

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO PREPARADO POR PRECIPITAÇÃO E TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

André V. P. dos Santos (1); Walter K. Yoshito (1), Dolores R. R. Lazar (1);
Valter Ussui (1)

1- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CEP 05508-000 Cidade Universitária, São Paulo

vussui@ipen.br

RESUMO

O dióxido de titânio (titânia) destaca-se entre os materiais cerâmicos pelas suas propriedades superficiais, com aplicações na área de catálise, dispositivos fotoeletroquímicos, células solares e muitas outras. Em muitas destas aplicações, é necessário manter a titânia na sua fase anatásio, que é estável somente em baixas temperaturas (<400°C). No presente trabalho, investigou-se a influência do tratamento hidrotérmico nas características físicas dos pós e na sua estrutura cristalina. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X, adsorção gasosa de gás N₂ (BET) e a microestrutura dos pós e das cerâmicas foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV). Após conformação em matrizes cilíndricas por prensagem uniaxial, amostras cerâmicas foram sinterizadas a 1500°C por 01 hora. Os resultados mostram que os pós tratados hidrotérmicamente são cristalinos, predominando a fase anatásio, sem a formação da fase rutilo. Nas amostras calcinadas e/ou sinterizadas a fase rutilo predomina.

Palavras-chave: dióxido de titânio, precipitação, tratamento hidrotérmico.

Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2), também chamado de titânia, é um material conhecido devido às suas propriedades superficiais e uma de suas aplicações de destaque é como fotocatalisador. Neste campo, pode ser empregado em pigmentos, sensores de gás, tratamento de ar ou água poluídos, componente de biocidas inorgânicos, células fotovoltaicas para produção de hidrogênio e energia e outros^{1,2}. Nestas aplicações, as características físicas dos pós são de grande importância sendo desejável elevada área superficial, pós com dimensões nanométricas e controle sobre a estrutura cristalina do produto final. Os materiais nanoestruturados têm sido alvo de um grande número de trabalhos de pesquisa, pois a redução nas dimensões das partículas de um sólido, em uma ou mais ordens de grandeza, pode alterar de forma significativa as propriedades deste sólido³. Destacadas propriedades físicas e mecânicas podem ser desenvolvidas a partir da elevada fração de átomos que se concentram nos contornos de grãos com dimensões nanométricas⁴.

A titânia, dependendo da forma como é preparada, pode apresentar duas estruturas cristalinas principais, o anatásio e o rutilo. Estes dois polimorfos apresentam diferentes propriedades fotocatalíticas, sendo que o anatásio é o mais empregado para fotocatalise em razão de maior reatividade⁵. O anatásio (tetragonal) é metaestável, forma-se em temperaturas relativamente baixas e, sob aquecimento, transforma-se no rutilo (tetragonal) a partir de cerca de 400°C.

Vários métodos de síntese têm sido citados na literatura para a síntese de óxido de titânio nanoestruturado, como por exemplo a mistura mecânica dos pós, hidrólise de tetracloreto de titânio, técnicas baseadas em Sol-Gel, síntese por combustão, precipitação de hidróxidos, síntese hidrotérmica e outros^{6,7}. Todos os processos têm vantagens e desvantagens, como o custo dos reagentes envolvidos ou a qualidade do produto final. No presente trabalho, adotou-se o processo de precipitação, pelo seu baixo custo, tanto de reagentes como do aparato experimental necessário. Neste contexto, visou-se preparar hidróxido de titânio precipitando a partir de soluções aquosas de cloreto de

titânio e hidróxido de amônio e tratar os precipitados utilizando técnicas como a destilação azeotrópica e tratamento hidrotérmico com temperatura e pressão controladas. Os resultados obtidos com os diferentes tratamentos são comparados.

Procedimento experimental

Como material de partida, utilizou-se solução aquosa de cloreto de titânio preparada no IPEN a partir de óxido de titânio comercial. O processo de precipitação utilizado foi descrito em trabalho publicado anteriormente⁸ e é apresentado de forma sucinta no diagrama esquemático da figura 01. Os demais reagentes empregados, com grau de pureza PA. Os pós foram preparados por precipitação e tratados de forma diferenciada. Uma série foi condicionada por destilação azeotrópica com butanol e calcinada a 800°C por 01 hora, moída em moinho de alta energia com esferas de zircônia e classificada em peneiras e desprezada a fração retida em 60 mesh Tyler (tratamento convencional). Outra série, (tratamento hidrotérmico) foi condicionada por meio de tratamento hidrotérmico a 150°C e 150 PSI por 15 horas em um reator pressurizado sob agitação da marca Parr (Mod. 4566), com recipiente de Teflon, e o produto obtido foi desagregado em almofariz de ágata. A área superficial dos pós foi determinada por adsorção gasosa de N₂ (BET) em um medidor Quantachrome (Mod Nova 1200), e a distribuição granulométrica foi determinada pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (Dynamic Light Scattering - DLS) em um equipamento Brookhaven (Mod. Zetapals). Peças cerâmicas cilíndricas foram preparadas por prensagem uniaxial a 100 MPa e sinterizadas a 1500° por 01 hora. As amostras produzidas após destilação azeotrópica, calcinação e moagem foram denominadas Tm e aquelas tratadas hidrotermicamente foram denominadas Th.

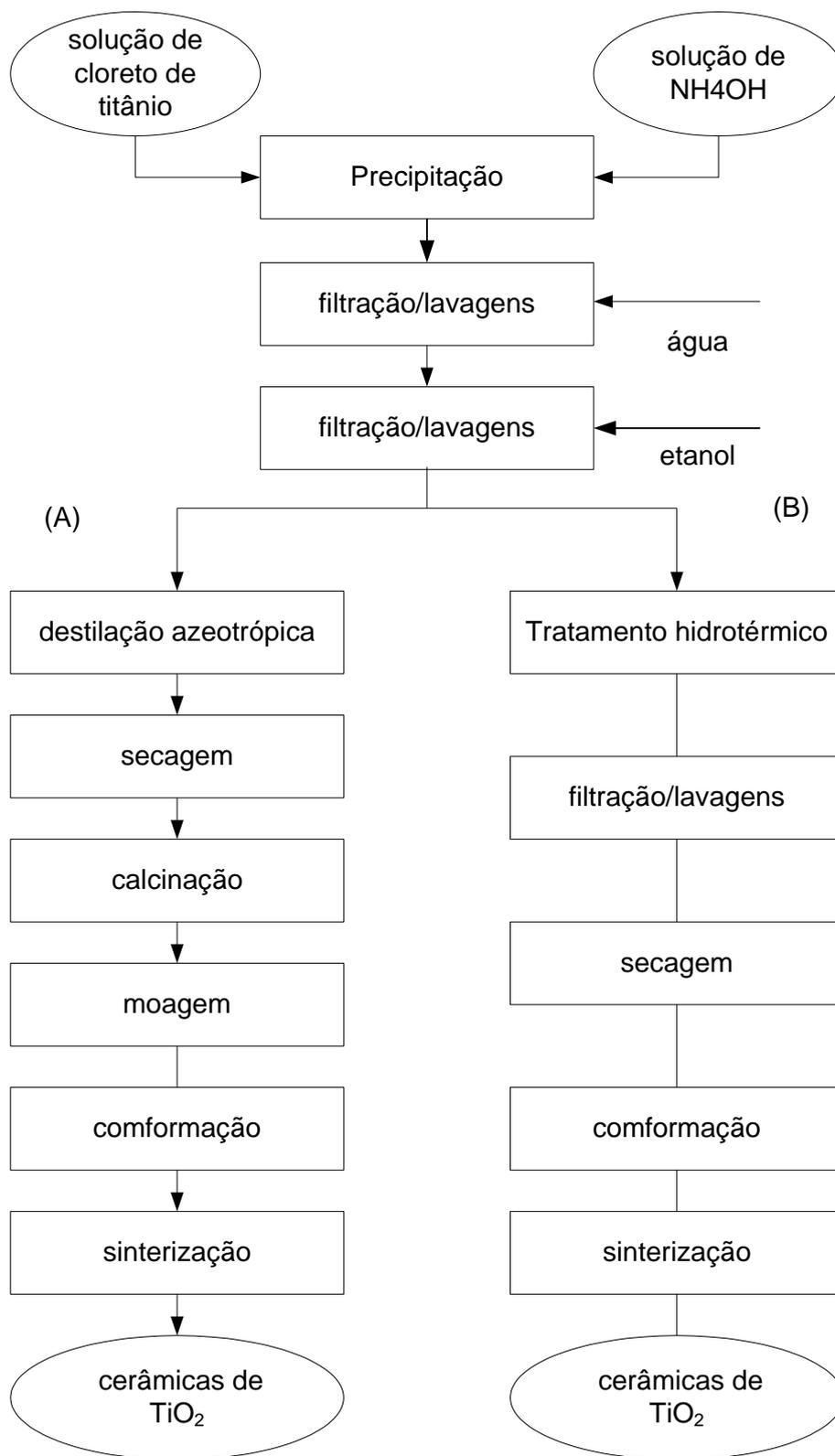


Fig. 01. Diagrama esquemático dos processos de coprecipitação com processamento convencional (A) e com tratamento hidrotérmico (B)

Resultados e discussão

Os pós cerâmicos obtidos, cujas micrografias obtidas por MEV são apresentadas na figura 01, são significativamente diferentes entre si. Os pós submetidos ao tratamento convencional, Fig01A, são formados por partículas de reduzidas dimensões reunidas como aglomerados, enquanto os pós tratados no reator hidrotérmico, Fig01B, não calcinados e moídos, se encontram na forma de fragmentos cerâmicos.

Para a análise da distribuição granulométrica, a amostra Th foi calcinada a 800°C por 01 hora e moída e classificada com o mesmo procedimento adotado para a amostra Tm. O resultado obtido é apresentado na figura 02, onde se observa que a amostra Tm é constituída de partículas ligeiramente menores que a amostra Th.

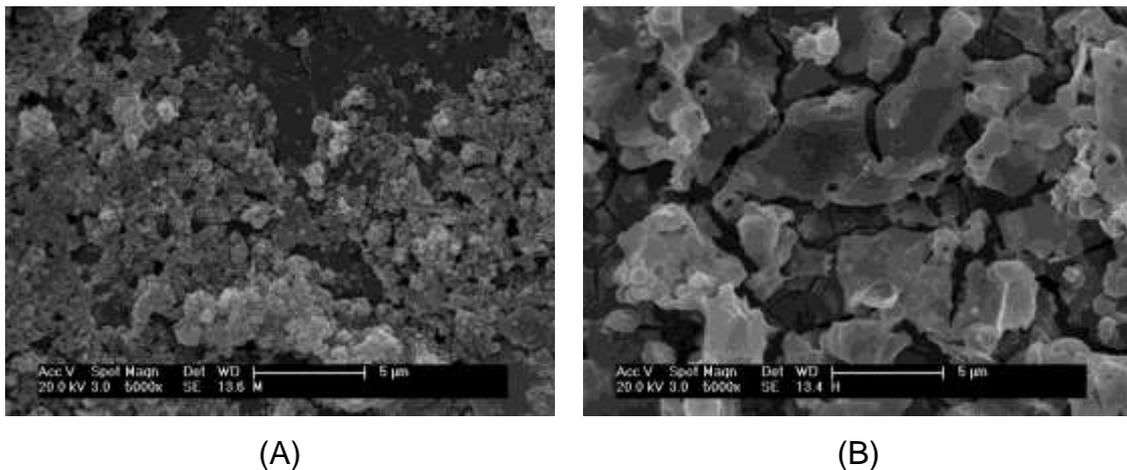


Fig. 01. Micrografia MEV dos pós cerâmicos de TiO_2 preparados por tratamento convencional (A) e tratamento hidrotérmico (B).

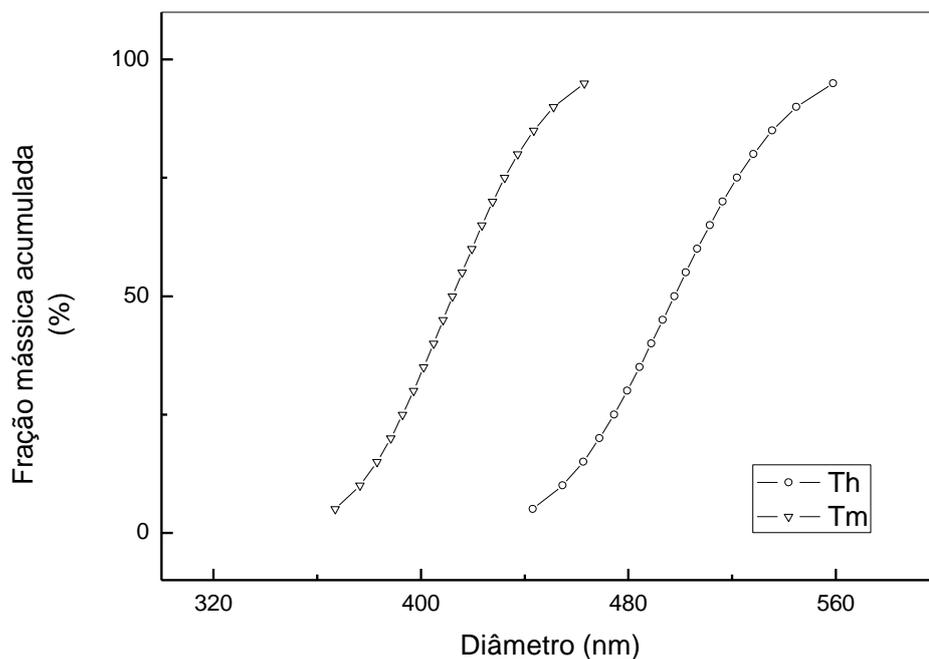


Fig. 02. Distribuição granulométrica dos pós cerâmicos de TiO_2 preparados por tratamento convencional (Tm) e tratamento hidrotérmico (Th).

A análise por difração de raios X dos pós é apresentada na figura 03. Observa-se que a fase anatásio predomina no perfil de ambas as amostras, e que em Tm observa-se também a fase rutilo, enquanto na amostra Th esta última fase não é detectada em quantidades significativas.

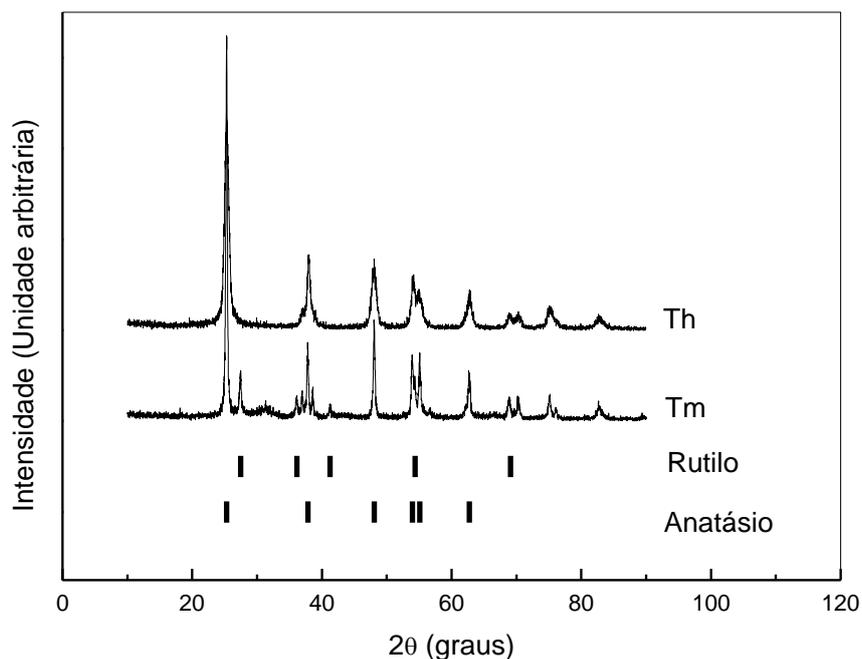


Fig. 02. Difrátogramas de raios X das amostras de pós de TiO₂, previamente à calcinação.

Os perfis de difração de raios X das amostras cerâmicas após sinterização a 1500°C por 01 hora são apresentados na Fig. 03. Observa-se que ao contrário das amostras na forma de pós, predomina a fase rutilo em ambas as amostras e que na amostra Tm não se observa resquício da fase anatásio, enquanto na amostra Th as inflexões da fase anatásio podem ainda ser observadas, ainda que em baixa intensidade.

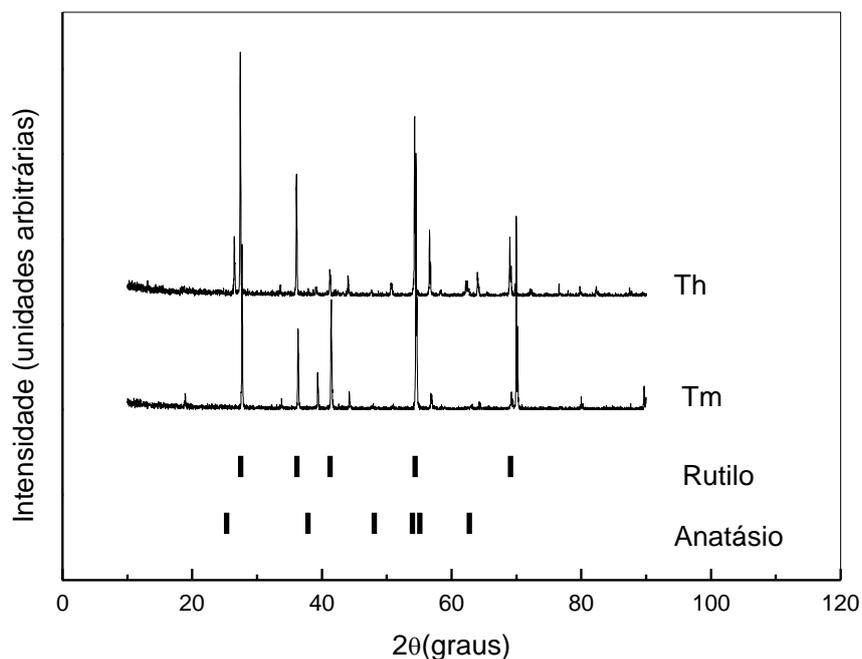


Fig. 03. Difratoigramas de raios X das de pastilhas cerâmicas de TiO₂, sinterizadas a 1500°C por 01 hora.

Na figura 04 são apresentadas as micrografias MEV das amostras cerâmicas de TiO₂ após sinterização a 1500°C por 01 hora, corte com disco adiantado, polimento e ataque térmico a 1450°C por 30 minutos. Observa-se que na microestrutura de ambas as amostras ocorrerá um pronunciado crescimento de grãos, com dimensões em torno de 50 micrometros ou mais. No que se refere à porosidade residual, observa-se que na amostra Th a quantidade de poros parece ser maior, com significativa presença de porosidade intragranular, enquanto na amostra Tm a porosidade se localiza principalmente nos contornos de grãos.

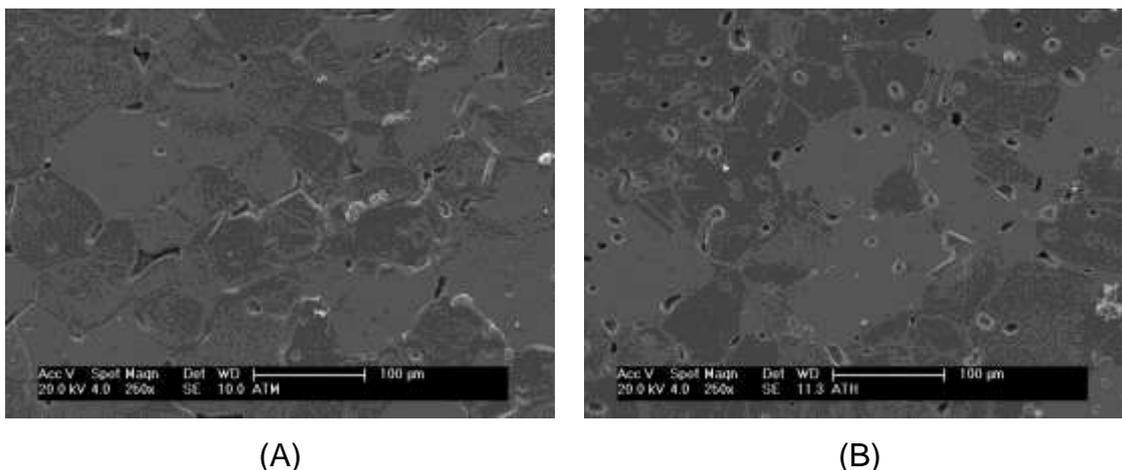


Fig. 04. Micrografia MEV das amostras cerâmicas Tm (A) e Th (B) de TiO_2 após sinterização, polimento e ataque térmico.

Conclusões

O processo de síntese por técnicas de precipitação em meio amoniacal foi adaptado à preparação de TiO_2 , resultando em produtos na forma de pós e cerâmica. As principais conclusões são de que o tratamento hidrotérmico favorece a cristalinidade, mesmo em baixa temperatura, e que a fase predominante é a da estrutura do anatásio. Como já esperado, no processamento convencional, devido à moagem e calcinação, os pós são mais finos e que o seu perfil de difração de raios X apresenta reflexões relativas às fases anatásio e rutilo. Prevê-se um estudo posterior, variando-se a temperatura de sinterização das amostras cerâmicas, para verificar o grau de transformação da fase anatásio para a fase rutilo em temperaturas mais baixas.

Referências bibliográficas

- 1 Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Sci. Report*, v.48, p.53-229, 2003.
- 2 Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C., Review of the anatase to rutile phase transformation, *J. Mater. Sci*, v.46, p. 855-874, 2011.
- 3 Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* V. 48, p.1-29, 2000.

-
- 4 Binner, J.; Vaydhanathan, B. Processing of bulk nanostructured ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* V.28, p. 1329-1339, 2008.
 - 5 Reidy, D. J.; Holmes J. D.; Morris, M.A. Preparation of a highly thermally stable titania anatase phase by addition of mixed zirconia and silica dopants. *Ceram. Int.* v. 32, p. 235-239, 2006.
 6. Anuradha, T.V., Ranganathan, S. Nanocrystalline TiO₂ by three different synthetic approaches: a comparison. *Bull. Mater. Sci.* v. 30, p. 263-269, 2007.
 - 7 Kitamura, Y., Okinaka, N., Shibayama, T., Mahaney, O.O.P., Kusano, D., Ohtani, B., Akiyama, T., Combustion Synthesis of TiO₂ nanoparticles as photocatalyst. *Powder Technol.* V.176, p. 93-98, 2007.
 - 8 V. Ussui; F. Leitão; C. Yamagata; C.A.B. Menezes; D.R.R. Lazar; J.O.A. Paschoal. Synthesis of ZrO₂-based ceramics for applications in SOFC. *Mater. Sci. Forum.* v.416-417. p. 681-686. 2003

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM DIOXIDE PREPARED BY PRECIPITATION AND HYDROTHERMAL TREATMENT

Surface properties of titanium dioxide (titania) are outstanding among ceramic materials and enables uses as catalysts, photoelectrochemical devices, solar cells and others. In many of these applications, it is necessary to keep the anatase phase, that is stable only in low temperatures (<400°C). In the present work, the influence of hydrothermal treatment on physical characteristics and crystal structure of titania powders synthesized by precipitation was investigated. Characterizations of obtained powders were carried out by X-ray diffraction, surface area analysis by N₂ gas sorption (BET) and microstructure of powders and ceramics were analyzed by scanning electron microscopy. As prepared powders were formed as cylindrical pellets by uniaxial pressing and sintered at 1500 °C for 01 hour. Results showed that anatase phase without formation of rutile phase can be formed in hydrothermally treated samples . Rutile phase is predominant in calcined and/or sintered samples.

Keywords: titanium dioxide, precipitation, hydrothermal treatment.