterização em baixas temperaturas e, consequentemente, a integridade das pastilhas, sendo comprovadas nas medidas de densidade em que a única que não teve sua medida afetada, ou transferida para o líquido, foi a An800.

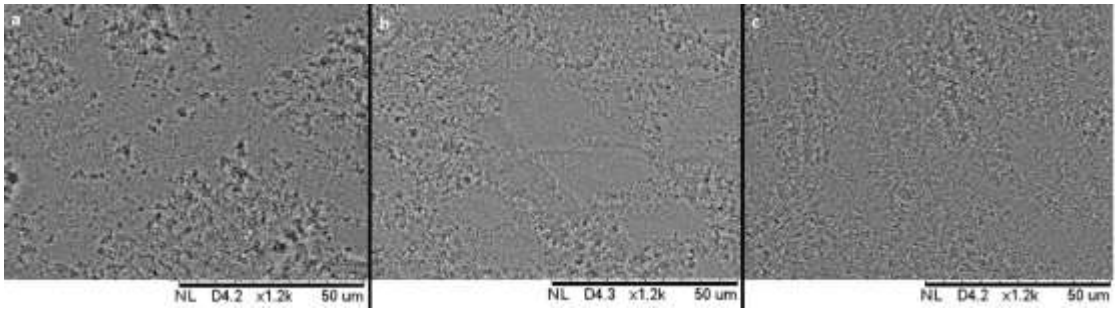

Figura 41: Análise de MEV para as pastilhas a) An200, b) An400 e c) An800 com aumento de 1200 vezes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

5.5.2. P25:

As primeiras pastilhas de P25 sinterizadas a 200 ºC (P200), quando analisadas no MEV, apresentaram algumas regiões mais escuras, conforme apresentado na figura 42. Nessas áreas foi realizada uma análise de EDS (figura 43). Nela foi encontrado a presença, indesejada, de alguns elementos como: cloro (Cl), cálcio (Ca), potássio (K), sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al) e silício (Si), todos contaminantes.

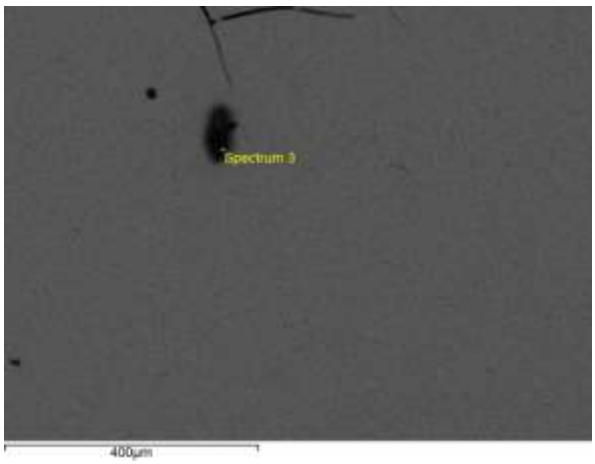

Figura 42: Imagem da superfície da pastilha contaminada de P25 sinterizada a 200ºC usada para análise de EDS.

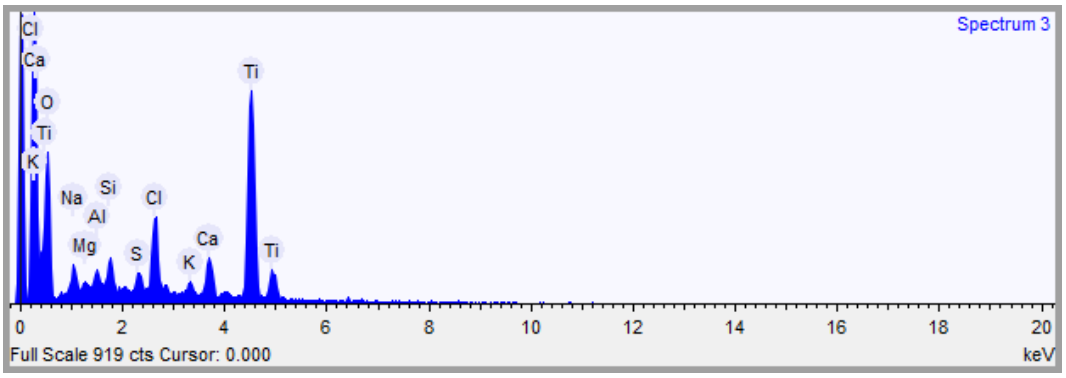

Figura 43: Resultado da análise de EDS para a pastilha P200 contaminada.

Primeiramente, com a intenção de se descobrir o motivo de tal contaminação foi feita a mesma análise, assim como apresentado pelo DRX, no pó precursor da pastilha. Nas figuras 44 e 45 encontra-se, respectivamente, imagem do MEV e o resultado do EDS. Nela os únicos constituintes são o titânio (Ti), oxigênio (O) e carbono (C). O carbono pode ser atribuído a fita de carbono

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

utilizada na análise ou aos gases presentes na atmosfera. Portanto, concluiu-se que o material original não estava contaminado.

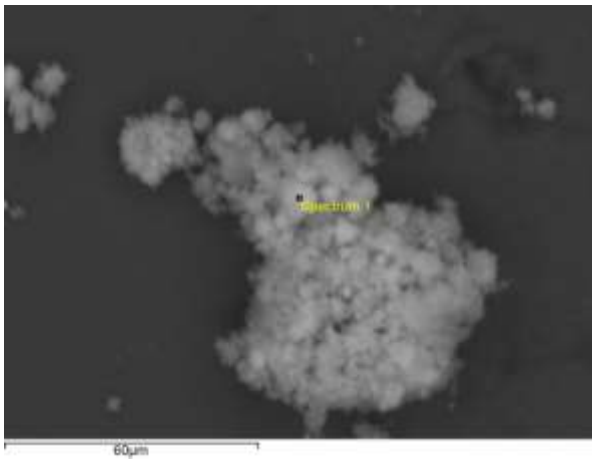

Figura 44: Pó de P25 para análise de MEV e EDS.

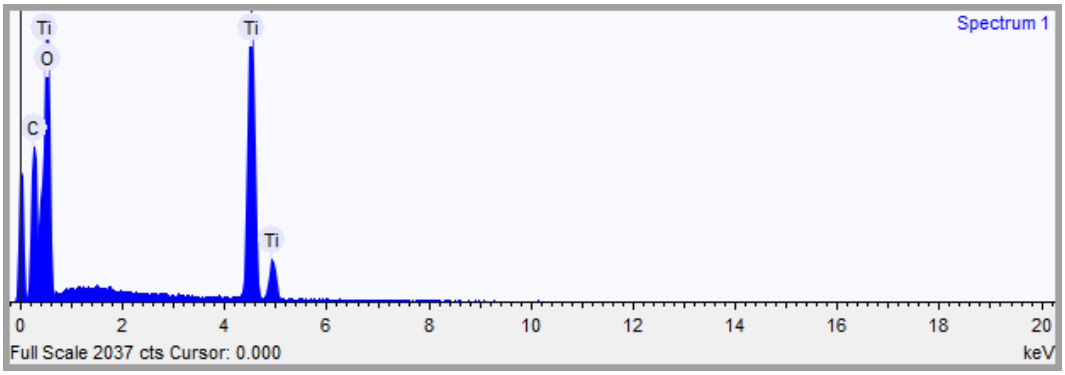

Figura 45: Resultado da análise de EDS no pó da P25.

A segunda possível fonte de contaminação era o molde usado para sua produção. Então foi feito um polimento no mesmo e novas pastilhas foram feitas e analisadas.

Após o polimento do molde, as novas pastilhas de P200 não apresentaram nenhuma contaminação. O que se conclui que o molde foi a fonte de contaminação. As figuras 46 e 47 mostram, respectivamente, a imagem de áreas analisadas com os resultados nas análises de EDS.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

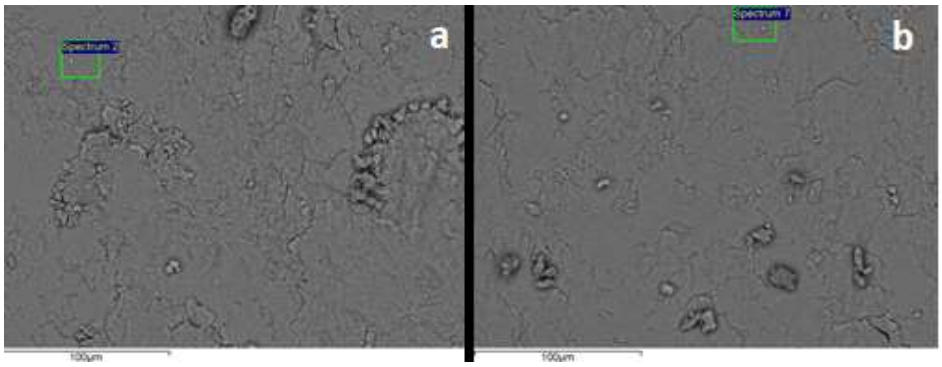

Figura 46: Imagens da superfície da nova pastilha P200 para análise de EDS.

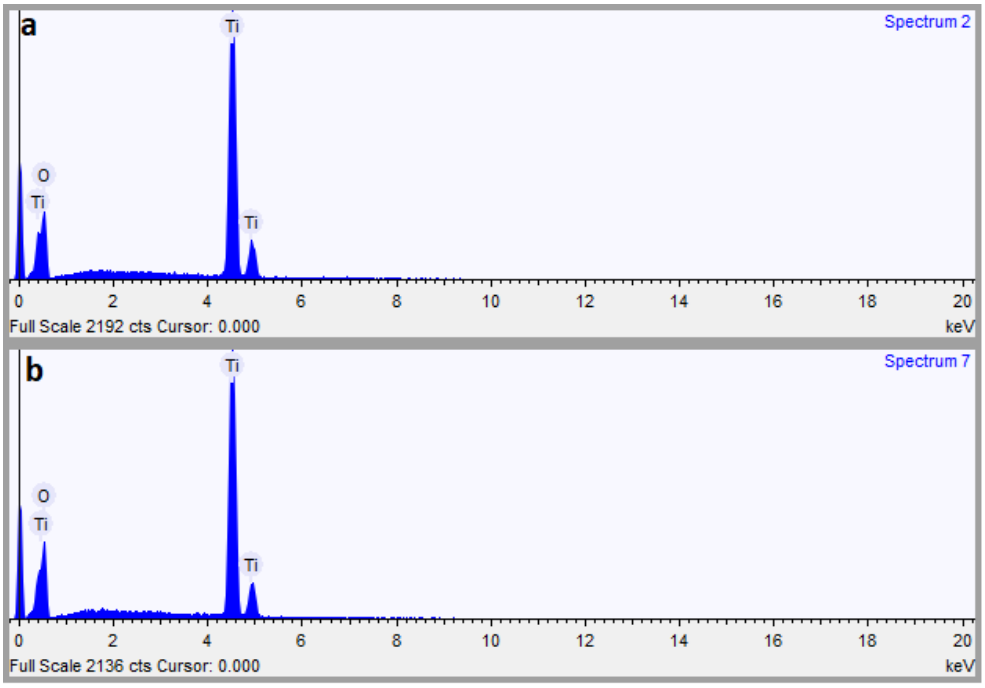

Figura 47: Resultado das análises de EDS para a nova pastilha P200.

A figura 48 apresenta imagens da nova amostra P200 com aumento de 800 vezes. Pode-se notar a presença de áreas mais lisas, o que indicou o início do processo de sinterização, e áreas rugosas, aglomerados e microtrincas, o que também indicou que a sinterização não foi bem efetiva. Esta imagem justifica a fragilidade dessa pastilha, quando comparada com as demais temperaturas de sinterização para as pastilhas produzidas com a P25.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

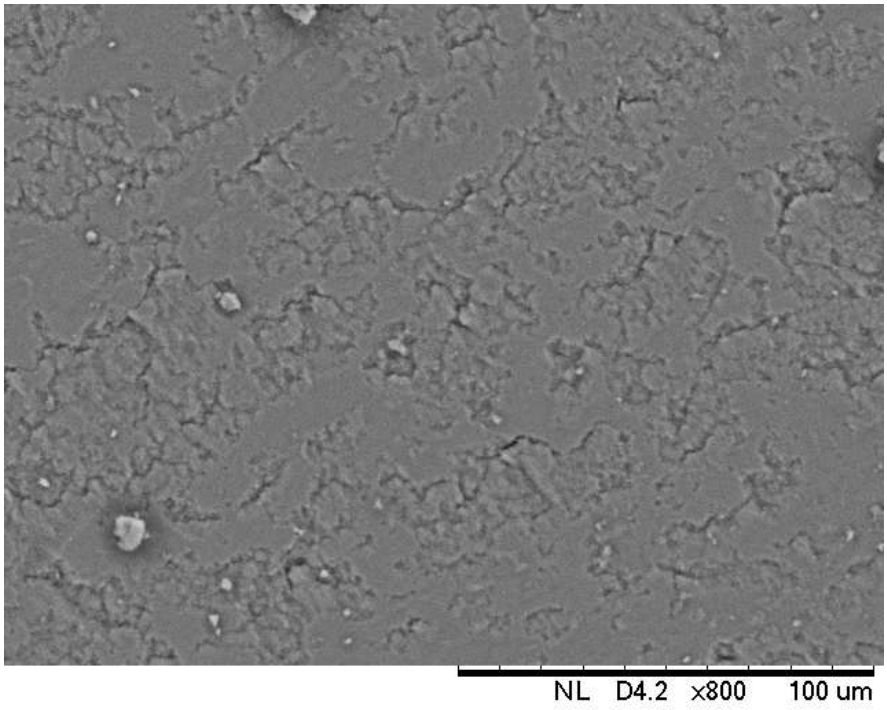

Figura 48 Imagem da superfície da pastilha de P200 com aumento de 800 vezes.

As pastilhas de P25 sinterizadas a 400 ºC (P400) também foram analisadas no MEV, assim como no EDS, principalmente pela mudança de coloração apresentada após sua sinterização. Conforme já observado na difração de raios-X, o único composto presente era o TiO_2 nas fases anatásio e rutilo e, pela análise composicional por EDS confirmou-se que não ocorreu contaminação da pastilha, indicando que a mudança foi apenas física, conforme figuras 49 e 50.

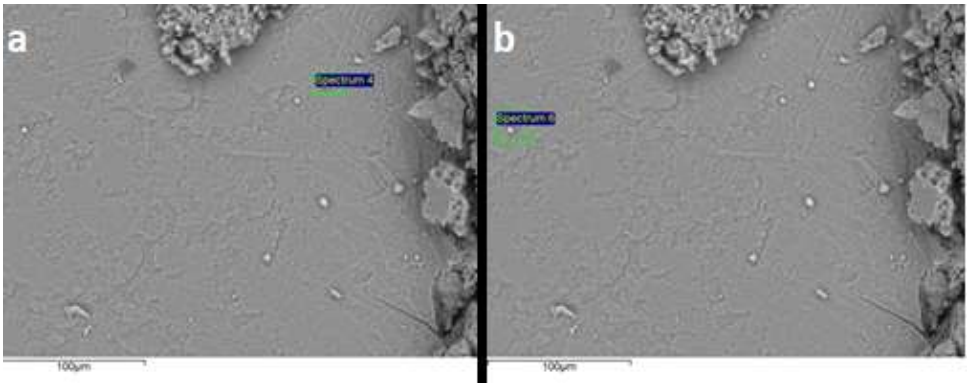

Figura 49 Imagens da superfície da pastilha P400 para análise de EDS.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

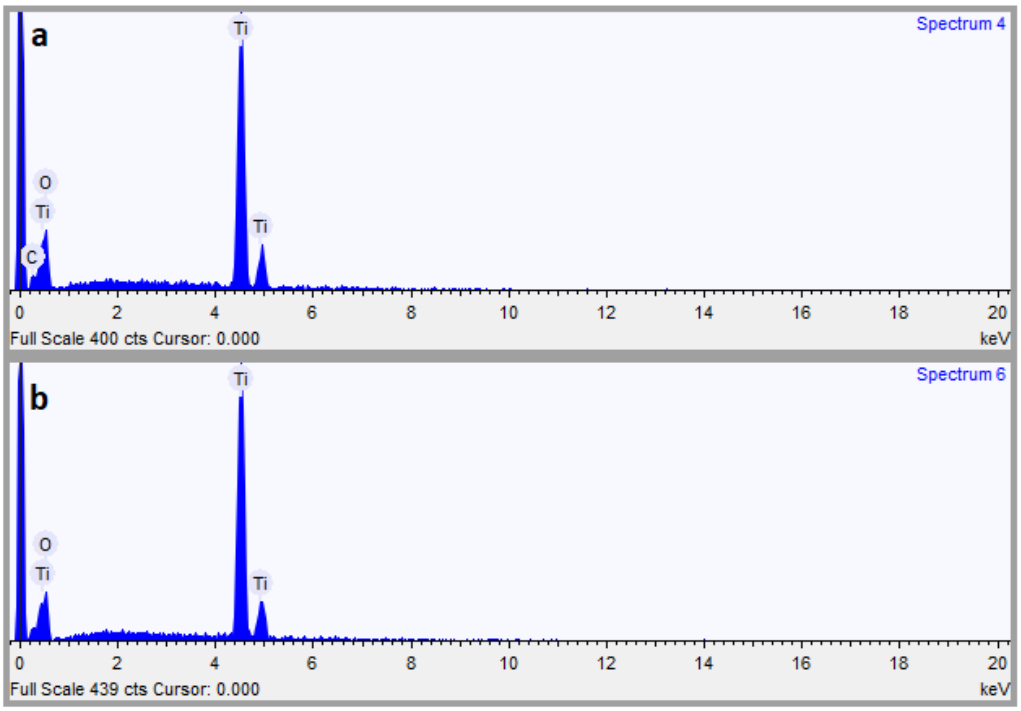

Figura 50: Resultado das análises de EDS para a pastilha P400.

A caracterização com maior aumento, figura 51, mostrou que a pastilha P400, apresentou maior área lisa que a P200, e menos microtrincas, indicando melhora no seu processo de sinterização.

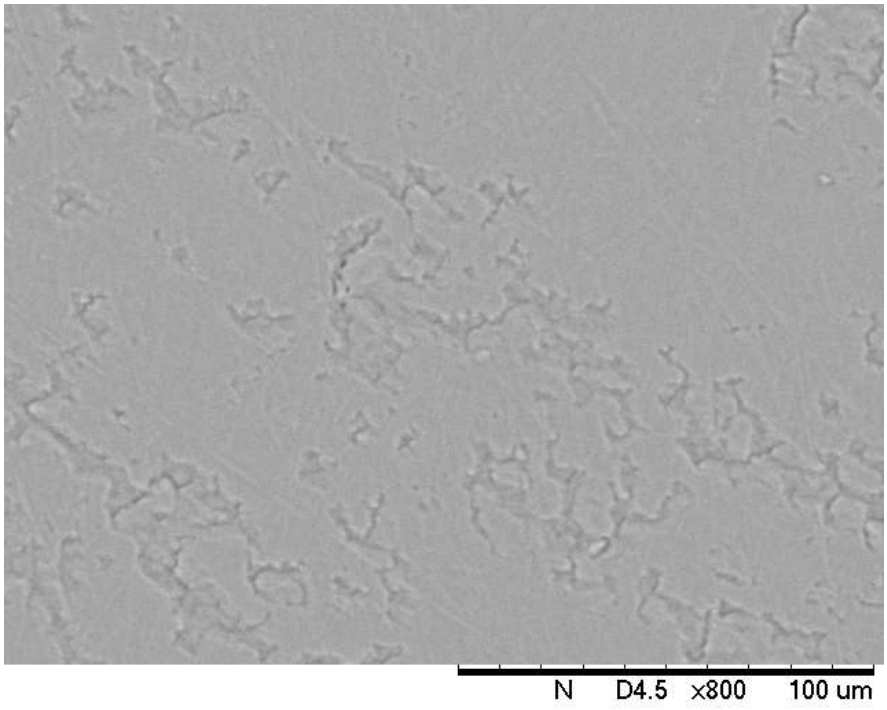

Figura 51: Imagem da superfície da pastilha de P400 com aumento de 800 vezes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Duas novas temperaturas de sinterização foram utilizadas para a produção das pastilhas de P25. Com o resultado promissor da pastilha P400 foram escolhidas novas temperaturas de 450 ºC e 500 ºC. Vale ressaltar que todo o processo de produção das pastilhas de P25 foi o mesmo, a única diferença foi a temperatura de sinterização usada em cada pastilha.

Na figura 52 foi apresentada uma imagem da pastilha de P25 sinterizada a 450 ºC (P450). Nela é possível observar uma melhora significativa sinterização, quando comparada com as P200 e P400.

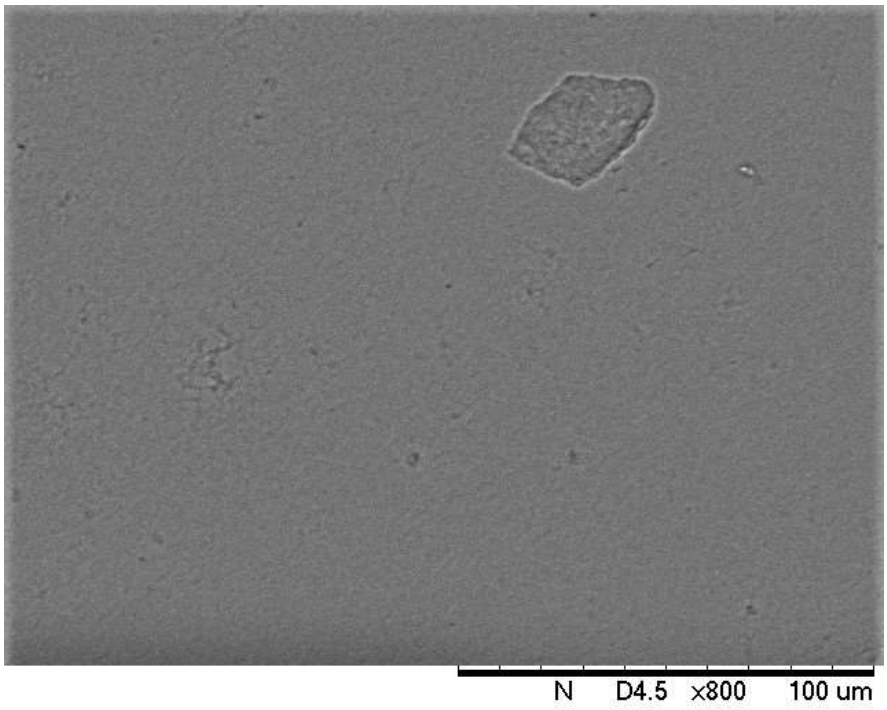

Figura 52: Imagem da superfície da pastilha de P450 com aumento de 800 vezes.

Para as pastilhas sinterizadas em temperaturas de 500 ºC (P500) a sinterização não foi como desejada. Na figura 53 é possível notar que a superfície da pastilha não ficou lisa, como a P450, mas sim rugosa e com algumas microtrincas. Essa rugosidade pode ser explicada pela pequena conversão de anatásio e rutilo que ocorreu, pois o rutilo apresenta maior densidade que o anatásio (Tabela 1), com isso o seu volume aumentou e proporcionou a criação de novas rugosidades na superfície da pastilha.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

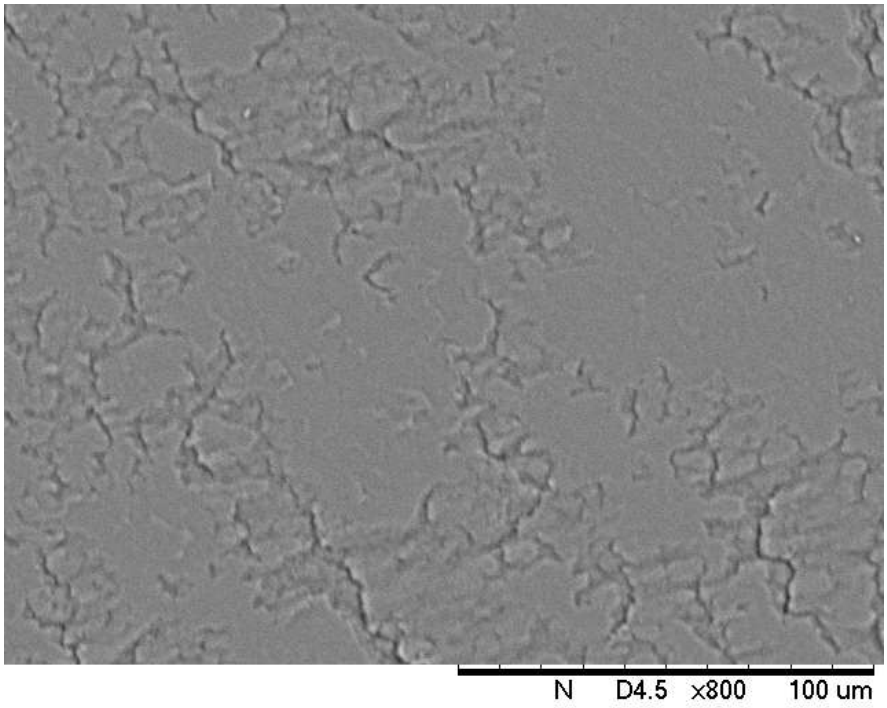

Figura 53: Imagem da superfície da pastilha de P500 com aumento de 800 vezes.

Comparando-se as quatro temperaturas de sinterização para as pastilhas de P25, que foi a única etapa diferente no processo de produção delas, a que forneceu o melhor resultado foi a de 450 ^{o}C.

A diferença de temperatura de sinterização entre as pastilhas de anatásio e P25 certamente podem ser relacionadas com o menor tamanho de partículas, apresentado nas tabelas 7 e 8.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

5.6. Voltametria cíclica:

5.6.1. Anatásio:

A voltametria cíclica do anatásio foi feita com diversos eletrólitos aquosos, buscando resultados próximos aos encontrados na literatura para anatásio e P25.

O primeiro eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de nitrato de lítio ($LiNO_3$), testado com, a princípio, concentração de 1,0 mol L^{-1}. O voltamograma

associado à maior concentração, apresentado na figura 54, não apresentou os picos catódicos e anódicos, indicando que a concentração do eletrólito estava elevada.

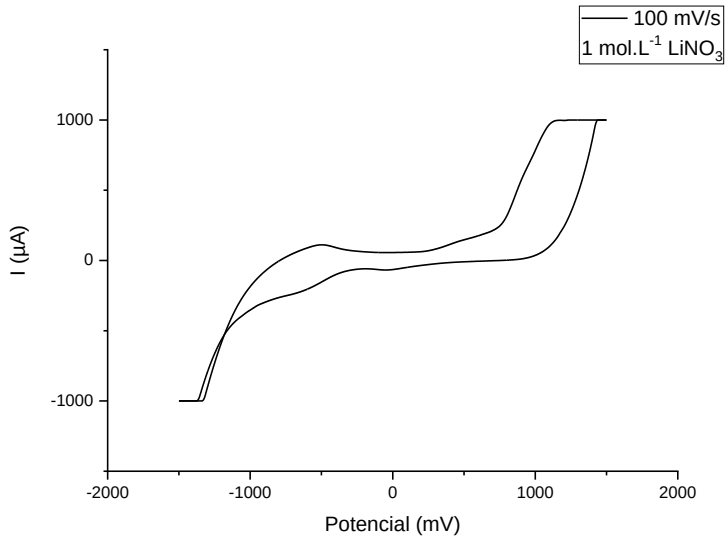

Figura 54: Voltamograma da pastilha An800 com eletrólito de 1 mol L^{-1} de $LiNO_3$ com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}.

Ao reduzir a concentração do eletrólito suporte para 0,3 mol L^{-1}, conforme apresentado na figura 55, foi possível observar dois pares de picos: dois picos anódicos 1 e 2 (em -90 mV e 1100 mV, respectivamente) e dois picos catódicos 3 e 4 (em 200 mV e -400 mV, respectivamente).

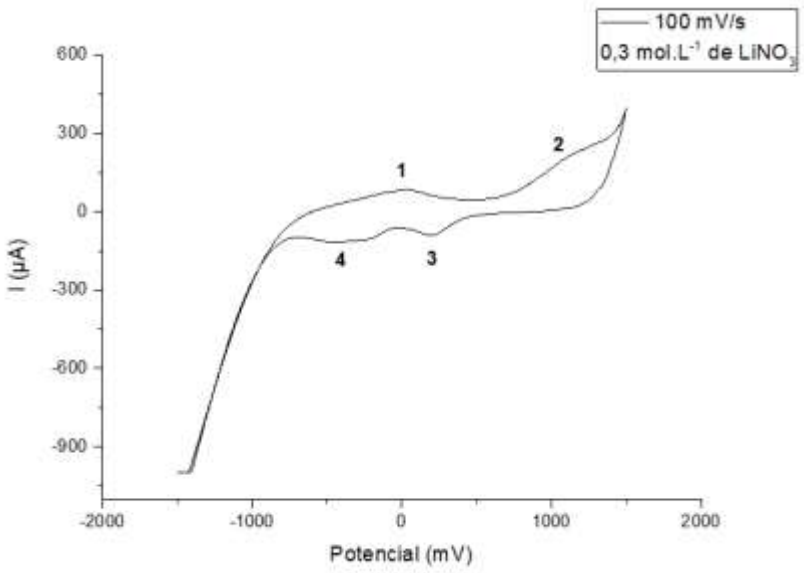

Figura 55: Voltamograma da pastilha An800 com eletrólito suporte de 0,3 mol L^{-1} de $LiNO_3$ com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

As análises de voltametria cíclica foram empregadas com o objetivo de se determinar os orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO* dos materiais sinterizados. Para que isso aconteça, deve-se encontrar um eletrólito ideal que forneça um pico de oxidação (anódico) bem definido para que os cálculos possam ser realizados.

O eletrólito de nitrato de lítio não forneceu a informação desejada, para o cálculo dos orbitais moleculares e, por isso um outro eletrólito foi escolhido: solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), com concentração de 0,1 mol L^{-1}. (CABELLO; DAVOGLIO; PEREIRA, 2017)

Na figura 56 é mostrado o voltamograma da pastilha de anatásio (An800) com o eletrólito mencionado anteriormente e em velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}. O pico catódico indicado tem valor de potencial de -1180 mV. Os autores Cabello, Davoglio e Pereira (2017), em seu trabalho, encontraram, para o pico catódico do anatásio, com o mesmo eletrólito, o valor de -1,1 V.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

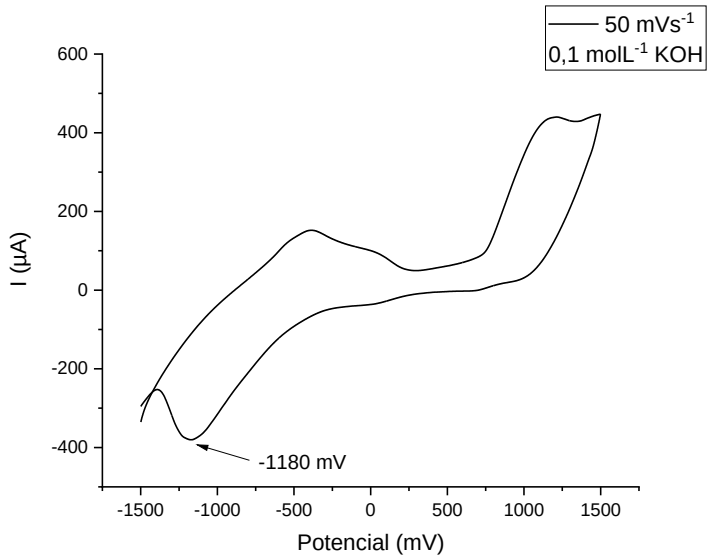

Figura 56: Voltamograma do An800 com eletrólito suporte de 0,1 mol L^{-1} de KOH com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

O pico observado corresponde a redução do Ti^{4+} em Ti^{3+} (equação 8). Uma pequena diferença entre os valores foi vista, e esta pode ser justificada pelo tipo de amostra utilizada, já que os autores usaram uma mistura de TiO_2 com grafite e não o anatásio puro, como eletrodo de trabalho. (CHAUDHARI; CHAUDHARI; MISHRA, 2016)

$$TiO_2 + e^- + 4H^+ \rightarrow Ti^{3+} + 2H_2O \quad (8)$$

Os voltamogramas apresentados até o presente momento foram com uma única varredura. A figura 57 apresenta um voltamograma com 3 varreduras em uma pastilha An800, em que é possível a observação da reprodutibilidade da técnica com a pastilha. Nota-se que os picos são mantidos nos mesmos potenciais com pequeno deslocamento.

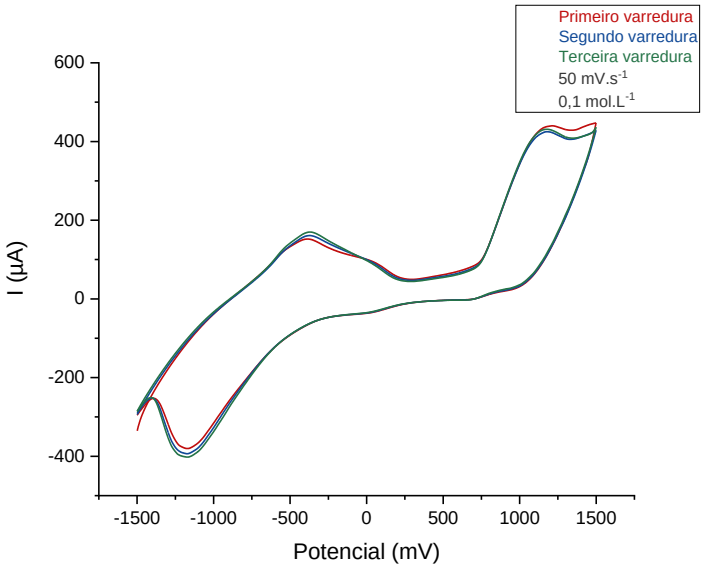

Figura 57: Voltamograma do An800 com eletrólito suporte de 0,1 mol L^{-1} de KOH com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} com três varreduras.

Outro eletrólito, aquoso, testado foi o fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4), primeiramente com concentração de 1,0 mol L^{-1}. Nessa concentração não foi possível realizar as análises pois a solução cristalizava no interior da célula eletrolítica assim que se iniciava a análise, interferindo na corrente de resposta. Então, a solução foi diluída até a concentração de 0,5 mol L^{-1}.

A figura 58 apresenta o voltamograma das pastilhas de anatásio sinterizadas a 400 ºC e a 800 ºC. O perfil do voltamograma entre elas é diferente, por causa dos diferentes graus de sinterização que, implica nas diferenças morfológicas das pastilhas, como porosidade.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

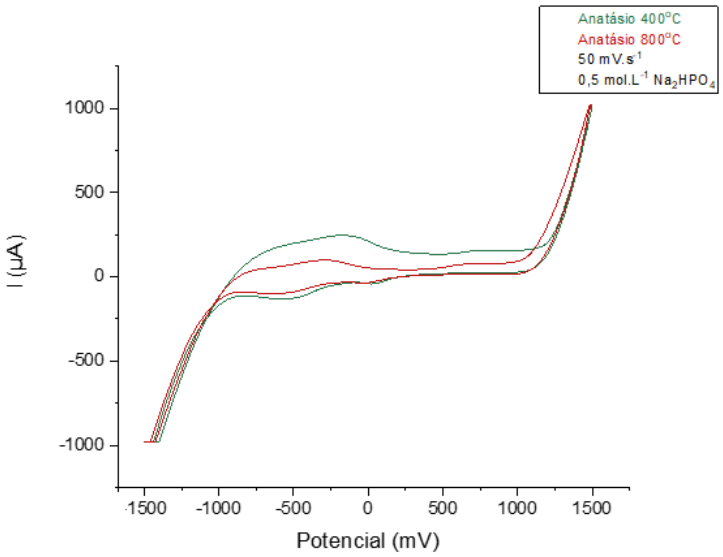

Figura 58: Voltamograma da pastilha de anatásio sinterizada a 400 ºC e 800 °C com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

A porosidade do material é um fator capaz de influenciar o perfil do voltamograma, pois é capaz de influenciar o transporte de cargas, por afetar a área de contato do eletrodo com o eletrólito. (ZHU; ZHAO, 2019)

Eletrodos porosos, constituídos por semicondutores, possuem uma característica específica: a capacidade de acúmulo de cargas de elétrons, ou seja, podem funcionar como capacitores. (FABREGAT-SANTIAGO et al., 2003)

Ao se analisar os voltamogramas para as pastilhas de anatásio, apresentados anteriormente, o começo da corrente anódica possui o mesmo perfil: com um pico largo e com pouca intensidade. Estes eletrodos porosos, possuem essa mesma característica, indicando que o semicondutor possui uma capacitância intrínseca. Desse modo o seu comportamento eletroquímico é dependente da taxa de transferência de carga, que é dependente das espécies redox presentes no eletrólito.(FABREGAT-SANTIAGO et al., 2003)

5.6.2. P25:

A voltametria cíclica da P25 só foi realizada após definição do melhor eletrólito para o anatásio. O primeiro eletrólito testado, que obteve um bom

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

resultado, foi a solução aquosa de 0,1 mol L^{-1} de KOH, mas com a P25 (pastilha P200) não foi obtido o voltamograma com o perfil desejado, conforme apresentado na figura 59. Então outro eletrólito teve que ser testado e, o mesmo foi feito para o anatásio, para futura comparação.

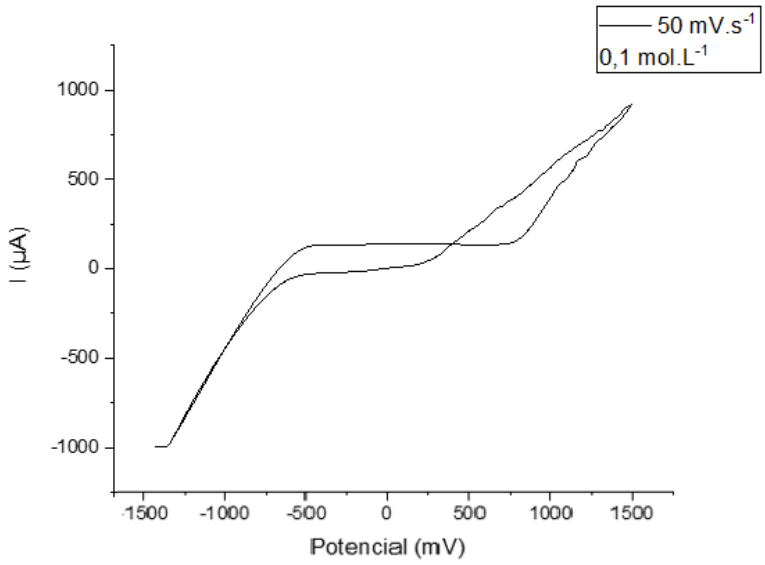

Figura 59: Voltamograma da pastilha P200 com eletrólito suporte de 0,1 mol L^{-1} de KOH com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

O outro eletrólito testado foi o fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4) na concentração de 0,5 mol L^{-1}, conforme é apresentado na figura 60. Inicialmente sua concentração foi de 1,0 mol L^{-1}, mas a solução, assim como para as pastilhas de anatásio, precipitava no interior da célula eletrolítica quando se iniciava a análise, por isso diminuiu-se sua concentração.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

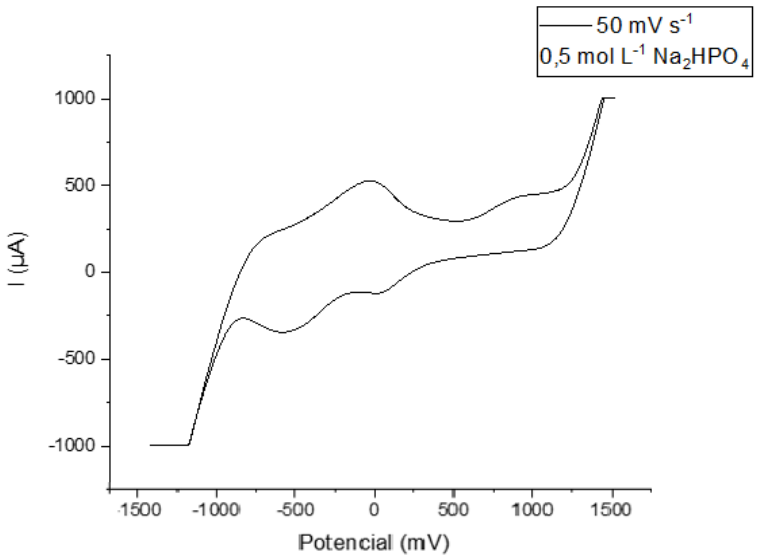

Figura 60: Voltamograma da pastilha P200 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

As pastilhas de P25 sinterizadas a 400 ºC (P400) também foram analisadas com o mesmo eletrólito aquoso, eletrodos referência e auxiliar. A figura 61 apresenta seu voltamograma e nele, pode-se notar que, quando comparado com o anterior (figura 60), a posição dos seus picos é semelhante, assim como seu formato.

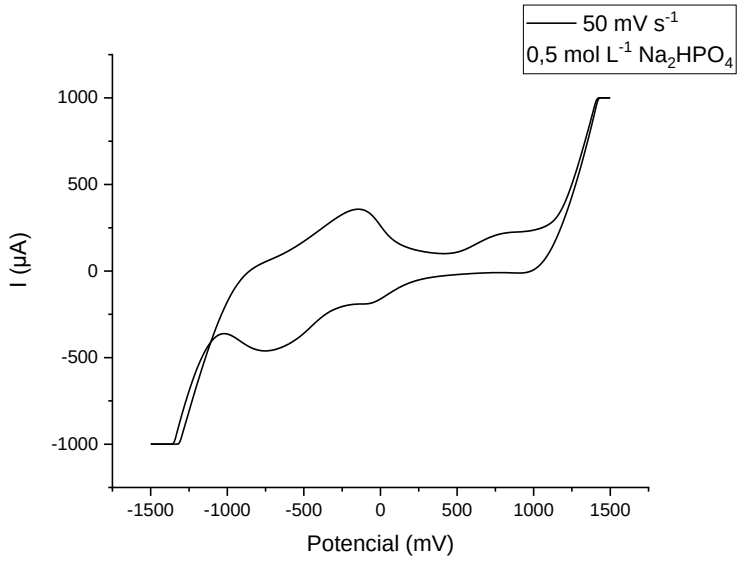

Figura 61: Voltamograma da pastilha P400 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

Para as pastilhas de P25 sinterizadas a 400 °C (Figura 62a) os picos 1 e 4 (-0,2 V e -0,68 V, respectivamente) são possíveis pares redox. Uma das maneiras

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

para se obter uma possível confirmação é a determinação de dependência entre eles, ou seja, o aparecimento do pico 1 dependerá do 4, para isso a faixa de potencial teve que ser alterada. Na figura 62b, em uma faixa de potencial de 1500 mV até 500 mV só há a presença desses dois picos, independentes dos picos 2 e 3, que não podem ser considerados pares redox. (ZANELLO, 2003)

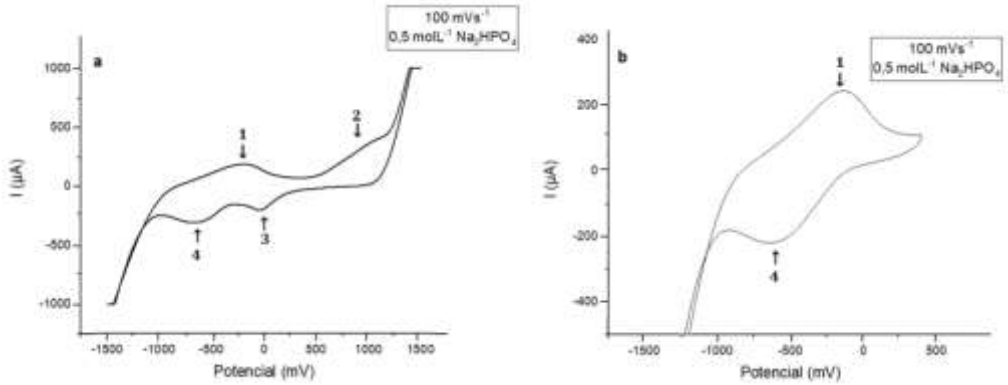

Figura 62: a) Voltamograma da amostra P400 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e b) possíveis pares redox da amostra P400 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4, faixa de potencial variando entre -1500 mV e 500 mV e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}.

Os voltamogramas apresentados anteriormente possuíam 4 picos: dois de oxidação (picos 1 e 2) e dois de redução (picos 3 e 4). A presença dos picos 1 e 4 (figura 62b), em todos os voltamogramas, indica que o material é poroso, justificada pelo processo de sinterização. (FABREGAT-SANTIAGO et al., 2003)

Fabregat-Santiago et al. 2013, afirmaram que, se as nanopartículas, como a P25 utilizada, não contiverem dopantes, pode-se controlar o nível de Fermi do elétron. Para que isso aconteça, uma série de fatores, tais como: tamanho reduzido e condutividade elétrica serão necessários. O controle do nível e Fermi é realizado por um deslocamento da BC e, como consequência, há um aumento da concentração de elétrons naquela região. Essa mudança no material pode ser caracterizada como uma capacitância intrínseca do mesmo.

As pastilhas sinterizadas a 450 ºC e 500 ºC também foram analisadas pela voltametria cíclica, nas mesmas condições que as anteriores, e seus respectivos voltamogramas são encontrados nas figuras 63 e 64.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

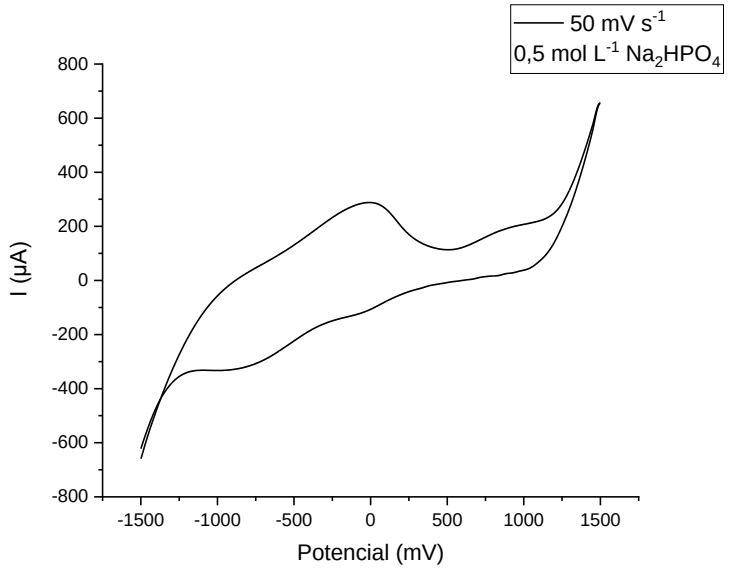

Figura 63: Voltamograma da P450 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

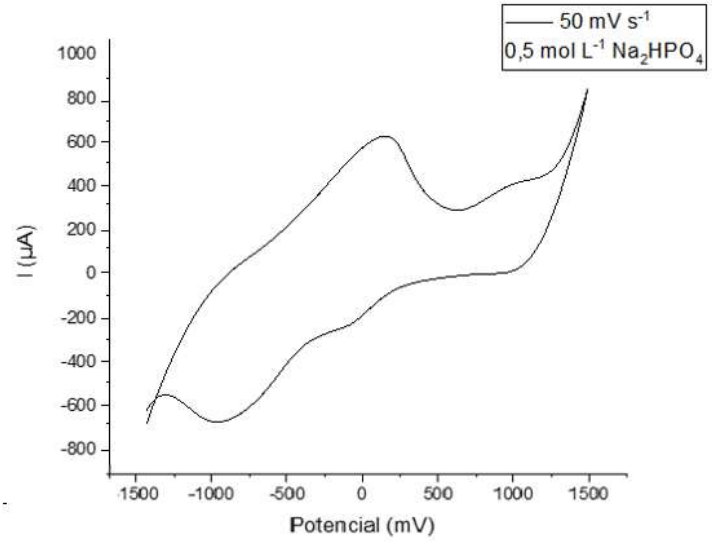

Figura 64: Voltamograma da P500 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

Quando os 4 voltamogramas são comparados (figura 65) é possível notar o deslocamento de alguns picos, mudando o perfil do voltamograma. Essa diferença é coerente com o esperado, visto que o grau de sinterização de cada material variou, conforme a temperatura na qual foi sinterizado e, consequentemente, sua área superficial, como mostrado nas imagens de MEV. Aqueles que apresentaram maior grau de sinterização, obtidos com as maiores temperaturas, tiveram sua área superficial diminuída, assim como as intensidades dos picos em relação a corrente.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

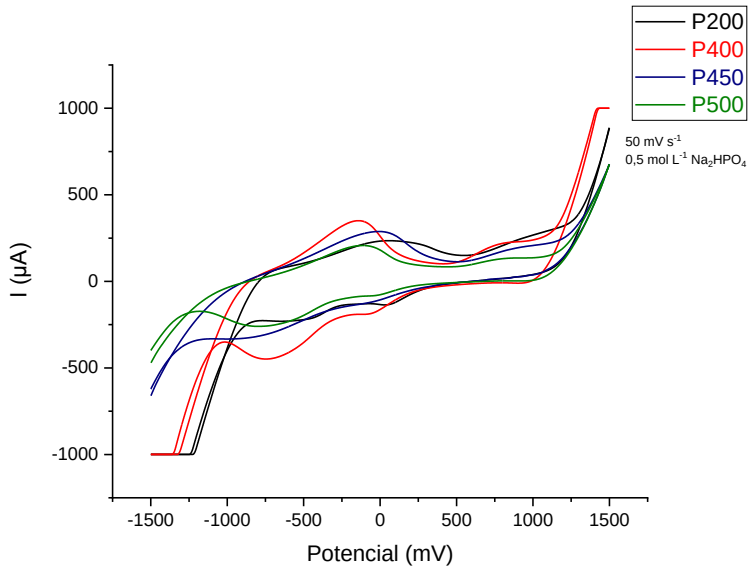

Figura 65: Comparação das pastilhas de P25 sinterizadas a diferentes temperaturas (200 °C, 400 °C, 450 °C e 500 °C) com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}.

Quando se comparam os voltamogramas do anatásio e da P25, na mesma temperatura de sinterização (400 ºC), taxa de varredura e eletrólito, é possível notar que a diferença está no perfil do voltamograma, conforme ilustrado na figura 66. O formato do voltamograma é muito similar e os picos anódicos e catódicos continuam presentes, um pouco deslocados, mas ainda assim presentes.

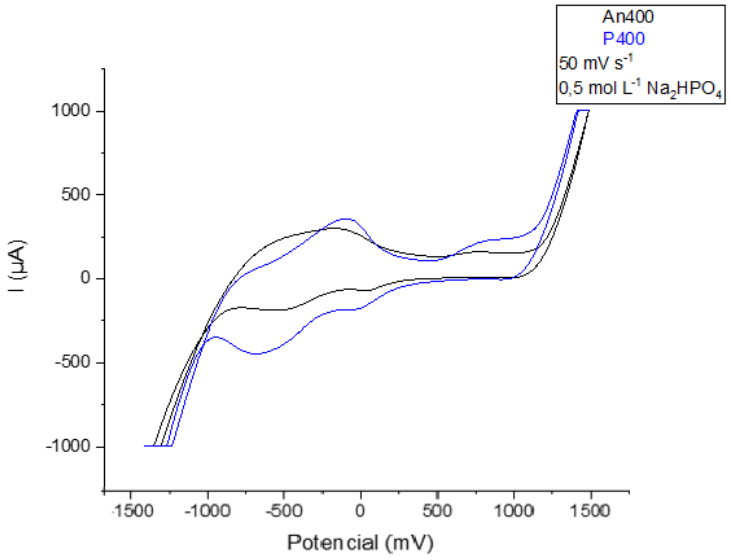

Figura 66: Comparação dos voltamogramas das amostras An400 e P400 com eletrólito suporte de 0,5 mol L^{-1} de Na_2HPO_4 com varredura de 50 mV s^{-1}.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

A diferença entre os perfis dos voltamogramas é dada pela diferença do material (anatásio e P25) e a eficiência da sinterização nas pastilhas, responsáveis pela diferença entre a superfície das pastilhas, como resultado dos diferentes graus de sinterização, que justificam essa diferença. A área superficial do eletrodo é responsável pelo contato entre o eletrodo e o eletrólito. (FRÖSCHL et al., 2012)

Outro motivo para a diferença entre os voltamogramas é a diferença do tamanho das partículas precursoras das pastilhas. O anatásio é um material menos cristalino do que a P25.

As pastilhas de P25, antes das análises, apresentavam coloração branca ou amarela (no caso daquelas sinterizadas com temperaturas acima de 400 °C), conforme apresentado na figura 33. Pouco tempo após início das análises de voltametria cíclica, todas as pastilhas começaram a ficar com regiões azuis, em sua superfície e, depois, com o decorrer das análises, espalhava-se por toda sua área (figura 67).

Foram feitas outras análises na pastilha, com diferentes eletrólitos e a coloração azul continuava aparecendo, independente do eletrólito usado. Além disso as pastilhas ficaram em contato com o eletrólito usado por um período de 1 h, sem o potencial, e não ficou azul. Concluiu-se então que o potencial foi o responsável pela mudança de coloração da mesma.

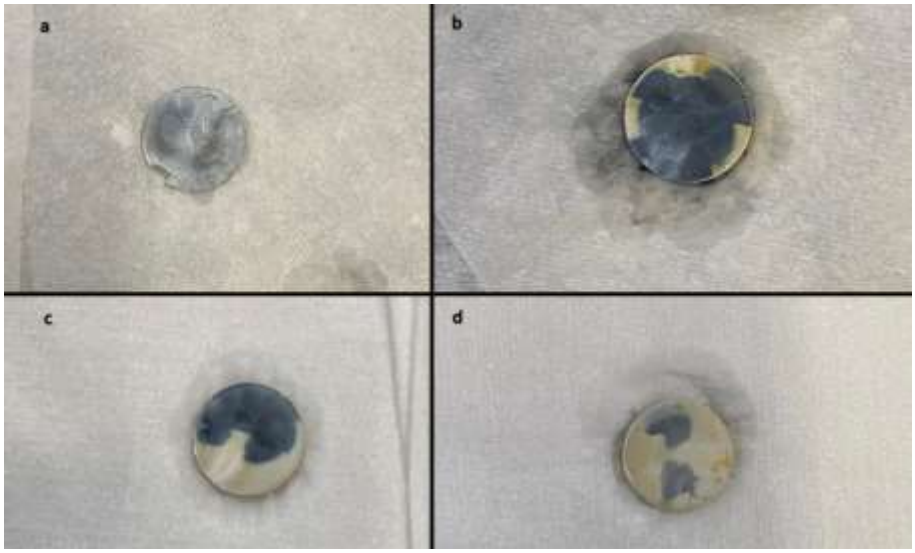

Figura 67: a) P200, b) P400, c) P450 e c) P500 após análise de voltametria cíclica.

Com o andamento da análise de *CV* as pastilhas tendiam a ficar, cada vez mais, azuis. Isso aconteceu por causa da possível redução dos íons de titânio,

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

conforme foi apresentado na equação 8. A redução similar de íons de titânio foi observada por Huo et al. (2014) durante um processo de hidrogenação de nanopartículas de TiO_2 sob atmosfera redutora de H_2.

A cor azul que apareceu na titânia, na literatura, é resultado das vacâncias de oxigênio que se formam na superfície do material e na estrutura cristalina da fase rutilo, presente na P25. (QIU et al., 2014)

As pastilhas produzidas com anatásio foram submetidas aos mesmos testes e não apresentaram mudança na coloração. Aparentemente, a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} ocorre na fase rutilo, ainda mais no sistema estudado neste trabalho. (HE et al., 2015)

Neste trabalho, as pastilhas azuis, quando expostas em atmosfera oxidativa, retornavam, aos poucos, a sua coloração original (branca opaca). Diferente dos trabalhos apresentados nessa discussão, o processo era, até então, reversível.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

5.7. Espectroscopia por reflectância difusa (*DRS*):

A análise de espectroscopia por reflectância difusa no UV-visível foi realizada com a intenção de determinar o valor da energia de banda proibida (energia de fotoativação) dos materiais sinterizados.

As pastilhas P400, P450 e P500 foram analisadas, assim como as pastilhas após análise de voltametria cíclica (azuis) de P400 e P450. Elas foram maceradas e depositadas no porta amostra para a realização da análise.

O cálculo de energia de banda proibida (E_g) foi calculado pelo método de Tauc, em que se plotou um gráfico de $(F(R).hv)^{1/2}$, em que F(R) é a função Kubelka-Munk, onde R é a reflectância, h é a constante de Planck e v, a frequência da radiação incidente. Foi considerada que uma transição indireta entre a banda de valência e de condução ocorresse para a realização dos cálculos. (KUBELKA; MUNK, 1931), (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012)

A figura 68 apresenta o gráfico de Tauc para a amostra de P25 sinterizada a 400°C. Nele, nota-se que o valor obtido para banda proibida do material é de 3,01 eV e este valor está próximo a banda proibida da fase cristalina rutilo (Tabela 9). (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015)

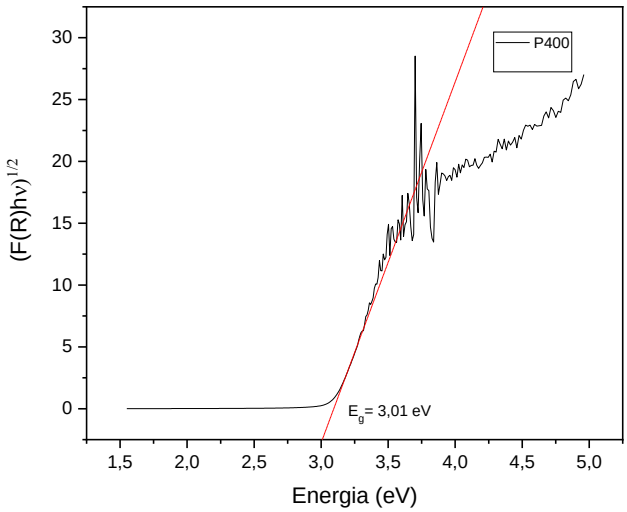

Figura 68: Gráfico de Tauc para a amostra P400.

As figuras 69 e 70 também apresentam o valor de banda proibida (Tabela 9) para as amostras P450 e P500, e os resultados obtidos foram menores do que o valor de banda proibida do anatásio, estando mais próximo ao valor da banda proibida da fase rutilo.

Isso acontece por causa do tamanho cristalino do material precursor das pastilhas. A reemissão é fortemente dependente do tamanho de partícula, então, se o material for nanométrico, o valor encontrado para a energia de banda proibida será menor. (DENG; HOSSENLOPP, 2005)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

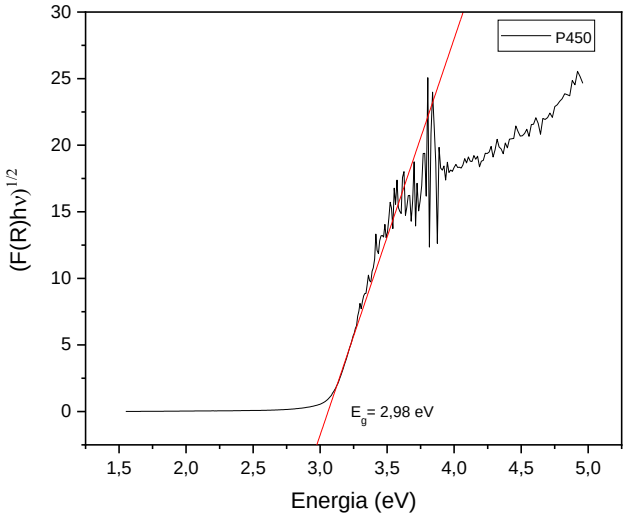

Figura 69: Gráfico de Tauc para a amostra P450.

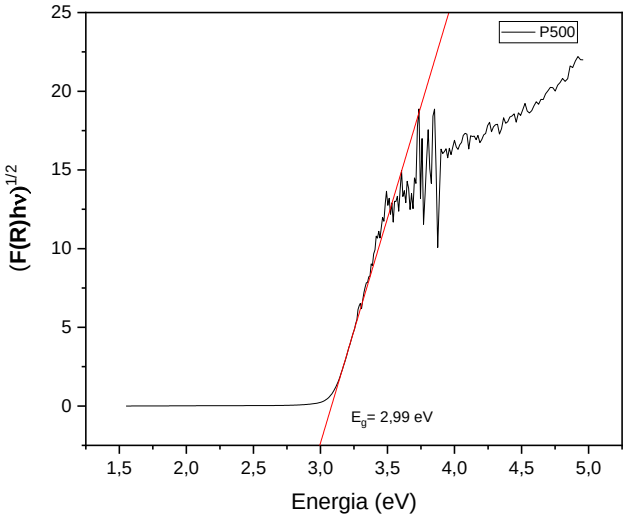

Figura 70: Gráfico de Tauc para a amostra P500.

As amostras que mudaram de coloração, após aplicação de um potencial na voltametria cíclica, também foram analisadas pelo mesmo método que as pastilhas anteriormente apresentadas.

As figuras 71 e 72 apresentam o gráfico de Tauc para o cálculo da energia de banda proibida (Tabela 9) para as amostras de P400 e P450 que ficaram azuis (figura 67), respectivamente.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

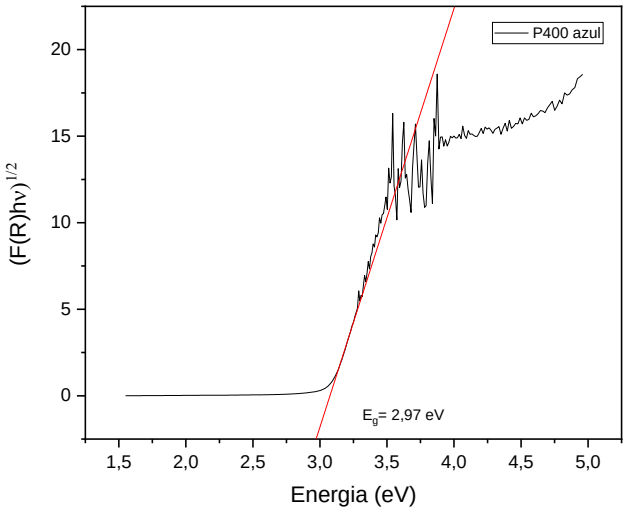

Figura 71: Gráfico de Tauc para a amostra P400 com coloração azul.

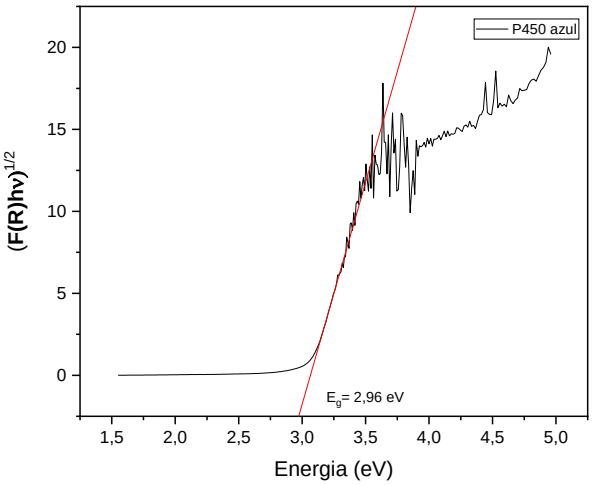

Figura 72: Gráfico de Tauc para a amostra P450 com coloração azul.

A origem da mudança de coloração das pastilhas de P25 pode ser justificada pelo aumento dos defeitos no material pela diferença de potencial aplicada a ele, como vacância de oxigênio e a redução do titânio a Ti^{3+} que podem resultar nessa coloração azulada. (YU; KIM; KIM, 2013)

Essa mudança de coloração está acompanhada pela diminuição do valor de banda proibida do material, como apresentado na tabela 9, quando comparado com as pastilhas sem essa alteração. Além disso, com a diminuição do valor da banda proibida do material, ele passa a absorver energia em regiões mais próximas da luz visível. (YU; KIM; KIM, 2013), (WHITE, 2012)

Essa diminuição do valor entre as BV e BC do material pode ter ocorrido por um estreitamento da diferença entre eles, causados por defeitos interfaciais. Com isso, pode ocorrer uma redução da taxa de recombinação dos elétrons e

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

buracos gerados. E como consequência ocorre o aumento da atividade fotocatalítica do material. (YU; KIM; KIM, 2013), (JIANG et al., 2012)

As pastilhas com cor azul apresentaram valores maiores para a energia de Urbach (Tabela 9), quando comparadas com as amostras antes da realização das análises de *CV*. Esse aumento está relacionado à presença de defeitos na estrutura cristalina do semicondutor, dentro da sua banda proibida, ou seja, logo abaixo da banda de condução, ou logo acima da banda de valência. Defeitos como vacância de oxigênio e redução de titânio no Ti^{3+} resultam nessa cor azulada. (YU; KIM; KIM, 2013), (AYIK et al., 2014)

Tabela 10: Valores de banda proibida para anatásio, rutilo, P25 e amostras P400, P400 azul, P450, P400 azul e P500.

Amostra	Energia de banda proibida (eV)	Desvio padrão	Energia de Urbach (eV)
Anatásio [1]	3,20	-	-
Rutilo [1]	3,00	-	-
P25 [2]	3,25	-	-
P400	3,01	0,02	0,072
P400 azul	2,97	0,022	0,079
P450	2,98	0,03	0,096
P450 azul	2,96	0,10	0,102
P500	2,99	0,02	0,074

[1] HERNANDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015.

[2] (MARINHO et al., 2016)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

6. Conclusão:

As pastilhas de anatásio e P25 foram produzidas com sucesso. Para ambas a melhor pressão calculada, e utilizada, foi de 375 MPa e a solução aquosa de 75 % de ácido acético. Para produzir uma pastilha com 0,30 g de anatásio o volume ideal da solução ácida foi de 0,15 mL, enquanto para a de P25, com mesma massa, 0,10 mL. A diferença entre elas foi relacionada ao tamanho das partículas dos materiais precursores, onde a P25 é mais nanocristalina que o anatásio, por isso, tende a extravasar do molde quando muito umedecida.

A pressão foi outro fator importante para o processo de produção das pastilhas. O excesso favorecia o aparecimento de trincas, dificultando sua retirada do molde e, consequentemente, sua integridade, antes mesmo do processo de sinterização.

A melhor temperatura de sinterização das pastilhas de anatásio foi de 800 °C, confirmada pelas análises de MEV. A essa temperatura o processo não pode ser classificado como de sinterização a frio, mas sim a baixas temperaturas. Essa temperatura foi suficiente para promover o transporte de massa sem que ocorresse transformação de fase do anatásio em rutilo.

As pastilhas de P25 foram produzidas pelo método de *cold sintering*, e a melhor temperatura de sinterização foi de 450 °C, confirmada pelos resultados da análise de MEV. A densidade relativa máxima atingida para a amostra foi de, aproximadamente, 66 %.

O tamanho das partículas do material precursor das pastilhas foi de extrema importância para a avaliação da sinterização dos materiais. As pastilhas produzidas a partir da P25, material nanocristalino, necessitaram de menor temperatura de sinterização, quando comparada com as temperaturas usadas para o anatásio, material menos nanocristalino.

As amostras sinterizadas de anatásio e P25 possuem comportamentos semelhantes ao de capacitores, influenciando o transporte de cargas e afetando o perfil de seus voltamogramas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

A mudança de coloração das pastilhas após as análises de *CV* implicou em diferenças na diferença entre as BV e BC (E_g) do material. A aplicação de um potencial elétrico permitiu a formação de defeitos de vacâncias de oxigênio apenas nas pastilhas que possuíam a fase rutilo em sua composição.

Os resultados obtidos, neste trabalho, permitiram testar novas possibilidades de se realizar sinterização em temperaturas e tempo inferiores aos convencionais em materiais comerciais a base de dióxido de titânio.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

7. Propostas para trabalhos futuros:

Permanece como desafio a busca por uma menor temperatura de sinterização para as pastilhas de P25, onde sua sinterização possa ser ainda melhor do que a obtida nesse trabalho (temperatura de 450 °C). Por isso, de acordo com os resultados de TG/DSC apresentados sugere-se a utilização de temperaturas variando entre 300 °C e 350 °C, uma vez que ainda ocorre uma perda de massa, sugerida para possíveis complexos formados entre a titânia e o ácido acético.

Com relação a mudança de coloração das pastilhas de P25, de branco para azul, permanece o desejo de se compreender mais a fundo o que está ocorrendo nesse processo, com a utilização da análise de Espectroscopia por fotoelétrons (do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - *XPS*). A partir dessa será possível determinar a composição superficial do material analisado bem como os estados de oxidação dos seus elementos, o que possibilitará a confirmação da redução do titânio.

Com relação as pastilhas produzidas, sugere-se o seu teste fotocatalítico, para avaliar a eficiência de um material compactado quando comparado a um material totalmente disperso em água, para a produção de H_2.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

8. Referências:

AHMAD, H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599–610, 2015.

AHMAD, K.; GHATAK, H. R.; AHUJA, S. M. A review on photocatalytic remediation ofenvironmental pollutants and H2 production through water splitting: A sustainable approach. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100893, 2020.

ASKELAND, D. R.; FUULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **Materials Science and Engineering**. 6th Editio ed. [s.l.] Cengage Learning, 2010.

AUER, A. et al. Preferentially Oriented TiO2 Nanotubes as Anode Material for Li-Ion Batteries: Insight into Li-Ion Storage and Lithiation Kinetics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 42, p. 36828–36836, 2017.

AYIK, C. et al. Urbach Rule in Solid State Physics. **International Journal of Optics and Applications**, v. 4, n. 3, p. 76–83, 2014.

BANNACH, G. et al. Efeitos da História Térmica nas Propriedades do Polímero PET: Um experimento para ensino de análise térmca. **Qímica Nova**, v. 34, n. 10, p. 1825–1829, 2011.

BOND, A. M. et al. **Electroanalytical Methods Guide to experiments and applications**. F. Scholz ed. [s.l.] Springer, 2005.

CABELLO, G.; DAVOGLIO, R. A.; PEREIRA, E. C. Microwave-assisted synthesis of anatase-TiO2 nanoparticles with catalytic activity in oxygen reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 794, n. April, p. 36–42, 2017.

CHAUDHARI, P.; CHAUDHARI, V.; MISHRA, S. Low Temperature Synthesis of Mixed Phase Titania Nanoparticles with High Yield, its Mechanism and Enhanced Photoactivity. **Materials Research**, v. 19, n. 2, p. 446–450, 2016.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2th Editio ed. [s.l.] Addinson-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.

DENG, H.; HOSSENLOPP, J. M. Combined X-ray diffraction and diffuse

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

reflectance analysis of nanocrystalline mixed Sn(II) and Sn(IV) oxide powders. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 1, p. 66–73, 2005.

DOEBELIN, N.; KLEEBERG, R. Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, p. 1573–1580, 2015.

ELGRISHI, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018.

FABREGAT-SANTIAGO, F. et al. Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO2 electrodes in aqueous electrolyte. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 758–768, 2003.

FRÖSCHL, T. et al. High surface area crystalline titanium dioxide: Potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 15, p. 5313–5360, 2012.

FUNAHASHI, S. et al. Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 2, p. 546–553, 2017.

GUO, H. et al. Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 32, p. 20909–20915, 2016.

GUO, J. et al. Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 2, p. 669–677, 2017.

GUO, J. et al. Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities. **Annual Review of Materials Research**, v. 49, n. 1, p. 275–295, 2019.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO2 nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011.

HE, K. F. et al. Hydrogenation of nano-structured TiO2 photocatalyst through an electrochemical method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 1, p. 303–308, 2015.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D. et al. Development of alternative photocatalysts to TiO 2 : Challenges and opportunities. **Energy and Environmental Science**, v. 2, n. 12, p. 1231–1257, 2009.

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MEDINA-RAMÍREZ, I. **Photocatalytic Semiconductors - Synthesis, Characterization, and Environmental Applications**. [s.l.] Springer, 2015.

JIANG, X. et al. Characterization of Oxygen Vacancy Associates within Hydrogenated TiO 2 : A Positron Annihilation Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. Outubro, p. 22619–22642, 2012.

KUBELKA, P.; MUNK, F. An Article on Optics of Paint Layers (engl. Übersetzung). **Z. Tech. Phys**, v. 12, n. 1930, p. 593–601, 1931.

KUBIAK, P. et al. Electrochemical performance of mesoporous TiO2 anatase. **Journal of Power Sources**, v. 175, n. 1, p. 510–516, 2008.

LIAO, S. C.; MAYO, W. E.; PAE, K. D. Theory of high pressure/low temperature sintering of bulk nanocrystalline TiO2. **Acta Metallurgica**, v. 45, n. 10, p. 4027–4040, 1997.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO 2: A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 18, p. 2655–2661, 2010.

MAHMOOD, H. et al. Band gap reduction of titania thin films using graphene nanosheets. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 24, p. 193–199, 2014.

MARIA, J. et al. Cold sintering : Current status and prospects. **Journal of materials research**, v. 32, n. 17, p. 3205–3218, 2017.

MARINHO, B. A. et al. Photocatalytic Reduction of Cr (VI) Over TiO2-coated Cellulose Acetate Monolithic Structures using Solar Light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, n. September, p. 18–30, 2016.

MARTINS, P. R. N. DE A. **Óxidos Semicondutores Nanoestruturados para a Fotólise da Água: Titanatos de Zinco e Cobalto**. [s.l.] Pontifícia Universidade

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

Católica do Rio de Janeiro, 2018.

MEDRI, V. et al. Nano-to-macroporous TiO2 (anatase) by cold sintering process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 2453–2462, 2019.

MORALES, J.; MALDONADO, A.; OLVERA, M. DE LA L. Synthesis and Characterization and Photocatalytic activity of TiO2 Powders. **International Conference on Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control**, v. 13º, p. 26–30, 2016.

MULYADI et al. Effect of various sintering temperature of ceramic TiO 2 on physical properties and crystall structure Effect of various sintering temperature of ceramic TiO 2 on physical properties and crystall structure. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1282, p. 1–6, 2019.

MUÑOZ-PORTERO, M. J. et al. Pourbaix diagrams for titanium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1440–1450, 2011.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PESTANA, C. J. et al. **A continuous flow packed bed photocatalytic reactor for the destruction of 2-methylisoborneol and geosmin utilising pelletised TiO2Chemical Engineering Journal**, 2014.

QIU, J. et al. Hydrogenation Synthesis of Blue TiO2 for High-Performance Lithium-Ion Batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 8824–8830, 2014.

RUEDA-MARQUEZ, J. J. et al. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, 2020.

RUSLING, B. J. F.; SUIB, S. L. Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry. **Advanced Materials**, v. 6, n. 12, p. 922–930, 1994.

SIEGEL, R. W. et al. Synthesis, characterization, and properties of nanophase TiO 2. **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 6, p. 1367–1372, 1988.

SKOOG, D. A.; NIEMAN, T. A.; HOLLER, F. J. **Principios De Analise Instrumental**. 5ª Edição ed. [s.l.] Bookman, 2002.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA

WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 49, p. 441–451, 1999.

WEIBEL, A. et al. Hot pressing of nanocrystalline TiO2 (anatase) ceramics with controlled microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2641–2646, 2007.

WEIDENTHALER, C. Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials. **Nanoscale**, v. 3, n. 3, p. 792–810, 2011.

WHITE, M. A. **Physical properties of materials: Theoretical overview**. 2ª Edição ed. [s.l.] CRC Press, 2012.

WILLIAN D. CALLISTER, J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 8ª Edição ed. [s.l.] LTC - Livros técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012.

YILDIZ, T.; YATMAZ, H. C.; ÖZTÜRK, K. Anatase TiO2 powder immobilized on reticulated Al2O3 ceramics as a photocatalyst for degradation of RO16 azo dye. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 8651–8657, 2020.

YU, X.; KIM, B.; KIM, Y. K. Highly Enhanced Photoactivity of Anatase TiO 2 Nanocrystals by Controlled Hydrogenation-Induced Surface Defects. **ACS Catalysis**, v. 3, n. Setembro, p. 2479–2486, 2013.

ZANELLO, P. **Inorganic electrochemistry theory, practice and application**. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2003.

ZHANG, Y. et al. Characterization of moxa floss combustion by TG/DSC, TG-FTIR and IR. **Bioresource Technology**, v. 288, n. April, 2019.

ZHU, P.; ZHAO, Y. Cyclic voltammetry measurements of electroactive surface area of porous nickel: Peak current and peak charge methods and diffusion layer effect. **Materials Chemistry and Physics**, v. 233, n. February, p. 60–67, 2019.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1821073/CA