

RENATA CRISTINA KAMINSKI CAIUT

*Preparação pelo processo sol-gel de  
pós redispersáveis, filmes finos  
densos e materiais mesoporosos de  
óxido de titânio*

Tese de Doutorado apresentada ao  
Instituto de Química de Araraquara  
como requisito para obtenção do  
Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Araraquara  
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

C138p

Caiut, Renata Cristina Kaminski

Preparação pelo processo sol-gel de pós redispersáveis, filmes finos densos e materiais mesoporosos de óxido de titânio / Renata Cristina Kaminski Caiut. – Araraquara : [s.n], 2006

128 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Celso Valentim Santilli

1. Sol-gel. 2. Filmes finos. 3. Óxido de titânio. 4. Materiais. 5. Físico-química. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara  
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

## SÚMULA CURRICULAR

### Dados Pessoais

Nome Renata Cristina Kaminski Caiut  
Filiação Paulo Alberto Kaminski e Neide Maria Kiatkoski Kaminski  
Nascimento 10/09/1975 – Irati/Pr - Brasil  
Carteira de 5416312-6 SSP - Pr - 27/07/1988  
Identidade  
CPF 03109989999  
Endereço Av. José Bonifácio, 2183  
residencial Jd. Morumby - Araraquara  
14800-150, SP - Brasil  
Telefone: 16 33314195  
E-mail: kaminski@iq.unesp.br

Endereço Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de  
profissional Araraquara, Departamento de Físico-Química  
Rua Professor Francisco Degni s/n , Departamento de Físico-Química  
Quitandinha - Araraquara  
14801-970, SP - Brasil  
Telefone: 16 33016600  
E-mail: kaminski@iq.unesp.br

---

### Formação Acadêmica/Titulação

- 2002 - Doutorado em Química [Araraquara].  
2005 Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.  
*Título:* Preparação pelo processo sol-gel de pós redispersáveis, filmes finos densos e materiais mesoporosos de óxido de titânio. Ano de obtenção 2006  
*Orientador:* Celso Valentim Santilli.  
*Bolsista do(a):* Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.
- 2000 - Mestrado em Química.  
2002 Universidade Federal do Paraná, UFPR, Brasil.  
*Título:* Síntese, caracterização, imobilização e estudo da atividade catalítica de compostos de coordenação de ferro. *Ano de Obtenção:* 2002.  
*Orientador:* Sueli Maria Drechsel.  
*Bolsista do(a):* Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, Brasil.
- 1996 - Graduação em Bacharelado em química.  
1999 Universidade Federal do Paraná, UFPR, Brasil.

### Artigos completos publicados em periódicos

1. KAMINSKI, R. C. K. ; CRAIEVICH, A. F. ; PULCINELLI, S. H. ; SANTILLI, C. V. . Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. Journal of the European Ceramic Society, França, v. 25, p. 2175-2180, 2005.

2. KAMINSKI, R. C. K. ; DRECHSEL, S. M. ; NAKAGAKI, S. ; WYPYCH, F. . Encapsulation of Fe(III) and Cu(II) complexes in NaY zeolite. Journal of Colloid and Interface Science, v. 277, p. 138-145, 2004.

### Trabalhos resumidos publicados em congressos

3.1.1.1- Foi apresentado o trabalho intitulado "**Saxs study of titania sols prepared with different complexing and hydrolyses ratios**", RENATA C. K. KAMINSKI, SANDRA H. PULCINELLI, ALDO F. CRAIEVICH, VALÉRIE BRIOIS, CELSO V. SANTILLI; durante o XIII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Sol-Gel2005, realizado de 21 a 26 de agosto de 2005 na cidade de Los Angeles, EUA. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster pelo professor Celso V. Santilli.

3.1.1.2- Foi apresentado o trabalho intitulado "**SAXS Study of Titania Sol and Redisperible Powders Prepared with Different Complexing and Hydrolysis Ratios**", RENATA C. K. KAMINSKI, SANDRA H. PULCINELLI, ALDO F. CRAIEVICH, VALÉRIE BRIOIS, CELSO V. SANTILLI; durante o Brazilian MRS Meeting 2005 – IV encontro da SBPmat, realizado de 16 a 19 de outubro de 2005 na cidade de Recife, Pernambuco, Brasil. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

3.1.1.3- Foi apresentado o trabalho intitulado "**Swollen liquid crystal templating for the syntesis of ordered mesoporous titanium oxide**" R.C.K KAMINSKI, L.A. CHIAVACCI, J. CRYSTALE, C.V. SANTILLI AND S.H. PULCINELLI, durante o III International Symposium on Non-Crystalline Solids, realizado de 13 a 16 de novembro de 2005 na cidade de Maringá, Paraná, Brasil. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster pela aluna de iniciação científica Joyce Cristalle.

3.1.1.4- Foi apresentado o trabalho intitulado "**Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e pós redispersáveis**" R.C.K KAMINSKI, durante o V Workshop da REDE SOL, realizado de 5 a 6 de dezembro de 2005, no Instituto de Física da USP em São Paulo, Brasil. Este trabalho foi apresentado por mim na forma oral.

KAMINSKI, R. C. K. ; SANTILLI, C. V. ; PULCINELLI, S. H. ; CRAIEVICH, A. F. . Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. In: 9th International Conference on Electroceramics and their Applications, 2004, Cherbourg. ElectroceramicsIX. Paris : SEE, 2004. p. 91-91. Este trabalho foi apresentado pelo Prof. Celso Santilli na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K. ; SANTILLI, C. V. ; PULCINELLI, S. H. . Redispersible titania nanoparticles obtained by sol-gel route. In: 11 International Conference on Surface and Colloid Science, 2003, Foz do Iguaçu. Book of Abstracts, 2003. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K. ; PULCINELLI, S. H. ; SANTILLI, C. V. . Redispersible titania nanoparticles obtained by sol-gel route. In: XII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, 2003, Sidney. Abstrcts. Sidney : ICMS, 2003. p. 173-173. Este trabalho foi apresentado pelo Prof. Celso Santillina forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K. ; DRECHSEL, S. M. ; VERANI, C. N. . A new binuclear complex as a model for iron non-heme metalloproteins. In: 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOINORGANIC CHEMISTRY, 2001, FLORENÇA. Journal of Inorganic Biochemistry. New York : Elsevier, 2001. v. 86. p. 206-206. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K.; DRECHSEL, S. M. . Reactivity of a binuclear iron (III) complex toward hydrogen peroxide. In: 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOINORGANIC CHEMISTRY, 2001, Florença. Journal of Inorganic Biochemistry. New York : Elsevier, 2001. v. 86. p. 292-292. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K.; DRECHSEL, S. M. . Reatividade de complexos de ferro frente a peróxido de hidrogênio. In: IX ENCONTRO DE REGIÃO SUL, 2001, Londrina. Livro de Resumos, 2001. v. 01. p. QI032-QI032. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K.; DRECHSEL, S. M. ; VERANI, C. N. . Um novo complexo binuclear como modelo para metaloproteínas não-heme.. In: IX ENCONTRO DE REGIÃO SUL, 2001, Londrina. Livro de Resumos., 2001. v. 01. p. QI035-QI035. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K.; DRECHSEL, S. M. ; CAIUT, J. M. A. ; NAKAGAKI, S. . Synthesis and characterization of a new binuclear complex of iron(III) as a model for the non-heme iron monooxygenases. Reactivity studies toward hydrogen peroxide. In: X BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2000, Florianópolis. Livro de resumos, 2000. v. 01. p. 229-230. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K. ; DRECHSEL, S. M. . Síntese e caracterização de compostos de coordenação de ferro com o ligante (2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina, Hbpa. . In: 23A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços de Caldas. Livro de Resumos, 2000. v. 01. p. QI-86-QI-86. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K. ; DRECHSEL, S. M. ; NAKAGAKI, S. ; MANGRICH, A. S. . Encapsulated Fe(III) complexes in zeolite NaY with the tridentate ligand Hbpa and the hexadentate ligand H2bbpen.. In: 9TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOLOGICAL INORGANIC CHEMISTRY (ICBIC99), 1999, Minneapolis. Abstracts, 1999. p. 118-118. Este trabalho foi apresentado pela Prof. Sueli Drechsel na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K.; DRECHSEL, S. M. ; NAKAGAKI, S. ; RAMOS, A. R. ; MANGRICH, A. S. . Estudo do encapsulamento de complexos de ferro e cobre com o ligante (2-hidroxibenzil)(2-metilpiridil)amina (Hbpa) em zeólita NaY . In: 22A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1999, Poços de Caldas. Livro de resumos, 1999. p. QI177-QI177. Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

KAMINSKI, R. C. K. ; CAIUT, J. M. A. ; NAKAGAKI, S. . Utilização de espectroscopia eletrônica para determinar o grau de insaturação em azeite de oliva.. In: VI Encontro Regional Sul de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 1999, Curitiba. Livro de Resumos. Curitiba : Editora da UFPR, 1999. v. 1 Este trabalho foi apresentado por mim na forma de pôster.

### **Idiomas**

Entende Inglês (Razoável) , Espanhol (Razoável), Italiano (Razoável), Francês (Razoável)  
Fala Inglês (Razoável) , Espanhol (Pouco), Italiano (Razoável), Francês (Razoável)  
Lê Inglês (Bem) , Espanhol (Razoavel), Italiano (Bem), Francês (Bem)  
Escreve Inglês (Razoável), Espanhol (Pouco), Italiano (Razoável), Francês (Bem)

Dedico esse trabalho aos meus pais, Paulo e Neide, e avós,  
Vô Nino, Vó Lala e Vó Maria,  
que sempre acreditaram no meu potencial,  
entenderam quando estive distante e souberam  
sempre respeitar minhas decisões.

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me iluminar e guiar meus passos;

Aos meus pais por me darem a educação, a vida e por me ensinar a vivê-la. À toda a minha família: meu irmão, ao Logan, tios, primos e meus avós, por aceitarem minha ausência nos momentos difíceis em que precisavam de mim e que não pude estar presente.

Ao Prof. Celso Santilli, pela orientação sempre precisa, por aturar meu gênio difícil, sempre acreditando que eu poderia melhorar. Por me dar tantas oportunidades de crescimento, pelo suporte intelectual e técnico, contribuindo para a beleza deste trabalho. Espero que um dia eu possa ter, ao menos, metade da sua visão científica e da sua paciência. A você muito obrigada ainda é pouco.

À Prof. Sandra, pela orientação, paciência e principalmente pela amizade sincera de todos esses anos. Ao Prof. Aldo Craievich pela imensa paciência em me ensinar SAXS, sempre acreditando no meu potencial e por todas as discussões de SAXS que contribuíram para a beleza desse trabalho.

À Fapesp pelo suporte financeiro.

Ao grupo de físico-química de materiais, mesmo os que não tive a oportunidade de trabalhar diretamente: Eduardo Penna, Márcia, Carla Soledad, Frango, Nenê, Juliano, Ana Paula, Carlinha, Fanta, Leandro, Karim, Peter, Solange, Roberto, Marinalva, Eduardo Tatu e Bruno pelas conversas e discussões sobre o trabalho e também pelos momentos de descontração e toda a amizade.

Aos meus “cumpadis” Vitão e Nalva pela amizade verdadeira, por me acolherem em sua casa, me ajudarem, me ouvirem. Por tantos fins de semanas agradáveis em churrascos ou em botecos e, sobretudo, por confiarem em mim como madrinha da coisinha mais fofa do mundo que é a Nicole.

Aos meus grandes amigos Leila, Luciana e Maurício, que me proporcionaram momentos maravilhosos, ótimas conversas e risadas e sempre me ajudaram nos momentos em que eu precisei, suportando meu gênio terrível. Vocês são como meus irmãos e espero sempre continuar perto de vocês.

Aos funcionários Ione, Neide, Silvia, Ricardo e Valéria por toda a amizade e por todas as discussões e risadas. À Marli e a Rose do postinho da Fapesp, por sempre olharem se estava tudo certo com a documentação. À todos os funcionários do IQ

Às minhas companheiras Daniela, Juliana Flor, Renata, Giseli, Selminha, Marly e todas as outras que agora me faltam à memória, por toda a amizade e apoio, tornando meu trabalho mais agradável. Ao Wegner por recuperar minha tese com tanta paciência

Ao Marco Aurélio por todo o amor, compreensão e paciência nesse pouco tempo de convivência, que tornou minha vida melhor, mais engraçada e mais leve. E a toda a sua família, Giuliana, Anna, D. Maria e S. Aloísio que me adotaram como filha e abriram sua casa e seu coração. Não

tenho nem palavras para agradecer e dizer o quanto foram importantes nesse momento de irritação permanente

A todos os amigos que fiz, não só no IQ, mas nessa cidade e que agora me faltam à memória.

## Índice geral

<b>GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>i</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>iii</b>
<b>Organização da tese e objetivos.....</b>	<b>iv</b>
<b>Capítulo I: Revisão da literatura.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Propriedade e aplicação do TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>2</b>
<i>I.1.1. Filmes finos densos.....</i>	<i>5</i>
<i>I.1.2 Filmes finos porosos.....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.3 Redispersão.....</i>	<i>12</i>
<i>I.1.4 Materiais dopados com nióbio.....</i>	<i>15</i>
<b>Capítulo II: Experimental: Materiais e métodos.....</b>	<b>17</b>
<i>II.1. Materiais.....</i>	<i>18</i>
<i>II.2. Preparação.....</i>	<i>18</i>
<i>II.2.1. Suspensões e pós.....</i>	<i>18</i>
<i>II.2.2. Testes de redispersão.....</i>	<i>19</i>
<i>II.2.3. Filmes.....</i>	<i>19</i>
<i>II.2.4. Materiais dopados com nióbio.....</i>	<i>19</i>
<i>II.2.5. Síntese em meio mesofásico.....</i>	<i>20</i>
<i>II.2.5.1. Incorporação de compostos de Titânio nas mesofases.....</i>	<i>21</i>
<b>II.3. Caracterização.....</b>	<b>23</b>
<i>II.3.1. Espectroscopia Raman.....</i>	<i>23</i>
<i>II.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C.....</i>	<i>23</i>
<i>II.3.3. EXAFS E XANES.....</i>	<i>24</i>
<i>II.3.4. Análise Térmica.....</i>	<i>24</i>
<i>II.3.5. Difração de Raios X.....</i>	<i>24</i>
<i>II.3.6. Reflexão especular de raios X.....</i>	<i>25</i>
<i>II.3.6. Reflexão especular de raios X.....</i>	<i>25</i>
<i>II.3.8. Adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.....</i>	<i>26</i>
<b>II.4. Fundamentos dos métodos de caracterização.....</b>	<b>26</b>
<i>II.4.1. Espalhamento de raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....</i>	<i>26</i>

<i>II.4.2. Reflexão Especular de Raios X (RERX).....</i>	<b>29</b>
<i>II.4.3. Espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS e XANES).....</i>	<b>31</b>
<b>Capítulo III: Efeito da modificação química do Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> nos produtos de hidrólise.....</b>	<b>36</b>
<b>III.1. Motivação.....</b>	<b>37</b>
<i>III.1.1. Efeito da proporção Acac/Ti.....</i>	<b>39</b>
<i>III.1.2. Efeito da proporção PTSH/Ti.....</i>	<b>46</b>
<b>III.2. Discussão geral.....</b>	<b>53</b>
<b>Capítulo IV: Nanoestrutura dos sóis e redispersibilidade dos pós.....</b>	<b>55</b>
<i>IV.1. Nanoestrutura dos sóis.....</i>	<b>57</b>
<i>IV.2. Redispersibilidade dos pós.....</i>	<b>60</b>
<b>IV.3. Discussão geral.....</b>	<b>68</b>
<b>Capítulo V: Comportamento térmico dos pós.....</b>	<b>69</b>
<b>V.1. Comportamento Térmico.....</b>	<b>70</b>
<i>V.1.2. Efeito da razão Acac/Ti no comportamento térmico dos pós.....</i>	<b>70</b>
<i>V.2. Evolução Nanoestrutural.....</i>	<b>73</b>
<i>V.3. Filmes finos.....</i>	<b>81</b>
<i>V.4. Efeito da adição de Nióbio.....</i>	<b>85</b>
<i>V.4.1. Evolução nanoestrutural.....</i>	<b>88</b>
<b>V.5. Discussão geral.....</b>	<b>96</b>
<i>V.5.1. Materiais não dopados.....</i>	<b>96</b>
<i>V.5.2. Pós dopados com nióbio.....</i>	<b>97</b>
<b>Capítulo VI: Uso de mesofases no controle da estrutura porosa.....</b>	<b>99</b>
<b>VI. Uso de mesofases no controle da estrutura porosa.....</b>	<b>100</b>
<b>VI.1 Formulação das mesofases.....</b>	<b>100</b>
<i>VI.1.1. Efeito quantidade de tensoativo na estrutura das mesofases.....</i>	<b>100</b>
<i>VI.1.2. Efeito da proporção óleo/água na estrutura das mesofases.....</i>	<b>103</b>
<b>VI.2 Mesofases contendo titânio.....</b>	<b>104</b>
<i>VI.2.1. Efeito da adição de isopropóxido de titânio.....</i>	<b>104</b>
<i>VI.2.2. Efeito da adição de suspensão coloidal a base de titânio (0,5 mol.L<sup>-1</sup>).....</i>	<b>105</b>
<i>VI.2.3. Efeito da adição de suspensão coloidal concentrada a base de titânia</i>	

<i>(2mol.L<sup>-1</sup>)</i> .....	106
<b>VI.3. Estrutura porosa dos pós de TiO<sub>2</sub></b> .....	110
<i>VI.3.1. Efeito da síntese assistida por mesofases na porosidade dos pó</i> .....	111
<b>Capítulo VII: Conclusões e perspectivas</b> .....	116
<b>Conclusões</b> .....	117
<b>Perspectivas futuras</b> .....	118
<b>Referências</b> .....	120

## Índice de tabelas

Tabela 1: Proporções tensoativo/água/óleo utilizadas na síntese das mesofases com teor de óleo constante.....	20
Tabela 2: Proporções tensoativo/água/óleo utilizadas na síntese das mesofases com teor de tensoativo constante.....	21
Tabela 3: Proporções de tensoativo/miristato de isopropila/água/titânio (suspensão coloidal concentrada, 2mol/L) utilizadas na obtenção de mesofases.....	22
Tabela 4: Proporções de tensoativo/ciclohexano/água/suspensão coloidal concentrada utilizadas na obtenção das mesofases.....	23
Tabela 5: Atribuições das bandas observadas nos espectros de Raman.....	40
Tabela 6: Parâmetros estruturais obtidos das curvas de SAXS das suspensões preparadas com diferentes razões Acac/Ti.....	59
Tabela 7: Parâmetros estruturais obtidos das curvas de SAXS das suspensões preparadas com diferentes razões PTSH/Ti.....	59
Tabela 8: Parâmetros estruturais obtidos das curvas de SAXS das suspensões preparadas com diferentes razões H <sub>2</sub> O/Ti.....	59
Tabela 9: Parâmetros nanoestruturais obtidos a partir das curvas de SAXS das suspensões.....	64
Tabela 10: Tamanho médio dos cristalitos para os pós preparados com diferentes razões PTSH/Ti e Acac/Ti.....	67
Tabela 11: Parâmetros nanoestruturais obtidos através da simulação das curvas experimentais de RERX e SAXS dos filmes preparados com pós redispersados com diferentes razões Acac/Ti e submetidos a tratamento térmico e várias temperaturas, densidades e espessura.....	83
Tabela 12: Valores calculados de tamanho de cristalito do anatásio (L <sub>A</sub> ) e rutilo (L <sub>R</sub> ) e porcentagem da fase rutilo, para os pós dopados com Nióbio preparados com diferentes razões Acac/Ti tratados a 800°C.....	87
Tabela 13: Evolução dos parâmetros nanoestruturais obtidos através das curvas de SAXS, medidas <i>in situ</i> durante o tratamento isotérmico dos pós dopados com 3 e 6% de Nb.....	92
Tabela 14: Proporções volumétricas, de tensoativo (T), água(A) e óleo(O)	

utilizadas na síntese das mesofases com porcentagem de óleo constante.....	<b>101</b>
Tabela 15: Proporções volumétricas de tensoativo, água e óleo utilizadas na síntese das mesofases com porcentagens de tensoativo constante.....	<b>103</b>
Tabela 16: Proporções volumétricas de tensoativo, óleo, água e suspensão coloidal concentrada (2 mol/L) utilizadas na obtenção de mesofases lamelares e hexagonais.	<b>107</b>
Tabela 17: Proporções volumétricas de tensoativo, ciclohexano, água e suspensão coloidal utilizadas estudo da influência de ciclohexano na estrutura e porosidade das amostras.....	<b>108</b>
Tabela 18: Valores de área de superfície específicas e volumes de poros do pós obtidos a partir das mesofase FC5 a FC8 contendo 9 e 23% de suspensão coloidal...	<b>113</b>
Tabela 19: Valores de área superficial, diâmetro médio dos poros e volume de poros das dos pós preparados a partir das mesofases contendo diferentes proporções de miristrato de isopropila como fase oleosa M1 a M4.....	<b>114</b>

## Índice de figuras

Figura 1: Mecanismo reacional para a formação das fases rutilo e anatásio do $\text{TiO}_2$ a partir de soluções aquosas proposto por Jolivet e colaboradores .....	3
Figura 2: Esquema da formação de radicais na superfície de filmes densos de $\text{TiO}_2$ e sua ação anti-embassante.....	7
Figura 3: Classificação dos processos de separação por membranas.....	9
Figura 4: Esquema representativo de uma membrana suportada tubular.....	10
Figura 5: Classificação dos materiais mesoporosos e exemplos de estruturas A) cúbica, B) lamelar, C) hexagonal e D) vermicular ou bicontínua das mesofases.....	11
Figura 6: Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de polímeros e (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos.....	14
Figura 7: esquema mostrando o papel do Tiron® na modificação das nanopartículas de $\text{SnO}_2$ : (a) formas do Tiron®, enólica (esquerda), deprotonada(meio) e quinona (direita); (b) superfície anfotérica das nanopartículas de $\text{SnO}_2$ ; (c) superfície das partículas de $\text{SnO}_2$ queladas pelas moléculas do Tiron®.....	15
Figura 8: Fórmula estrutural do álcool cetílico etoxilado 20 OE e propoxilado 5 OP e das fases oleosas utilizadas.....	21
Figura 9: Diagrama esquemático das principais regiões das curvas de SAXS.....	29
Figura 10: Representação esquemática do fenômeno de RERX em filmes finos.....	30
Figura 11: Representação esquemática da curva de RERX, indicando como calcular a espessura, densidade e rugosidade.....	31
Figura 12: Representação do fenômeno de espalhamento primário(a) e secundário(b) de raios X.....	32
Figura 13: Espectro de absorção de raios X em função da energia próximo a borda $K$ do átomo de titânio.....	33
Figura 14: (a) Representação esquemática para o arranjo do esqueleto de compostos de Ti oxo, alcóxi e acetato, (b) Estrutura ORTEP do complexo obtido por Bowmaker	37
Figura 15: Espectros de Raman das suspensões preparadas com diferentes razões Acac/Ti antes e depois da hidrólise, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}=4$ .....	40
Figura 16: Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ dos pós com diferentes razões Acac/Ti, PTSH/Ti	

= 0,2 e H <sub>2</sub> O/Ti = 4.....	<b>41</b>
Figura 17: Espectros de RMN <sup>13</sup> C das regiões deconvoluídas.....	<b>43</b>
Figura 18: Espectros de XANES das soluções não hidrolisadas e dos pós obtidos com diferentes razões Acac/Ti, PTSH/Ti= 0,2 e H <sub>2</sub> O/Ti= 4.....	<b>45</b>
Figura 19: Transformadas de Fourier dos pós com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>46</b>
Figura 20: Espectros de Raman das suspensões com diferentes razões PTSH/Ti.....	<b>47</b>
Figura 21: Espectros de RMN <sup>13</sup> C dos pós preparados com diferentes razões PTSH/Ti, com razão Acac/Ti = 1 e 4 e H <sub>2</sub> O/Ti = 4.....	<b>48</b>
Figura 22: Espectros de RMN <sup>13</sup> C das regiões deconvoluídas. No lado esquerdo estão as deconvoluções das amostras contendo Acac/Ti=1 e no lado direito, Acac/Ti=4.....	<b>50</b>
Figura 23: Espectros de XANES das amostras com diferentes razões PTSH/Ti.....	<b>51</b>
Figura 24: Transformadas de Fourier das amostras com diferentes razões PTSH/Ti....	<b>52</b>
Figura 25: Efeito da modificação da superfície das partículas.....	<b>56</b>
Figura 26: Curvas de SAXS dos sóis preparados com diferentes razões (a) Acac/Ti, (b) PTSH/Ti e (c) H <sub>2</sub> O/Ti.....	<b>58</b>
Figura 27: Curvas de SAXS dos pós redispersados com diferentes razões PTSH/Ti e porcentagens de redispersão em volume, contendo razão Acac/Ti= 1 e H <sub>2</sub> O/Ti= 4.....	<b>61</b>
Figura 28: Curvas de SAXS dos pós redispersados com diferentes razões PTSH/Ti e porcentagens de redispersão em volume, contendo razão Acac/Ti= 4 e H <sub>2</sub> O/Ti = 4.....	<b>62</b>
Figura 29: Variação dos parâmetros nanoestruturais obtidos por SAXS com a fração em volume de sólido redispersado. Os gráficos a esquerda e a direita são referentes a redispersões dos pós preparados com razão Acac/Ti = 1 e 4, respectivamente.....	<b>66</b>
Figura 30: Difrátogramas de raios X dos pós secos preparados com diferentes razões Acac/Ti e PTSH/Ti.....	<b>67</b>
Figura 31: Curvas de TG (a) e DTA (b) dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti, com razão PTSH/Ti= 0,2 e H <sub>2</sub> O/Ti= 4.....	<b>71</b>
Figura 32: Evolução dos difratogramas de raios X com a temperatura de tratamento térmico dos pós preparados em diferentes razões Acac/Ti, PTSH/Ti= 0,2, e H <sub>2</sub> O/Ti= 4.....	<b>71</b>
Figura 33: Evolução do tamanho de cristalito dos pós preparados com diferentes	

razões Acac/Ti e com diferentes temperaturas de calcinação.....	<b>72</b>
Figura 34: Curvas de SAXS obtidas <i>in situ</i> durante o tratamento térmico a 600°C dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>74</b>
Figura 35: Curvas de SAXS obtidas <i>in situ</i> durante o tratamento térmico a 700°C dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>75</b>
Figura 36: Curvas de SAXS obtidas <i>in situ</i> durante o tratamento térmico a 800°C dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>76</b>
Figura 37: Evolução de Rg e V em função do tempo de tratamento térmico a 600°C das amostras preparadas com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>78</b>
Figura 38: Evolução de Rg e V em função do tempo de tratamento térmico a 700°C das amostras preparadas com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>79</b>
Figura 39: Evolução de Rg e V em função do tempo de tratamento térmico a 800°C das amostras preparadas com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>80</b>
Figura 40: Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras tratadas termicamente à 500, 600 e 800°C.....	<b>81</b>
Figura 41: Curvas de RERX dos filmes preparados em diferentes razões Acac/Ti tratadas termicamente em diferentes temperaturas.....	<b>82</b>
Figura 42: Curvas de SAXS dos filmes tratados a diferentes temperaturas, preparados com pós com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>84</b>
Figura 43: Difratoograma de raios X dos pós dopados com: (a) 0% e (b) 3% e (c) 6% de nióbio e tratados a 400° e 800°C. A=anatásio, R=rutilo e Nb= TiNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	<b>86</b>
Figura 44: Curvas de SAXS obtidas <i>in situ</i> durante o tratamento térmico em diferentes temperaturas dos pós preparados com Acac/Ti= 0 dopados com 3 e 6% de Nb.....	<b>89</b>
Figura 45: Curvas de SAXS obtidas <i>in situ</i> durante o tratamento térmico em diferentes temperaturas dos pós preparados com Acac/Ti= 4 dopados com 3 e 6% de Nb.....	<b>90</b>
Figura 46: Evolução do Rg e V em função do tempo de tratamento isotérmico a 600, 700 e 800°C das amostras preparadas com diferentes com diferentes porcentagem de Nb e Acac/Ti=0.....	<b>94</b>
Figura 47: Evolução do Rg e V em função do tempo de tratamento isotérmico 600,	

700 e 800°C das amostras preparadas com diferentes porcentagem de Nb e Acac/Ti= 4.....	<b>95</b>
Figura 48: Esquema representativo da superfície das partículas durante o tratamento isotérmico dos pós a 600, 700 e 800°C.....	<b>98</b>
Figura 49: Fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada para as amostras F1 e F2(a), F3(b), F4(c).....	<b>101</b>
Figura 50: Curvas de SAXS das amostras F1, F2, F3 e F4.....	<b>102</b>
Figura 51: Fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada para as amostras F5, F6 e F7 (a) e F8 (b).....	<b>104</b>
Figura 52: Fotografia obtida por microscopia de luz polarizada representativa de todas as formulações obtidas após a incorporação de isopropóxido de titânio.....	<b>105</b>
Figura 53: Micrografias de luz polarizada das formulações F5, F6, F7 e F8 após adição de uma suspensão coloidal a base de titânio: (a) F5 + 5%; (b) F5 + 10%; (c) F6 + 5% ;(d) F6 + 10%; (e) F7 + 5%; (f) F7 + 10%; (g) F8 + 5%; (h) F8+ 10%.....	<b>106</b>
Figura 54: Fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada das amostras M1 a M4, respectivamente.....	<b>108</b>
Figura 55: Fotografia das formulações FC5 e FC8 após a incorporação de 9% em volume da suspensão coloidal (2 mol.L <sup>-1</sup> ).....	<b>109</b>
Figura 56: Curvas de SAXS para as amostras preparadas com cicloexano como fase oleosa, FC5 e FC8.....	<b>110</b>
Figura 57: Isotermas de adsorção-dessorção do pó preparado sem adição de tensoativos, tratado em diferentes temperaturas.....	<b>111</b>
Figura 58: Isotermas de adssorção-dessorção de N <sub>2</sub> (a e c) e curvas de distribuição de tamanho de poros (b e d) dos pós resultantes das formulações contendo 9 e 23% de suspensão coloidal e diferentes proporções água/óleo.....	<b>112</b>
Figura 59: Isotermas de adssorção-dessorção (a) e curvas de distribuição de tamanho de poros (b) para as formulações M1 a M4.....	<b>114</b>
Figura 60: Representação da conformação de “cadeira” do ciclohexano.....	<b>115</b>

## GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS

- $\epsilon$  - constante dielétrica  
 $S(q)$  - fator da estrutura do conjunto  
 $D$  - distância média de correlação entre partículas vizinhas  
 $q_{\text{máx}}$  - valor da posição do máximo ( $\theta$ )  
 $A$  - proporcional a área da interface entre as partículas e a matriz líquida  
 $B$  - contribuição das flutuações da densidade eletrônica na matriz e nas partículas  
 $D$  - dimensão fractal  
 $R_g$  - raio de giro do objeto espalhador  
 $G$  - densidade eletrônica  
 $B$  - tamanho  
 $P$  - forma dos objetos  
 $k = \delta V / V_0$  - o fator de empacotamento ou compacidade  
 $V$  - volume médio disponível para cada esfera  
 $V_0$  - volume médio efetivamente ocupado por cada esfera  
 $\lambda$  - depende da distância média de correlação entre esferas  
 $v_1$  - fração de volume ocupado pelas partículas  
 $N$  - número de partículas/unidade de volume  
 $\theta$  - ângulo de incidência da radiação  
 $\lambda$  - comprimento de onda  
 $R_f$  - reflectividade de Fresnel  
 $\theta_c$  - valor do ângulo crítico  
 $\rho_1$  e  $\rho_2$  - densidades eletrônicas das diferentes fases  
 $L$  - espessura das camadas delgadas  
 $\rho_3$  - densidade do substrato  
 $\rho_1$  e  $\rho_2$  - a rugosidade da superfície e do substrato  
 $I(E)$  - sinal de EXAFS  
 $\mu_0(E)$  - absorção atômica, que corresponde ao coeficiente de absorção do átomo absorvedor isolado  
 $\mu_1(E)$  - absorção antes da borda de absorção dos espectros de  $\mu(E)$   
 $E_K$  - energia da borda de absorção  
 $m_e$  - massa do elétron  
 $h$  - constante de Planck  
 $h\nu$  - energia do fóton incidente  
 $E_0$  - energia de ionização do material  
 $S_0^2$  - termo de redução devido aos efeitos multi-eletrônicos  
 $\lambda(k)$  - livre caminho médio do elétron ejetado  
 $f_i(\theta, k, r)$  - amplitude de retroespalhamento segundo a direção  $\theta$   
 $d_c$  - defasagem da função de onda do fotoelétron ao atravessar o potencial devido ao átomo central  
 $f_i$  - defasagem da função de onda do fotoelétron ao atravessar o potencial devido ao iésimo átomo retro-difusor  
 $s_i$  - fator de Debye-Waller para o iésimo vizinho  
 $r_i$  - distância entre o átomo absorvedor e um iésimo átomo vizinho  
 $N_i$  - número de vizinhos  
 $K(k)$  - espectro total  
 $\epsilon$  - estiramento  
 $\epsilon$  - deformação  
 $P$  - expoente de Porod

## RESUMO

Este trabalho focaliza o estudo de materiais a base de  $\text{TiO}_2$  obtidos utilizando-se do processo sol-gel. Buscou-se, através desse processo, controlar a hidrólise, o tamanho e a agregação das partículas, utilizando modificadores orgânicos nas primeiras etapas da síntese das suspensões coloidais, o que possibilitou preparar pós redispersáveis. As suspensões foram preparadas a partir da hidrólise do tetra-isopropóxido de titânio  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  modificado com acetilacetona (Acac) em solução aquosa de ácido para-toluenossulfônico (PTSH). O efeito das razões de Acac/Ti, PTSH/Ti e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  nas características físico-químicas dos sistemas (soluções, sois, pós e filmes finos) foi avaliado pelo emprego de técnicas espectroscópicas (Raman,  $^{13}\text{C}$  RMN, EXAFS e XANES), análises térmicas (TG, ATD) e nanoscópicas (SAXS, RERX). Nas suspensões obtidas após hidrólise evidenciou-se por espectroscopia Raman a presença dos grupos Acac e  $\text{OPr}^i$  ligados aos átomos de titânio. Todas as suspensões preparadas em presença de Acac, PTSH e  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} < 20$ ) são formadas por um conjunto monodisperso de nanopartículas com raio de giro de aproximadamente 10Å. Evidenciou-se a formação de agregados com estrutura fractal na ausência de PTSH ou pela adição de grande excesso de água ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} > 20$ ). O estudo dos pós obtidos por secagem convencional (xerogéis) revelou a presença de grupos Acac formando anéis quelato com os átomos de titânio da superfície das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , bem como de moléculas de PTSH. A presença dessas duas espécies protege a superfície das partículas contra a agregação irreversível, resultando em pós totalmente redispersáveis em uma mistura álcool/água (70/30 v/v). O pós secos não são cristalinos e a ordem local dos átomos de titânio, revelada por EXAFS e XANES, apresenta uma característica intermediária entre a coordenação tetraédrica e octaédrica. O estudo do comportamento térmico dos pós revelou que o elevado calor liberado pela combustão dos ligantes favorece a densificação do material em temperaturas relativamente baixas ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ). Esse comportamento foi explorado na preparação de filmes finos transparentes e densos obtidos a partir dos pós redispersáveis. A elevada densidade dos filmes obtidos após tratamento térmico a  $500^\circ\text{C}$  é compatível com o uso desses materiais no recobrimento de vidros empregando processos convencionais da indústria vidreira tradicional, além de ser promissor como revestimento anti-corrosão. Além disso, foram preparados pós dopados com Nb(V) o que permitiu controlar o crescimento dos cristalitos e a transformação de fase anatásio-rutilo. Na parte final da tese, foi demonstrada a possibilidade de preparar pós com mesoporosidade controlada a partir do uso de moldes (*templates*) formados por mesofases. Foram estabelecidas as condições de formação de mesofases lamelares e hexagonais, em função das proporções de tensoativo (PROCETYL AWS) e de fase oleosa (miristrato de isopropila ou ciclohexano). Foi mostrado que a presença de Acac nas suspensões de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ou a incorporação do isopropóxido de titânio leva à desestruturação do arranjo periódico das mesofases e provocam a separação de fases. Esta desestruturação não foi observada pela incorporação de suspensões de nanopartículas de titânia em quantidade inferior a 10% em volume. A análise, a partir das isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , dos pós obtidos após eliminação dos voláteis mostrou a viabilidade de empregar essa rota de preparação de materiais mesoporosos de elevada porosidade e área de superfície.

## ABSTRACT

In this work the study of  $\text{TiO}_2$  based materials prepared by the sol-gel process is focused. The aim of using this process was to control the hydrolysis, the size and aggregation of particles, by organic modification of the colloidal suspensions particles surface during the first synthesis steps. This strategy allowed to redispersible powders. Suspensions were prepared from titanium tetraisopropoxide  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  modified by acetilacetone (Acac) in para-toluene sulfonic acid (PTSH) aqueous solution. The effect of Acac/Ti, PTSH/Ti and  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  ratios on the physico-chemical characteristics of systems (solutions, sols, powders and thin films) was followed by spectroscopic (Raman,  $^{13}\text{C}$  RMN, EXAFS and XANES), thermometric (TG, DTA) and nanoscopic (SAXS, RERX) measurements. Raman results evidenced the presence of Acac and  $\text{O}i\text{Pr}$  groups bonded to titanium atoms for suspensions prepared from hydrolysis. Suspensions prepared in presence of Acac, PTSH and  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} < 20$ ) are formed by monodisperse set of nanoparticles with giration radius of almost  $10\text{\AA}$ . The formation of fractal structured aggregates was evidence in absence of PTSH or under excess of water ( $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 20$ ). Conventionally dried powders (xerogels) show the presence of Acac groups or PTSH molecules quelated to surface titanium from  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. The presence of both these species protect the particles surface against irreversible aggregation, giving rise to totally redispersible powders in alcohol water mixture (70/30 v/v). Dried powders are non-crystalline, but the local structure around titanium atoms, reveled by EXAFS e XANES, present intermediate characteristic between tetrahedral and octahedral coordination. The thermal analysis of powders revealed that the high liberation of heat during organic combustion favours material densification at relatively low temperatures ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ). This behavior was explored in the preparation of transparent and dense thin films from resdispersible powders. The high density of films obtained after heat treatment at  $500^\circ\text{C}$  allows this material to be used in glass wearing usually employed in traditional glass industry, or to be promising as barrier against corrosion. Films prepared with Nb(V) doping show crystallite size and anatase-rutile phase transition controlled. At the end of this thesis the possibility of preparing tailored mesopore powders was evidenced from mesophase templating. The lamellar and hexagonal mesophases formation conditions were stablished as a function of the surfactant (PROCETIL AWS) and oil phase (isopropyl miristrate or cyclehexane). The presence of Acac in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles suspensions or the incorporation of titanium isopropoxide allows to the breaking of the periodic arrangement of mesophases, causing phases separation. This destructuration was not observed when the titanium nanoparticles suspension incorporation was done in low quantity, that is, less than 10% v/v. The analysis, from  $\text{N}_2$  adsorption isotherms, of powders obtained after volatiles elimination has shown the viability of employing this preparation route of mesopores material, presenting both high-porosity and surface area.

## **Organização da tese e objetivos**

### **Organização da tese**

A tese está dividida em 7 capítulos, cada um enfocando diferentes passos do estudo de materiais de  $\text{TiO}_2$  obtidos a partir do processo sol-gel. Inicialmente é apresentada uma breve revisão da literatura, onde são abordados aspectos tradicionais e de vanguarda sobre as propriedades, aplicações, rotas de síntese de pós e de deposição de filmes finos densos e porosos a base de  $\text{TiO}_2$ .

O segundo capítulo descreve o procedimento experimental utilizado na obtenção de suspensões, pós, filmes, materiais dopados e mesofases. Além disso, são apresentados os métodos e as condições utilizadas na análise das amostras juntamente com uma breve revisão dos fundamentos teóricos de algumas das técnicas de caracterização.

No terceiro capítulo é apresentado e discutido o efeito dos modificadores (acetilacetona e ácido para-toluenosulfônico) do precursor tetraisopropóxido de titânio, nas características das suspensões obtidas após hidrólise, bem como nos pós resultantes da secagem convencional (xerogéis). Com objetivo de avaliar o papel desses modificadores nos produtos da hidrólise e condensação e no controle das características dos pós. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, RMN, EXAFS e XANES.

O quarto capítulo é dedicado ao estudo dos aspectos nanoestruturais através de SAXS. Foram estudados os sois iniciais preparados e com diferentes razões de Acac/Ti e PTSH/Ti, bem como as suspensões preparadas pela redispersão dos pós seco.

No quinto capítulo é focado o comportamento térmico dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti, e o efeito deste parâmetro na evolução da nanoestrutura do tamanho médio dos cristalitos. Avaliou-se também o comportamento térmico dos filmes preparados por dip-coating a partir de dispersões dos pós em mistura água/álcool. Neste caso as técnicas de SAXS e reflexão especular de raios X (RERX) foram empregadas para obter informações sobre densidade e espessura da camada depositada, raio de giro e distância de correlação dos poros. Além disto, foi analisado o comportamento térmico de materiais dopados com nióbio, para avaliar a influência do dopante no controle de tamanho dos cristalitos e na transformação de fase anatásio-rutilo.

O último capítulo relata a obtenção de mesofases em misturas de água/óleo/tensoativo que foram empregadas como moldes preparação de materiais

mesoposos a base de  $\text{TiO}_2$ . Após estabelecer as condições de preparação de mesofases com arranjo periódico lamelar e hexagonal foi feita a incorporação de suspensões contendo partículas de  $\text{TiO}_2$ , que possibilitou a preparação de pós mesoporosos.

As principais conclusões e as perspectivas futuras do trabalho resultantes da tese são apresentadas no sétimo capítulo.

## **Objetivos**

Os trabalhos realizados nesta tese de doutorado foram motivados pelos seguintes objetivos principais:

- ? Entender o papel desempenhado pela modificação química do tetra-isopropóxido de titânio por acetilacetona e pela hidrólise na presença de ácido para-toluenosulfônico no controle do tamanho e do processo de agregação de nanopartículas à base de  $\text{TiO}_2$ .
- ? Obter pós redispersáveis de anatásio através da modificação química da superfície das partículas;
- ? Entender o papel dos agentes modificadores da superfície e da dopagem com Nb(V) na evolução, durante o tratamento térmico, da nanoestrutura dos pós e dos filmes finos, bem como, na transformação da fase metaestável, anatásio, em rutilo.
- ? Estabelecer condições de controle da porosidade dos pós através do uso de mesofases como *template*.

CAPÍTULO I:

# Revisão da literatura

### I.1. Propriedade e aplicação do TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub> pode cristalizar em diferentes estruturas cristalinas, sendo o rutilo a fase mais estável do ponto de vista termodinâmico. Em temperaturas próximas à ambiente existe somente uma pequena diferença de energia livre entre o rutilo e das fases metaestáveis anatásio e broquita. A fase anatásio, embora seja metaestável, apresenta melhor desempenho em muitas aplicações, como catalisadores e, fotocatalisadores<sup>(1)</sup>. Devido às suas propriedades físico-químicas que combinam dureza, inércia química e atividade opto-eletrônica, a titânia cristalina é um material extremamente atrativo para uma grande variedade de aplicações que exigem alta área superficial, alta porosidade e alta pureza<sup>(2)</sup>.

As condições de síntese como composição, pH, temperatura, velocidade de cristalização e natureza do precursor podem determinar o tipo de estrutura cristalina formada<sup>(3)</sup>. Em solução os íons Ti<sup>4+</sup> são solvatados por seis moléculas de água assumindo a coordenação mais estável que é a octaédrica. A coordenação octaédrica com oxigênio é igualmente presente nas três fases cristalinas: rutilo, anatásio e broquite. Assim sendo, é geralmente assumido que tanto a fase anatásio quanto o rutilo podem crescer a partir da condensação de espécies octaédricas do tipo TiO<sub>6</sub> presente em solução e a mudança de uma fase cristalina para outra se deve a forma de ligação entre os octaedros<sup>(4)</sup>. Os octaedros TiO<sub>6</sub> são ligados pelas arestas e vértices no rutilo e pelas arestas na anatásio (Figura 1). Esse tipo de fase cristalina de titânia preparada por rotas químicas é fortemente influenciada pelo poder complexante dos ânions presentes na solução, pelo pH e pela temperatura. Em meio aquoso o rutilo é formado em meio ácido (pH abaixo de 2,0) em alta temperatura (T ~ 100°C), enquanto a fase anatásio é obtida em condições menos ácidas (pH acima de 3,0) e temperatura inferiores a 70°C.

Na realidade a espécie hidrolisada em solução que dá origem as fases cristalinas do TiO<sub>2</sub> é o dímero neutro [Ti<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> formado pela ligação aresta-aresta de dois octaedros de [Ti(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>. A união destas espécies a partir de reações de policondensação pode levar ao anatásio ou ao rutilo, mas como a possibilidade é baixa de se encontrar duas moléculas de água em arestas coplanares do dímero, a probabilidade de formar cadeias retilíneas é muito menor em relação à formação de cadeias curvas ou em zigue-zague. Conseqüentemente, o crescimento da estrutura anatásio é mais favorável que a fase rutilo. É por esta razão que a fase anatásio se forma em baixa temperatura (70°C) e meio menos ácido (pH acima de 3,0). Já a formação do rutilo envolve um processo de dissolução – recristalização, ou seja, em meio mais ácido (pH abaixo de

2,0) e temperatura elevada (maiores que 100°C). Assim sendo, é provável que a fase anatásio formada inicialmente, se dissolve em meio fortemente ácido, favorecendo a cristalização do rutilo por um processo de dissolução-recristalização<sup>(5)</sup>.

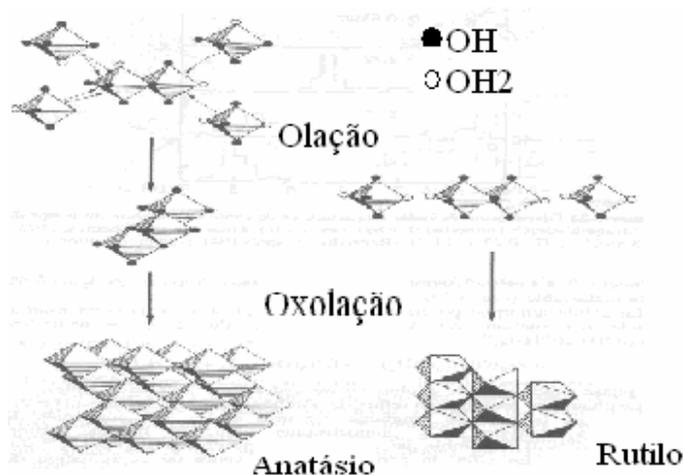
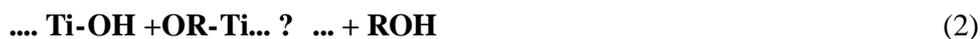


Figura 1: Mecanismo reacional para a formação das fases rutilo e anatásio do  $\text{TiO}_2$  a partir de soluções aquosas proposto por Jolivet e colaboradores<sup>(5)</sup>.

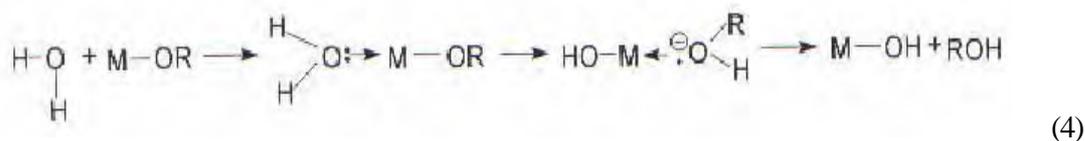
Uma rota muito usada nos últimos anos para preparar materiais a base de titânio é o processo sol-gel. O termo sol é geralmente aplicado para definir uma dispersão de partículas coloidais (tamanho entre 1 e 100 nm) em um fluido. O termo gel pode ser definido como um sistema formado pela estrutura rígida tridimensional de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza o solvente formando um estado intermediário entre um sólido e um líquido. As características físicas e químicas do gel dependem das condições em que ocorre a transição sol-gel. Alterando-se determinados parâmetros tais como temperatura, pH, envelhecimento, concentração, etc, pode-se promover a gelatinização e controlar a estrutura morfológica do sistema.

As reações de hidrólise (eq.1) e condensação (eqs. 2 e 3) são à base do processo sol-gel:

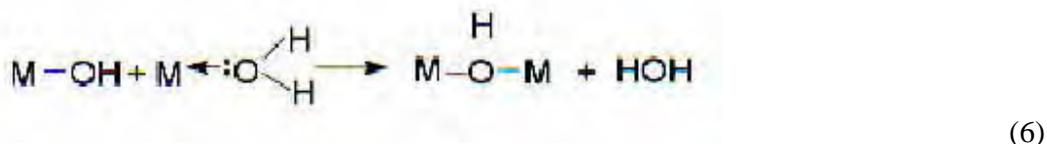
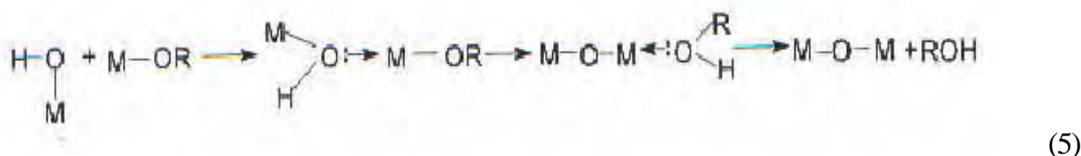


As reações 2 e 3 são chamadas de alcoação e oxolação, respectivamente<sup>(6)</sup>. A vasta aplicação de alcóxidos de titânio no processo sol-gel levou a muitos estudos sobre os mecanismos das reações de hidrólise e condensação. O esquema proposto por Livage é geralmente usado para

descrever a reação de hidrólise a partir do ataque nucleofílico<sup>(7)</sup> e rápida substituição do grupo alquil pela hidroxila:



No segundo passo, pontes oxo e hidroxilo são formadas através das reações de condensação:



No caso dos alcóxidos de titânio as reações de hidrólise (eq.(4) e de condensação (eq.(5) e (6)) são rápidas<sup>(8,9)</sup> e suas velocidades não diferem consideravelmente<sup>(10)</sup>. A condensação resulta na formação de oxoalcóxidos oligoméricos com composições variáveis  $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{OR})_{4x-2y}$ . A estrutura e a morfologia da rede de óxido formada depende da velocidade relativa de cada reação<sup>(11)</sup>.

O processo sol-gel é muito versátil no projeto de nanoestrutura a partir do controle das condições de gelatinização<sup>(12)</sup>, envelhecimento e secagem dos géis. Os géis a base de sílica são um exemplo clássico. Na catálise ácida a reação de condensação ocorre preferencialmente entre espécies situadas nas extremidades dos oligômeros e os grupos silanóis protonados dos monômeros, levando a formação de cadeias pouco ramificadas quando a quantidade de água é inferior à estequiométrica. O crescimento das cadeias favorece o aparecimento de ramificações. As cadeias altamente ramificadas formadas nessas condições não se interpenetram resultando em partículas discretas<sup>(13)</sup>.

Do ponto de vista químico, géis de sílica obtidos por catálise ácida são frequentemente denominados poliméricos, pela sua semelhança com os polímeros orgânicos. Pelo fato da catálise

ácida favorecer a hidrólise em relação a policondensação, a quantidade de grupos hidroxila presentes nas cadeias é superior aos observados nos sistemas preparados em condições alcalinas. Nesse caso, os géis são normalmente denominados coloidais ou físicos, devido à natureza física das interações entre os constituintes da rede inorgânica. Conseqüentemente, pode-se preparar materiais com diferente porosidade, distribuição de tamanho de poros e de partículas, área de superfície, densidade aparente, etc<sup>(13)</sup>.

Para alcóxidos de metais de transição o maior problema envolvido na síntese via sol gel é o controle da velocidade das reações de hidrólise e condensação que são geralmente muito rápidas, e resultam na formação de precipitados com alto grau de desordem estrutural. Uma estratégia muito usada para controlar a reatividade dos alcóxidos de metais de transição é a utilização de agentes complexantes, como ácidos carboxílicos e  $\beta$ -dicetonas<sup>(14)</sup>. Além disso, os agentes complexantes podem prevenir a aglomeração irreversível das partículas ao substituir os grupos hidroxila superficiais o que podem eventualmente facilitar a redispersabilidade dos pós obtidos após a secagem<sup>(15)</sup>. Muitos sóis e géis transparentes de metais modificados por agentes complexantes<sup>(14)</sup>. Entretanto, os oxopolímeros são geralmente polidispersos, amorfos e exibem uma razão superfície-volume elevada.

### *1.1.1. Filmes finos densos*

As aplicações de dióxido de titânio coloidal ou na forma de filmes finos são numerosas, incluindo dispositivos fotovoltaicos, eletrocromicos, eletroluminescentes e como catalisadores<sup>(15)</sup>. Cada aplicação depende da microestrutura do filme obtido e principalmente da densidade, porosidade e área de superfície.

Filmes densos são muito importantes para aplicações em ótica, eletrônica e em biomateriais<sup>(16)</sup>. As aplicações óticas dos filmes de rutilo estão associadas à excelente transparência na região do visível, alto índice de refração e estabilidade química, o que é muito atrativo, para uso em filtros de interferência dielétrica, espelhos multicamadas e revestimentos anti-reflexivos, etc<sup>(17)</sup>. As aplicações em eletrônica estão associadas a elevada constante dielétrica e alta resistividade ( $\rho \sim 10^{13}$  Ocm), o que tem sido explorado na fabricação de capacitores multicamadas e em dispositivos fotoeletrônicos. Além disso, o rutilo é um material biocompatível muito usado como filme em vários tipos de próteses<sup>(18)</sup> e como barreira de proteção da corrosão onde é necessário obter um filme completamente denso<sup>(17)</sup>. Outra importante aplicação

dos óxidos de titânio é como revestimento de laser de estado sólido <sup>(19)</sup> ou moduladores. Para isso é necessária uma camada anti-refletiva que evite o dano catastrófico do espelho óptico pelo calor <sup>(20)</sup>.

No caso de aplicação em biomateriais destacamos o trabalho de Zhu e colaboradores <sup>(18)</sup> que depositaram de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  em próteses de Ti metálico usado como implante ósseo. Os filmes crescidos por oxidação anódica apresentaram bons resultados com relação a citotoxicidade, crescimento e morfologia de células, porém, os microporos presentes em algumas regiões causam problema de rejeição do implante ósseo. A obtenção de filmes completamente densos de titânia poderia minimizar este tipo de problema <sup>(18)</sup>.

Outra aplicação promissora é como camada anti-embassante, onde as propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  causam o aumento do número de grupos hidroxila da superfície irradiada no ultravioleta. Isso resulta em uma superfície super-hidrofílica, que impede a formação de gotas de água e favorece a formação de uma líquida camada contínua. Este fenômeno melhora a visibilidade de espelhos expostos a chuva e à ambientes com elevada umidade relativa, como mostrado na Figura 2.

Usualmente os filmes de titânia preparados por deposição física de vapor (PVD) exibem baixa densidade de empacotamento e valores baixos de índice de refração e alta sensibilidade ao ambiente. Conseqüentemente, tecnologias mais energéticas vêm sendo pesquisadas e desenvolvidas. Entre elas, a deposição assistida por íons (IAD) é muito utilizada <sup>(21)</sup> devido à sua boa adaptação as câmaras de revestimento.

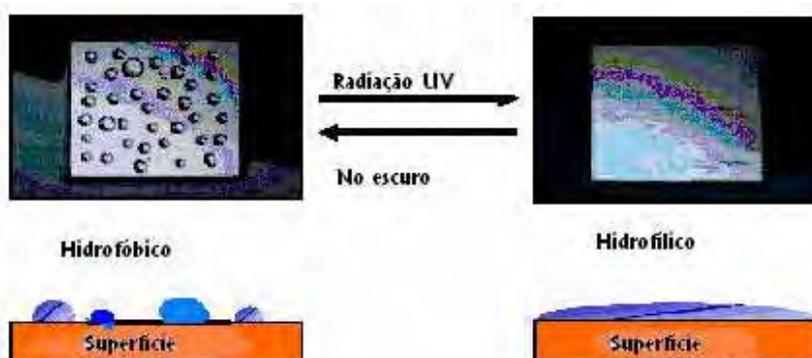
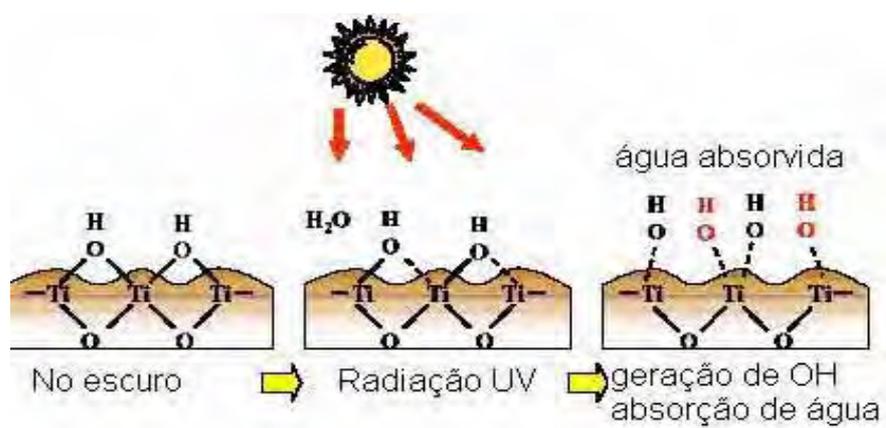


Figura 2: Esquema da formação de radicais na superfície de filmes densos de  $\text{TiO}_2$  e sua ação anti-embassante.

Vários parâmetros são cruciais no controle da porosidade dos filmes preparados a partir do processo sol gel, como: pH, concentração dos reagentes, envelhecimento da suspensão, substrato, processo de deposição. Por exemplo, Barbé e colaboradores<sup>(20)</sup> observaram para filmes finos de SiO<sub>2</sub> que em pH =2 o processo de condensação se dá pelo final da cadeia, obtendo-se polímeros lineares estendidos. Ao contrário, em pH mais elevados, a condensação ocorre preferencialmente no meio, envolvendo oxopolímeros, e levando a formação de uma rede tridimensional ramificada. Conseqüentemente, a microestrutura da camada depositada pode ser modulada através do pH. Em particular, filmes densos são obtidos de cadeias lineares, enquanto que filmes mais porosos são obtidos das espécies mais ramificadas<sup>(20)</sup>.

### *1.1.2 Filmes finos porosos*

A aplicação tecnológica mais difundida de filmes finos porosos de óxidos metálicos é a fabricação de membranas para ultra e nanofiltração. Nesses processos de separação as membranas funcionam como barreiras semipermeáveis que separam dois meios e limitam o transporte de certas espécies ou componentes entre um meio e outro. A permeabilidade e a seletividade do processo de separação depende fundamentalmente da estrutura porosa da membrana e principalmente do diâmetro médio dos poros. Na realidade o tamanho dos poros é usado para classificar os processos de filtração nas diferentes famílias mostradas na Figura 3. Pode-se, assim, efetuar a separação sólido-líquido em microfiltração, fracionamento e/ou concentração de moléculas em ultrafiltração e modificações da composição salina, no caso da nanofiltração e osmose reversa<sup>(22,23)</sup>.

Tamanho (micrometros)	Microscopia eletrônica			Microscopia ótica		Olho nu
	Íons	Moléculas	Macro Moléculas	Micro partículas	Macro Partículas	
	0,001	0,01	0,1	1,0	10	100
Massa Molecular	$10^2$	$10^3$	$10^4$	$10^5$	$10^6$	
Natureza das partículas	Sais Minerais			Pigmentos		Plâncton
			Vírus		Bactérias	
		Colóides			Aerossóis	
	Açúcares			Parasitas		
Processos de separação por membrana	O. inversa			Microfiltração		
	Nanofiltração					
		Ultrafiltração			Filtração	

Figura 3: Classificação dos processos de separação por membranas<sup>(23)</sup>.

As membranas cerâmicas oferecem vantagens específicas em relação às poliméricas; como, grande resistência mecânica, inércia química, biológica e térmica, que garantem sua durabilidade e permitem o emprego em condições extremamente severas<sup>(24,25)</sup>. Por outro lado, as propriedades associadas à elevada área de superfície das membranas de titânia ganharam uma considerável atenção devido às suas características únicas, como alto fluxo de água, semicondutividade, atividade catalítica e sua potencial aplicação em reatores membranares fotocatalíticos<sup>(26)</sup>. No caso específico de reatores membranares o  $TiO_2$  pode ser utilizado em diferentes aplicações de interesse ambiental, como degradação fotocatalítica de vários contaminantes orgânicos em água, por exemplo, removendo complexos de metais pesados de uma solução e convertendo-os em compostos menos tóxicos<sup>(27)</sup>.

A deposição de filmes finos é etapa chave do processo de preparação de membranas porosas para ultrafiltração. A estrutura multicamadas dessas membranas (Figura 4) está relacionada diretamente com o desenvolvimento histórico dos processos de separação por membranas. Foram desenvolvidas, primeiramente, membranas para microfiltração, e posteriormente, sobre estas foi depositada uma camada ultrafiltrante. Deste modo, a membrana de microfiltração funciona como suporte microporoso, que confere resistência mecânica ao conjunto<sup>(28)</sup>.

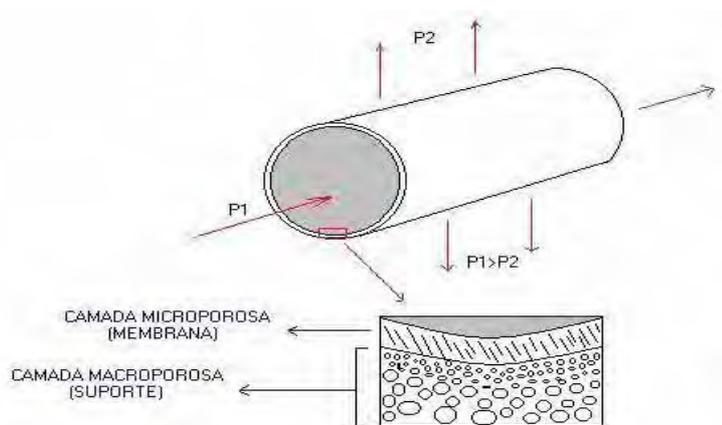


Figura 4: Esquema representativo de uma membrana suportada tubular<sup>(28)</sup>.

As membranas cerâmicas suportadas para ultrafiltração são preparadas industrialmente pelo método *sol-casting* (deposição do sol com posterior gelatinização), no qual as forças capilares associadas à porosidade do suporte levam a deposição da camada do gel. O principal problema desse processo é a forte pressão capilar que surge durante a secagem da camada de gel e favorece a formação e propagação de trincas. Uma maneira de minimizar esse problema é a modificação química da superfície durante os passos iniciais de preparação da suspensão coloidal de maneira a diminuir a tensão superficial<sup>(29)</sup>. A diminuição da tensão superficial pela modificação química da superfície das partículas coloidais permite controlar o processo de agregação e crescimento<sup>(24)</sup>. Isto favorece a preparação de pós redispersáveis com uma distribuição de tamanho estreita e de dimensão nanométricas, compatíveis com o uso em processos de separação por nano e ultrafiltração<sup>(30)</sup>. Este aspecto será abordado com maior ênfase na seção I.1.3.

A permeabilidade através das membranas é determinada por parâmetros relacionados à estrutura porosa como: porosidade, tamanho médio dos poros, conectividade e tortuosidade dos canais. Uma estratégia que permite controlar de maneira previsível todos estes parâmetros envolve a associação do processo *sol-gel* com líquidos complexos, cristais líquidos liotrópicos, que confinam e direcionam o crescimento da fase sólida, criando um arranjo periódico dos poros. Os primeiros cristais mesoporosos de aluminossilicatos foram preparados no início dos anos 90 por cientistas da *Mobil Oil*<sup>(31)</sup>, que utilizaram agregados supramoleculares de surfactantes (mesofases), para direcionar o crescimento da fase sólida e obter um arranjo periódico de poros após a extração dos orgânicos. Desde então, todos os materiais sintetizados na presença de

mesofases micelares e de reagentes inorgânicos são chamados MTS (Micelle- Template Structures). Essa rota foi explorada por vários pesquisadores <sup>(32-40)</sup> na preparação de uma ampla variedade de materiais mesoporosos com arranjo periódico de poros. Nestes sistemas a transformação desordem-ordem envolvida no ordenamento das micelas na forma de cristais líquidos é favorecida pelas interações entre precursores inorgânicos e as moléculas de tensoativo. Dessa maneira, esses materiais mesoporosos são classificados de acordo com a natureza dessas interações, seguindo a nomenclatura apresentada na Figura 5, sendo S o tensoativo, I a fase inorgânica, X e M o ânion e o cátion (contra-íons do tensoativo), respectivamente. Na realidade, as interações entre tensoativo e precursores inorgânicos exercem um papel importante na estruturação do MTS. Dependendo da intensidade e do tipo de interação, da concentração dos componentes na mistura, do pH e da força iônica, mesofases com estruturas hexagonais, cúbicas ou vermiculares podem ser formadas(Figura 5)<sup>(32)</sup>.

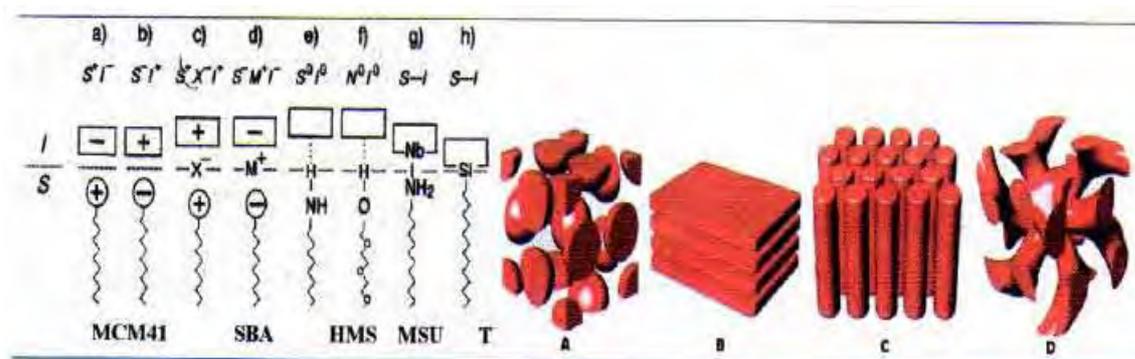


Figura 5: Classificação dos materiais mesoporosos e exemplos de estruturas: A) cúbica, B) lamelar, C) hexagonal e D) vermicular ou bicontínua das mesofases<sup>(32)</sup>.

O tamanho dos poros pode ser controlado entre 1 e 6 nm variando-se o número de carbonos da cadeia parafínica do surfactante entre 8 e 20, enquanto o uso de óleos para expandir as micelas permite atingir poros de até 12 nm. Stucky e colaboradores <sup>(33-38)</sup> demonstraram a possibilidade de aplicar essa rota na síntese de diversos materiais mesoestruturados usando-se novos surfactantes como poli(etileno óxio), alquilenos não iônicos e copolímeros bloco de poli(alquilenos óxido). Esses surfactantes apresentam excelente estabilidade interfacial, são de baixo custo, atóxicos, biodegradáveis e recicláveis. Em particular, os copolímeros bloco não-iônicos conduzem à formação de estruturas cineticamente estáveis e apresentam propriedades de

organização facilmente ajustáveis através da composição da mistura de solventes, massa molecular ou arquitetura do copolímero. Uma nova família de estruturas de sílica mesoporosa altamente ordenada foi sintetizada em meio ácido através do uso de surfactantes oligoméricos de poli(etileno óxido) (PEO), alquilenos não iônicos e copolímeros bloco, identificadas como estruturas cúbicas(SBA-11), hexagonais 3D (SBA-12), hexagonais (SBA-15) e cúbica em forma de gaiola (SBA-16) <sup>(36-37)</sup>, com tamanhos de poros na faixa de 5 a 30nm. Essas mesoestruturas ordenadas apresentam paredes relativamente espessas e são hidrotérmicamente estáveis. Yu e colaboradores utilizaram um copolímero tri-bloco PEO-PBO-PEO para produzir uma estrutura cúbica ordenada em forma de gaiola, com poro de 12nm, chamadas FDU-1 <sup>(39)</sup>.

Uma contribuição importante na área do MTS ocorreu no final dos anos 90 com o desenvolvimento da rota EISA (evaporation-induced self-assembly)<sup>(37)</sup>, que permite preparar filmes com arranjo periódico de mesoporos. Neste processo a auto-organização das moléculas de surfactante é induzida pela evaporação parcial do solvente durante a formação do filme por dip-coating<sup>(41,42)</sup>. O aumento da concentração dos precursores inorgânicos e a diminuição da acidez favorecem a policondensação e a formação da fase cerâmica na parede das micelas. A remoção dos orgânicos leva à formação dos mesoporos que geralmente apresentam arranjo periódico hexagonal com eixo principal paralelo à superfície do substrato. O grupo de Sanchez preparou a partir da rota EISA MIS de titânia com diferentes arranjos periódicos de poros<sup>(41)</sup>.

### *1.1.3 Redispersão*

Industrialmente é mais interessante produzir pós de titânia que possam ser facilmente redispersados, para posterior deposição do filme fino denso ou poroso. Além disso, pós redispersáveis possibilitam a preparação de suspensões com concentrações mais elevadas das partículas, o que diminui a retração durante as etapas de secagem e a tendência de propagação de trincas.

Por outro lado, a eliminação de aglomerados de partículas pode resultar em uma série de benefícios relacionados ao processamento e a nanoestrutura dos filmes suportados. Pós monodispersos permitem a preparação de suspensões com maiores teores de sólidos, reduzindo os custos envolvidos nas etapas posteriores de processamento. Além disso, em suspensões monodispersas as partículas encontram-se individualizadas e, por isso, são pouco influenciadas pelas forças da gravidade, garantindo maior estabilidade cinética da suspensão e maior

homogeneidade da nanoestrutura do produto final. No caso de suspensões contendo partículas aglomeradas, a sedimentação é favorecida o que dificulta o processamento reprodutível e prejudica a homogeneidade nanoestrutural do filme<sup>(43)</sup>.

Quanto às características dos filmes sinterizados, o estado de aglomeração das partículas afeta a densidade e a microestrutura e conseqüentemente as propriedades de permeação. Deste modo, o desenvolvimento de uma metodologia de preparação de filmes finos cerâmicos densos ou porosos implica em um estudo sistemático dos parâmetros que regem a formação das nanopartículas, bem como das condições de redispersão em um meio líquido, controle da viscosidade e das condições de tratamento térmico.

Para se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as atrativas<sup>(44)</sup>. As interações repulsivas podem ter basicamente 3 origens distintas: i) presença de cargas elétricas na superfície das partículas em decorrência da sua interação com o meio líquido (eletrostático), ii) adsorção de polímeros de cadeia longa que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico), ou iii) da adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico), na qual os íons provenientes da dissociação desses grupo ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico. Todos esses fenômenos alteram a interface partícula/líquido, como ilustrado na figura 6 dificultando a agregação e favorecendo a redispersão dos pós<sup>(45)</sup>.

Uma estratégia freqüentemente utilizada para prevenir a aglomeração irreversível é a substituição dos grupos hidroxila superficiais por outro grupo, como moléculas orgânicas complexantes, que não condensam como os grupos hidroxila e que pode eventualmente proporcionar a redispersabilidade dos pós<sup>(46)</sup>

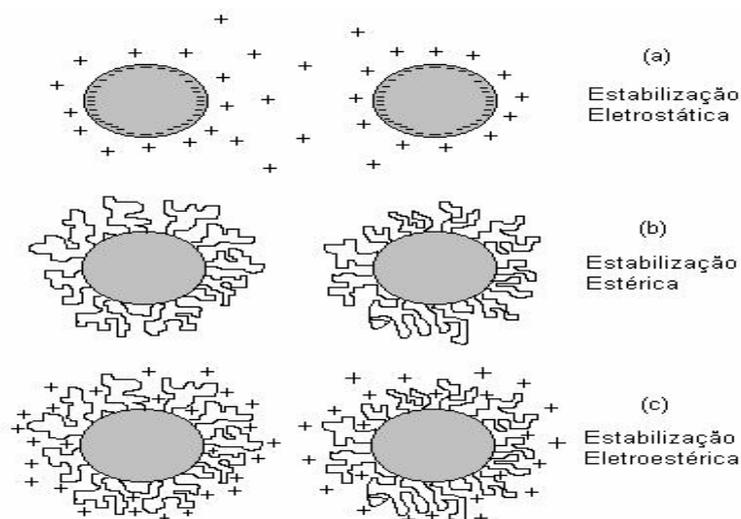


Figura 6: Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) através de cargas nas superfícies das partículas, (b) da adsorção de polímeros e (c) da adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos<sup>(45)</sup>.

Sanchez e colaboradores<sup>(15)</sup> obtiveram nanopartículas de anatásio facilmente redispersáveis usando acetilacetona (AcacH) e ácido para-toluenosulfônico (PTSH) no controle da hidrólise de alcóxido de titânio. Os pós obtidos são formados por partículas não agregadas, onde a redispersão é favorecida pela superfície modificada com o ligante acetilacetonato em equilíbrio com o AcacH livre em solução. Além disso, algumas espécies derivadas do PTSH e moléculas de H<sub>2</sub>O estão localizadas na camada de solvatação ao redor das nanopartículas. Essas espécies adsorvidas parecem ter um papel importante na redispersibilidade das nanopartículas. Esse comportamento redispersável não foi observado com a utilização de ácidos minerais, o que sugere que o PTSH exerce um papel importante na estrutura da superfície das partículas recobertas com Acac<sup>(15)</sup>

Santili e colaboradores<sup>(47)</sup> prepararam membranas de SnO<sub>2</sub> a partir de nanopartículas modificadas com Tiron®, e observaram uma melhoria das propriedades de redispersão dos pós. Na Figura 7(a) está ilustrado o papel do Tiron® na modificação da superfície *in situ* durante o processo de precipitação e crescimento de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> não aglomeradas. O Tiron® é um derivado fenólico que apresenta uma acidez moderada (pK<sub>1</sub> 7,7 e pK<sub>2</sub> 12,6). A baixo pH a forma enólica é estável, enquanto a pH elevado a forma quinona é a forma em equilíbrio. Pode-se notar que a forma desprotonada do Tiron® (no meio da Figura 7(a)) pode agir como agente

quelante com relação à superfície do óxido de estanho (Figura 7(b)), resultando na superfície modificada esquematizada na figura 7(c). A suspensão resultante é cineticamente estabilizada pela repulsão eletrostática associada ao grupo aniônico  $\text{SO}_3^-$  da molécula do Tiron®<sup>(47)</sup>.

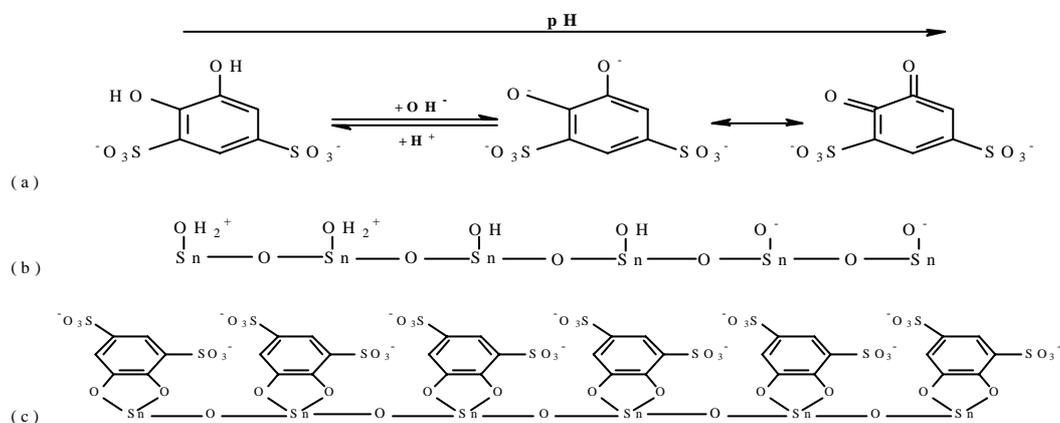


Figura 7: esquema mostrando o papel do Tiron® na modificação das nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ : (a) formas do Tiron®, enólica (esquerda), deprotonada(meio) e quinona (direita); (b) superfície anfotérica das nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ ; (c) superfície das partículas de  $\text{SnO}_2$  queladas pelas moléculas do Tiron®

#### 1.1.4 Materiais dopados com nióbio

Como já foi mencionado anteriormente, o  $\text{TiO}_2$  cristalino existe em 3 diferentes formas: anatásio, rutilo e broquita. Porém, somente anatásio e rutilo são utilizadas como filmes finos. A fase anatásio metaestável, e se transforma em rutilo a temperatura acima de  $600^\circ\text{C}$ . Muitos estudos relatam que a formação e a estabilidade térmica da fase cristalina, e a evolução da microestrutura do filme depende das propriedades de superfície do substrato, das condições de deposição e da presença de dopantes.

A fase anatásio pode ser usada no monitoramento de gases tóxicos e inflamáveis em ambientes domésticos e industriais. O desempenho do  $\text{TiO}_2$  como sensor depende de muitos fatores importantes como o tamanho do grão, distribuição de tamanho, área de superfície, de propriedades intrínsecas a cada fase cristalina. A transformação de fase de anatásio para rutilo causa uma drástica redução da sensibilidade do sensor. Anukumprasert e colaboradores<sup>(48)</sup> desenvolveram sensores de CO na base de titânia dopada com Nb, através do preparo de microemulsões para que também fosse obtido um filme de elevada porosidade. Foi observado

que a dopagem com Nb aumentou a estabilidade térmica da fase anatásio não dopado e inibiu o crescimento dos grãos em comparação com  $\text{TiO}_2$ . A estrutura do anatásio foi mantida em temperaturas próximas a  $850^\circ\text{C}$ <sup>(48)</sup>.

O aumento da estabilidade térmica do anatásio ocorre porque a presença de dopantes afeta fortemente a cinética de transformação de fase. Esse fenômeno é muitas vezes explicado pelo efeito dos dopantes nos defeitos estruturais do  $\text{TiO}_2$ , que normalmente são vacâncias de cátions. A quantidade desses defeitos no anatásio e no rutilo pode ser correlacionada qualitativamente com o ambiente local do Ti e as propriedades elásticas. Nas duas estruturas o Ti é coordenado octaédricamente, porém o número de arestas compartilhadas aumenta de duas no rutilo para quatro no anatásio. Do ponto de vista cristalográfico espera-se que arestas compartilhadas levam a uma maior repulsão cátion-cátion e a diminuição da estabilidade da estrutura, é consistente com a estabilidade relativa das fases anatásio e rutilo. Além disso, as vacâncias de cátions são melhor toleradas na estrutura o anatásio, devido à maior facilidade de compensação de defeitos de cargas feitas pelos vizinhos<sup>(3)</sup>.

A principal dificuldade em estudar amostras de  $\text{TiO}_2$  modificadas com Nb vem da falta de dados termodinâmicos sobre os sistemas pseudo-binários  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  e  $\text{NbO}_2\text{-TiO}_2$ , da existência de várias formas estruturais de  $\text{TiO}_2$  (anatásio, broquita e rutilo) e dos compostos intermediários, chamados  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  e  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  e finalmente da possibilidade de vários estados de oxidação tanto do Ti quanto do Nb. Ruiz e colaboradores<sup>(49)</sup> estudaram  $\text{TiO}_2$  modificado com Nb obtido pelo processo sol-gel e observaram que a segregação do Nb na superfície obstrui a difusão e a sinterização das partículas de anatásio, conseqüentemente, impedindo o *coarsening* dos cristallitos e a transição de fase. A saturação desse efeito ocorre acima de 6% de Nb, acima disso o tamanho dos cristallitos e a porcentagem das fases não se modifica mais. Com relação aos estados eletrônicos, foi observado que  $\text{Nb}^{5+}$  existe em todos os casos e Ti trivalente não foi encontrado em nenhuma amostra, sugerindo que a compensação de carga se dá via vacâncias de cátions. Um novo estado de band gap foi detectado devido à incorporação do Nb, é razoável assumir que os elétrons extra-valência doados ao sistema pelo Nb estão localizados em uma banda degenerada com a banda de valência<sup>(49)</sup>.

CAPÍTULO II:

# Experimental: Reagentes e métodos

Nesse capítulo estão descritos os procedimentos utilizados na preparação e caracterização das suspensões, dos pós e dos filmes. Também são revisados os fundamentos teóricos dos principais métodos utilizados na caracterização das amostras.

### II.1. Materiais

Reagente	Peso molecular (g/mol)	Marca	Fórmula
Tetraisopropóxido de titânio	284,26	Aldrich	$C_{12}H_{28}O_4Ti$
Ácido para-toluenosulfônico	190,22	Vetec	$C_7H_8O_3S \cdot H_2O$
Acetilacetona	100,12	Aldrich	$C_5H_8O_2$
Isopropanol	60,10	Vetec	$C_3H_8O$
Etanol	46,07	Vetec	$C_2H_6O$
Etóxido de nióbio	318,21	Aldrich	$Nb(OCH_2CH_3)_5$
Ciclohexano	84,16	Aldrich	$C_6H_{12}$

### II.2. Preparação

#### II.2.1. Suspensões e pós

Na preparação dos sois com diferentes razões de hidrólise,  $H = H_2O/Ti$ , complexante,  $A = Acac/Ti$  e de acidez  $PTSH/Ti$ , 9,2 mL de tetraisopropóxido de titânio foi adicionado lentamente a uma solução de acetilacetona, AcacH em isopropanol, sob atmosfera inerte de  $N_2$ , utilizando-se uma câmara seca (Plas Labs). O volume de AcacH foi variado de 1,55 a 12,4mL e a quantidade de isopropanol foi ajustada de maneira a usar sempre volume total da solução de 60mL. A mistura foi agitada magneticamente por 15 minutos à temperatura ambiente. A hidrólise foi feita pela adição gota a gota de água Milli-Q ou de uma solução aquosa de ácido para-toluenosulfônico, PTSH. As quantidades de água e PTSH foram calculadas a partir da razão molar em relação ao Ti, o qual foi mantido sempre a uma concentração de 0,5mol/L. A solução foi envelhecida em estufa durante 18h a 60°C, em erlenmeyer fechado, obtendo-se um sol transparente estável. Para obtenção dos pós, o sol foi seco em estufa a 110°C por 24h. A estufa inicialmente na temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ C$ ) foi programada para aumentar até 110°C. Foi analisado o efeito das proporções de complexante (Acac/Ti), de ácido (PTSH/Ti) e de água nas características dos sois e dos pós. Tipicamente, esses parâmetros foram variados no seguinte intervalo:

0= acac/Ti= 4, 0= PTSH/Ti= 1,5 e 2=H<sub>2</sub>O/Ti= 30.

### *II.2.2. Testes de redispersão*

Os testes qualitativos indicavam que os pós são facilmente redispersados em uma mistura álcool etílico/água (70/30%). O cálculo da quantidade em volume do pó redispersado foi feito considerando-se a densidade da fase anatásio (3,89g/mL). Após pesagem em balança analítica o pó adicionado à mistura álcool etílico/água foi agitado com o auxílio de ultrassom empregando uma sonda de imersão (20 kHz) por 5 min.

### *II.2.3. Filmes*

Os filmes foram preparados a partir das suspensões obtidas por redispersão dos pós com razão Acac/Ti = 0,5, 2 e 4, pois os pós sem Acac não são redispersáveis. Os pós foram redispersados em etanol e água (70:30%), com uma fração de 4% em volume.

Os filmes foram depositados por dip-coating sobre lâminas de vidro que foram previamente lavadas em EXTRAN 10% e secas em estufa a 110°C. Efetuou-se um único depósito em velocidade de emersão de 8cm/min<sup>(50)</sup>. Os filmes foram secos em estufa a 110°C e submetidos a tratamento térmico a 300°, 400° e 500°C por 1h. Esses filmes foram analisados por reflectometria especular de raios X.

No caso das amostras analisadas por SAXS foram aplicados 10 depósitos para obter uma camada mais espessa. Nesse caso, os filmes foram depositados sobre lâminas de mica e posteriormente foram tratados termicamente à 100°, 300° e 500°C por 1h. Esse tratamento térmico foi efetuado após cada deposição.

### *II.2.4. Materiais dopados com nióbio*

O tetraisopropóxido de titânio foi adicionado lentamente a uma solução de AcacH em isopropanol, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e em seguida foi adicionado lentamente o etóxido de nióbio. A mistura, mantida na temperatura ambiente, foi agitada magneticamente por 15 minutos. A hidrólise foi feita pela adição gota a gota de uma solução aquosa ácida (PTSH). A solução em um erlenmeyer fechado foi envelhecida durante 18h a 60°C. Para obtenção dos pós, o sol foi seco em estufa a 110°C por 24h. Os parâmetros de síntese foram variados no seguinte intervalo:

$0=Acac/Ti=4$ ,  $PTSH/Ti= 0,2$ ,  $H=H_2O/Ti= 4$  e porcentagens de nióbio de 3 e 6% em relação ao titânio. As concentrações das soluções com os reagentes são as mesmas descritas no item II.1.1.

### II.2.5. Síntese em meio mesofásico

As mesofases foram preparadas a partir de uma mistura tensoativo/óleo/água em diferentes proporções. A natureza do precursor a base de titânio e da fase oleosa também foram variadas na tentativa de otimizar as condições de síntese. Primeiramente foram determinadas as condições de formação das mesofases e posteriormente foi avaliado o efeito da incorporação do precursor a base de titânio na estabilidade da mesofase.

Quantidades preestabelecidas de tensoativo Álcool Cetílico Etoxilado 20 OE e propoxilado 5 OP (Procetyl AWS, Figura 8(a)) foram adicionadas a uma determinada quantidade de fase oleosa (miristato de isopropila, Figura 8(b)) sob agitação a 25°C. Tanto o tensoativo quanto a fase oleosa foram escolhidos por apresentarem uma baixa toxicidade, o que possibilita várias aplicações em cosméticos, além das aplicações tradicionais em materiais mesoporosos. Em seguida adicionou-se a água deionizada (miliQ). As proporções utilizadas na síntese das mesofases estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2, analisou-se o efeito da variação de tensoativo.

Tabela 1: Proporções em volume de tensoativo, água e óleo utilizadas na síntese das mesofases com teor de óleo constante.

Formulações	% tensoativo	% água	% óleo	T/O
F1	75	5	20	0.25
F2	70	10	20	0.50
F3	65	15	20	0.75
F4	55	25	20	1.25

Tabela 2: Proporções em volume de tensoativo, água e óleo utilizadas na síntese das mesofases com teor de tensoativo constante.

formulações	% tensoativo	% água	% óleo	A/O
F5	60	5	35	0.14
F6	60	10	30	0.33
F7	60	15	25	0.60
F8	60	20	20	1

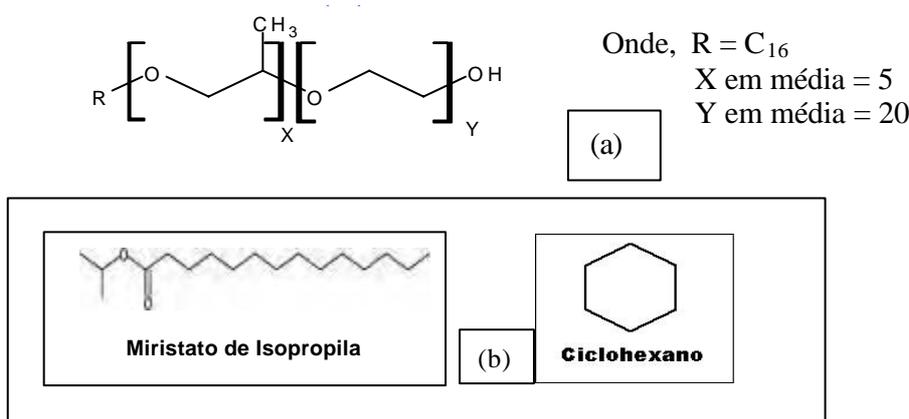


Figura 8: Fórmula estrutural do (a) álcool cetílico etoxilado 20 OE e propoxilado 5 OP e das (b) fases oleosas utilizadas.

### II.2.5.1 Incorporação de compostos de Titânio nas mesofases

A essas mesofases buscou incorporar o isopropóxido de titânio, porém observou-se a formação de precipitado e a separação de fase, provavelmente, devido à rápida hidrólise do alcóxido. Tentou-se, então incorporar uma suspensão coloidal a base de óxido de titânio preparada pelo procedimento descrito no item II.1, utilizando-se proporções  $H_2O/Ti = 2$  e  $PTSH/Ti = 0,2$ , com  $[Ti] = 0,5\text{mol/L}$ . As formulações F5 a F8 foram empregadas essa incorporação, porém foi verificado a desestruturação das mesofases pela adição de quantidade superior a 10% de suspensão. Visando aumentar o conteúdo de  $TiO_2$  nas mesofases e permitir um recobrimento contínuo da superfície das micelas com óxido metálico, efetuou-se a concentração da suspensão. Esta suspensão foi preparada utilizando-se isopropóxido de titânio, ácido paratoluenosulfônico (PTSH) e  $H_2O$  nas proporções  $H_2O/Ti = 2$  e  $PTSH/Ti = 0,2$  em isopropanol, e a concentração inicial de Ti ( $0,5\text{mol/L}$ ) foi aumentada em 4 vezes em evaporador rotativo.

No caso das amostras preparadas com a suspensão coloidal concentrada de  $\text{TiO}_2$  foi avaliado o efeito das razões molares entre o tensoativo (PROCETYL AWS) a fase oleosa (miristato de isopropila ou ciclohexano) e água deionizada (miliQ). As proporções utilizadas encontram-se listadas nas Tabelas 3 (miristato de isopropila) e 4 (ciclohexano). O tensoativo, a fase oleosa, a suspensão e, por último, a água foram misturados e agitados lentamente com uma bagueta por aproximadamente 5 minutos em um recipiente acondicionado em um banho Maria a  $70^\circ\text{C}$ , o que facilita a homogeneização. As proporções listadas nas tabelas 3 e 4 são diferentes das mesofases anteriores (tabelas 1 e 2), pois foram recalculadas considerando-se a adição da suspensão de  $\text{TiO}_2$ , o que aumenta o volume final da mistura e portanto altera as proporções. Porém, a mesofase de formulação inicial F5 originou as amostras nomeadas por M1 a M4 e as fases F5 a F8 resultou nas amostras nomeadas FC<sub>5</sub> a FC<sub>8</sub>.

As mesofases foram depositadas sobre lâmina de vidro, cobertas com lamínula e analisadas em um microscópio óptico de luz polarizada (Jenamed 2, Carl Zeiss – Jena), e por SAXS. Depois de secas, primeiramente ao ar e depois em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , e tratadas termicamente à  $400^\circ\text{C}$  por 2 h em atmosfera de  $\text{N}_2$  e mais 2h em  $\text{O}_2$ , os pós foram analisadas por adsorção-isotérmica de  $\text{N}_2$ .

Tabela 3: Proporções em volume de tensoativo, miristato de isopropila, água e suspensão coloidal concentrada (2mol/L) utilizadas na obtenção de mesofases.

Amostra	% tensoativo	% óleo	% água	% suspensão de $\text{TiO}_2$	A/O
M1	57,1	33,3	4,8	4,8	0,14
M2	54,5	31,8	4,5	9,1	0,14
M3	46,1	26,6	4,2	23,1	0,16
M4	43	25	3	29	0,12

Tabela 4: Proporções em volume de tensoativo, ciclohexano, água e suspensão coloidal concentrada utilizadas na obtenção das mesofases.

Amostra	% tensoativo	% de fase oleosa	% de água	% suspensão de $\text{TiO}_2$
FC5	54,5	31,8	4,5	9,1
	46,1	26,6	4,2	23,1
FC6	54,5	27,3	9,1	9,1
	46,1	23,1	7,7	23,1
FC7	54,5	22,7	13,6	9,1
	46,1	19,2	11,5	23,1
FC8	54,5	18,2	18,2	9,1
	46,1	15,3	15,3	23,1

## II.3. Caracterização

### II.3.1. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman das suspensões foram realizadas em um espectrômetro de rede holográfica equipado de um laser de estado sólido (785 nm), de um detector CCD e de uma sonda de fibra ótica utilizada tanto para o envio da radiação do laser e para coleta do sinal Raman, no laboratório LURE em Orsay, França.

### II.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

As análises de  $^{13}\text{C}$  RMN do estado sólido dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti e PTSH/Ti foram realizadas com a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS). As medidas foram realizadas em um espectrômetro Varian modelo Inova-300, empregando-se uma sonda com um rotor de  $\text{ZrO}_2$  girando em torno do ângulo mágico com pulso de  $36^\circ$  e  $101,2^\circ$ , período de relaxamento de 6 s e 150 s e alargamento de linha de 1,0 Hz e 20,0 Hz aplicado após a transformada de Fourier. Os valores do deslocamento químico foram referenciados em relação à solução de tetrametil-silano (TMS) a zero ppm. As deconvoluções dos espectros foram feitas com a utilização o programa PeakFit<sup>®</sup>.

### II.3.3. EXAFS E XANES

Devido ao caráter amorfo dos pós secos, eles foram analisados por EXAFS e XANES. Os espectros de EXAFS e XANES foram coletados no anel de armazenamento DCI (1,85 GeV e 300mA) do LURE em Orsay, França. Os espectros na borda K do titânio (4966eV) foram medidos na estação experimental D44 equipada com um monocromador com dois cristais de Si (311). A intensidade do feixe antes e após atravessar uma amostra foi medida com uma câmara de ionização preenchida com gás argônio. Os xerogéis foram triturados e prensados em forma de pastilhas com o auxílio de uma prensa isostática, cuja pressão exercida sobre a amostra foi de cerca de 250 MPa. Os espectros de EXAFS foram coletados em um intervalo de energia de 1100eV com passo de 2eV e 2s por ponto. Os espectros de XANES foram coletados em um intervalo de energia de 150eV com passo de 0,3eV e 1s por ponto.

As análises dos dados de EXAFS foram realizadas a partir das funções de McKale que utilizam a aproximação de onda esférica e ignoram a dependência em energia do elétron. A normalização dos dados de XANES foi feita através do programa ORIGIN<sup>®</sup>.

#### *II.3.4. Análise Térmica*

A termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) dos pós foram feitas em um equipamento SDT 600 Simultaneous DTA/TG da TA Instruments. Aproximadamente 30mg de amostra foi acondicionada em cadinho de alumina de 90 $\mu$ L e as análises foram realizadas em atmosfera de oxigênio com velocidade de aquecimento de 10°C/min, em temperatura variando de 20 a 1200°C.

#### *II.3.5. Difração de Raios X*

A identificação das fases cristalinas dos pós foi feita com auxílio da difração de raios X, utilizando-se um difratômetro para policristais Siemens D-5000 e radiação de CuK $\alpha$  monocromatizada por cristal curvo de grafite ( $\lambda = 1,548\text{\AA}$ ). O passo empregado foi de 0,05°/3s e intervalo angular de 10 a 80° (2 $\theta$ ). A integração da área dos picos de difração foi efetuada empregando o programa XFit<sup>®</sup>. O perfil dos pico de difração foi simulado com uma função de pseudo-Voight, após efetuar as correções do alargamento instrumental, do ruído de fundo, e da contribuição relativa ao Ka<sub>2</sub> do cobre. Após a integração dos picos o tamanho de cristalito foi determinado empregando a fórmula de Scherrer<sup>(51)</sup>.

#### *II.3.6. Reflexão especular de raios X*

A espessura, rugosidade e densidade aparente dos filmes foram determinadas a partir das curvas de reflexão especular de raios X. Empregou-se uma câmara de reflexão especular acoplada ao difratômetro de pó convencional da SIEMENS, D5000. Para a aquisição dos dados foi utilizada fenda primária e no feixe refletido, de 2 e 0,6 mm, respectivamente, e abertura do anteparo sobre a superfície da amostra de 0,01 mm. O feixe refletido foi monocromatizado por um cristal curvo de grafite (CuK $\alpha$   $\lambda = 1,548\text{\AA}$ ). Para cada amostra, o alinhamento da superfície do depósito foi efetuado por rotação em  $\theta - 2\theta$ , entre 0,1 e 6° (2 $\theta$ ) seguido de justes da geometria de modo a obter o máximo de reflexão. Os parâmetros estruturais das amostras foram calculados utilizando o programa REFSIMUL<sup>TM</sup>, que ajusta a equação de refletividade às curvas experimentais pelo método de mínimos quadrados.

### *II.3.7. Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo*

As características nanoestruturais das suspensões, dos filmes e dos pós foram estudadas através de medidas de SAXS realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas). A linha de SAXS é equipada com um monocromador ( $\lambda = 1.608 \text{ \AA}$ ), duas câmaras de ionização, um detector vertical localizado a cerca de 800 mm da amostra (a distância foi modificada de acordo com o dia em que a medida foi feita) e um analisador multicanal para registrar a intensidade do espalhamento  $I(q)$ , em função do módulo de espalhamento,  $q$ . O espalhamento parasita das fendas e do ar foi subtraído da intensidade total espalhada. As curvas resultantes foram normalizadas levando em consideração o decaimento natural da intensidade da radiação síncrotron, a sensibilidade do detector, a transmitância e espessura da amostra. Os estudos de evolução nanoestrutural durante o tratamento isotérmico foram realizados com auxílio de um forno de temperatura controlada e as medidas das amostras líquidas foram realizadas em porta-amostra especial para líquidos.

### *II.3.8. Isotermas de Adsorção-dessorção de $N_2$*

Informações sobre a textura das amostras foram obtidas através das isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$ , medidas na temperatura de ebulição de nitrogênio líquido (77K) em intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998 e usando o método volumétrico estático. Empregou-se o equipamento ASAP2010-Micrometrics, equipado com uma bomba molecular extra e transdutores para baixas ( $p < 10\text{mmHg}$ ) e altas ( $10 < p < 1000\text{mmHg}$ ) pressões. As amostras foram pré-tratadas a  $100^\circ\text{C}$  sob vácuo da ordem de  $10^{-3} \text{ mmHg}$  durante 18 horas para eliminar vapores adsorvidos na superfície das amostras. A área de superfície específica e a distribuição de tamanho de poros dos pós secos a  $110^\circ\text{C}$  ou tratados termicamente foi determinada utilizando-se o modelo de BET e de BJH, respectivamente<sup>(52)</sup>

## **II.4. Fundamentos dos métodos de caracterização**

### *II.4.1. Espalhamento de raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)*

Na análise dos filmes, suspensões ou pós por SAXS, uma partícula ou um grão são definidos como uma região de densidade eletrônica homogênea que pode ser formada por muitos

cristalitos(53). O sinal de SAXS resulta da diferença de densidade eletrônica entre a partícula (ou poro) e a vizinhança(54). No caso de pós, pode-se acompanhar a evolução da porosidade e o crescimento dos grãos, que são características importantes para a aplicação como membranas(11).

Ao irradiar uma amostra bifásica relativamente fina, com um feixe monocromático (luz visível, raios-X, neutrons, elétrons), pode-se observar o espalhamento da radiação na vizinhança angular próxima a do feixe transmitido. No caso de raios X, o espalhamento deve-se às heterogeneidades na densidade eletrônica do sistema. A dependência angular da intensidade espalhada por uma heterogeneidade está diretamente relacionada à densidade eletrônica através da transformada de Fourier. Considerando uma partícula de tamanho e forma qualquer, a intensidade espalhada é proporcional ao fator de forma  $P(q)$  desta partícula:  $I(q) \propto P(q)$ .

Em um sistema diluído, onde as partículas são isoladas uma das outras e não interagem entre si, a intensidade espalhada é descrita unicamente pelo fator de forma  $P(q)$  das diferentes partículas. A intensidade resultante é a soma das contribuições de cada partícula, de modo que para  $n$  partículas distribuídas ao acaso tem-se:

$$I(q) \propto \sum_n P_n(q) \quad (7)$$

Em um sistema concentrado, as partículas espalhadoras são numerosas e interagem entre si; assim o espalhamento dependerá das características geométricas de cada partícula e do arranjo espacial formado pelo conjunto. Nesse caso, a intensidade espalhada por um conjunto com  $N$  partículas é escrita da seguinte forma (55):

$$I(q) \propto N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (8)$$

onde,  $S(q)$  é o fator da estrutura do conjunto. Portanto, se as partículas estão correlacionadas,  $S(q)$  caracteriza o arranjo e contém todas as informações sobre as interações entre as partículas.  $S(q)$  pode assumir diferentes formas, de acordo com o arranjo das entidades espalhadoras. Em muitos casos, a presença de um máximo de espalhamento a baixos ângulos pode ser relacionada com a existência de correlações entre as posições dos centros espalhadores. A uma distância média de correlação,  $d$ , entre as partículas vizinhas pode ser determinada pelo valor da posição do máximo ( $q_{\text{máx}}$ ), empregando a relação:

$$d \approx \frac{2\pi}{q_{\text{máx}}} \quad (9)$$

O comportamento assintótico das curvas de SAXS,  $I(q)$ , para  $q \rightarrow 0$ , produzido por um sistema de duas densidades eletrônicas, é dado pela lei de Porod (55):

$$I(q) \sim \frac{A}{q^4} + B \quad (10)$$

onde  $A$  é proporcional a área da interface entre as partículas e a matriz líquida, e  $B$  é a contribuição das flutuações da densidade eletrônica na matriz e nas partículas. Em muitos sistemas as partículas não são densas, ou seja, são agregados que podem exibir estruturas com geometria fractal. Esses sistemas são caracterizados pela auto-similaridade geométrica em qualquer escala de resolução espacial, isto é, mudando-se a escala de tamanho observam-se estruturas similares. Nesse caso, a intensidade  $I(q)$  é proporcional a  $q^{-D}$ , onde  $D$  é a dimensão fractal. Esta lei de potência é válida para valores intermediários de  $q$ , cuja localização e extensão dependem do tamanho das partículas primárias e de seus agregados.

A Figura 9 apresenta um exemplo de curva de SAXS<sup>(56)</sup>, onde é possível se observar diferentes regiões. A região de Porod (altos valores de  $q$ ) fornece informações sobre a superfície das partículas. A região de Guinier fornece informação sobre o tamanho das partículas ( $R$ ) maiores ou agregados e a região de  $q$  intermediária está relacionada a existência de estruturas fractais. Na região de Bragg ocorre o fenômeno de difração dos raios-X.

A intensidade do espalhamento produzida por amostras contendo múltiplos ( $n$ ) níveis estruturais pode ser descrita pela equação semi-empírica proposta por Beaucage et al<sup>(57)</sup> que descreve a tendência assintótica das regiões de Guinier e Porod e leva em consideração os efeitos da correlação:

$$I(q) \sim \sum_{i=1}^n G_i e^{-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}} + B_i e^{-\frac{q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}} \cdot \frac{\text{erf}(q R_{gi} / \sqrt{6})}{q} S_i(q) \quad (11)$$

onde  $R_g$  é o raio de giro do objeto espalhador e os parâmetros  $G$ ,  $B$  e  $P$  dependem do contraste de densidade eletrônica, do tamanho e da forma dos objetos. O afastamento da lei de Porod, na qual o expoente  $P$  é 4, é um indicativo do grau de rugosidade da superfície das partículas.

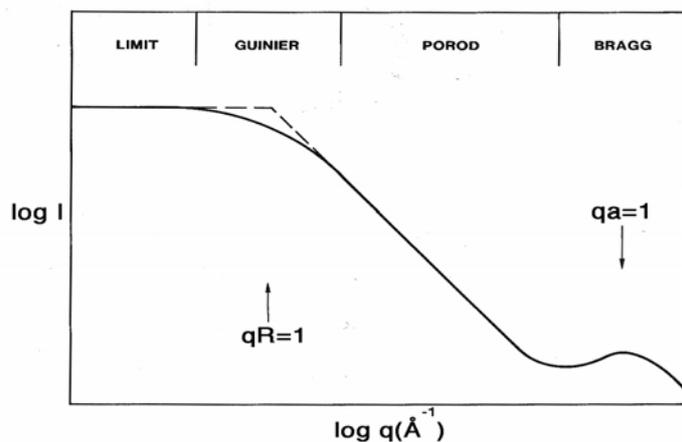


Figura 9: Diagrama esquemático das principais regiões das curvas de SAXS<sup>(56)</sup>

A função de estrutura  $S(q)$  para nano-objetos esféricos, onde a correlação resulta da interação entre esferas duras é dada por:

$$S(q) = 1 / (1 + k \cdot ?) \quad (12)$$

sendo  $k = 8V/V_0$ , o fator de empacotamento ou compassidade, onde  $V$  é o volume médio disponível para cada esfera e  $V_0$  é o volume médio efetivamente ocupado por cada esfera. O fator  $?$  depende da distância média de correlação entre esferas ( $d$ ), sendo:  $? = 3[\text{sen}(qd) - qd \cos(qd)] / (qd)^3$ .

Outro modelo utilizado descreveu a função de estrutura é o de esferas diluídas, onde:

$$S(q) = [1 + 8V_1 \cdot ?(2qR)] \quad (13)$$

onde:

$$?(2qR) = \frac{3 \cdot [\text{sen}(2qR) - 2qR \cdot \cos(2qR)]}{(2qR)^3} \quad (14)$$

e  $V_1 = \frac{N \cdot v}{V}$  onde  $V_1$  é o volume da partícula,  $N$  é o número de partículas/unidade de volume e  $V$  é o volume da amostra analisado. Ou seja,  $V_1$  é a fração de volume ocupado pelas partículas dado por:

$$V_1 = \frac{4/3 \cdot ? \cdot R^3}{d^3} \quad (15)$$

Esse modelo somente é válido para  $V_1 < 0,12$ .

### II.3.2. Reflexão Especular de Raios X (RERX)

Na reflexão especular total dos raios X a radiação penetra muito pouco no interior da amostra e a intensidade refletida revela particularidades estruturais da superfície. Desta forma, a análise da intensidade refletida é um bom método para o estudo das superfícies que apresentam variações da densidade eletrônica devido à porosidade superficial, camadas de corrosão, presença de filmes com composição diferente, etc<sup>(58)</sup>.

A intensidade refletida da superfície lisa de um espelho de vidro, por exemplo, varia com o ângulo de incidência da radiação ( $\theta$ ). O ângulo crítico (definido a seguir) e o tipo de curva observada são determinados essencialmente pela densidade eletrônica do material e, portanto, pode fornecer informações sobre a estrutura da superfície de sistemas sólidos ou líquidos. Se a interface do espelho é definida exatamente no limite entre dois meios homogêneos, a teoria da dispersão prediz a forma teórica da curva de reflexão<sup>(59)</sup>.

O experimento de reflexão pode ser dividido em reflexão especular e não especular. Na reflexão especular o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. Na análise da estrutura das superfícies considera-se, geralmente, a reflexão como sendo especular. O índice de refração da maioria dos materiais condensados é menor que o índice de refração do ar, de forma que a reflexão especular do feixe incidente de comprimento de onda  $\lambda$  ocorre abaixo de um ângulo crítico. Acima deste ângulo a refletividade diminui exponencialmente, e para uma superfície perfeitamente lisa é dada pela equação<sup>(60)</sup>:

$$R(\theta) \approx R_f \left| \frac{1}{\cos \theta} \exp\left(i \frac{4\pi z}{\lambda} \sin^2 \theta\right) \right|^2 \quad (16)$$

Onde  $R_f$  é a reflectividade de Fresnel dada por:

$$R_f \approx \frac{1 - \frac{1}{\cos^2 \theta}}{2} \quad (17)$$

O valor do ângulo crítico ( $\theta_c$ ) é dado por:

$$\theta_c \approx 4 \sqrt{(\rho_2 - \rho_1)} \quad (18)$$

Sejam  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  as densidades eletrônicas das diferentes fases, ilustradas na Figura 10.

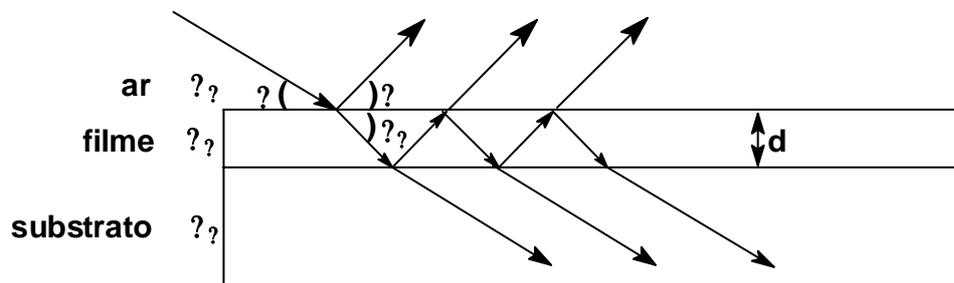


Figura 10: Representação esquemática do fenômeno de REX em filmes finos.

Acima do ângulo crítico as curvas de reflexão apresentam franjas resultantes da interferência construtiva entre os feixes refletidos pela superfície do filme e pela interface com o substrato. A separação entre os máximos ou mínimos das franjas de interferência permite calcular a espessura ( $L$ ) do filme, a partir da relação:

$$R = R_f \left| \frac{(n_3 - n_2) \exp\left[-\frac{4\pi(\frac{n_2}{n_1})^2 L}{\lambda} \right] + \frac{n_2}{n_3} \exp\left[-\frac{4\pi(\frac{n_2}{n_1})^2 L}{\lambda} \right]}{n_3} \right|^2 \quad (19)$$

Onde  $n_1$  e  $n_2$  é a rugosidade da superfície e do substrato, respectivamente.

Deste modo, a comparação entre os resultados experimentais e a curva teórica dada pela equação (19), permite determinar a densidade e a espessura das camadas superficiais. Além disto, informações sobre a rugosidade podem ser obtidas a partir do decaimento exponencial da amplitude das franjas de interferência, como mostra a Figura 11.

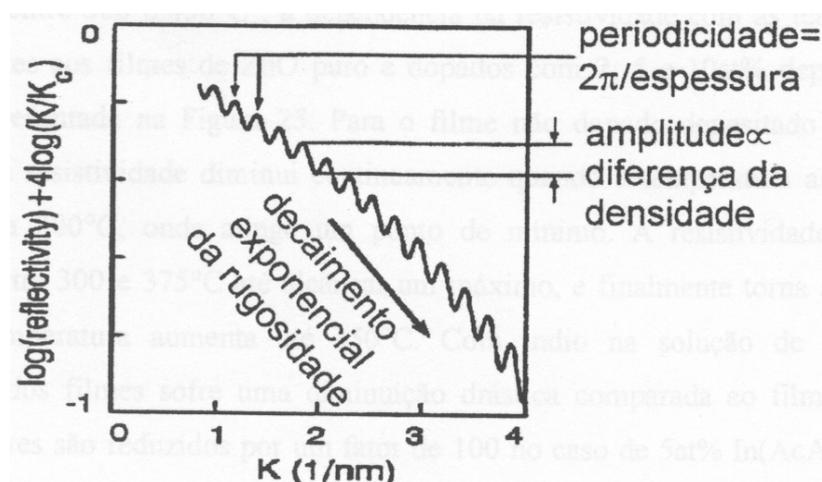


Figura 11: Representação esquemática da curva de RERX, indicando como calcular a espessura, densidade e rugosidade.

### II.3.3. Espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS e XANES)

A espectroscopia de absorção de raios X, conhecida como EXAFS, é baseada na medida do coeficiente de absorção em função da energia após a borda de absorção de um determinado elemento químico<sup>(61)</sup>. A borda de absorção pode ser definida como o limite da energia a partir do qual ocorre a ejeção de um elétron de uma camada mais interna para o contínuo.

A probabilidade do fóton ser absorvido por elétrons de uma determinada camada depende do estado inicial (nível mais interno) e final do elétron (do fotoelétron ejetado). O fotoelétron pode ser representado como uma onda que se propaga a partir do átomo central absorvedor. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento primário (Figura 12(a)). Quando o átomo absorvedor está rodeado por átomos vizinhos o feixe primário será retroespalhado (Figura 12(b)) e o resultado final será a soma das ondas espalhadas e retroespalhadas. A interferência entre a onda espalhada pelo átomo absorvedor e a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos origina uma variação senoidal conhecida como sinal de EXAFS<sup>(62)</sup> (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

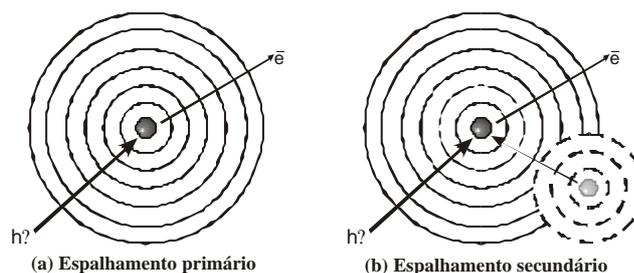


Figura 12: Representação do fenômeno de espalhamento primário(a) e secundário(b) de raios X<sup>(62)</sup>.

A Figura 13 apresenta o exemplo de um espectro de absorção de raios X em função da energia do feixe de raios X incidente próximo da borda de absorção do titânio. Observa-se um aumento abrupto da absorção quando a energia dos fótons atinge o valor de  $E_K$ , que é a borda de absorção, ou seja, o valor da energia de ligação dos elétrons da camada k do titânio. As oscilações de um espectro de absorção de raios X em função da energia revelam a presença de vizinhos em torno do átomo central absorvedor.

O sinal de EXAFS  $\chi(E)$  é obtido após efetuar a normalização pela absorção atômica  $\mu_0(E)$ , que corresponde ao coeficiente de absorção do átomo absorvedor isolado, e da subtração da absorção antes da borda de absorção  $\mu_1(E)$  dos espectros de  $\mu(E)$ . A absorção atômica  $\mu_0(E)$  é geralmente calculada pelo ajuste de um polinômio de ordem 3, 4 ou 5 na região de EXAFS, e a absorção da pré-borda  $\mu_1(E)$  a partir da regressão linear para valores de energia inferiores a  $E_0$ . A absorção normalizada  $\chi(E)$ , ou simplesmente sinal de EXAFS, em relação a absorção atômica  $\mu_0(E)$  e a absorção da pré-borda  $\mu_1(E)$ , calculados a partir de dados experimentais  $\mu(E)$  é dada por:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E) - \mu_1(E)} \quad (20)$$

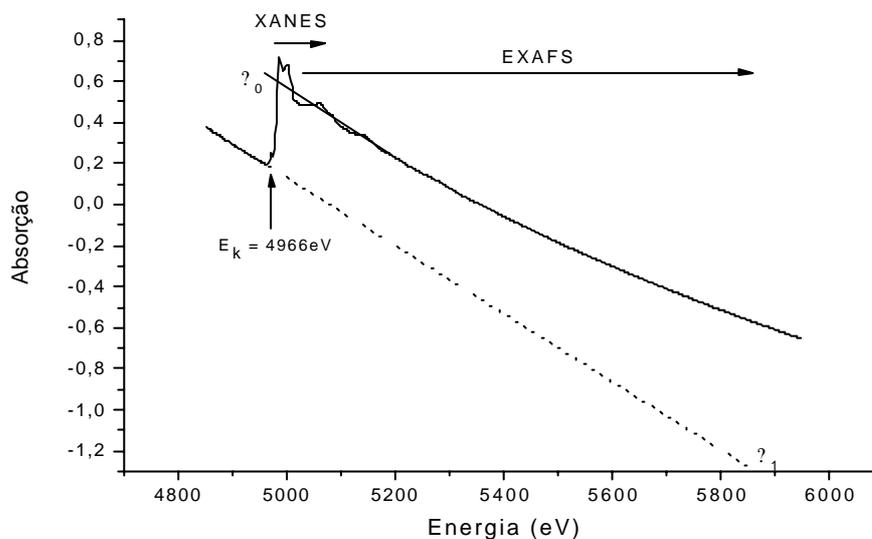


Figura 13: Espectro de absorção de raios X em função da energia próximo a borda  $K$  do átomo de titânio.

O sinal  $\chi(k)$  no espaço de vetores de onda  $k$  pode ser expresso como uma soma de oscilações senoidais, segundo a equação:

$$\chi(k) = \sum_{i=1}^N \frac{S_0^2}{k \cdot r_i^2} N_i |f_i(\theta, k, r_i)| \sin(2 \cdot k \cdot r_i + \phi_c(k) + \phi_i(k)) e^{-2 \cdot \mu_i \cdot k^2 \cdot r_i} \quad (21)$$

onde o vetor da onda do fotoelétron é definido por:

$$k = \sqrt{\frac{8 \cdot m_e \cdot (h^2 \cdot E_0)}{\hbar^2}} \quad (22)$$

Sendo  $m_e$  a massa do elétron,  $h$  a constante de Planck,  $h^2$  a energia do fóton incidente e  $E_0$  a energia de ionização.

Os termos da equação que descreve o sinal de EXAFS,  $\chi(k)$  são divididos em parâmetros estruturais e eletrônicos<sup>(62)</sup>, a saber:

Parâmetros eletrônicos:

- $S_0^2$ : termo de redução devido aos efeitos multi-eletrônicos,
- $\lambda(k)$ : livre caminho médio do elétron ejetado;
- $f_i(\theta, k, r)$ : amplitude de retroespalhamento segundo a direção  $\theta$  em relação ao da onda incidente para o  $i$ ésimo átomo vizinho;
- $d_c$ : defasagem da função de onda do fotoelétron ao atravessar o potencial devido ao átomo central;
- $f_i$ : defasagem da função de onda do fotoelétron ao atravessar o potencial devido ao  $i$ ésimo átomo retrodifusor.

Parâmetros estruturais:

- $s_i$ : fator de Debye-Waller para o  $i$ ésimo vizinho;
- $r_i$ : distância entre o átomo absorvedor e um  $i$ ésimo átomo vizinho;
- $N_i$ : número de vizinhos.

As funções de fase e amplitudes podem ser calculadas através de métodos semi-empíricos com diferentes aproximações para a modelização da função de onda do fotoelétron<sup>(60)</sup>, como é o caso das funções de ondas planas tabeladas por Teo e Lee<sup>(63)</sup>, e das funções de onda esférica de Mackale<sup>(64)</sup>. As funções obtidas com esses métodos são calculadas para um par isolado de átomos localizados a uma determinada distância interatômica. As funções de fase e amplitude podem ser também obtidas através da extração experimental a partir de compostos usados como referência. Esse método é sempre mais eficiente, se as estruturas da referência e da amostra são próximas. Neste caso, a transferência de funções de amplitude, de defasagem e de livre caminho médio do composto padrão para o material estudado é muito eficaz. Além disso, como o procedimento de

extração do espectro de EXAFS é o mesmo para os dois compostos (padrão e amostra), a precisão é maior.

No caso do uso de funções de fase e amplitudes teóricas, é necessário testar essas funções em compostos de referência, cuja estrutura é bem conhecida, para poder determinar os termos de defasagem e do livre caminho médio do fotoelétron. No caso das amostras analisadas nessa tese, foram utilizadas funções de fase e amplitude de retrodifusão extraídas dos compostos de referência (anatásio e rutilo). A simulação numérica pode ser feita sobre o espectro total  $k^2(k)$ , mas é geralmente mais prático separar a simulação por esferas de coordenação, pois o número de parâmetros a ser ajustado é menor. Para isso, isola-se a contribuição  $k^2(k)$  de cada esfera de coordenação através de um filtro na transformada de Fourier inversa.

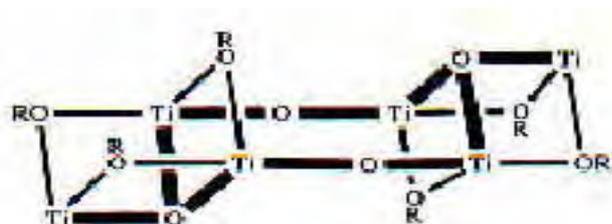
CAPÍTULO III:

Efeito da modificação química do  
 $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  nos produtos de hidrólise

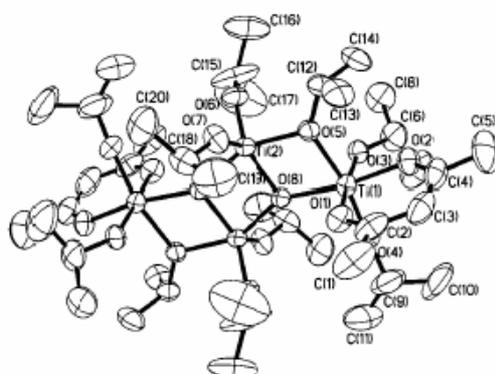
### III.1. Motivação

O estudo dos complexos organometálicos e dos compostos de coordenação de titânio é motivado pela aplicação desses em diversas áreas da química. No caso específico do processo sol-gel o conhecimento da estrutura dos alcóxidos modificados por espécies complexadas derivadas do ácido acético, ácido metacrílico e acetilacetona e dos produtos de hidrólise, é fundamental no entendimento dos mecanismos envolvidos na formação da rede do óxido<sup>(65)</sup>. O melhor entendimento do processo sol-gel requer uma caracterização apurada das espécies formadas durante as etapas iniciais de hidrólise e condensação o que requer o emprego de diferentes técnicas espectroscópicas complementares como IRFT, Raman, RMN, EXAFS e XANES, etc.

A elevada reatividade hidrolítica do alcóxido de titânio usado como precursor no processo sol-gel, dificulta o controle das reações de hidrólise e condensação. A modificação desses precursores pela adição de ligantes multidentados é uma estratégia muito empregada para controlar os produtos de hidrólise. Quando o alcóxido de titânio,  $Ti(OR)_4$  reage com o ácido carboxílico,  $nHOAc$ , compostos de fórmula geral  $Ti_6O_4(OAc)_{4n}((OR)_{16-4n})$  [ $OAc=$  acetato;  $R= Et$  <sup>(66)</sup>,  $Pr^i$  <sup>(67)</sup>,  $Bu^n$  <sup>(68)</sup>] foram isolados e caracterizados. Muitos complexos formados por  $Ti(OR)_4$  modificados por ácidos carboxílicos foram estruturalmente caracterizados e adotaram arranjos similares ao demonstrado na Figura 14(a), independente do alcóxido e do ácido carboxílico<sup>(69)</sup>.



(a)



(b)

Figura 14: (a) Representação esquemática para o arranjo do esqueleto de compostos de Ti oxo, alcóxi e acetato<sup>(69)</sup>. (b) Estrutura ORTEP do complexo obtido por Bowmaker<sup>(65)</sup>.

Jung e colaboradores<sup>(70)</sup> estudaram a estabilidade de alcóxidos de titânio modificados. Eles fizeram a variação da razão molar do agente quelante em relação ao metal, e utilizaram também diferentes agentes quelante (Acac, metilacetoacetato e etilacetona). As razões molares utilizadas foram de 1:1, 2:1 e 3:1 e a razão de hidrólise foi mantida fixa em 2. Foi observado tanto nos complexos com apenas 1 grupo Acac coordenado, como com dois, resultando em expansão da coordenação do Ti para 5 e 6, respectivamente. Esses estudos relatam que mesmo após a hidrólise o ligante Acac permanece ancorado à superfície da partícula de TiO<sub>2</sub>.

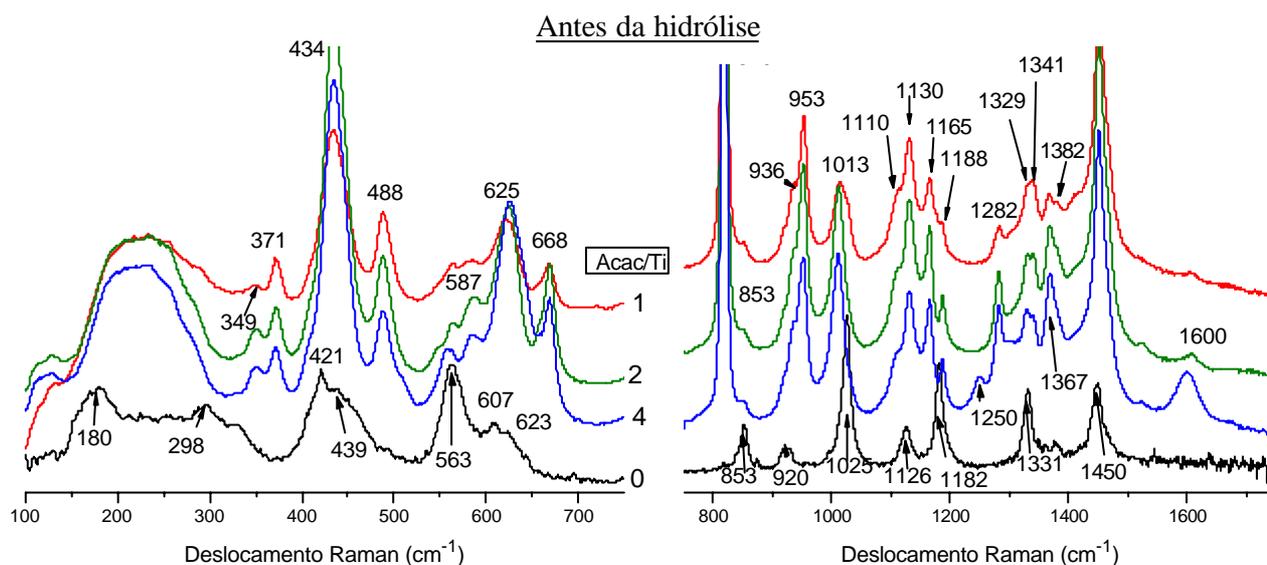
Bowmaker e colaboradores<sup>(65)</sup> evidenciaram a formação de um dímero de fórmula unitária [(acac)(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>TiO(OPr<sup>j</sup>)TiO(OPr<sup>j</sup>)<sub>2</sub> onde os átomos de titânio estão interligados através de pontes óxido, utilizando uma razão Acac/Ti = 0,5 e H<sub>2</sub>O/Ti = 0,5. Nesse dímero um átomo de Ti complexados por um grupo Acac é octaedricamente coordenado e o outro Ti assume uma coordenação 5, formando um arranjo do tipo pirâmide de base quadrada distorcida. Os oxigênio são tri-coordenados pelo átomo de Ti.

Colóides estáveis de TiO<sub>2</sub> podem ser preparados usando como precursor Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>acac, derivado da modificação do isopropóxido de Ti com acetilacetona. Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>acac é uma espécie monomérica, onde o Ti assume uma coordenação 5. A diluição desse precursor em etanol leva à substituição dos grupos isopropóxi por grupos etóxi e ocorre a formação de espécies oligoméricas em equilíbrio com os monômeros, antes da hidrólise<sup>(71)</sup>. Babonneau e colaboradores<sup>(71)</sup> estudaram os processos de hidrólise e condensação de um alcóxido de titânio modificado com Acac, Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>acac em função da razão H<sub>2</sub>O/Ti. Para uma razão molar H<sub>2</sub>O/Ti = 1 os grupos OPr<sup>i</sup> em posição trans são removidos dando origem à espécies diméricas onde os átomos de Ti são ligados por pontes OH. Os grupos alcóxi remanescentes são removidos com razões H<sub>2</sub>O/Ti maiores que 1, e a hidrólise é quase completa para H<sub>2</sub>O/Ti= 3. Alguns grupos Acac começam a ser substituídos usando H<sub>2</sub>O/Ti= 2, porém, os grupamentos Acac permanecem ligados aos átomos de Ti mesmo com grandes excessos de água. As partículas coloidais obtidas nessas condições são da fase anatásio com grupos acetilacetato ligados à superfície<sup>(71)</sup>. Sanchez e colaboradores<sup>(15)</sup> utilizaram Acac como agente quelante do n-butóxido de titânio e avaliaram a função de diferentes ácidos no controle da agregação das partículas. Observaram que o ácido para-toluenossulfônico (PTSH) parece ter um papel particular na estabilização das nanopartículas, acomodando melhor o Acac na superfície do TiO<sub>2</sub> e resultando em xerogéis dispersáveis sem agregação, o que não foi observado nos outros ácidos analisados, perclórico e nítrico<sup>(15)</sup>. Devido a esse comportamento peculiar, o controle da acidez pela adição de PTSH foi analisado nesse trabalho.

Dependendo das razões de hidrólise e de complexação utilizadas, se formam intermediários e produtos finais diferentes, então, é importante que se entenda os intermediários, para que se possa controlar os produtos da hidrólise durante o processo sol-gel. A caracterização dos produtos antes e depois da hidrólise, utilizando diferentes razões Acac/Ti e PTSH/Ti é o que está apresentado nesse capítulo.

### III.1.1. Efeito da proporção Acac/Ti

As amostras preparadas com diferentes proporções Acac/Ti foram analisadas antes e após a hidrólise ( $H_2O/Ti=4$ ) por espectroscopia Raman. Os espectros correspondentes ao  $Ti(OPr^i)_4$  e das amostras antes e após a hidrólise com teor de ácido constante ( $PTSH/Ti=0,2$ ) são apresentados na Figura 15. As bandas assinaladas no espectro são referentes aos grupos ligantes Acac e isopropóxido que se encontram atribuídos na Tabela 5.



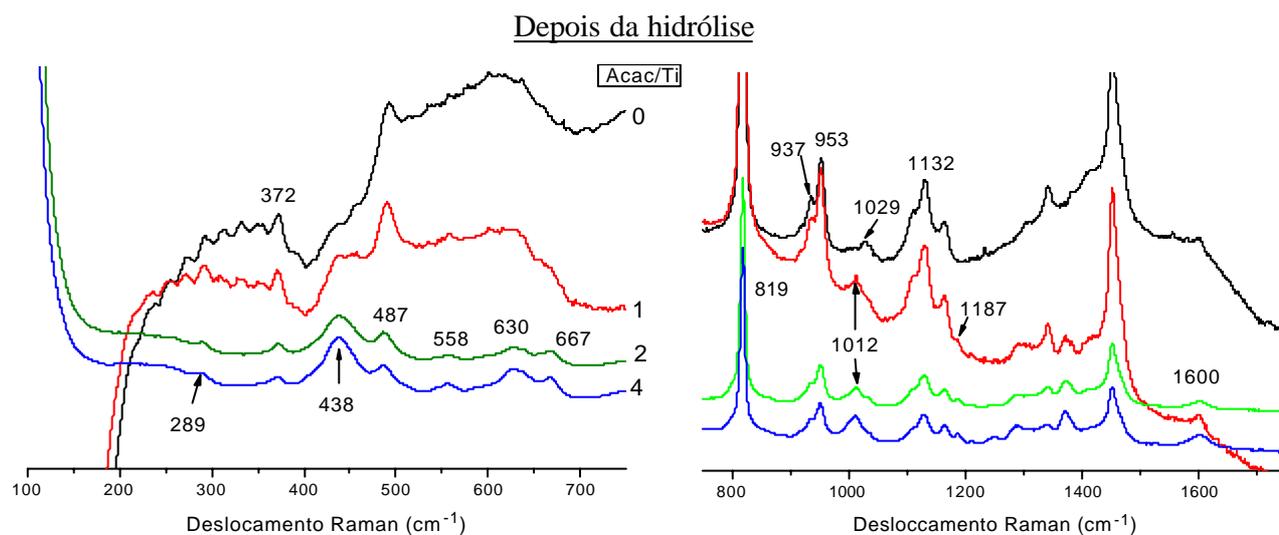


Figura 15: Espectros de Raman das suspensões preparadas com diferentes razões Acac/Ti antes e depois da hidrólise,  $H_2O/Ti=4$ .

Tabela 5: Atribuições das bandas observadas nos espectros Raman.

Nº de onda/ $cm^{-1}$	Atribuições	Tipo de ligação
935	?(C-CH <sub>3</sub> )+?(O::C::C)	Acac ligado <sup>(65)</sup>
954	? <sub>anel</sub> (Acac-Ti)+?(CH <sub>3</sub> )	Acac ligado <sup>(65)</sup>
1250	?(C-C=C)+?(C-CH <sub>3</sub> )+?(OH)	Acac livre <sup>(72)</sup>
1283	?(C-C=C-O)+?(C=O)+?(OH)	Acac livre <sup>(72)</sup>
1600	?(C=O)+?(OH)	Acac livre <sup>(72)</sup>
1013	?(C-O)+?(CH <sub>3</sub> )	Isopropóxido de Ti
564	Ti-isopropóxido	Ligação terminal
625	?(TiO)	Ponte oxo <sup>(65)</sup>

A banda intensa característica das fases cristalinas anatásio, broquita e rutilo localizada em  $\sim 140\text{ cm}^{-1}$  não é observada mesmo após a hidrólise, indicando a ausência destas estruturas nos produtos das reações. As bandas de estiramento ?(C-O),  $1013\text{ cm}^{-1}$  e ?(Ti(OPr<sup>i</sup>)),  $564\text{ cm}^{-1}$  associadas à presença do grupo ligante isopropóxido são observadas tanto antes quanto depois da hidrólise. Este fato indica que alguns grupos isopropóxido permanecem ligados ao titânio mesmo após a hidrólise.

As bandas em  $935$  e  $954\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao grupo Acac ligado ao Ti, são evidentes em todos os espectros, sugerindo que mesmo após a hidrólise algumas moléculas de Acac permanecem complexadas ao metal. Por outro lado, a ausência das bandas de estiramento ?(C=O) da forma enólica do Acac nas amostras preparadas com  $Acac/Ti = 2$  sugere que a acetilacetona foi totalmente consumida na reação de complexação. Este não é o caso da amostras preparada com  $Acac/Ti = 4$  onde a banda de Acac livre é claramente observada em  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Os pós obtidos após a secagem foram analisados por RMN, EXAFS, XANES.

Na Figura 16 estão apresentadas os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  dos pós correspondentes às sínteses efetuadas com diferentes razões Acac/Ti e com razão PTSH/Ti fixa em 0,2. Nas regiões em destaque foi efetuada a deconvolução dos picos sobrepostos e calculadas razões entre as áreas relativas das espécies diferentes. As ressonâncias dos carbonos referentes às diferentes espécies observadas estão atribuídas na figura.

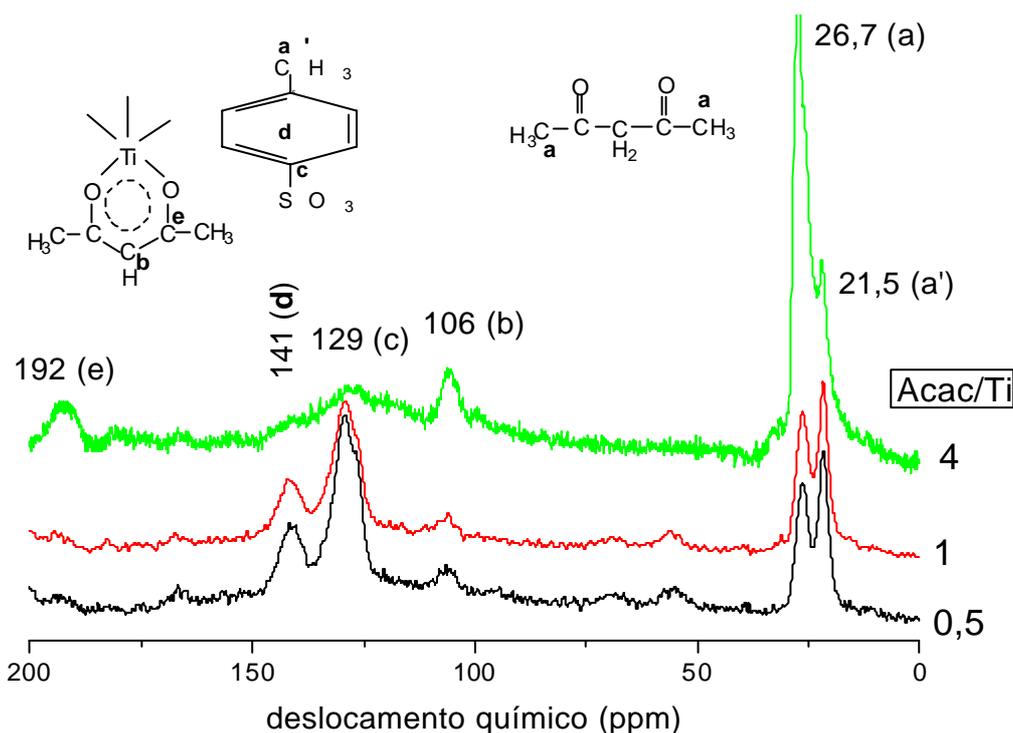


Figura 16: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos pós com diferentes razões Acac/Ti, PTSH/Ti = 0,2 e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 4$ .

Pode-se observar no espectro quatro conjuntos de bandas, entre 20 e 30 ppm, ~106 ppm, entre 125-145 ppm e em torno de 190 ppm. As ressonâncias localizadas em 21,7 e 26,4 ppm são atribuídas aos grupos metílicos do PTSH e do Acac, respectivamente. Os outros grupos de ressonâncias localizados em 106, 128, e 141 ppm correspondem ao  $^{13}\text{CH}$  do ligante acetilacetato e a ressonância dos grupos CH e dos carbonos quaternários do anel aromático do PTSH<sup>(15)</sup>. As ressonâncias localizadas em torno de 190 ppm são atribuídas ao C ligado ao oxigênio no acetilacetato.

O aumento da razão Acac/Ti de 0,5 para 4 afeta consideravelmente a forma dos picos na região 20-30 ppm. Enquanto para as razões 0,5 e 1 a amplitude do pico referente ao  $\text{CH}_3$  do PTSH (**a'**) é um pouco maior que o pico referente ao Acac (**a**), para Acac/Ti= 4 a ressonância do  $\text{CH}_3$  do PTSH é menos intensa. Porém, o cálculo da área relativa entre as bandas **a'/a** (Figura 17) revela uma pequena

diminuição da razão. O pico em 21,7 ( $a'$ ) apesar de diminuir de intensidade (na amostra com  $Acac/Ti=4$ ), fica mais alargado e mantém a relação  $a'/a$  comparável a das outras amostras. Esse mesmo comportamento foi observado na deconvolução das ressonâncias entre 100-145 ppm (Fig. 16), onde nota-se que os picos em 126 e 141 ppm diminuem de intensidade, porém ficam muito alargados. A região em torno de 190 ppm está relacionada com o Acac ligado ao titânio. A observação de apenas um pico em 192 ppm é atribuída a uma única molécula de Acac ligada ao titânio, enquanto o desdobramento em dois picos indica a presença de duas moléculas de Acac ligadas<sup>(70)</sup>. Esse desdobramento foi observado apenas na razão  $Acac/Ti = 4$ , e a razão entre os picos (189)/(193) é de 0,91. Esse resultado indica que a adição de Acac em excesso favorece a formação de pelo menos duas espécies diferentes formadas pela complexação dos átomos de Ti pelo Acac.

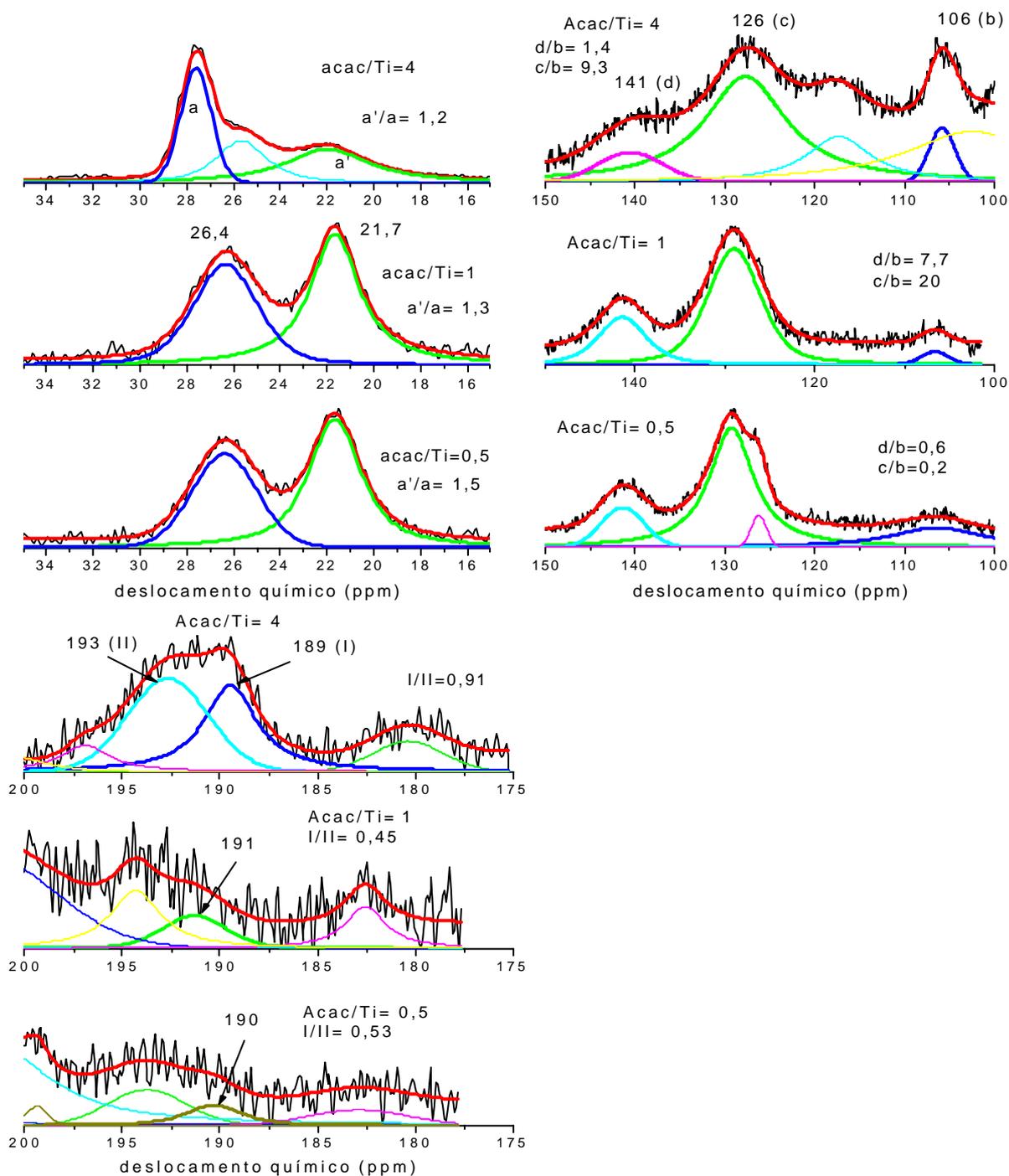


Figura 17: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  das regiões deconvoluídas. Linha preta corresponde ao espectro experimental.

Finalmente é importante destacar que as ressonâncias do CH do ligante  $\text{OPr}^i$  em  $\sim 78,5$  e  $76,4$  ppm não são observadas nos espectros. O fato do grupo  $\text{OPr}^i$  ligado ao Ti ter sido observado nos

espectros Raman das suspensões e a ausência desse ligante nos pós analisados por RMN indica que eles foram eliminados durante a secagem. Assim sendo, a reação de hidrólise é aparentemente favorecida pela evaporação da solução.

Informações complementares sobre o número de grupos ligados ao titânio foram obtidas por EXAFS e XANES. Na Figura 18 são apresentados os espectros de XANES e da região pré-borda das soluções antes da hidrólise e dos pós secos preparados com diferentes razões Acac/Ti, bem como de uma referência de anatásio e outra contendo o alcóxido de titânio dissolvido em uma solução alcoólica de PTSH (PTSH/Ti=0,2). Como esperado na região de pré-borda do anatásio são observados três picos característicos da transição  $1s \rightarrow 3p$  dos átomos de Ti coordenados a 6 átomos de oxigênio. Essa estrutura do pré-pico tem sido utilizada para distinguir entre íons de  $Ti^{4+}$  com coordenação octaédrica ou tetraédrica<sup>(73)</sup>. Quando o titânio é coordenado tetraedricamente observa-se apenas um pico<sup>(73)</sup> de maior intensidade próximo a 4970eV, como é o caso da solução não hidrolisada preparada com Acac/Ti = 0 e PTSH/Ti= 0,2. A intensidade desse pico diminui continuamente além de sofrer um deslocamento para região de maior energia à medida que a proporção Acac/Ti aumenta. Na amostra com Acac/Ti= 4 nota-se o aparecimento de um ombro em 4969 eV, sugerindo um aumento do número de coordenação do Ti em relação ao  $Ti(OPr^i)_4$ . No entanto, a forma do espectro na região de pré-borda é bastante diferente do esperado para o titânio em coordenação tetraédrica ou octaédrica. Esse fato pode resultar da presença de espécies com número de coordenação 5 ou da mistura de Ti tetraédrico e octaédrico.

A forma do espectro de XANES na região da pré-borda para os pós obtidos após a hidrólise não sofre grandes alterações com a razão Acac/Ti. Entretanto, a forma dos espectros é sensivelmente diferente do observado para o Ti coordenado octaedricamente ou tetraedricamente. Os dois picos localizados em 4971 e 4974 eV, bem como o ombro na região de menor energia sugere a existência de titânio em coordenação 5 ou então que há uma mistura de espécies tetraédricas e octaédricas.

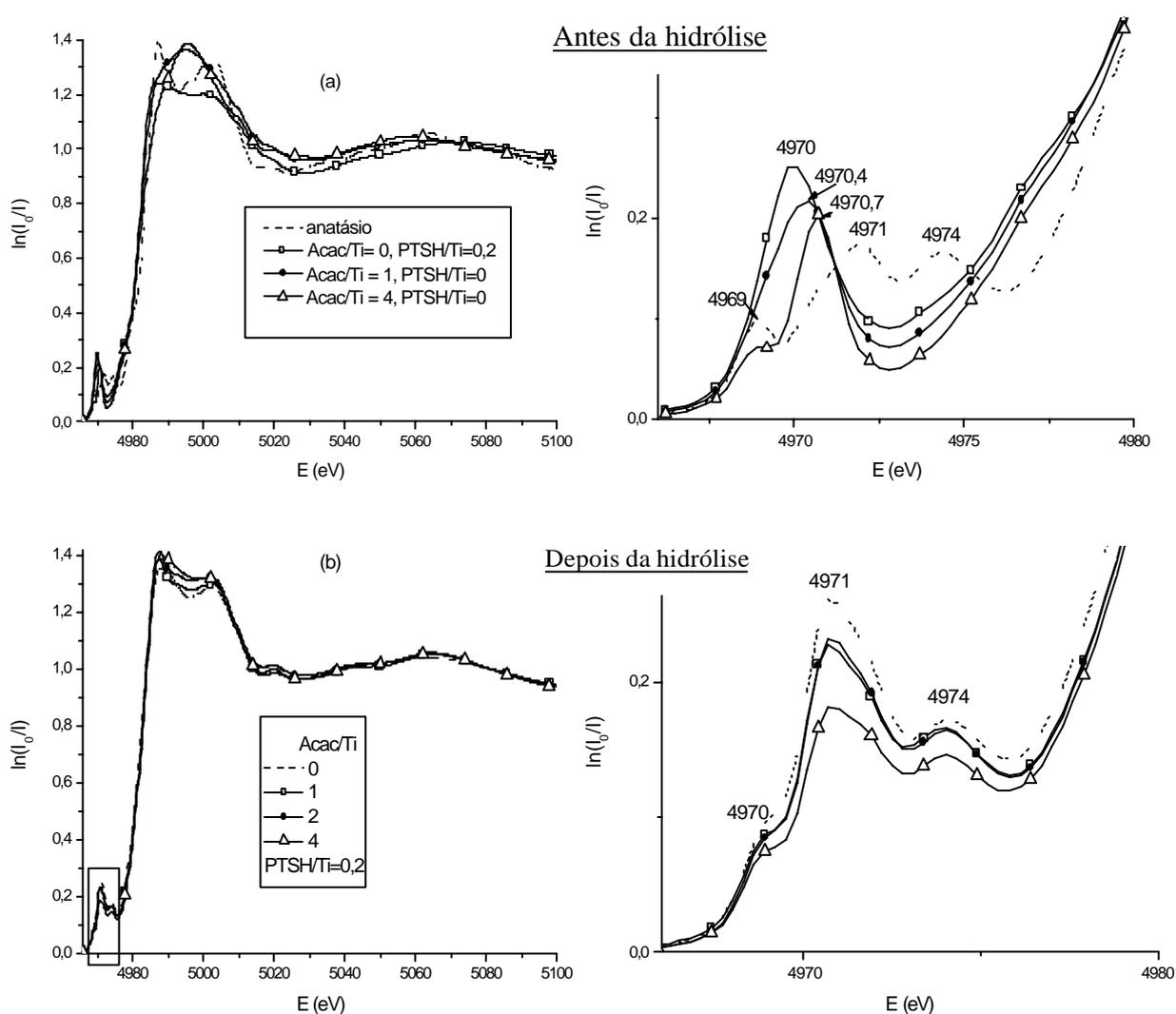


Figura 18: Espectros de XANES das soluções não hidrolisadas e dos pós obtidos com diferentes razões  $Acac/Ti$ ,  $PTSH/Ti=0,2$  e  $H_2O/Ti=4$ .

Na Figura 19 estão apresentadas as transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS dos pós preparados com diferentes razões  $Acac/Ti$ . Todos os espectros apresentam 2 picos nomeados A e B, relacionados à presença de átomos da primeira e segunda esfera de coordenação do átomo de Ti, respectivamente. O pico A está relacionado com a coordenação dos átomos de Ti pelo átomo de oxigênio. Esse pico encontra-se em fase com o observado no anatásio, confirmando tratar-se da coordenação Ti-O. Por outro lado, a amplitude do pico A nas amostras é muito inferior à observada no anatásio. O que pode ser consequência do menor número de coordenação ou de um fator de Debye-Waller elevado. Observa-se ainda a presença de um segundo pico (B), também em fase com o segundo

pico da anatásio, sugerindo a presença de átomos de Ti na segunda esfera de coordenação. Entretanto, para todas as amostras o segundo pico é pouco definido apresentando amplitude inferior à observada no anatásio. Essas diferenças podem ser resultantes da coexistência de átomos de Ti tetra- e octacoordenados, como sugerem os resultados de XANES. Além disso, no caso de alcóxidos de titânio modificados pode existir uma deformação no ângulo de ligação Ti-O-Ti<sup>(73)</sup> dos octaedros e em razão disso, a distribuição da distância de ligação Ti-O, na primeira esfera de coordenação, passa a ser diferente daquela observada para a anatásio.

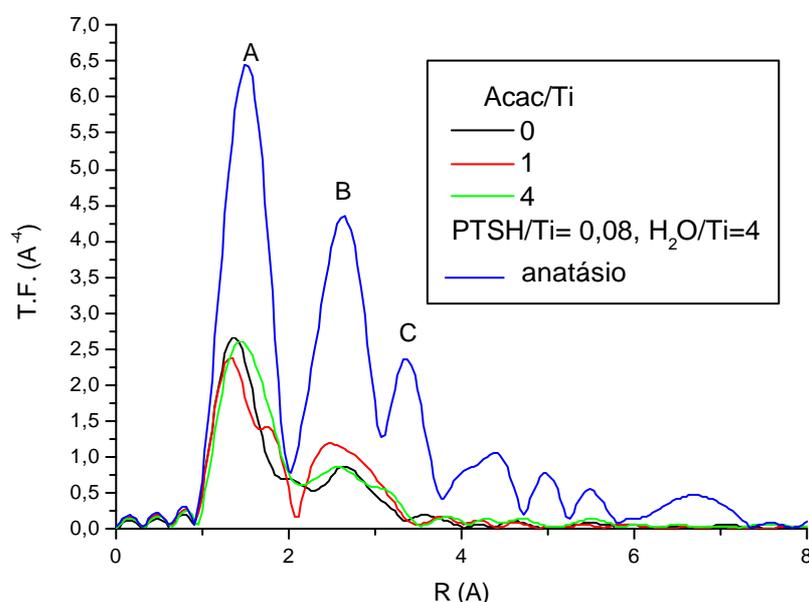


Figura 19: Transformadas de Fourier dos pós com diferentes razões Acac/Ti.

### III.1.2. Efeito da proporção PTSH/Ti

Não foi feita análise por espectroscopia Raman das amostras com diferentes razões PTSH/Ti antes da hidrólise, pois a água é adicionada juntamente com o PTSH. Na Figura 20 estão apresentados os espectros Raman das suspensões hidrolisadas com diferentes razões PTSH/Ti. As bandas relativas ao PTSH são pouco intensas e não aparecem nos espectros, além disso, algumas bandas ocorrem nas mesmas regiões em que também aparecem as bandas de Acac, ou seja, em 1187, ~1040 e em 1125cm<sup>-1</sup>. Todas essas bandas também são características do Acac e foram observadas nos espectros sem a adição de PTSH. A única banda que poderia ser atribuída unicamente ao ácido seria em 638 cm<sup>-1</sup> (74), porém essa banda não foi observada, porque a quantidade de PTSH é muito pequena (0,04-0,2 mol/L).

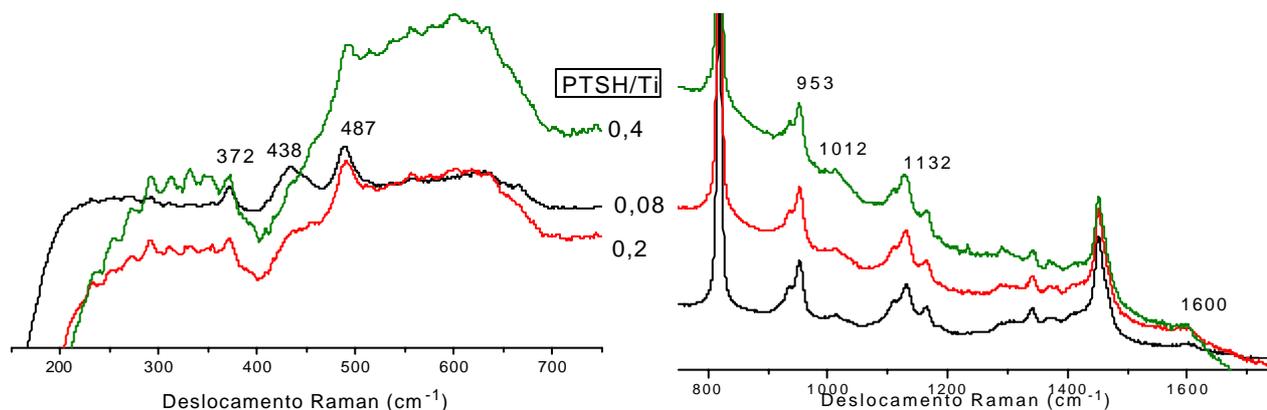


Figura 20: Espectros de Raman das suspensões com diferentes razões PTSH/Ti, com Acac/Ti=1.

Para verificar se o PTSH está associado às amostras, foi realizada análise de  $^{13}\text{C}$  RMN dos pós com diferentes razões PTSH/Ti e os espectros encontram-se na Figura 21. Pode-se observar os mesmos conjuntos de picos relatados na Figura 15 (20-30ppm, 100-150ppm e 190-200ppm). Para Acac/Ti= 1, ocorre uma diferença drástica na relação entre as intensidades dos picos referentes ao Acac (a) e o PTSH (a'). Com o aumento da razão PTSH/Ti de 0,05 para 0,4, a razão das áreas (a'/a) aumenta de 0,8 para 11, ou seja, a razão a'/a aumenta na proporcionalmente a razão PTSH/Acac. Porém, uma análise mais detalhada revela que aumentando a razão PTSH/Ti de 0,2 para 0,4, sendo apenas dobrada, a razão entre as áreas dos picos a'/a aumenta em quase 10 vezes (1,3 para 11). Por outro lado, nos pós preparados com Acac/Ti= 4 a razão entre as áreas dos picos a'/a não sofre alterações consideráveis em função da proporção PTSH/Ti, o que pode ser consequência da presença de Acac em excesso. Esses resultados sugerem que para PTSH/Ti>0,2 e Acac/Ti < 2 há uma competição entre o Acac e o PTSH pela ocupação dos sítios presentes na superfície das nanopartículas.

Na região de 100 a 150ppm, a intensidade do pico b do C-H do Acac também diminui com o aumento do teor do PTSH. Apesar desse efeito ser observado para ambos os teores de Acac ele é mais intenso no pó preparado com Acac/Ti= 1 onde a ressonância em 106 ppm (pico b) praticamente desaparece, para PTSH/Ti= 0,4. Para os outros teores utilizados, observa-se que a variação da relação entre os picos do PTSH e do Acac (razão c/b) é maior do que o esperado, pois com o aumento do teor do PTSH de 0,05 para 0,2 (4 vezes) a razão entre as áreas dos picos aumenta em 8 vezes. Quando a razão entre as áreas picos deveria aumentar pouco mais que o dobro (aumentado da razão PTSH/Ti de 0,08 para 0,2; Acac/Ti=1), ocorre um aumento de 10 vezes da relação entre áreas dos picos c/b atribuídos ao PTSH e ao Acac. Para a relação entre os picos d/b essa diferença é menor, mas também

não é proporcional a quantidade de PTSH adicionada. No caso dos pós preparados com  $\text{Acac/Ti} = 4$  esse efeito é menos intenso, mas em nenhum caso pode ser observado um aumento condizente com o teor de PTSH. Na região entre 175 e 200 ppm também ocorre modificação nas ressonâncias do Acac com o aumento do teor de PTSH. O aumento da razão  $\text{PTSH/Ti}$  nos pós preparados com  $\text{Acac/Ti} = 1$  e 4 causa o desdobramento do pico em 192 ppm indicando que o Acac está coordenado ao átomo de titânio de formas diferentes. Todos esses efeitos sugerem que PTSH compete com moléculas de Acac e para se ligar aos átomos de titânio presentes na superfície das partículas.

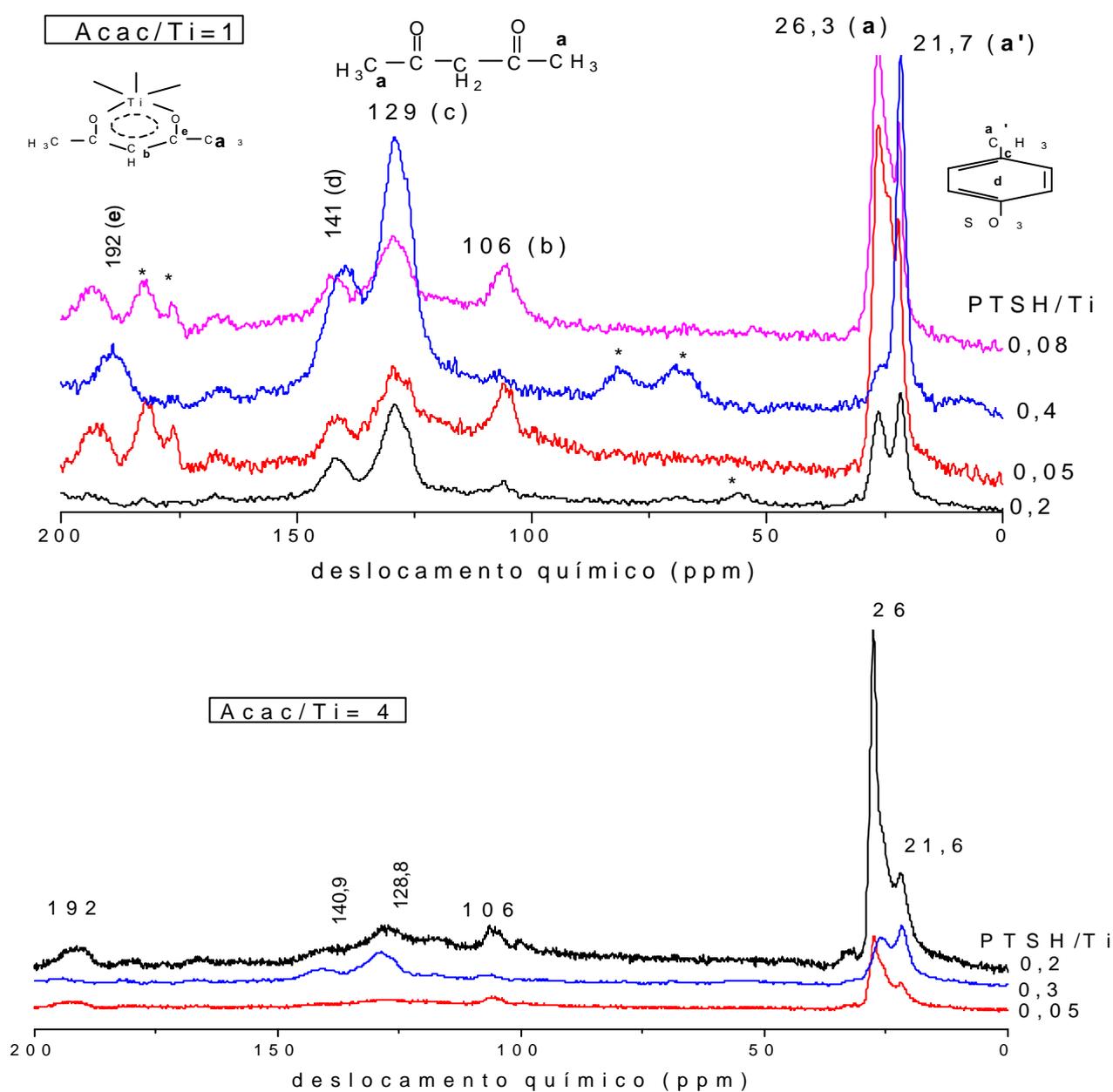
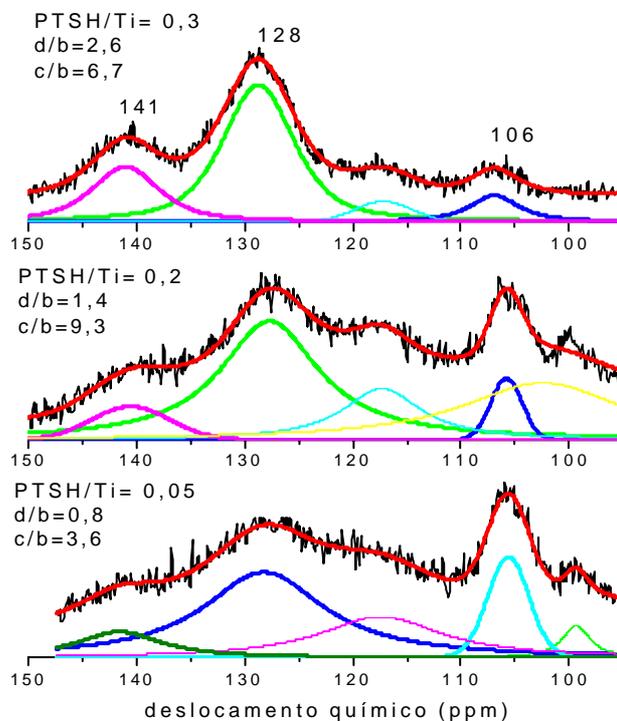
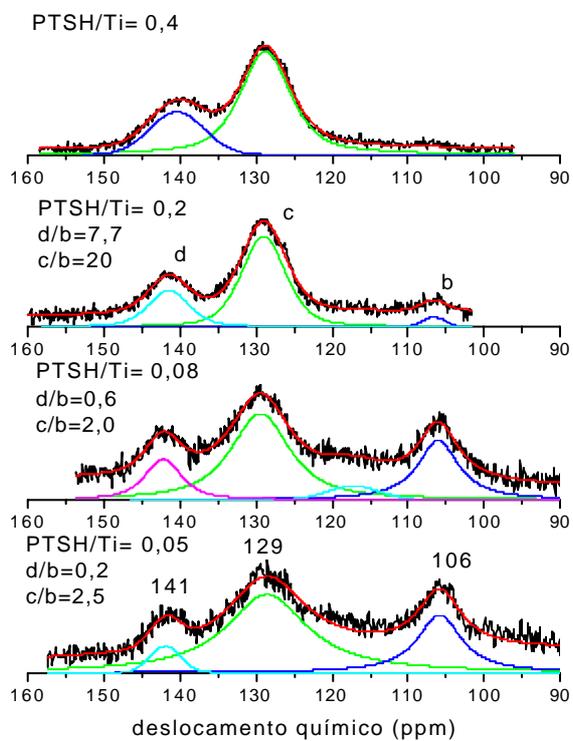
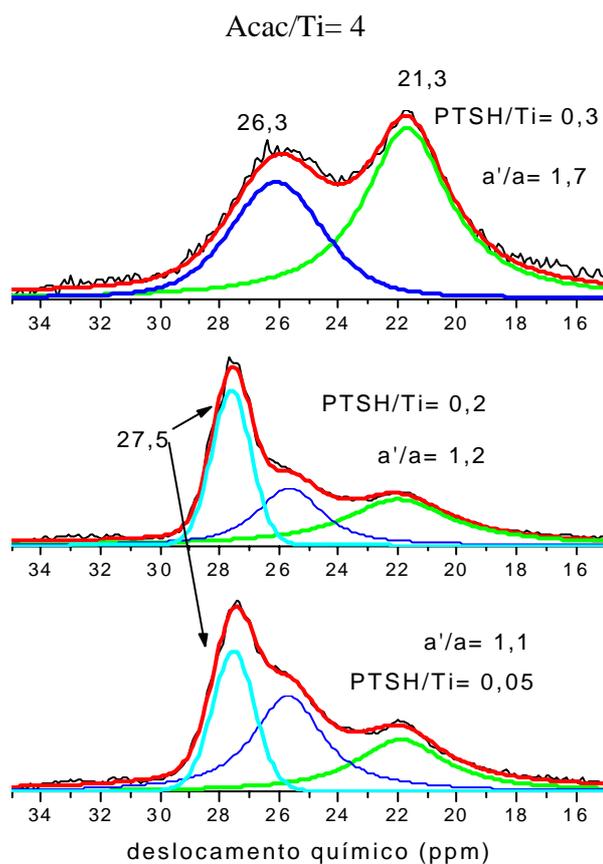
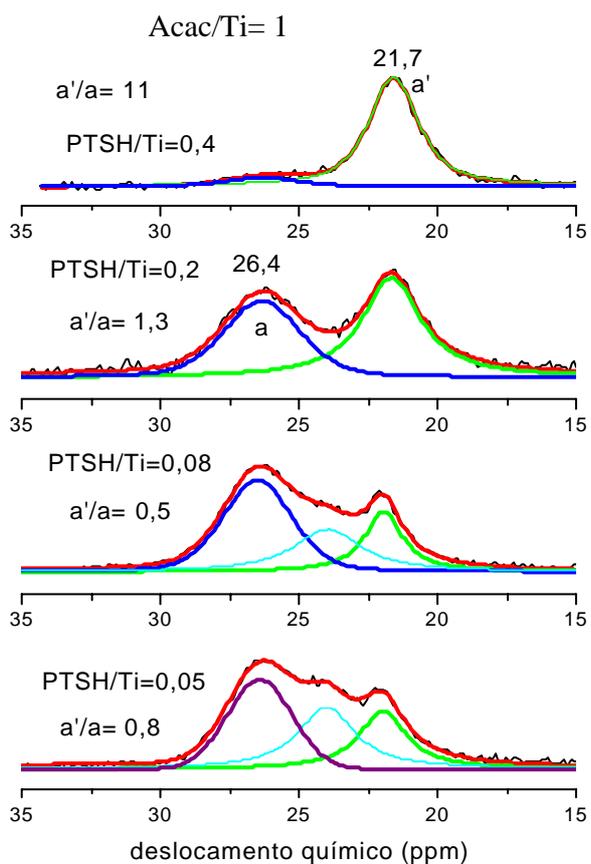


Figura 21: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos pós preparados com diferentes razões  $\text{PTSH/Ti}$ , com razão  $\text{Acac/Ti} = 1$  e 4 e  $\text{H}_2\text{O/Ti} = 4$ .



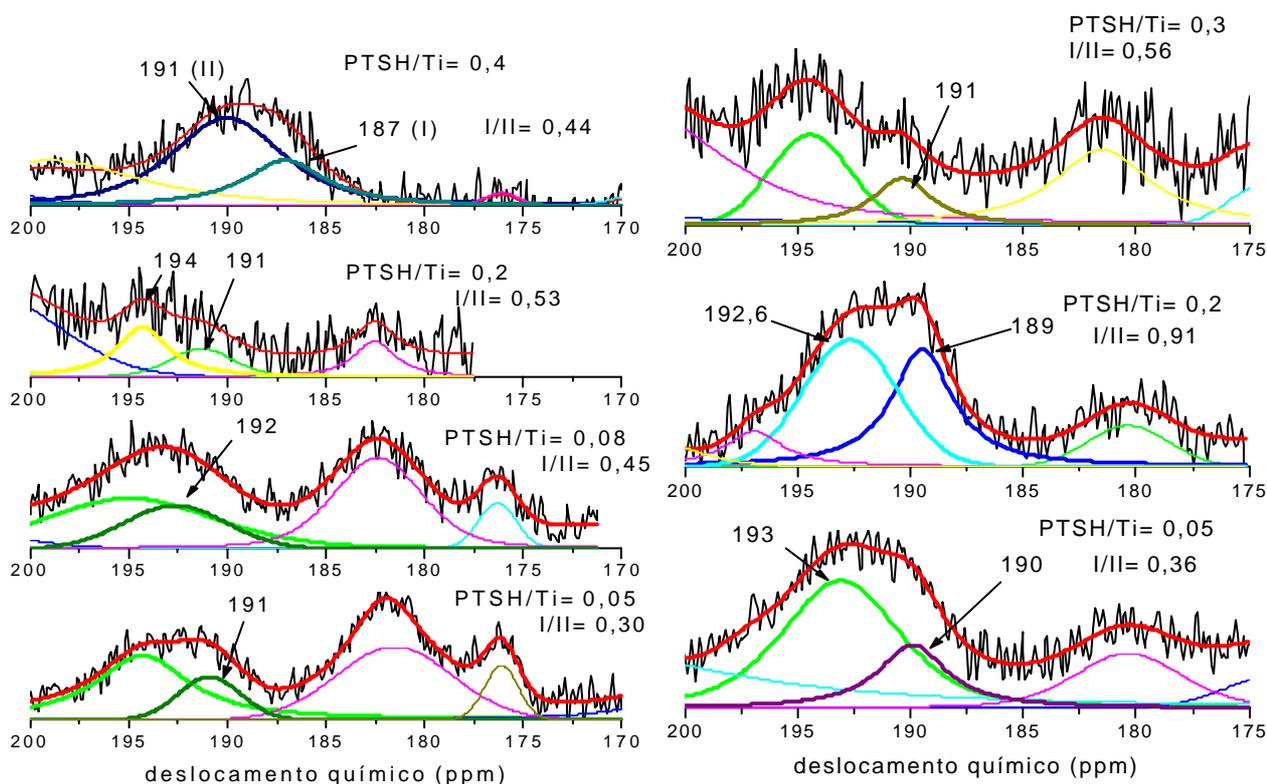


Figura 22: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  das regiões deconvoluídas. No lado esquerdo estão as deconvoluções das amostras contendo  $\text{Acac/Ti}=1$  e no lado direito,  $\text{Acac/Ti}=4$ .

Na Figura 23 então apresentados os espectros de XANES e da região pré-borda dos pós secos preparados com diferentes razões  $\text{PTSH/Ti}$ . A forma dos espectros das amostras apresenta uma diferença significativa do ambiente octaédrico observada para a fase anatásio<sup>(73)</sup>. Na maioria dos espectros observa-se na pré-borda a existência de 2 picos de baixa intensidade e um ombro, sugerindo a coexistência de átomos de Ti em coordenação cinco ou a mistura de espécies em ambiente tetraédrico e octaédrico<sup>(73)</sup> independente da razão  $\text{PTSH/Ti}$ . Nas amostras com  $\text{Acac/Ti}=1$  (Figura 23(b)) pode-se observar que a quantidade de PTSH não tem grande influência no ambiente de coordenação do Ti, pois todos os espectros são muito semelhantes. Quando um excesso de Acac é adicionado,  $\text{Acac/Ti}=4$  (Figura 23(c)), o aumento do teor de PTSH favorece a formação de apenas um pré-pico muito largo, sugerindo o aumento do número de coordenação.

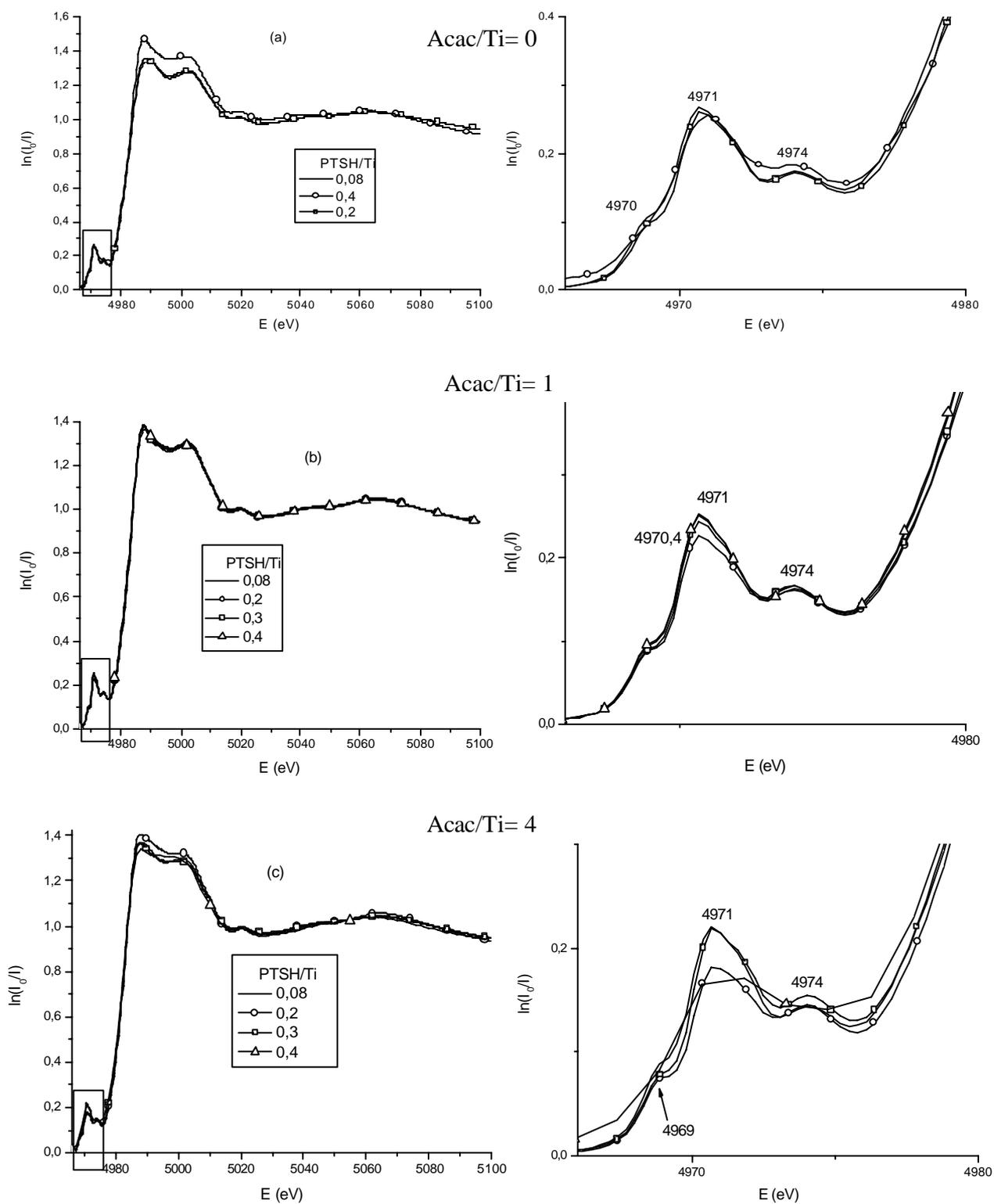


Figura 23: Espectros de XANES das amostras com diferentes razões PTSH/Ti.

Na Figura 24 estão apresentadas as transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS dos pós preparados com diferentes razões PTSH/Ti, Acac/Ti= 0 e H<sub>2</sub>O/Ti= 4. Todos os espectros apresentam 2 picos nomeados A e B, relacionados à presença de átomos nas primeira e segunda esferas de coordenação do átomo de Ti, respectivamente. O pico A está relacionado com a coordenação dos átomos de Ti pelo átomo de oxigênio. A amplitude do pico A diminui com o teor de PTSH além de ser muito inferior à observada no anatásio. O que pode ser consequência do menor número de coordenação ou de um fator de Debye-Waller elevado. Observa-se ainda a presença de um segundo pico (B), sugerindo a presença de átomos de Ti na segunda esfera de coordenação. Entretanto, para todas as amostras o segundo pico não é bem definido apresentando amplitude inferior à observada no anatásio. Essas diferenças podem ser resultantes da coexistência de átomos de Ti tetra- e octacoordenados, como mostraram os resultados de XANES. Para a amostra com PTSH/Ti = 0,4 observa-se ainda a presença de um terceiro pico.

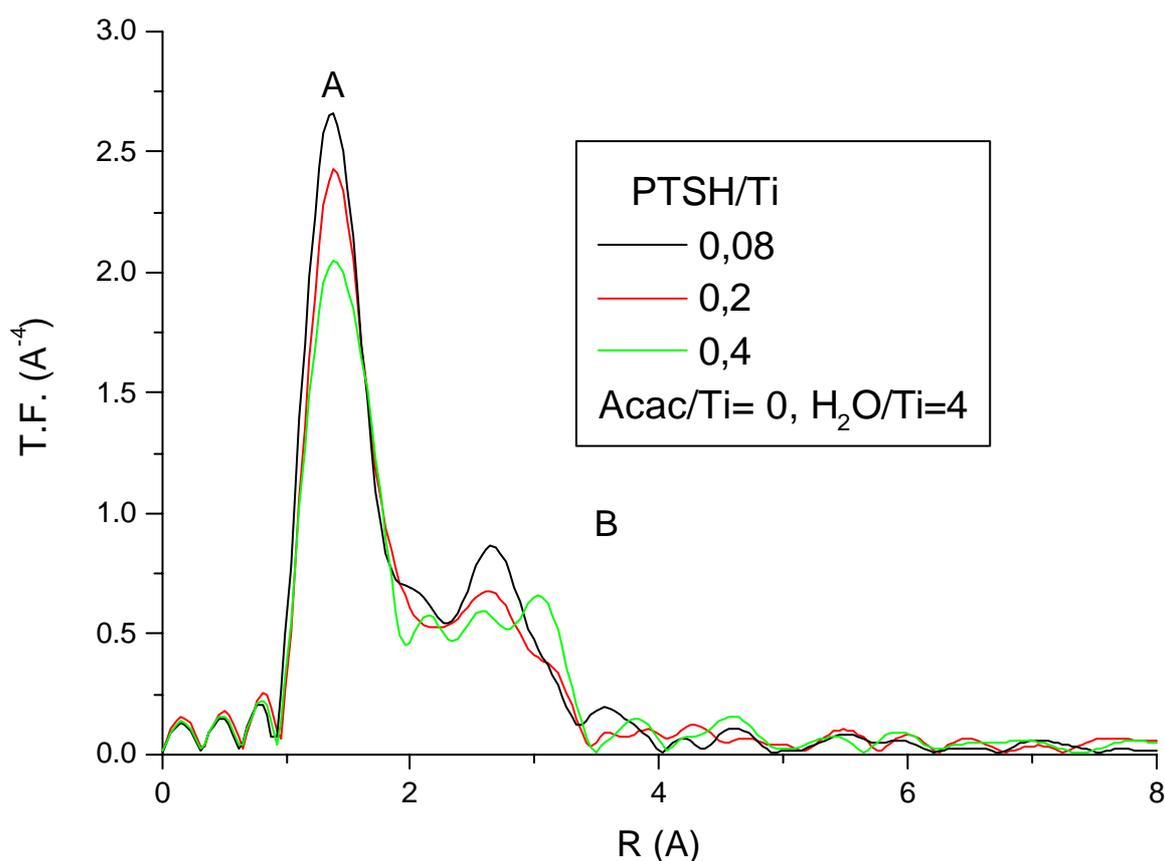


Figura 24: Transformadas de Fourier das amostras com diferentes razões PTSH/Ti.

### III.2. Discussão geral

Nesse capítulo foi feito o estudo estrutural dos sistemas reacionais iniciais e dos produtos de hidrólise das sínteses efetuadas com diferentes razões Acac/Ti e PTSH/Ti. Nas suspensões estudadas por espectroscopia Raman somente são observadas as bandas relativas ao Acac, pois aquelas do PTSH são muito fracas, impossibilitando a elucidação das interações do ácido com as outras espécies presentes nas suspensões. As bandas relativas ao Acac puderam ser atribuídas ao Acac ligado ao Ti e livre. Na realidade, a banda referente ao estiramento (C=O) da forma enólica, em  $1600\text{ cm}^{-1}$  somente foi claramente observada com a adição de um excesso de Acac (Acac/Ti = 4), indicando que nem todo o Acac está complexado. Além disso, foram evidenciadas bandas relativas ao ligante isopropóxi coordenado ao átomo de titânio mesmo depois da adição de água. Este fato indica que a hidrólise do alcoóxido de titânio modificado com Acac não é completa e alguns grupos Acac e isopropóxi permanecem ligados aos átomos de titânio. As bandas características das fases cristalinas anatásio, broquite e rutilo não foram observadas mesmo após a hidrólise, indicando a ausência destas estruturas nos produtos das reações.

Os pós obtidos após a secagem das suspensões foram analisados por RMN, EXAFS e XANES. Os espectros de RMN do  $^{13}\text{C}$  apresentam os picos relativos ao ligante Acac (26,7, 106 e 192ppm) e ao PTSH (21,5, 129 e 141ppm). Não são observadas nos espectros as bandas relativas ao ligante  $\text{OPr}^i$ , que foram evidenciadas nos espectros Raman das suspensões, indicando que este grupo foi eliminado durante a secagem. Assim sendo, a reação de hidrólise é aparentemente favorecida pela evaporação da solução. Com o aumento da razão Acac/Ti, e principalmente para Acac/Ti= 4, ocorre o desdobramento das bandas referentes ao Acac, indicando a formação de diferentes espécies Acac-Ti.

A análise por RMN do  $^{13}\text{C}$  dos pós com diferentes razões PTSH/Ti revela claramente uma competição entre o PTSH e o Acac pela superfície das partículas, ou seja, com o aumento do teor de PTSH acima de PTSH/TI=0,2 os picos atribuídos ao Acac tendem a desaparecer. Essa diminuição é menos pronunciada com excesso de Acac, confirmando a competição entre os dois tipos de ligante pela superfície das partículas.

A coordenação tetraédrica esperada para tetrakisopropóxido de titânio foi confirmada nos espectros de XANES da solução não hidrolisada preparada com Acac/Ti = 0 e PTSH/Ti= 0,2, onde observou-se apenas um pico de maior intensidade próximo a 4970eV. Nos pós obtidos após hidrólise a intensidade desse pico diminui continuamente além de sofrer um deslocamento para região de maior energia à medida que a proporção Acac/Ti aumenta. Nos pós com Acac/Ti= 4 nota-se o aparecimento de um ombro, sugerindo um aumento do número de coordenação do Ti em relação ao  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ . No

entanto, a forma do espectro na região de pré-borda é bastante diferente do esperado para o titânio em coordenação tetraédrica ou octaédrica. Esse fato pode resultar da presença de espécies com número de coordenação 5 ou da mistura de Ti tetraédrico e octaédrico.

A formação de espécies condensadas do tipo óxido de titânio após hidrólise foi revelada pelas transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS, que mostra as bandas característica da primeira (Ti-O) e da segunda (Ti-O-Ti) esfera de coordenação em todos os pós preparados com diferentes razões Acac/Ti e PTSH/Ti. Em todos os casos o pico referente aos segundos vizinhos é pouco definido apresentando amplitude inferior à observada no anatásio. Essas diferenças podem ser resultantes da coexistência de átomos de Ti tetra- e octacoordenados, como sugerem os resultados de XANES, ou devido a uma deformação no ângulo de ligação Ti-O-Ti dos octaedros e em razão disso, a distribuição da distância na primeira e na segunda esfera de coordenação, passa a ser diferente daquela observada para a anatásio.

## CAPÍTULO IV:

# Nanoestrutura dos sóis e redispersibilidade dos pós



#### IV.1- Nanoestrutura dos sóis

Para estudar o efeito da modificação química da superfície, da acidez e da razão de hidrólise no tamanho e forma das partículas e agregados em suspensão, foram preparados sóis com diferentes teores de PTSH, Acac e H<sub>2</sub>O os quais foram analisados por SAXS. As curvas de SAXS dos sóis preparados com diferentes proporções Acac/Ti, PTSH/Ti e H<sub>2</sub>O/Ti, mantendo em cada caso os demais parâmetros constantes, são apresentados nas Figuras 26 (a), (b) e (c), respectivamente. A maioria das curvas experimentais apresenta um patamar bem definido na região de  $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , característico do comportamento previsto pela lei de Guinier para sistemas diluídos de partículas monodispersas, nos quais o feixe espalhado por uma partícula não interfere no espalhamento das vizinhas. Esse comportamento monodisperso é mantido com o aumento do teor de: i) Acac de 0,5 para 2, ii) PTSH de 0,2 até 1,5 e iii) H<sub>2</sub>O de 4 até 20. A amostra com razão Acac/Ti= 4 apresenta um baixo poder de espalhamento, por outro lado, os sóis preparados com H<sub>2</sub>O/Ti = 30 e sem PTSH apresentam uma dependência linear na região intermediária de  $q$ , o que pode indicar a formação de agregados do tipo fractal. Na região de valores elevados de  $q$  ( $q > 0,2$ ) observa-se uma dependência linear das curvas traçadas em escala bilogarítmica. Esse comportamento mostra que nessa região as curvas podem ser descritas por uma lei de potência semelhante à prevista por Porod (Eq. 10). Nessas condições a equação semi-empírica proposta por Beaucage (Eq. 11), que descreve o comportamento assintótico das leis de Guinier e Porod, pode ser usada para descrever os resultados experimentais.

A ausência de interação entre as partículas permitiu ajustar o modelo teórico às curvas experimentais considerando a função de estrutura  $S(q)=1$ . O refinamento dos parâmetros estruturais contidos na equação de Beaucage (Eq. 11) a partir do método dos mínimos quadrados resultou em um excelente acordo entre a função teórica (curvas contínuas) e os pontos experimentais.

Os valores dos parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento estão apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8. Para as amostras com agregados tipo fractal pode-se extrair das curvas, além do  $R_g$  dos agregados, o raio das partículas primárias ( $a$ ), a partir da intersecção entre os dois segmentos de retas mostrado na Figura 26 ( $a= 1/q$ ).

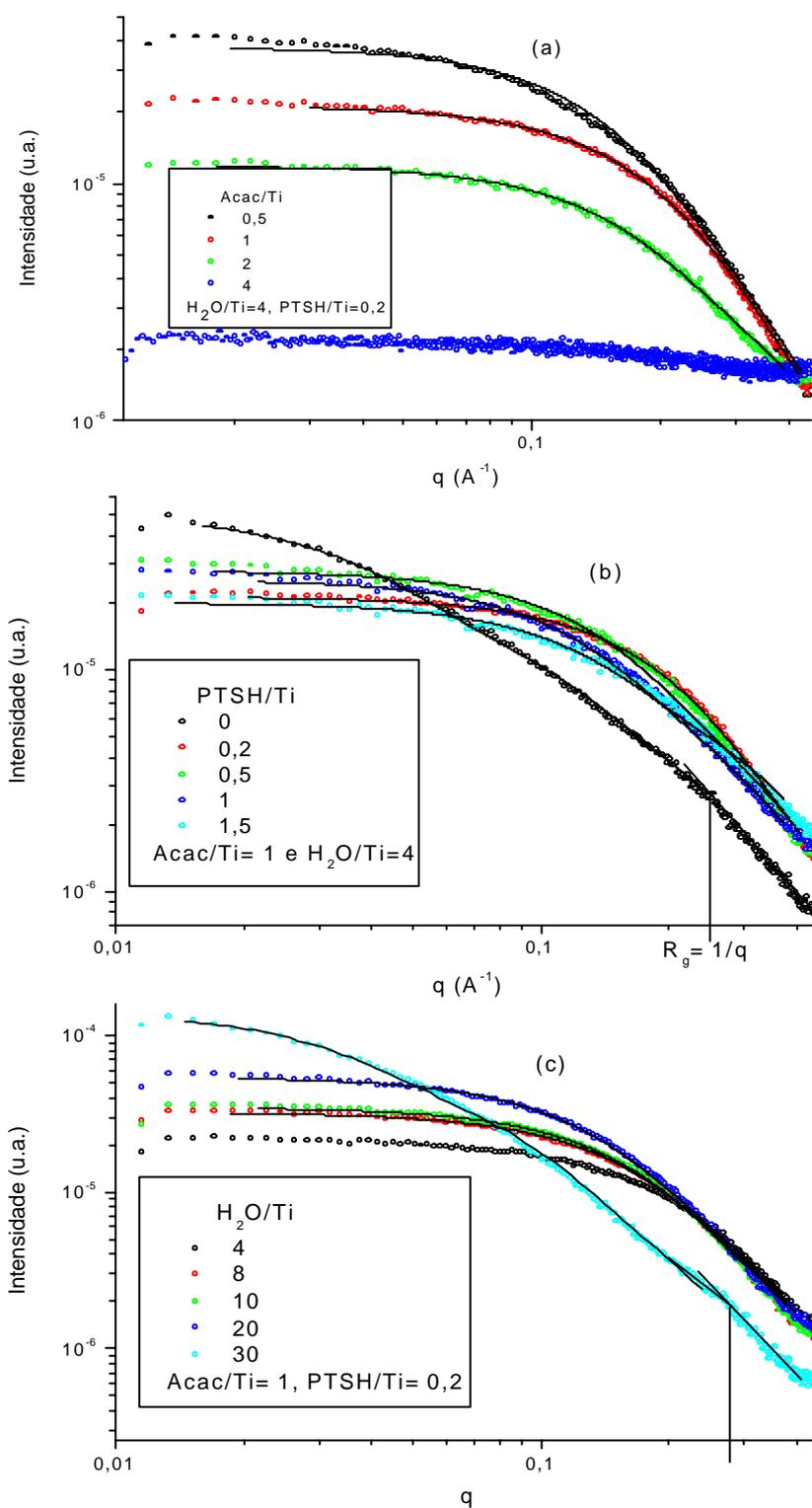


Figura 26: Curvas de SAXS dos sóis preparados com diferentes razões (a) Acac/Ti, (b) PTSH/Ti e (c)  $H_2O/Ti$ .

Tabela 6: Parâmetros estruturais obtidos das curvas de SAXS das suspensões preparadas com diferentes razões Acac/Ti.

PTSH/Ti	H <sub>2</sub> O/Ti	Acac/Ti	R <sub>g</sub> (Å)	P
0,2	4	0,5	8,3	2,8
		1	8,1	2,8
		2	8,6	2,8

Tabela 7: Parâmetros estruturais obtidos das curvas de SAXS das suspensões preparadas com diferentes razões PTSH/Ti.

Acac/Ti	H <sub>2</sub> O/Ti	PTSH/Ti	R <sub>g</sub> (Å)	P
1	4	0	39	1.6
		0.2	8.1	2.8
		0.5	10	2.7
		1	12	2.2
		1.5	10	2.2

Tabela 8: Parâmetros estruturais obtidos das curvas de SAXS das suspensões preparadas com diferentes razões H<sub>2</sub>O/Ti.

Acac/Ti	PTSH/Ti	H <sub>2</sub> O/Ti	R <sub>g</sub> (Å)	P
1	0.2	4	8.1	2.8
		8	10	2.8
		10	10	2.8
		20	12	2.8
		30	44	2.2

Pode-se observar na Tabela 6 que os valores de R<sub>g</sub> para as amostras preparadas com diferentes razões de complexação Acac/Ti são muito próximos, indicando que nessas condições (PTSH/Ti = 0,2 e H<sub>2</sub>O/Ti = 4) o teor de Acac não tem influência significativa no controle do tamanho das partículas. O principal efeito da complexação é a grande redução da intensidade espalhada no caso da amostra com Acac/Ti = 4, o que revela uma drástica redução no número de partículas. Isto mostra que o excesso de Acac inibe a condensação.

Os resultados apresentados na Figura 26(b) e na Tabela 7 mostram que a razão PTSH/Ti tem influência significativa sobre os parâmetros nanoestruturais. As curvas de SAXS (Fig.26(b)) dos sois preparados com razões PTSH/Ti = 0,2 apresentam um patamar bem definido na região de valores pequenos de q, caracterizando a existência de uma distribuição monomodal de partículas com raio de giro em torno de 10 Å. Já para o sol sem PTSH pode-se

observar a existência de duas dependências tipo lei de potência, sugerindo a existência de grandes agregados fractais ( $D = 1,6$ ), com raio de giro de  $\sim 39 \text{ \AA}$  formados por partículas primárias de  $\sim 4,5 \text{ \AA}$ . Isto mostra o papel fundamental do PTSH no controle da agregação devido ao aumento das cargas na superfície que aumentam a repulsão entre as partículas. Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que o aumento do teor de água até  $H_2O/Ti = 20$  causa um pequeno crescimento do raio de giro das partículas e o aparecimento de agregados do tipo fractal para  $H_2O/Ti = 30$ . Nesse caso, o raio das partículas primárias é de  $4,4 \text{ \AA}$  ( $D = 2,2$ ) e os agregados têm raio de giro de  $44 \text{ \AA}$ . Os valores de  $P$  para todas as amostras correspondem a dimensão fractal, porém receberam essa notação para obedecer a equação de Beaucage, com a qual foram tratadas. O expoente tem valor entre 2 e 3 para todas as amostras, o que é característico de um fractal de superfície, enquanto o valor de  $D = 1,6$  é característico de um polímero linear inchado<sup>(75)</sup>.?

#### *IV.2. Redispersibilidade dos pós*

Para estudar a influência da proporção de PTSH e Acac na redispersibilidade dos pós, as suspensões preparadas com diferentes frações em volume dos sólidos foram analisadas por SAXS. As curvas de SAXS apresentadas nas Figura 27 e 28 mostra o efeito da razão PTSH/Ti na redispersibilidade dos pós com  $H_2O/Ti = 4$ ,  $Acac/Ti = 1$  e  $4$ , respectivamente.

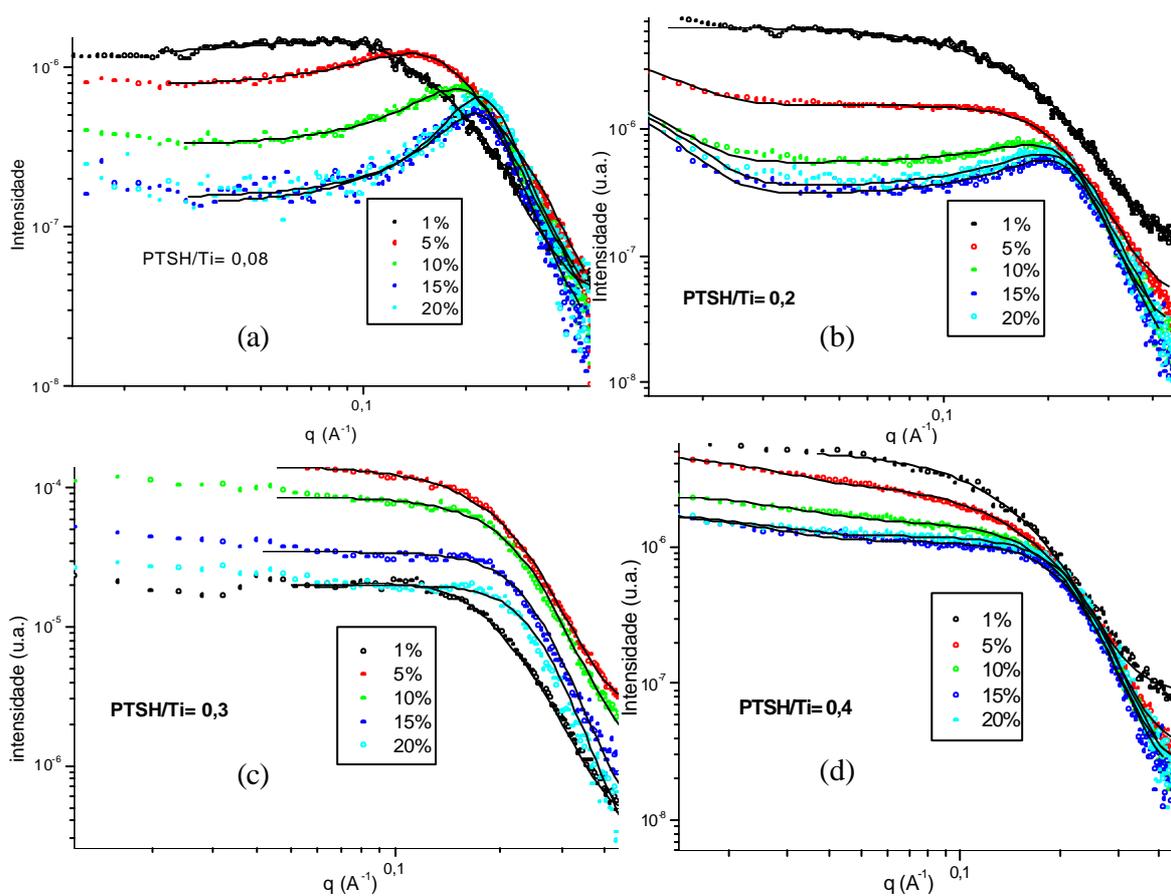


Figura 27: Curvas de SAXS dos pós redispersados com diferentes razões PTSH/Ti e porcentagens de redispersão em volume, contendo razão Acac/Ti = 1 e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 4$ .

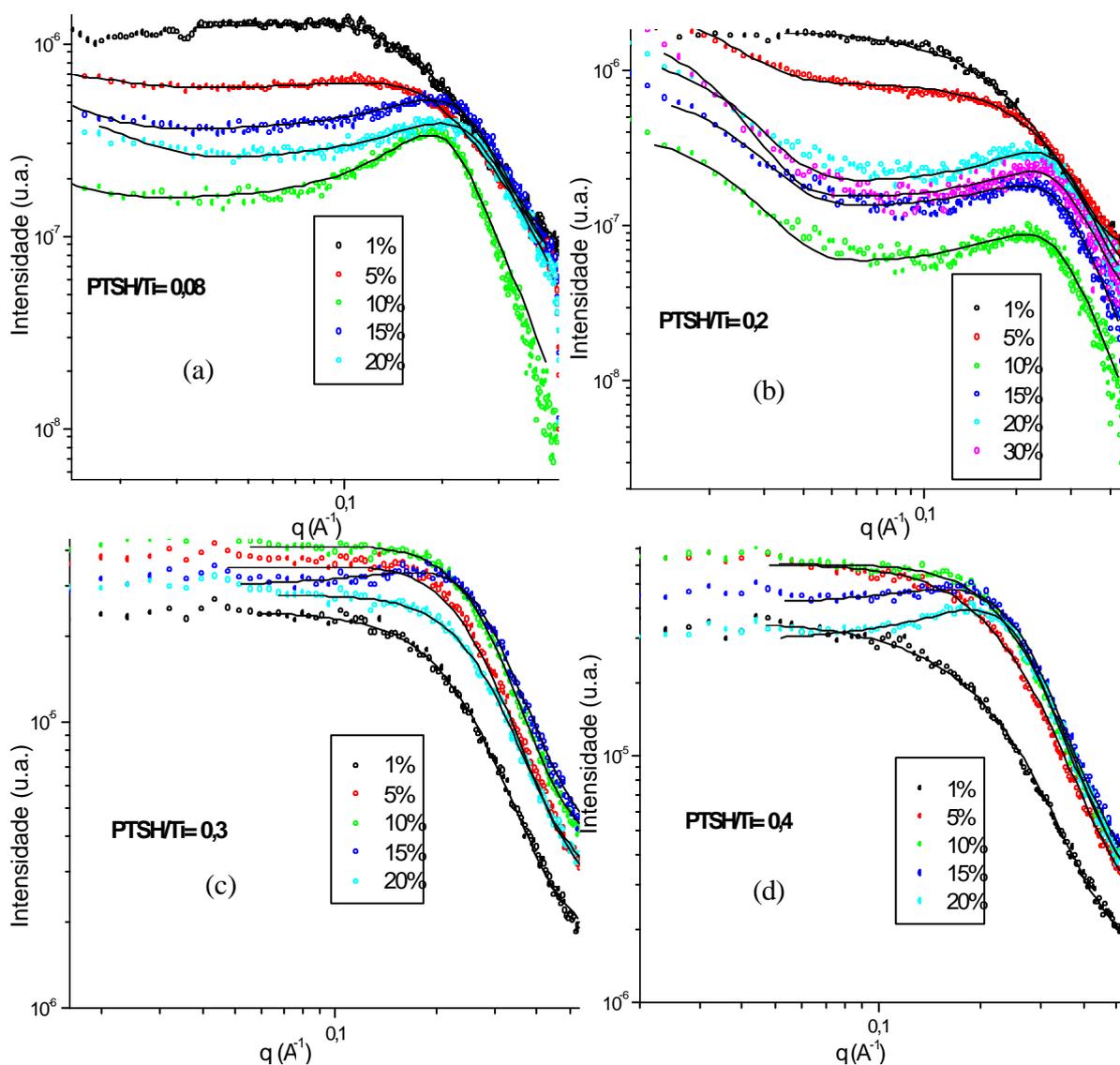


Figura 28: Curvas de SAXS dos pós redispersados com diferentes razões PTSH/Ti e porcentagens de redispersão em volume, contendo razão Acac/Ti= 4 e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 4$ .

As curvas experimentais de todas as suspensões preparadas com 1% de sólido apresentam formato semelhante. Nestas suspensões diluídas a dependência da lei de potência ( $\sim q^{-4}$ ) prevista por Porod é verificada para valores de  $q$  maiores que  $0,25 \text{\AA}^{-1}$ , indicando a existência de uma interface lisa e bem definida entre as partículas e o solvente. O patamar bem definido em regiões de  $q < 0,1 \text{\AA}^{-1}$  indica que essas amostras se comportam como suspensões diluídas de partículas monodispersas, na qual o espalhamento de uma partícula não interfere no das partículas vizinhas. Esse comportamento monodisperso é mantido com o aumento da

porcentagem de sólido em suspensão no caso dos pós preparados com maior teor de PTSH ( $= 0,3$ ) (Figuras 27 (c) e (d), 28 (c) e (d)). Nas suspensões com menor teor de PTSH observa-se (Figuras 27 (a) e (b), 28 (a) e (b)) que com o aumento da porcentagem de pó redispersado ocorre o aparecimento de um pico de correlação, indicando que o feixe espalhado por uma partícula sofre interferência do espalhamento das partículas vizinhas. Além disso, na região de  $q < 0,03 \text{ \AA}^{-1}$  ocorre um aumento contínuo da intensidade espalhada à medida que  $q$  diminui, indicando o aparecimento de grandes agregados de partículas primárias.

No ajuste das curvas experimentais de SAXS foi utilizada a equação 11 (Cap. II), levando em consideração a existência de dois níveis estruturais caracterizados pelas partículas primárias e os agregados. Devido a ausência de um patamar bem definido na região de  $q$  próximo à origem não foi possível determinar o raio de giro dos agregados,  $R_{g2}$ . Portanto, o ajuste foi feito assumindo  $R_{g1} = 100\text{nm}$ . O outro nível estrutural (em valores de  $q > 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ ) é o das partículas primárias. Para esse nível os parâmetros estruturais podem ser precisamente determinados utilizando-se as equações 11 e 12. Os valores parâmetros estruturais relevantes obtidos a partir do ajuste do modelo ao experimento usando o método dos mínimos quadrados ( $R_{g1}$ ,  $k$ ,  $d$  e  $P$ ), estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 29.

Para uma mesma fração de sólido o valor de  $R_g$  das amostras preparadas com razão de complexação  $\text{Acac/Ti} = 4$  é maior que das amostras com  $\text{Acac/Ti} = 1$ . Este efeito sugere que o excesso de Acac é deletério no controle do processo de agregação. Com relação aos outros parâmetros ajustados, o teor de Acac não tem uma grande influência. O fator de empacotamento ( $k$ ) e a distância média entre as partículas é um pouco maior nas amostras contendo  $\text{Acac/Ti} = 1$ .

Na fração máxima em volume de sólido empregada (20%) a distância média entre as partículas esta em torno de  $25\text{\AA}$  para todas as condições estudadas, enquanto o valor de  $k$  atingiu um valor bem elevado (4,9) para a razão  $\text{PTSH/Ti} = 0,08$  com  $\text{Acac/Ti} = 1$ . Nota-se ainda que o valor de  $k$  diminui continuamente com o aumento da razão  $\text{PTSH/Ti}$ , o que evidencia o papel do ácido na redispersão das partículas.

Tabela 9: Parâmetros nanoestruturais obtidos a partir das curvas de SAXS das suspensões.

amostra	Fração de sólido (%)	Rg (Å)	k	d (Å)	P
Acac/Ti=1, H <sup>+</sup> =0,08	1	10.3	0.6	53.6	3,6
	5	8.4	1.4	33.7	3.8
	10	8.0	3.0	26.8	4
	15	7.6	4.6	24.8	4
	20	6.8	4.9	24.8	4.1
Acac/Ti=1, H <sup>+</sup> =0,2	1	10.3	0	-----	4
	5	9.8	0.84	26.2	4
	10	9.6	2.8	24.8	4
	15	8.6	3.2	24.7	4
	20	8.4	3.2	24.7	4
Acac/Ti=1, H <sup>+</sup> =0,3	1	10.2	0,8	34.1	4
	5	10.0	0,4	26.4	4
	10	9,7	0,7	25.0	3,8
	15	9.6	1,2	23.5	3,8
	20	9.3	1.4	23.2	3,8
Acac/Ti=1, H <sup>+</sup> =0,4	1	12,4	0	-----	3,6
	5	10,7	0	-----	4
	10	10,6	0,6	27.0	4
	15	10.4	1,0	25.3	4
	20	10,1	1,0	24.5	4
Acac/Ti=4, H <sup>+</sup> =0,08	1	9,0	0,4	44,6	4
	5	7,6	0,6	30,3	4
	10	7,6	2,6	27,0	4
	15	7.0	1,6	24,0	4
	20	6,1	1,5	23,2	4
Acac/Ti=4, H <sup>+</sup> =0,2	1	9.7	0	-----	4
	5	7,6	0,2	26,2	4
	10	6,9	1,9	21,5	4
	15	6,8	1,9	20,7	4
	20	6.8	2.5	20,7	4
	30	6.8	2,4	20.6	4
Acac/Ti=4, H <sup>+</sup> =0,3	1	7,6	0,3	25.3	4
	5	7,2	0,6	23,7	4
	10	7,1	0,7	21,7	4
	15	6.6	1,1	20,7	4
	20	6.9	0,6	21,3	4
Acac/Ti=4, H <sup>+</sup> =0,4	1	7,8	0	-----	4
	5	7,4	0,2	29,3	4
	10	7,3	0,4	24,5	4
	15	7,1	1,1	23,2	4
	20	7,1	1,6	22,4	4

A análise do efeito da razão PTSH/Ti demonstra o papel chave deste ácido no controle sobre os parâmetros nanoestruturais. As curvas de SAXS das amostras preparadas com razões PTSH/Ti de 0,3 e 0,4 apresentam um patamar bem definido na região de valores pequenos de  $q$ , caracterizando a existência de uma distribuição monomodal de partículas. Para teores menores ocorre o aparecimento de um segundo nível, indicando a presença de agregados das partículas primárias. Como esse segundo nível não é observado nas suspensões dos pós com maiores quantidades de ácido, pode-se concluir que o PTSH modifica a superfície das partículas prevenindo a agregação<sup>(15)</sup>. Essa observação também é confirmada pelos valores de  $k$  (fator de compassidade), que são maiores para as amostras com menor quantidade de PTSH.

Como já foi descrito, para teores de PTSH maiores não foi observada uma grande interação entre as partículas, pois não ocorre o aparecimento de um pico de correlação e o fator de compassidade é 0. Além disso, nas amostras preparadas com razão de complexação 1, e PTSH/Ti 0,4, o fator de compassidade é nulo mesmo aumentando a quantidade de pó redispersado até 5%, o que comprova o papel chave deste ácido na redispersão.

Informações complementares sobre a estrutura dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti e PTSH/Ti, foram obtidas pela difração de raios X (Figura 30). Os difratogramas apresentam picos alargados sendo que o de maior intensidade está em torno de  $25,3^\circ$ , é próximo a posição do pico principal de difração do anatásio. Isto sugere que os pós são formados pela fase anatásio nanocristalina. Como o aumento das razões Acac/Ti e PTSH/Ti a intensidade do pico ( $25,3^\circ$ ) aumenta e a largura diminui. Este fato indica que tanto o aumento da acidez quanto da razão de complexação favorece o aumento da cristalinidade dos pós.

O tamanho médio dos cristalitos da fase anatásio foi calculado a partir da relação de Scherer<sup>(51)</sup> assumindo que a largura dos picos de difração se deve apenas ao efeito de tamanho. Os valores de tamanho médio de cristalito na direção (101) ( $L$ ) estão apresentados na Tabela 10. Pode-se observar que o tamanho dos cristalitos aumenta com a razão PTSH/Ti independente da razão Acac/Ti. Por outro lado, considerando-se uma razão PTSH/Ti fixa e variando a razão Acac/Ti, nota-se que o tamanho médio dos cristalitos invariavelmente, e aumenta com a razão Acac/Ti.

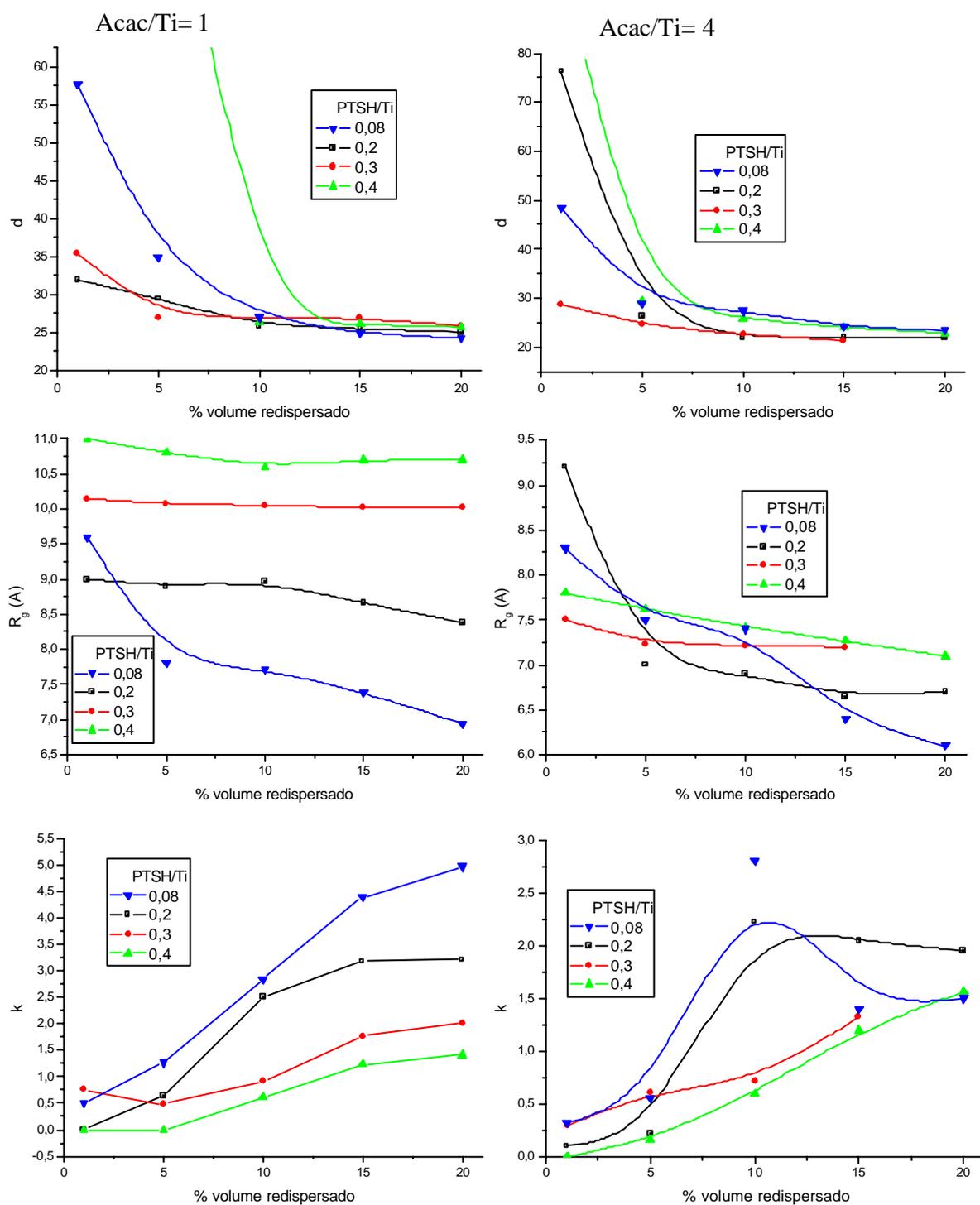


Figura 29: Variação dos parâmetros nanoestruturais obtidos por SAXS com a fração em volume de sólido redispersado. Os gráficos a esquerda e a direita são referentes a redispersões dos pós preparados com razão  $Acac/Ti = 1$  e 4, respectivamente.

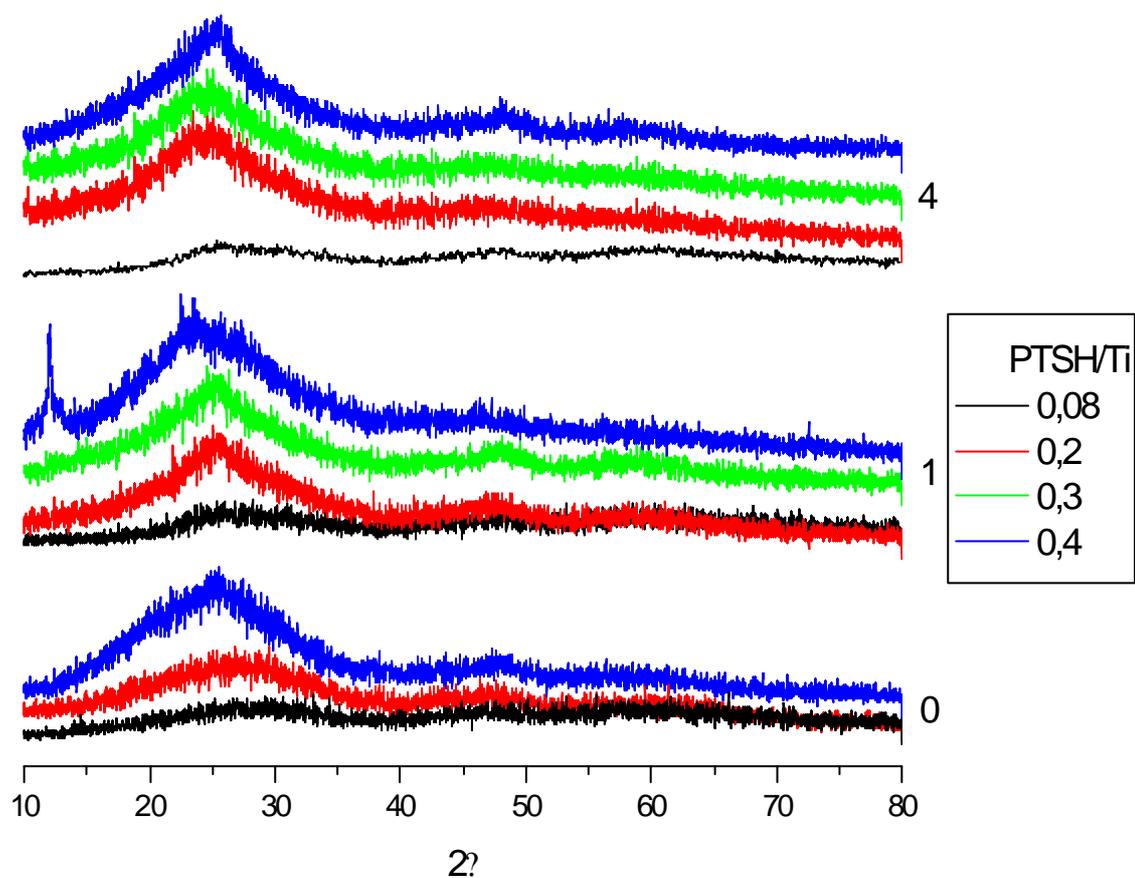


Figura 30: Difratoogramas de raios X dos pós secos preparados com diferentes razões Acac/Ti e PTSH/Ti.

Tabela 10: Tamanho médio dos cristalitos para os pós preparados com diferentes razões PTSH/Ti e Acac/Ti.

Acac/Ti	PTSH/Ti	Tamanho de cristalito/Å
0	0,08	<7
	0,2	8
	0,4	9
1	0,08	<7
	0,2	9
	0,3	10
	0,4	10
4	0,08	<7
	0,2	9
	0,3	11
	0,4	12

### IV.3. Discussão geral

Nesse capítulo foi analisado a partir de medidas de SAXS o efeito das razões Acac/Ti, PTSH/Ti e H<sub>2</sub>O/Ti na nanoestrutura das partículas de TiO<sub>2</sub> dispersas nos sois. Também foi efetuado o estudo da redispersibilidade dos pós preparados com diferentes razões PTSH/Ti, com Acac/Ti= 1 e 4, visando verificar o efeito desses parâmetros na formação de suspensões e totalmente dispersas ou seja sem agregados de partículas.

No caso das suspensões iniciais observa-se o comportamento previsto pela lei de Guinier para sistemas diluídos de partículas monodispersas. Esse comportamento monodisperso é mantido com o aumento do teor de: i) Acac de 0,5 para 2, ii) PTSH de 0,2 até 1,5 e iii) H<sub>2</sub>O de 4 até 20. Nesse intervalo de proporções o raio de giro das partículas variou entre 8 e 12Å, evidenciando que esses parâmetros não permitem modificar de maneira considerável o tamanho das nanopartículas. Por outro lado, os sois preparados com H<sub>2</sub>O/Ti = 30 e sem PTSH apresentam características nanoestruturais típicas de agregados com estrutura fractal com tamanho próximo a 40 Å, isso evidencia que a proporção PTSH/H<sub>2</sub>O tem um papel importante no processo de agregação.

O estudo de redispersão dos pós revelou que o aumento do teor de PTSH favorece a desagregação e formação de suspensões isentas de agregados, evidenciando o papel importante desse ácido na redispersão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. As redispersões dos pós com teores de PTSH/Ti= 0,3 e 0,4 apresentam um comportamento típico de sistemas monodispersos, formados por nanopartículas com de raio de giro em torno de 10 Å, ou seja, praticamente iguais aos obtidos nos sóis iniciais. Isso mostra que durante o processo de secagem não há formação de interações fortes entre as partículas e que os pós são totalmente redispersáveis.

## CAPÍTULO V:

# Comportamento térmico dos pós

## V.1. Comportamento Térmico

Como mencionado anteriormente, a modificação química de alcóxidos de metais de transição com álcoois, cloretos, ácidos, bases e agentes quelantes é comumente utilizada para controlar a hidrólise e condensação. A presença desses modificadores na superfície das partículas afeta o estado de agregação dos pós obtidos através dessa rota. Tanto a ausência de agregados como a presença de modificadores da superfície, podem ter um papel importante no controle do crescimento das partículas e dos cristalitos durante o tratamento térmico e com isso aumentar a estabilidade térmica da fase anatásio. Além de agentes complexantes, sabe-se que o Nb(IV) é capaz de retardar o crescimento das partículas de  $\text{TiO}_2$  e da manutenção da fase anatásio. Muitos estudos mencionam essa influência do Nb, no controle da transformação de fase e do crescimento dos cristalitos, bem como suas conseqüências nas aplicações do material, porém pouca pesquisa sistemática tem sido feita para entender os mecanismos envolvidos nesses processos.

Com a finalidade de controlar o tamanho das partículas, e a metaestabilidade do anatásio efetuou-se um estudo sistemático das mudanças estruturais durante o tratamento térmico. Inicialmente foi estudado o comportamento térmico dos pós não dopados, visando entender o papel dos modificadores de superfície das partículas. Suspensões desses pós foram usadas na preparação de filmes de  $\text{TiO}_2$ , que foram analisados de maneira análoga. Em uma terceira frente de estudos, foi feita a dopagem com Nb(IV) em teores de 3 e 6% (acima desse valor o Nb não afeta mais os parâmetros) e os pós foram tratados termicamente e foram estudados através de análise térmica, difração de raios X, adsorção de  $\text{N}_2$  e SAXS.

### V.1.2. Efeito da razão Acac/Ti no comportamento térmico dos pós

A Figura 31 mostra as curvas de termogravimetria (TG (a)) e termodiferencial (ADT (b)) dos pós secos preparados em diferentes razões de acac/Ti e com razão PTSH/Ti e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  fixas em 0,2 e 4, respectivamente. A perda de massa (4-6%) endotérmica em temperatura inferior à  $110^\circ\text{C}$ , é atribuída à evaporação de água e orgânicos adsorvidos. Entre  $180^\circ$  e  $250^\circ\text{C}$  se observa uma perda de massa (8-10%) e um pico exotérmico pouco intenso, atribuído à oxidação de espécies orgânicas fracamente ligadas ou adsorvidas (PTSH, Acac e espécies derivadas da quebra desses modificadores). Uma significativa perda de massa acompanhada por um pico exotérmico intenso, correspondente a remoção e combustão dos componentes orgânicos pode ser observado entre  $310^\circ$  e  $460^\circ\text{C}$ . A perda de massa desse processo aumenta de 24 para 52% com o aumento da razão Acac/Ti de 0 para 4. Como a oxidação de espécies orgânicas complexadas normalmente

ocorre nessa faixa de temperatura, este comportamento comprova a forte complexação dos orgânicos (PTSH e Acac) aos átomos de Ti. Além disso, a temperatura de decomposição diminui continuamente com o aumento da razão Acac/Ti de 0 para 2, sugerindo uma diminuição da intensidade da ligação Acac-Ti com o teor complexante.

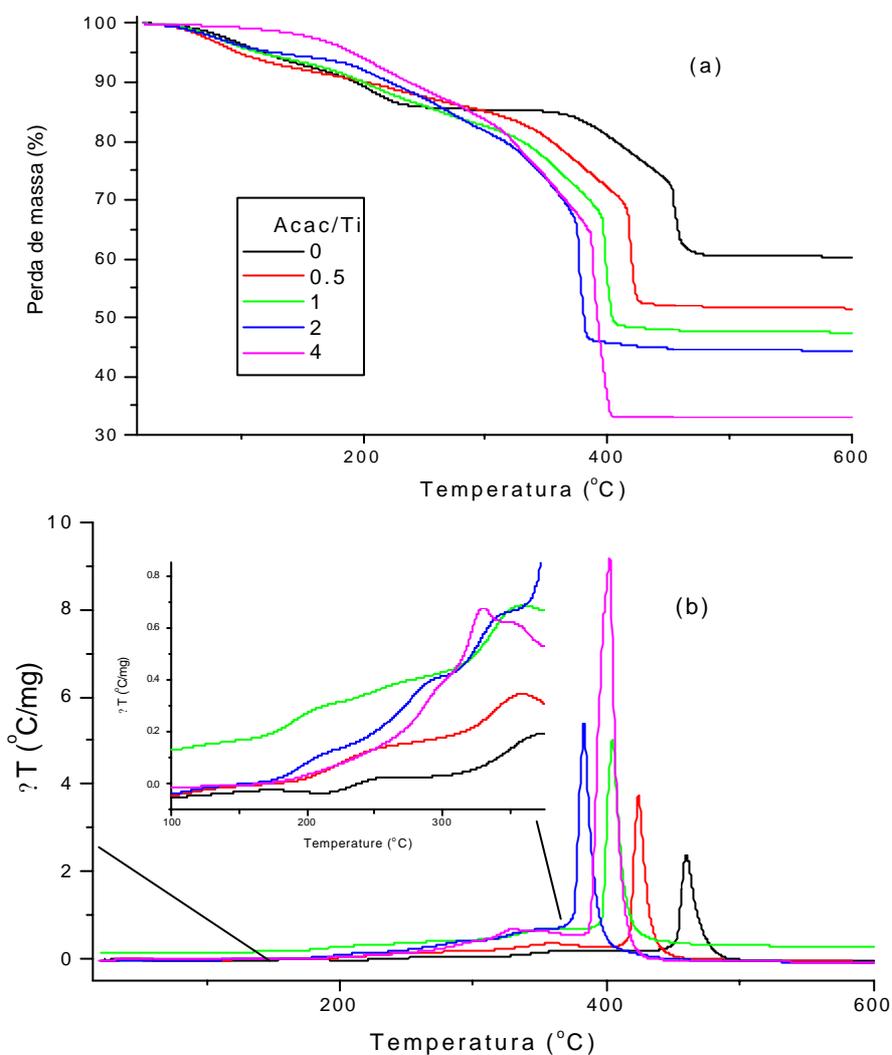


Figura 31: Curvas de TG (a) e DTA (b) dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti, com razão PTSH/Ti= 0,2 e H<sub>2</sub>O/Ti= 4.

Como foi mostrado no capítulo anterior (Fig.30) os pós secos, com diferentes razões PTSH/Ti apresentam difratogramas de difração de raios X semelhantes ao apresentado na Figura 31. Devido a essa semelhança são apresentados na Figura 32 somente os difratogramas correspondentes aos pós preparados com a razão PTSH/Ti=0,2, H<sub>2</sub>O/Ti= 4 e diferentes proporções de Acac. Os difratogramas dos pós secos apresentam um pico (101) largo

característico de anatásio nanocristalino. Pequena mudança na cristalinidade é observada após o tratamento à 300°C. Após o tratamento térmico à 400°C observa-se um aumento da intensidade dos picos, enquanto sua largura diminui, evidenciando um crescimento dos cristaliticos. Esse fenômeno torna-se mais intenso com o tratamento a 500°C, onde se observam claramente os picos de difração do anatásio. Essa fase se transforma em rutilo após tratamento a 800°C.

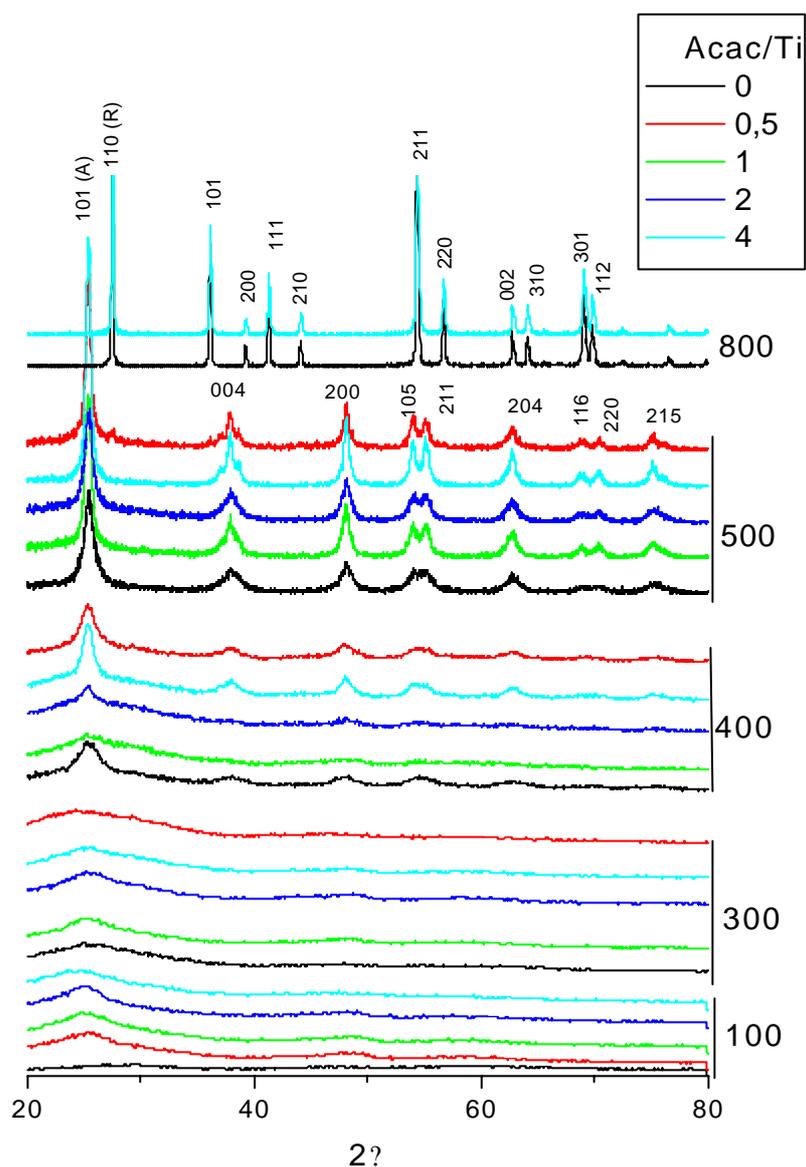


Figura 32: Evolução dos Difratogramas de raios X com a temperatura de tratamento térmico dos pós preparados em diferentes razões Acac/Ti, PTSH/Ti= 0,2, e H<sub>2</sub>O/Ti= 4.

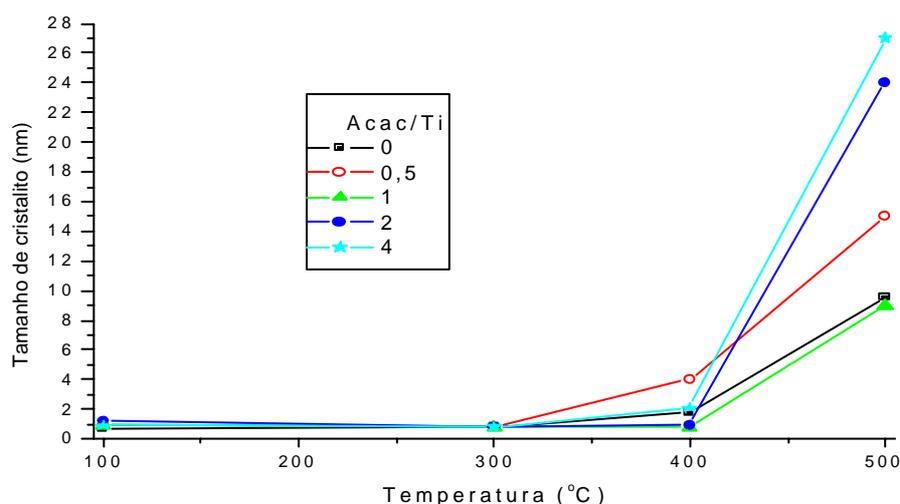


Figura 33: Evolução do tamanho de cristalito dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti e com diferentes temperaturas de calcinação.

O tamanho médio dos cristalitos da fase anatásio foi calculado a partir da relação de Scherer<sup>(51)</sup> assumindo que a largura dos picos de difração se deve apenas ao efeito de tamanho. Os valores de tamanho médio de cristalito na direção (101) estão apresentados na Figura 33. O crescimento dos cristalitos ocorre com o aumento da temperatura de tratamento térmico, para valores superiores a 400°C. A variação da razão de complexação não afeta significativamente o tamanho dos cristalitos até a temperatura de 300°C, acima dessa temperatura os cristalitos apresentam um crescimento mais pronunciado quando a razão Acac/Ti aumenta. Esse comportamento pode resultar do aumento do calor liberado na combustão e da diminuição da temperatura de queima observada com o aumento da razão Acac/Ti (vide fig.31).

## V.2. Evolução Nanoestrutural

A evolução nanoestrutural dos pós durante o tratamento isotérmico em diferentes temperaturas foi analisada a partir do monitoramento *in situ* efetuado por SAXS. As curvas de SAXS dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti ( PTSH/Ti = 0,2; H<sub>2</sub>O/ Ti = 4) e medidas durante o tratamento a 600°C, 700°C, e 800° C são apresentados nas Figura 34, 35 e 36, respectivamente. As linhas contínuas representam os ajustes feitos pelo método dos mínimos quadrados das equações 11 e 13.

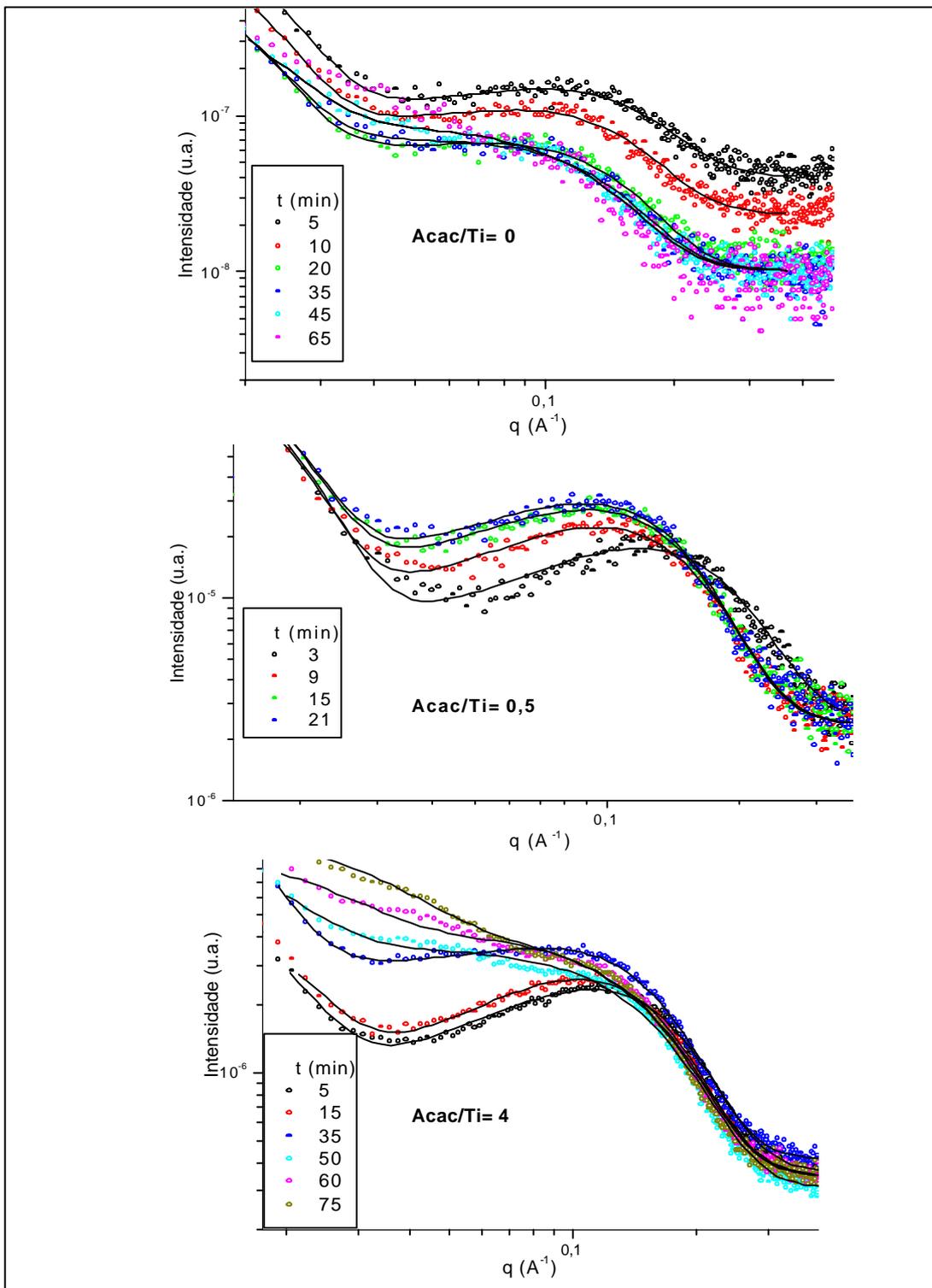


Figura 34: Curvas de SAXS obtidas *in situ* durante o tratamento térmico a 600°C dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti.

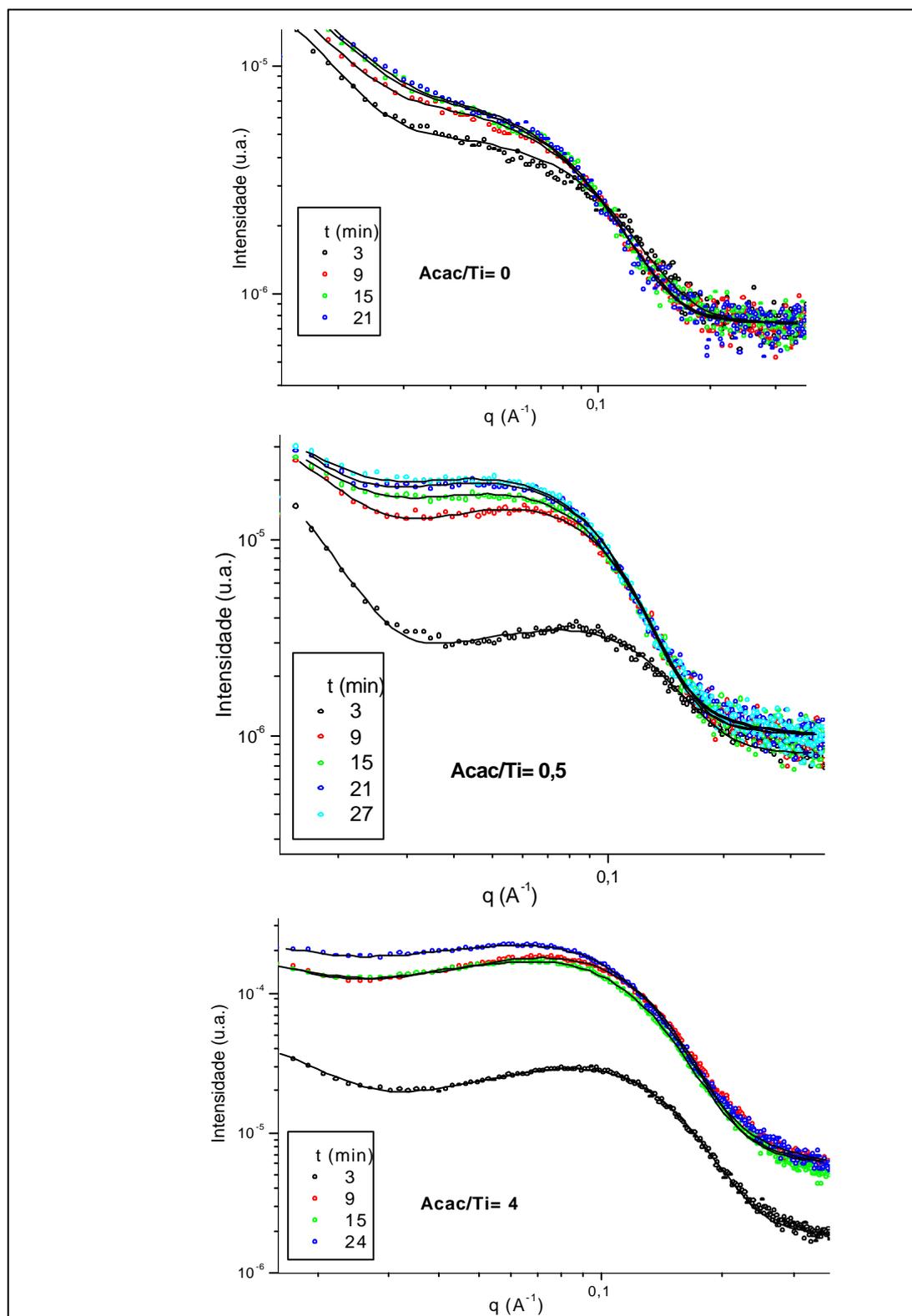


Figura 35: Curvas de SAXS obtidas *in situ* durante o tratamento térmico a 700°C dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti

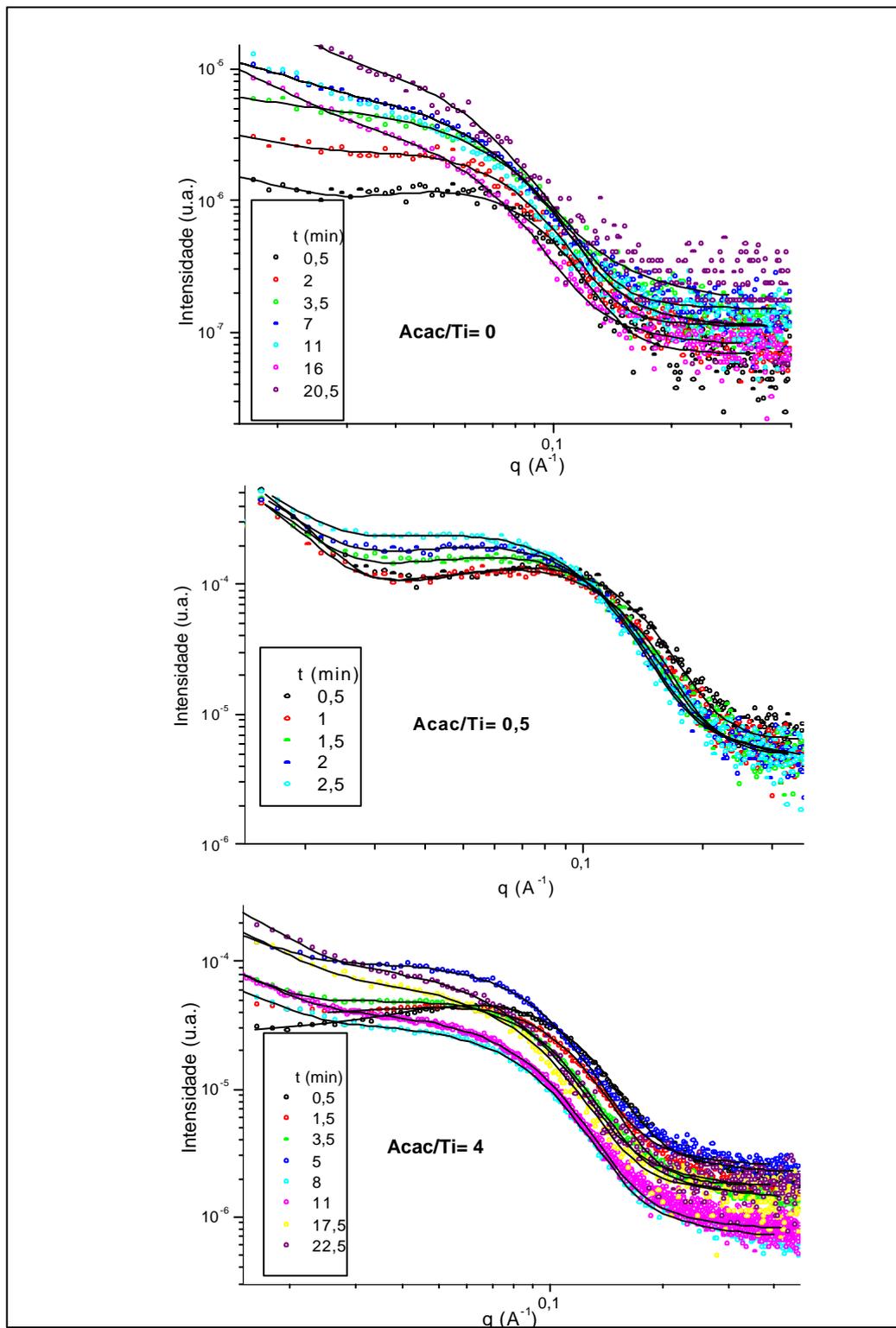


Figura 36: Curvas de SAXS obtidas *in situ* durante o tratamento térmico a 800°C dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti.

As curvas experimentais de SAXS são caracterizadas pelo espalhamento na região de baixo ângulo ( $q < 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ ) e por um máximo na região de valores intermediários de  $q$ . Esse formato é semelhante ao observado nas redispersões preparadas com grande fração em volume dos pós (cap. IV) o que nos leva a atribuir os dois níveis estruturais atribuídos aos poros inter e intra-agregados. O pico observado em valores intermediários de  $q$ , indica que os poros intra agregados têm um certo grau de correlação espacial. O pico de correlação se desloca para a região de menores valores de  $q$ , durante o tratamento isotérmico a  $600^\circ\text{C}$  evidenciando um aumento na distancia de correlação. Para as amostras tratadas a  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  esse deslocamento dos picos não é claramente observado, sugerindo que o fenômeno associado a este comportamento ocorre rapidamente nessa temperatura não permitindo sua observação.

A evolução do  $R_g$  e da fração em volume dos poros ( $V$ ) intra-agregados em função do tempo de tratamento térmico a  $600^\circ$ ,  $700^\circ$  e  $800^\circ\text{C}$  está apresentada na Figura 37, 38 e 39, respectivamente. Os resultados mostram que de maneira geral ocorre uma diminuição do volume dos poros intra-agregados e um aumento do raio de giro. A única exceção é observada durante o tratamento a  $600^\circ\text{C}$  do pó preparado com  $\text{Acac/Ti} = 4$  (Fig.37). Nessas condições o volume de intraporos permanece rigorosamente constante durante os primeiros 30 min de tratamento térmico, enquanto o tamanho dos poros cresce continuamente. Esse comportamento é semelhante ao observado no processo de “coarsening” onde as vacâncias presentes na superfície dos poros menores difundem em direção aos poros maiores. Em consequência, os poros menores desaparecem e os maiores crescem, permanecendo o volume total dos poros constante<sup>(76)</sup>. No estágio intermediário de tratamento isotérmico a  $600^\circ\text{C}$ , tanto a fração em volume como o tamanho dos intraporos diminui, revelando um comportamento típico da sinterização densificante onde as vacâncias presentes na superfície dos poros ou nos contornos de grão difundem para o interior das partículas levando a diminuição da porosidade.

O processo de “coarsening” acima descrito resulta no crescimento concomitante dos grãos e de poros, fato bem estabelecido a partir dos estudos sistemáticos efetuados durante os primeiros estágios de sinterização de xerogéis de  $\text{SnO}_2$ <sup>(77)</sup>. Cerâmicas de  $\text{SnO}_2$  exibem uma grande faixa de temperatura e tempo na qual o crescimento dos poros ocorre sem modificação na fração em volume dos poros. Nesse caso a evolução temporal da função de estrutura dada pelas curvas de SAXS podem ser descritas pela mudança unicamente no tamanho dos poros sendo os demais parâmetros nanoestruturais estatisticamente invariantes. Em outras palavras, as curvas de SAXS obtidas ao longo do processo são descritas por uma única função de estrutura após

renormalização pela evolução temporal do tamanho de poros. Esperava-se que esse modo pudesse ser aplicado aos pós de  $\text{TiO}_2$ , porém, com exceção dos estágios iniciais da cinética a  $600^\circ\text{C}$  com  $\text{Acac}/\text{Ti}=4$ , não é observada a constância da fração de volume dos poros. A diminuição da fração em volume,  $V$ , e o crescimento dos poros observado com o aumento do tempo de tratamento nos demais casos estudados evidenciam que a evolução da nanoestrutura dos xerogéis de  $\text{TiO}_2$  não pode ser descrita por um único mecanismo simples.

A densificação dos agregados ocorre muito mais lentamente durante o tratamento isotérmico a  $600^\circ\text{C}$ . Comparando uma mesma razão  $\text{Acac}/\text{Ti}=0$ , para que  $V$  tenha o mesmo valor ( $V=0,04$ ), na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  são necessários 45 min, enquanto que a  $700$  e  $800^\circ\text{C}$  esse valor é atingido entre 3 e 2 minutos respectivamente. Para o pó preparado com razão  $\text{Acac}/\text{Ti}=4$ , são necessários 55 min a  $600^\circ\text{C}$  para chegar ao valor de  $V=0,04$ , enquanto a  $800^\circ\text{C}$  isto ocorre em 11 min. Isto mostra que a eliminação dos poros intra-agregados é acelerada pelo aumento da temperatura e dificultada pelo aumento da razão  $\text{Acac}/\text{Ti}$ .

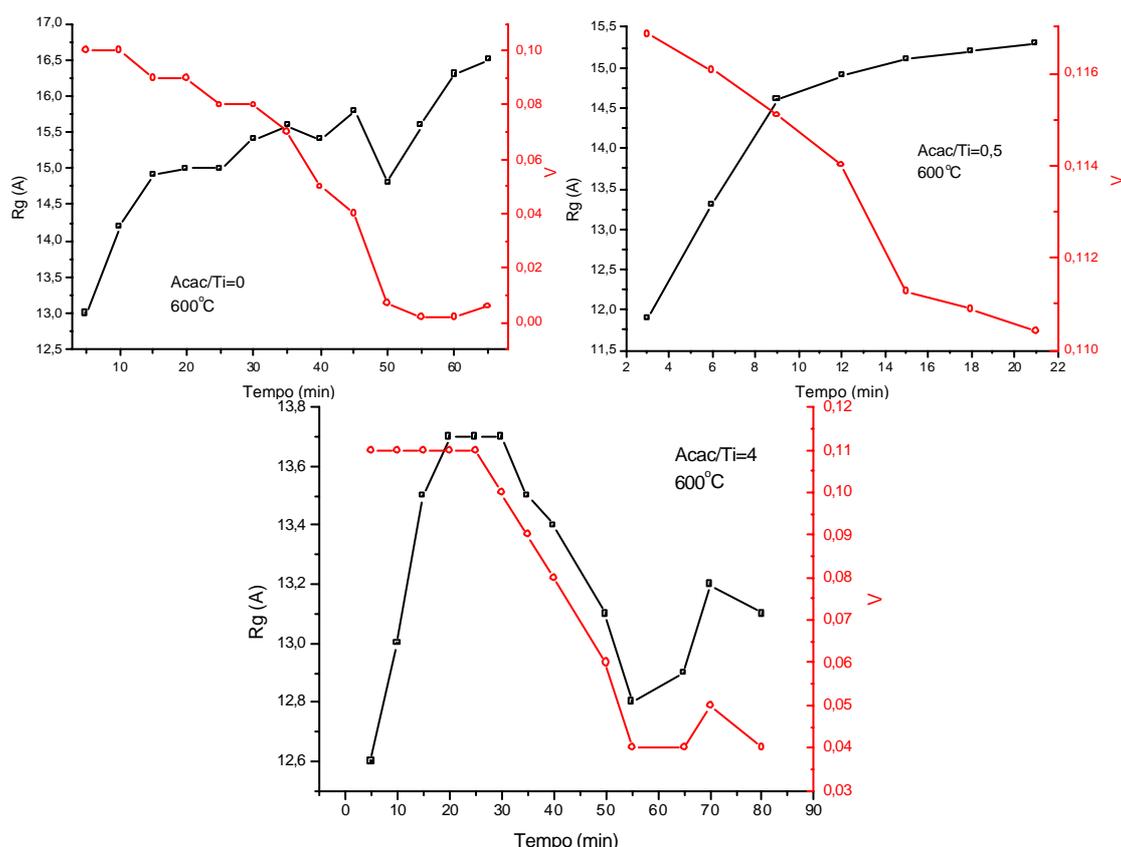


Figura 37: Evolução de  $R_g$  e  $V$  em função do tempo de tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  das amostras preparadas com diferentes razões  $\text{Acac}/\text{Ti}$ .

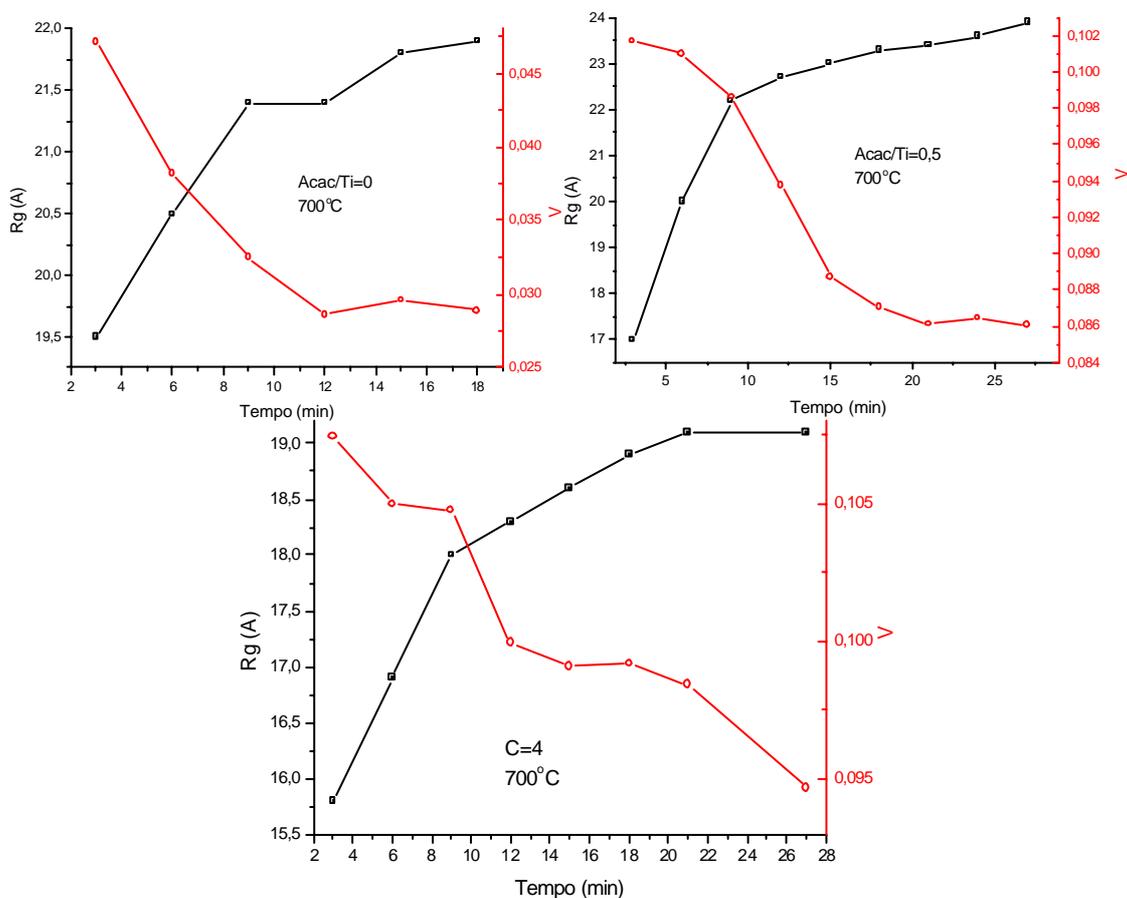


Figura 38: Evolução de  $R_g$  e  $V$  em função do tempo de tratamento térmico a  $700^\circ C$  das amostras preparadas com diferentes razões  $Acac/Ti$ .

Observa-se em todas as amostras (exceto  $Acac/Ti=4$  a  $600^\circ C$ ) uma sequência semelhante de eventos: no estágio inicial de tratamento térmico ocorre um aumento significativo no valor de  $R_g$  e o volume de poros diminui lentamente. O estágio intermediário é caracterizado pela diminuição acentuada da fração volumétrica dos poros acompanhada por um pequeno crescimento do  $R_g$  dos poros. Na etapa avançada, o volume fica constante e o valor de  $R_g$  cresce. Em algumas amostras o monitoramento não foi efetuado por tempo suficiente para observar esse estágio avançado.

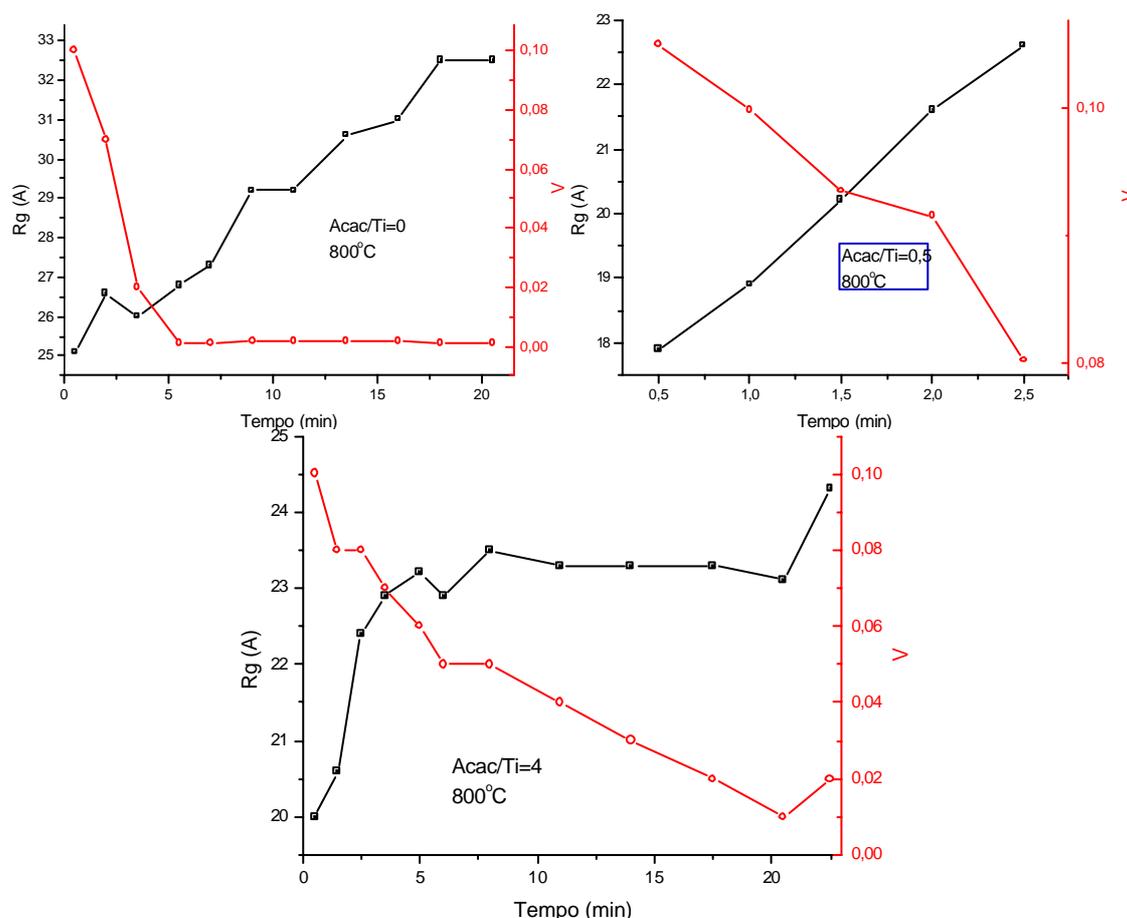


Figura 39: Evolução de  $R_g$  e  $V$  em função do tempo de tratamento térmico a 800°C das amostras preparadas com diferentes razões Acac/Ti.

A eliminação dos poros abertos com o aumento da temperatura de tratamento térmico foi confirmada pelas medidas das isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  apresentadas na Figura 40. Pode-se observar que as isotermas confirmam os resultados obtidos por SAXS. Primeiramente ocorre um aumento do volume dos poros, com a saída dos compostos orgânicos (500° e 600°C). Porém, à temperatura de 800°C ocorre a diminuição da quantidade de poros, devido a densificação. Os resultados obtidos não permitem descrever a evolução nanoestrutural observada durante o tratamento isotérmico dos xerogéis de  $TiO_2$  a partir dos modelos tradicionais de crescimento de poros/grãos e de densificação devido à complexidade dos fenômenos, revelado pela ocorrência simultânea de processos distintos. Apesar disso, os resultados apontam a possibilidade de explorar a elevada reatividade desses pós na preparação de cerâmicas. Essa

hipótese será demonstrada na próxima seção, onde demonstramos a viabilidade de empregar os pós redispersíveis de  $\text{TiO}_2$  modificados com Acac na preparação de filmes finos densos.

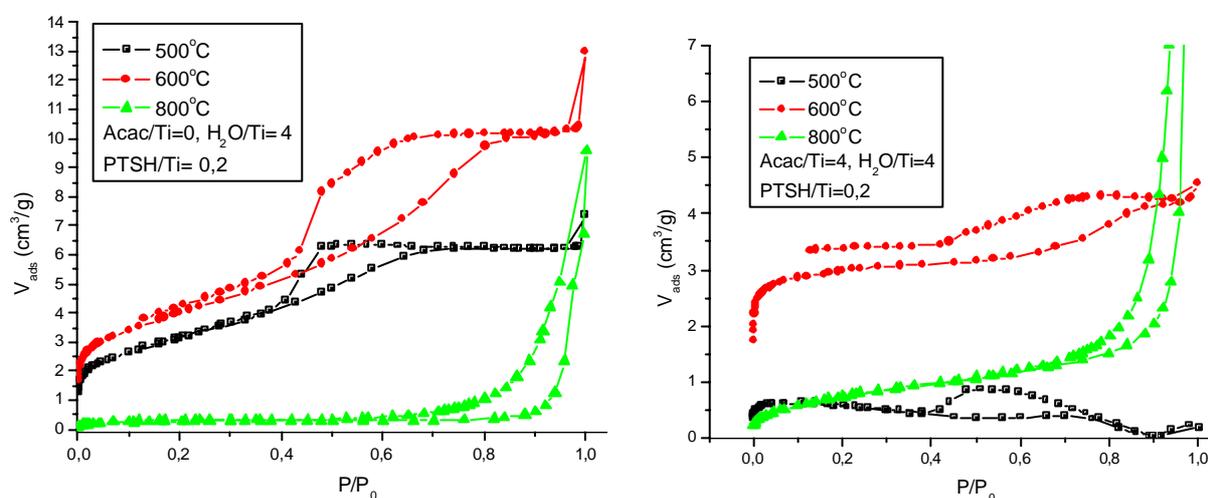


Figura 40: Isothermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das amostras tratadas termicamente à 500, 600 e 800°C.

### V.3. Filmes finos

A preparação de filmes finos tem sido objeto de diversos estudos nas últimas décadas, o que foi motivado pelas enormes possibilidades de aplicações discutidas no capítulo I. Com o intuito de desenvolver novas rotas de preparação de materiais para produção de filmes finos, para analisarmos a viabilidade de empregar os sólidos redispersados na deposição de recobrimento por dip-coating. As características dos filmes depositados a partir de suspensões de pós preparados com diferentes razões  $\text{Acac/Ti}$  foram analisadas por SAXS e reflexão especular de raios X (RERX).

As curvas de RERX dos filmes preparados com diferentes razões  $\text{Acac/Ti}$  tratados em várias temperaturas estão apresentados na Figura 41. As curvas foram transladadas verticalmente para facilitar a apresentação. Não foi possível a preparação de filmes com os pós sem Acac, devido a dificuldade em redispersar as amostras secas.

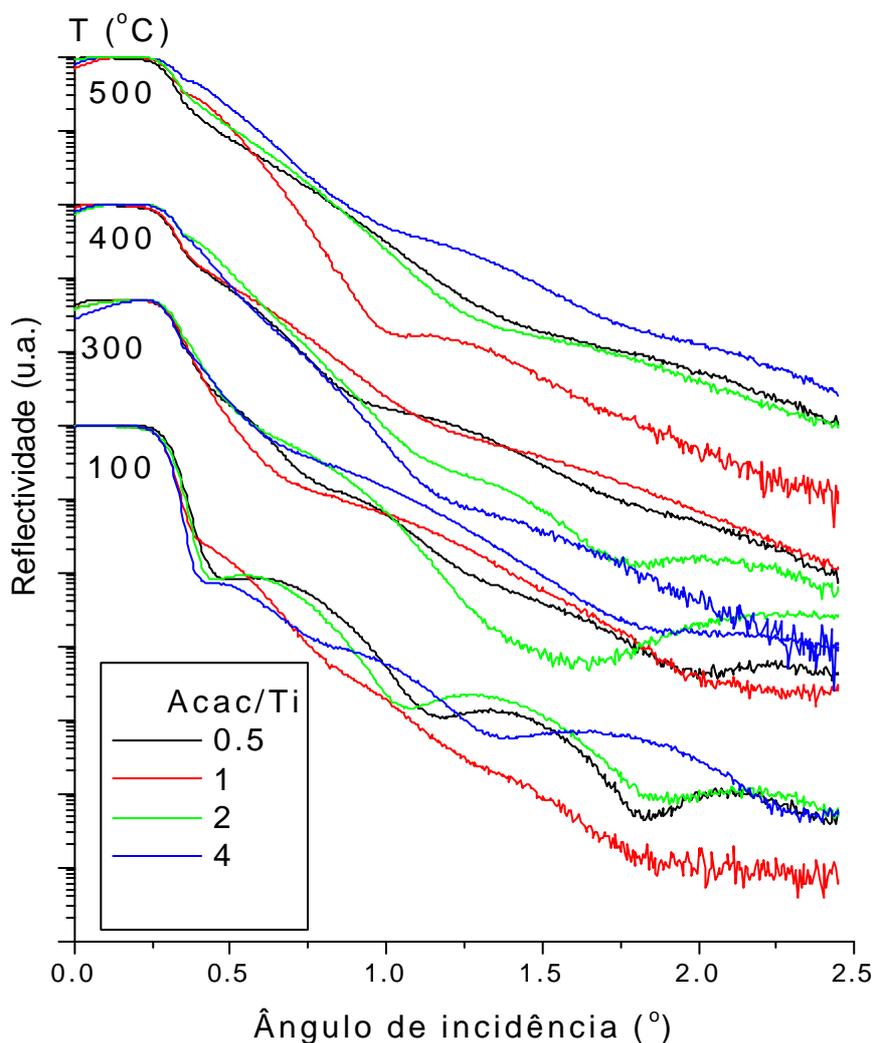


Figura 41: Curvas de REX dos filmes preparados em diferentes razões Acac/Ti tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Observa-se um aumento do ângulo crítico com o aumento da temperatura, indicando um aumento da densidade dos filmes. Essa densificação favorece a retração do filme, e conseqüentemente, a redução da espessura camada como é evidenciado pela diminuição da periodicidade das franjas de interferência. Além disso, a existência de franjas de interferência indica que os filmes formam uma camada contínua de espessura regular.

As simulações das curvas experimentais foram feitas usando o procedimento proposto por Nevot e Croce<sup>(60)</sup>, que fornece os seguintes parâmetros: *i*) densidade aparente da camada, deduzida do ângulo crítico,  $\theta_c$ ; e *ii*) espessura da camada que é deduzida do período das oscilações. Os valores desses parâmetros foram determinados assumindo a presença de uma única

camada. A evolução dos valores de densidade e espessura com a razão Acac/Ti e com a temperatura de tratamento térmico estão apresentados na Tabela 11.

As curvas de SAXS correspondentes aos filmes preparados a partir dos pós redispersados e submetidos a diferentes tratamentos térmicos estão apresentadas na Figura 42. As curvas de SAXS dos filmes tratados a 500°C apresentam um pico bem definido, similar ao observado nos sóis e nos pós discutidos nos capítulos anteriores, que foi atribuído a um efeito de interferência na amplitude do espalhamento de raios X produzido pela existência de correlação espacial entre os poros. A intensidade desses picos diminui com a diminuição da temperatura de tratamento térmico. Em regiões de baixo valor de  $q$ , ocorre um aumento da intensidade, atribuído à presença de agregados. O modelo utilizado para ajustar as curvas experimentais foi o mesmo empregado no tratamento dos dados relativos dos pós redispersados. Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes com o modelo teórico estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros nanoestruturais obtidos através da simulação das curvas experimentais de RERX e SAXS dos filmes preparados com pós redispersados com diferentes razões Acac/Ti e submetidos a tratamento térmico a várias temperaturas, densidades e espessura.

Acac/Ti	T (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Espessura (Å)	Rg (Å)	d (Å)	k
0,5	100	2,6	130	4	19	0,1
	300	2,8	130	8	21	1,1
	400	3,1	100	34	110	2,1
	500	3,8	100	9	25	3,4
1	100	2,0	110	5	16	1,0
	300	2,6	90	7	22	2,5
	400	3,4	70	28	98	2,5
	500	3,4	60	4	19	0,6
2	100	2,7	90	7	25	2,5
	300	3,3	70	28	93	2,0
	400	3,8	70	7	20	2,8
	500	3,8	70	6	---	0,0
4	100	2,4	120	6	---	0,0
	300	3,6	80	31	70	0,7
	400	3,8	70	4	19	0,1
	500	3,8	70	8	21	1,1

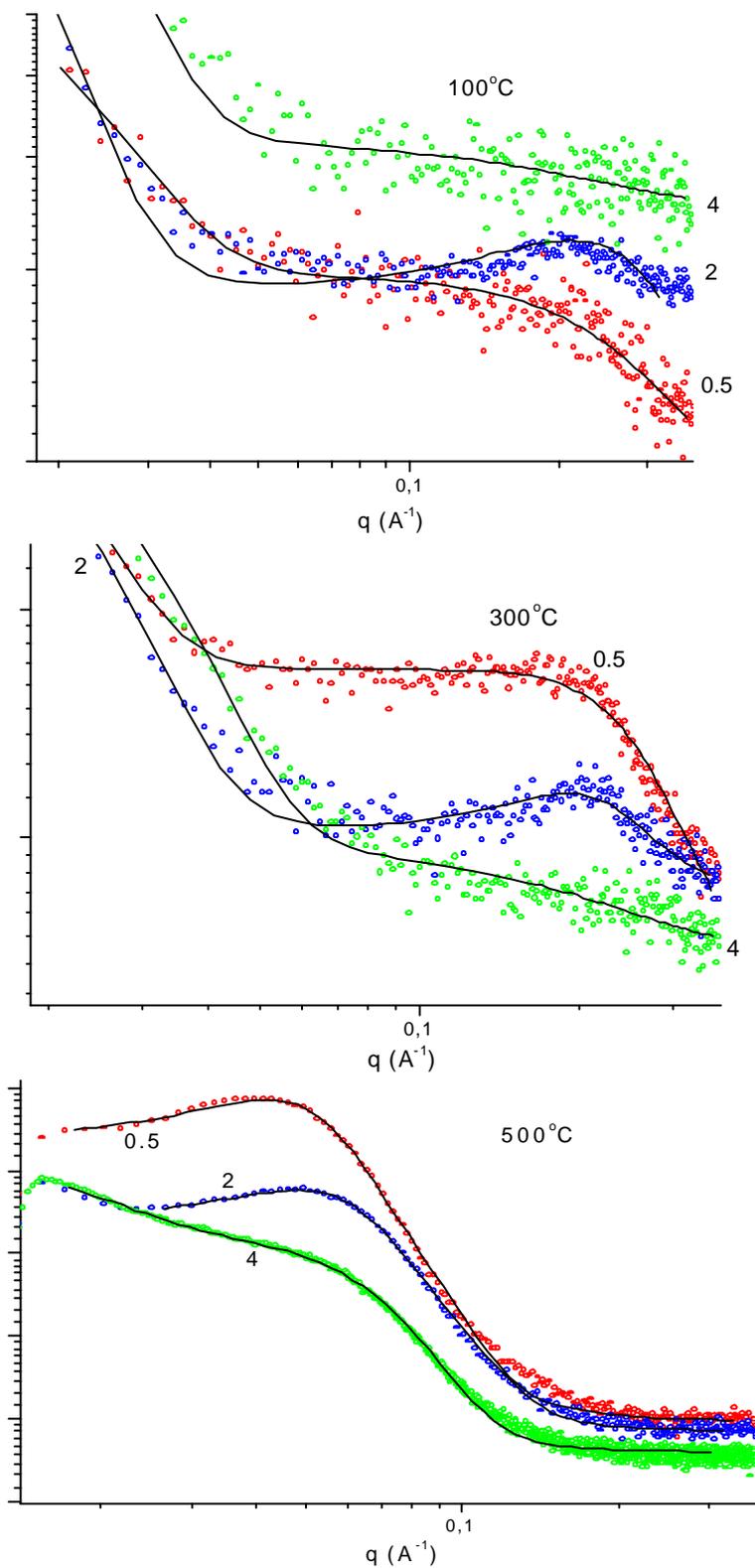


Figura 42: Curvas de SAXS dos filmes tratados a diferentes temperaturas, preparados com pós com diferentes razões Acac/Ti.

#### V.4. Efeito da adição de Nióbio

Além da modificação com Acac e PTSH foi também analisado o efeito da adição de etóxido de nióbio, no controle da metaestabilidade térmica do anatásio e da nanoestrutura dos pós. Com a intenção de verificar o efeito da adição de Nb na transição de fase anatásio-rutilo, os pós tratados termicamente a 400° e 800°C foram analisados por difração de raios X. Na Figura 43 então apresentados os difratogramas de raios X das amostras dopadas com 3 e 6% de Nb, preparadas com diferentes razões Acac/Ti, bem como os difratogramas das amostras sem dopante.

As amostras não-dopadas tratadas a 400°C apresentam apenas os picos de difração largos característicos do anatásio nanocristalino, enquanto a fase rutilo é observada após o tratamento a 800°C. A dopagem com Nióbio perturba a cristalinização do anatásio durante o tratamento térmico a 400°C resultando em alvos difusos no difratograma. Além disso, a transição de anatásio para rutilo não é completa nas amostras dopadas resultando numa mistura de fases após tratamento térmico a 800°C. Nessa condição de tratamento nota-se ainda a formação do titanato de nióbio.

O tamanho médio dos cristalitos de anatásio e de rutilo foi calculado a partir dos difratogramas de raios X com auxílio da equação de Scherrer<sup>(51)</sup>, assumindo que a largura do pico se deve apenas a um efeito de tamanho. A porcentagem da fase rutilo foi calculada através da relação proposta por Depero e colaboradores<sup>(78)</sup>. Os valores de tamanho de cristalito (L) e da porcentagem da fase rutilo estão apresentados na Tabela 12. Para as amostras dopadas tratadas a 400°C não foi possível fazer o cálculo do tamanho médio dos cristalitos devido à presença de picos de difração muito alargados. Pode-se observar que o Nb foi efetivo também no controle do tamanho dos cristalitos, visto que todas as amostras dopadas apresentam cristalitos menores de anatásio.

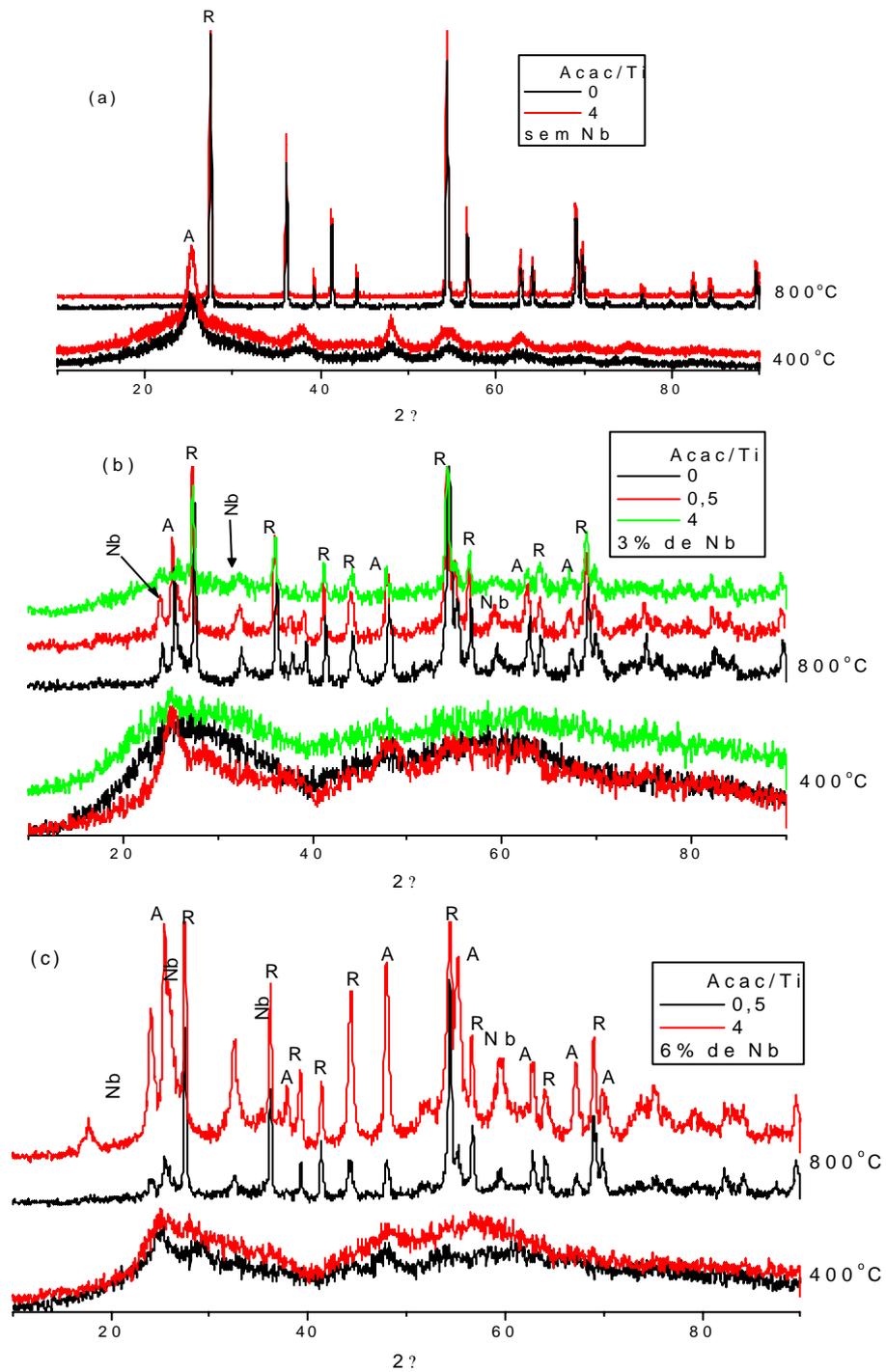


Figura 43: Difratoograma de raios X dos pós dopados com: (a) 0% e (b) 3% e (c) 6% de nióbio e tratados a 400° e 800°C. A=anatásio, R=rutilo e Nb= TiNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Tabela 12: Valores calculados de tamanho de cristalito do anatásio ( $L_A$ ) e rutilo ( $L_R$ ) e porcentagem da fase rutilo, para os pós dopados com Nióbio preparados com diferentes razões Acac/Ti tratados a 800°C.

Acac/Ti	%Nb	$L_A$ (Å)	$L_R$ (Å)	% rutilo
0	0	---	37	100
	3	28	28	51
0,5	3	21	37	90
	6	10	40	69
4	0	---	38	100
	3	90	20	53
	6	8	32	51

A porcentagem da fase rutilo diminui à medida que o teor de Nb aumenta. Por outro lado, a razão Acac/Ti praticamente não afeta a proporção de fases presente na amostra sem Nb e dopada com 3%. No caso dos pós dopados com 6% de Nb nota-se que o aumento da proporção Acac/Ti exerce um papel complementar na inibição da transformação de fase, com Acac/Ti= 0,5 foi obtido 69% da fase rutilo, para Acac/Ti= 4 esse valor é de 51%. Este comportamento sugere que a modificação da superfície das partículas com Acac dificulta a transformação anatásio-rutilo.

Por outro lado, o aumento do teor de dopante e de Acac limita o crescimento dos cristalitos de anatásio, porém e não evita o crescimento dos cristalitos de rutilo. Observa-se ainda que ação conjunta da modificação da superfície com Acac e a dopagem com Nb limita ainda mais o crescimento dos cristalitos de anatásio. Este efeito indica que a dopagem e a modificação da superfície com Acac pode afetar, tanto a mobilidade como a energia livre de superfície dos cristalitos.

Uma hipótese muito usada para explicar a estabilização da fase anatásio envolve as vacâncias de oxigênio que agem como sítios de nucleação para a transformação de fase anatásio-rutilo. A adição de dopantes capazes de ocupar a posição do Ti e formar uma solução sólida

substitucional pode favorecer ou inibir a transformação do anatásio para rutilo quando o número de vacâncias de oxigênio é aumentado ou diminuído, respectivamente. Quando o  $\text{Nb}^{5+}$  substitui o  $\text{Ti}^{4+}$  no  $\text{TiO}_2$  a compensação de carga causa a diminuição das vacâncias de oxigênio, levando a estabilização da fase anatásio<sup>(3)</sup>. Contudo a presença de fase secundária de titanato de nióbio verificada por raios X sugere que uma quantidade razoável de nióbio não é dissolvida nos cristalitos e  $\text{TiO}_2$ . Isto pode resultar do maior raio iônico ( $0.064\text{\AA}$ ) do  $\text{Nb(V)}$  em relação ao do  $\text{Ti}$  ( $0.061\text{\AA}$ ) em coordenação octaédrica. Dessa maneira uma hipótese mais razoável para explicar a limitação do crescimento dos cristalitos de anatásio é diminuição da mobilidade dos contornos de grão pela presença de precipitado de titanato de nióbio o que pode igualmente dificultar a transformação de fase.

#### *V.4.1. Evolução nanoestrutural.*

A evolução nanoestrutural dos pós dopados com  $\text{Nb(IV)}$  foi monitorada *in situ* por SAXS durante tratamento isotérmico a 700 e 800°C. As curvas de SAXS dos pós dopados com 3 e 6% estão apresentados nas Figuras 44 e 45 para o caso dos pós preparados com  $\text{Acac/Ti} = 0$  e 4, respectivamente. As linhas contínuas representam os ajustes das curvas experimentais, com os modelos apresentados no capítulo II.

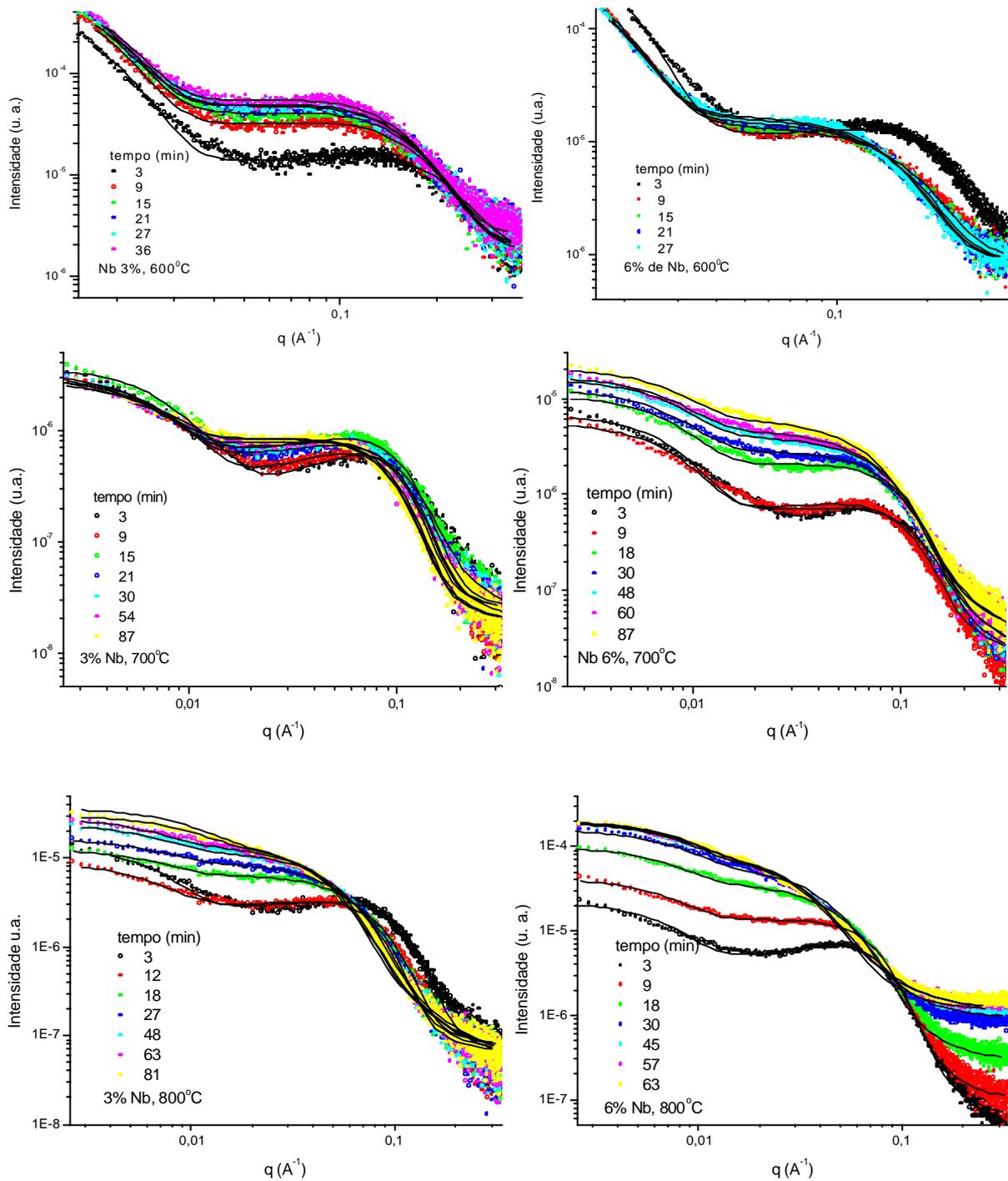


Figura 44: Curvas de SAXS obtidas *in situ* durante o tratamento térmico em diferentes temperaturas dos pós preparados com  $\text{Acac/Ti} = 0$  dopados com 3 e 6% de Nb.

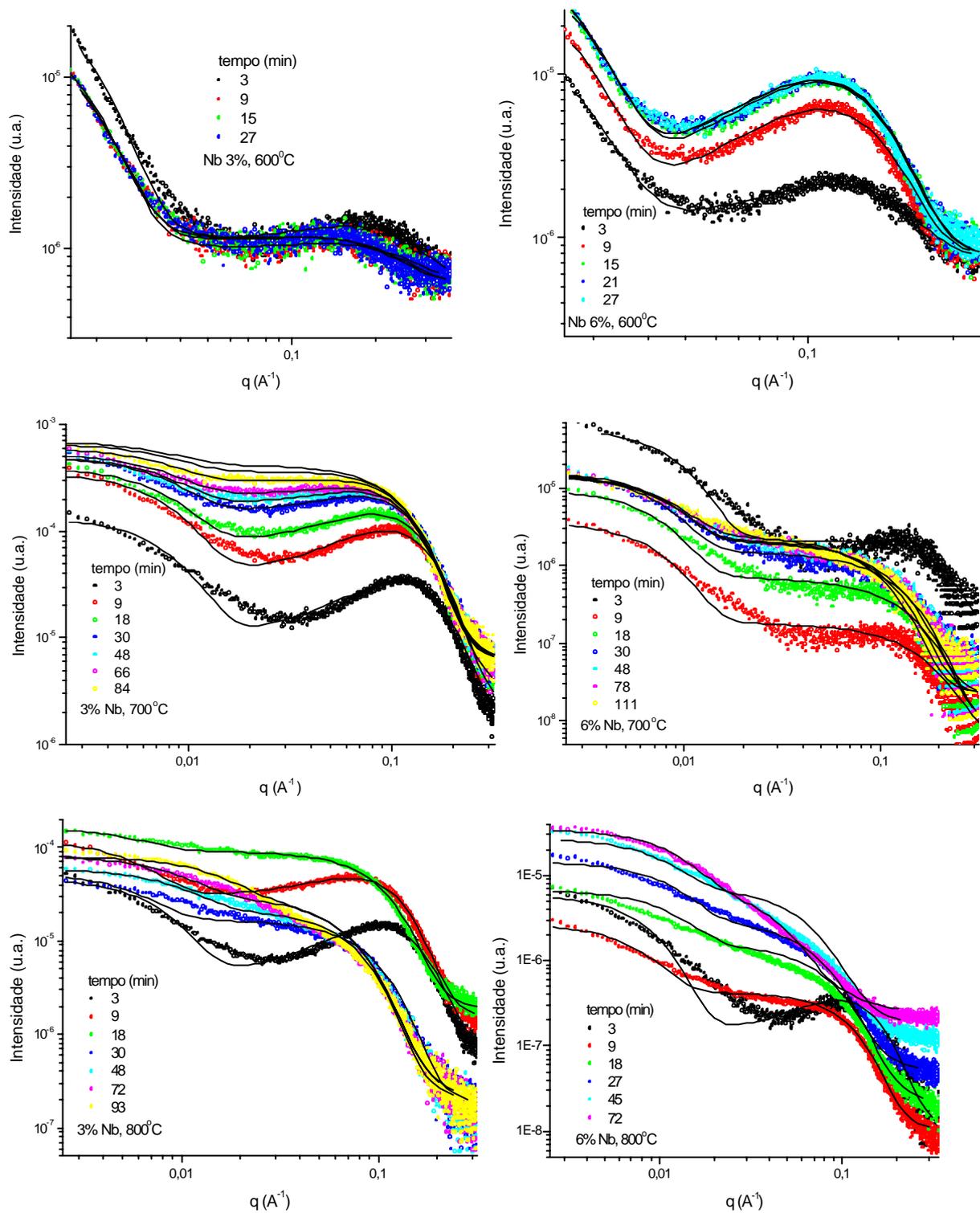


Figura 45: Curvas de SAXS obtidas *in situ* durante o tratamento térmico em diferentes temperaturas dos pós preparados com Acac/Ti= 4 dopados com 3 e 6% de Nb.

As curvas experimentais de SAXS evidenciam a presença dos dois níveis estruturais observados nos pós não dopados e nos filmes que foram atribuídos aos poros inter e intra-agregados. As curvas exibem um pico de correlação em valores altos de  $q$ , indicando que os poros intra agregados têm um certo grau de interação. O pico de correlação se desloca para valores menores de  $q$  com o tempo de tratamento térmico para todas as amostras, chegando a se superpor o outro nível, no caso das amostras tratadas a 800°C. Para as amostras tratadas a 600° e 700°C esse deslocamento dos picos é menos acentuado.

Os parâmetros nanoestruturais obtidos a partir ajuste do modelo teórico as curvas de SAXS das amostras preparadas com diferentes razões  $Acac/Ti$  e dopadas com Nb estão reunidos na Tabela 13. A diminuição da fração em volume,  $V$ , observada com o aumento do tempo de tratamento para todos os casos estudados, caracteriza a diminuição da porosidade intra-agregados. Pode-se notar que a densificação dos agregados ocorre mais lentamente na temperatura de 600°C. A 700°C a fração em volume dos poros intra-aglomerados dos pós com  $Acac/Ti=0$  dopados com 3 e 6% de Nb diminuem pela metade do valor inicial após 50 e 30 min, respectivamente, enquanto para as amostras não dopadas isso acontece em 6 min. A 800°C essa redução da porosidade ocorre em 9 min para a amostra dopada com 6% de Nb e em 3 min para a não dopada. No caso das amostras preparadas com razão  $Acac/Ti=4$  ocorre um efeito semelhante na dinâmica de densificação com o teor de dopante.

O valor do expoente da lei de Porod também sofre mudanças, indicando que a superfície, inicialmente lisa, se torna mais rugosa com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmico, ou seja, o valor de  $P$  é próximo de 4, característico de uma a superfície é lisa, diminui indicando o aparecimento de uma certa rugosidade.

Tabela 13: Evolução dos parâmetros nanoestruturais obtidos através das curvas de SAXS, medidas *in situ* durante o tratamento isotérmico dos pós dopados com 3 e 6% de Nb.

Acac/Ti=0 Nb 3%	T (°C)	Tempo (min)	Rg (Å)	V	P
Acac/Ti=0 Nb 3%	600	3	11	0,09	4.1
		9	13	0,08	4
		15	14	0,08	4
		21	14	0,07	4
		27	14	0,08	4
		33	14	0,08	4
Acac/Ti=0 Nb 3%	700	3	20	0,11	3
		9	21	0,10	3,5
		15	21	0,09	3,8
		21	21	0,09	3,8
		30	21	0,08	3,8
		54	23	0,06	3,6
Acac/Ti=0 Nb 3%	800	3	21	0,08	3,8
		12	25	0,07	3,8
		18	28	0,04	3,8
		27	29	0,007	3,5
		48	33	0,006	3,1
		63	38	0,006	3,1
Acac/Ti=0 Nb 6%	600	3	10	0,09	4
		9	12	0,05	4
		15	13	0,05	4
		21	14	0,05	4
		27	14	0,05	4
		Acac/Ti=0 Nb 6%	700	3	18
9	20			0,08	3,3
18	21			0,08	3,3
30	22			0,04	3,3
48	22			0,03	3,3
60	22			0,003	3,3
Acac/Ti=0 Nb 6%	800	3	27	0,1	3,7
		9	29	0,06	3,7
		18	35	0,006	3,3
		30	42	0,005	3,1
		45	52	0,001	3,1
		57	54	0,0002	2,7
Acac/Ti=4 Nb 3%	600	3	8	0,1	3.8
		9	8	0,09	3.8
		15	9	0,08	3.8
		21	9.5	0,08	3.8
Acac/Ti=4 Nb 3%	700	3	13	0,11	4
		9	15	0,11	3,8

Tab. 13, continuação

		18	16	0,10	3,8
		30	17	0,09	3,8
		48	17	0,09	3,8
		66	18	0,08	3,8
		84	17	0,04	3,8
Acac/Ti=4 Nb 3%	800	3	14	0,11	4
		9	17	0,1	4
		18	18	0,03	4
		30	20	0,02	4
		48	24	0,02	3,8
		72	25	0,001	3,6
		93	25	0,0001	3,6
Acac/Ti=4 Nb 6%	600	3	11	0,11	4
		9	13	0,12	4
		15	13	0,12	4
		21	13	0,12	4
		27	13	0,12	4
Acac/Ti=4 Nb 6%	700	3	10	0,06	4
		9	11	0,003	4
		18	13	0,0002	4
		30	15	0,0002	4
		48	17	0,0002	4
		78	18	0,0002	4
		111	20	0,0002	4
Acac/Ti=4 Nb 6%	800	3	14	0,11	4
		9	18	0,04	4
		18	20	0,0001	3,6
		27	24	0,0001	3,6
		45	28	0,0001	3,4
		72	41	0,0001	3,0

A evolução de raio de giro ( $R_g$ ) e da fração em volume ( $V$ ) dos poros intra-agregados em função do tempo de tratamento térmico a 600, 700 e 800°C dos pós dopados com diferentes teores de Nb preparados com  $Acac/Ti=0$  e 4 é apresentada na Figura 46 e 47, respectivamente. Nos instantes iniciais o volume de poros diminui de maneira acentuada enquanto o raio de giro médio dos poros aumenta. Isto sugere que os poros menores são eliminados rapidamente, enquanto os maiores permanecem no interior dos agregados. Após o período inicial, o volume de poros permanece constante e observa-se somente o crescimento dos poros residuais. É importante ressaltar que com o aumento do teor de dopante a etapa de eliminação dos poros intra-agregados dos pós com  $Acac/Ti=0$  a 700 e 800°C se torna mais lenta indicando que a dopagem aumenta a estabilidade da nanoestrutura. Em oposição, nos pós preparados com  $Acac/Ti=4$  a eliminação dos poros ocorre mais rapidamente durante o tratamento térmico as amostras com 6% de Nb. Esta mudança de comportamento sugere que na presença de excesso de Acac a dispersão dos átomos

de Nb na matriz porosa é modificada o que pode ser resultado da modificação química das espécies de Nb pelo Acac.

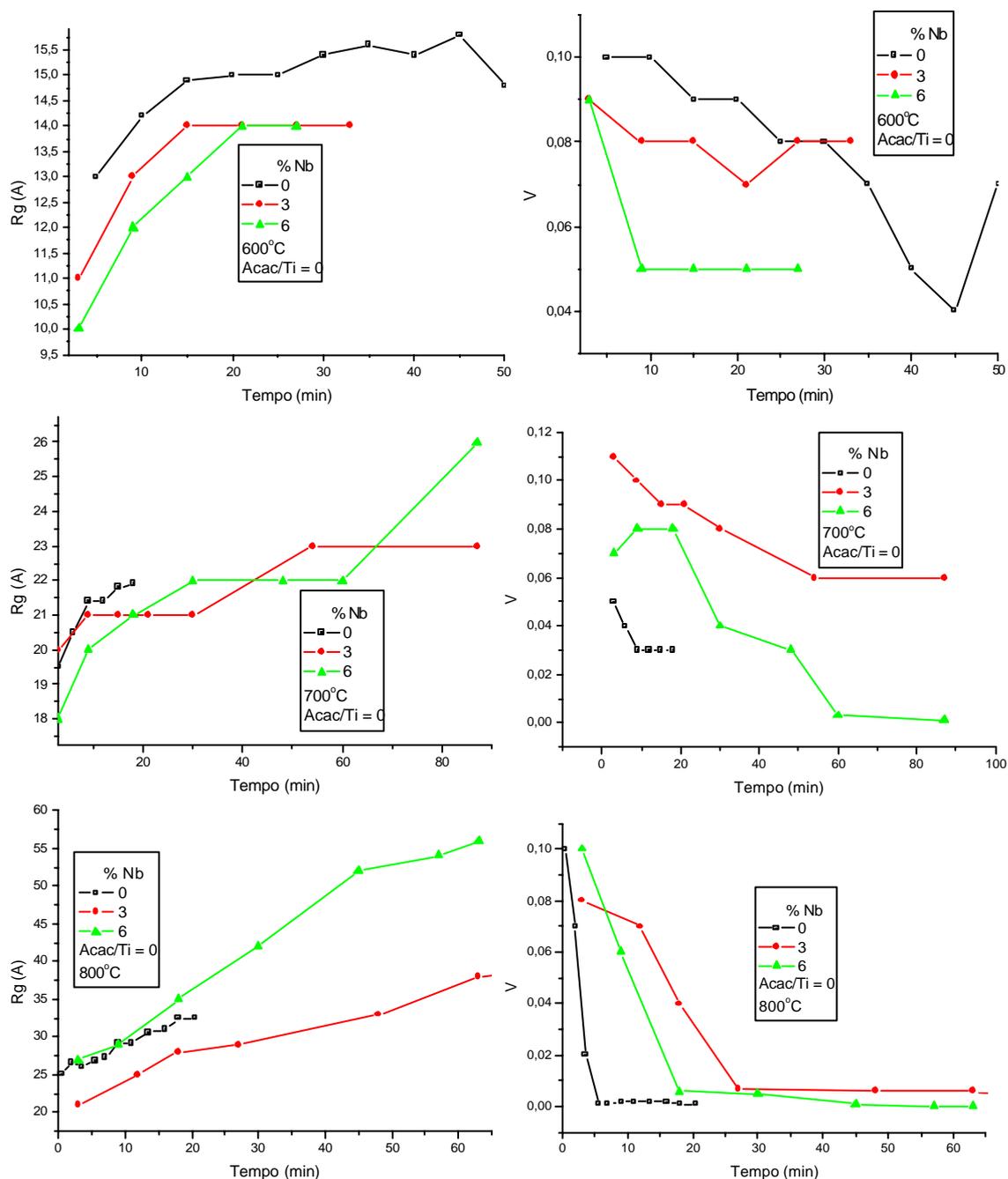


Figura 46: Evolução do  $R_g$  e  $V$  em função do tempo de tratamento isotérmico a 600, 700 e 800°C das amostras preparadas com diferentes com diferentes porcentagem de Nb e Acac/Ti=0.

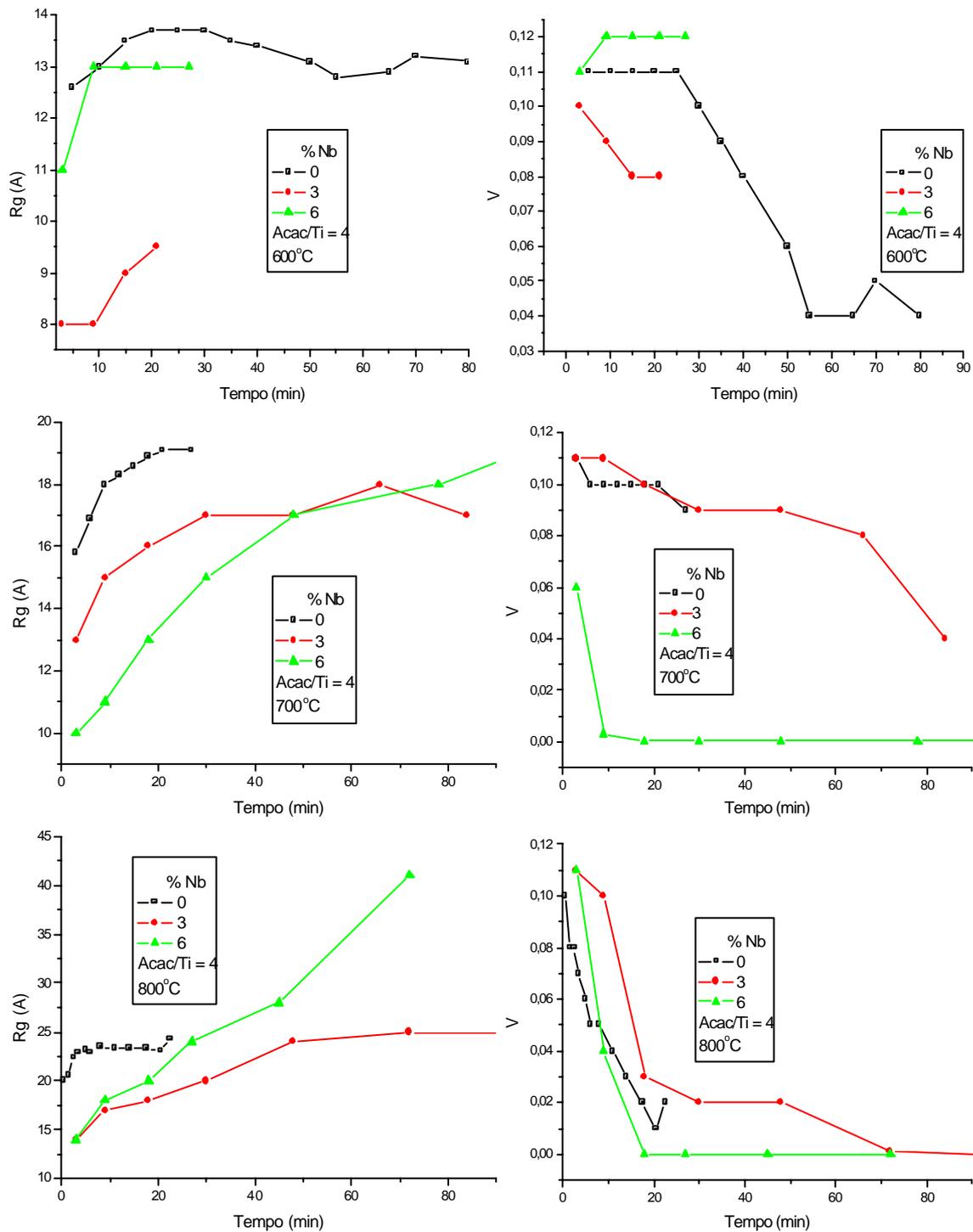


Figura 47: Evolução do  $R_g$  e  $V$  em função do tempo de tratamento isotérmico 600, 700 e 800°C das amostras preparadas com diferentes porcentagens de Nb e Acac/Ti=4.

## V.5. Discussão geral

### V.5.1. Materiais não dopados

O conjunto de resultados listados na Tabela 11 revela alguns aspectos interessantes sobre o efeito da razão Acac/Ti nas características nano-estruturais dos filmes da fase anatásio. Primeiramente, é importante notar que o espalhamento observado em regiões de baixo valor de  $q$  nas curvas experimentais, indica a presença de agregados ( $R_g > 100$  nm) de partículas primárias. Como foi mostrado no cap. IV a contribuição relativa do espalhamento a baixos valores de  $q$  com respeito a intensidade do pico a altos valores de  $q$  diminui pela diluição da suspensão, e não é observada para as redispersões contendo menos de 4% (em volume) de sólido como utilizadas para a deposição dos filmes. Portanto, deduziu-se que os agregados observados nas curvas de SAXS dos filmes resultam de um processo de agregação induzido pela evaporação do solvente durante o dip-coating

Os valores de  $R_g$  dos filmes secos são sistematicamente menores que os encontrados para os pós, e para as amostras tratadas termicamente à 500°C  $R_g$  é muito menor que o tamanho médio dos cristalitos encontrados nos pós. Isso confirma que o efeito e correlação observados por SAXS devem-se aos poros intra agregados. O máximo mal definido observado tanto para o filme tratado à 300°C quanto para o filme seco pode ser explicado por um fraco grau de correlação, revelado pelo baixo valor do fator de compassidade  $k$ , ou pela pequena diferença de densidade eletrônica entre os poros e a matriz de anatásio. A última hipótese é consistente com o aumento observado do valor de  $k$ , quando a temperatura passa de 110°C para 300°C que ocorre sem um aumento considerável da amplitude dos picos de correlação. Portanto, esse resultado sugere que os poros dos filmes secos são parcialmente cheios com compostos orgânicos e a temperatura de 300°C não é suficiente para completar a desobstrução dos poros. Normalmente, o processo de desobstrução dos poros leva a retração, e aumento da densidade aparente devido ao aumento do empacotamento das partículas sobre o efeito da pressão de capilaridade<sup>(79)</sup>. Esse cenário corresponde à evolução estrutural encontrada para todos os filmes tratados à 300°C.

É importante reconhecer também que a adição do ligante Acac favorece a formação de anatásio nanocristalina (Fig. 30 Capítulo III), e um pequeno aumento do tamanho de cristalito dos pós. Por outro lado, a evolução do tamanho de cristalito com a temperatura de tratamento térmico é dependente da razão de complexação. Para os pós com Acac/Ti= 1 e 2 o tratamento a 400°C não aumenta o tamanho dos cristalitos, enquanto um crescimento é observado para as outras

amostras tratadas na mesma temperatura. Essas características sugerem que o Acac tem funções opostas: i) a manutenção do tamanho de cristalito inicial é favorecida pelo aumento da quantidade de Acac ligado na superfície das partículas (Fig. 32); ii) o calor desprendido durante a combustão dos compostos orgânicos (Fig. 31) aumenta com a quantidade de Acac, favorecendo o crescimento dos cristalitos e a densificação dos filmes. Isso explica os altos valores de densidade aparente, próxima da anatásio cristalina ( $3,89 \text{ g/cm}^3$ ), encontradas depois do tratamento térmico à  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ .

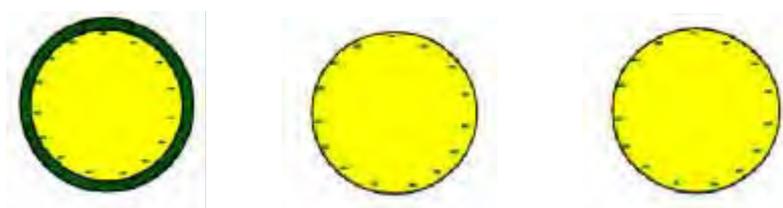
Os filmes depositados por dip-coating mostram uma porosidade inter e intra aglomerados. A manutenção do tamanho dos cristalitos inicial ( $9\text{\AA}$ ) depois do tratamento térmico a  $400^\circ\text{C}$  é assegurada pela presença do Acac ancorado na superfície das partículas primárias. O grande calor desprendido durante a combustão das espécies orgânicas favorece o crescimento dos cristalitos e a densificação dos filmes a baixas temperaturas de sinterização ( $500^\circ\text{C}$ ). Essa descoberta indica que a rota sol-gel estudada neste período pode ser usada na preparação de filmes densos através do tratamento térmico em uma faixa de temperatura compatível com os processos tradicionais usados pela indústria vidreira.

#### V.5.2. Pós dopados com nióbio

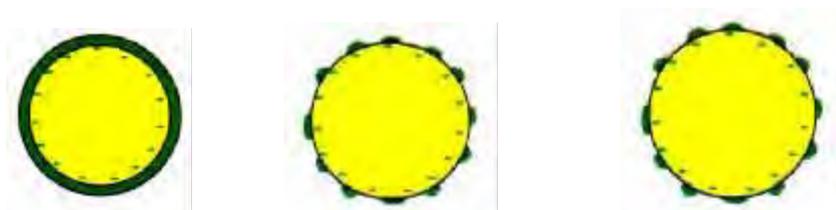
Os resultados de SAXS e difração de raios X demonstram que o aumento do teor de dopante dificulta a transformação de fase anatásio-rutilo, retarda o crescimento do raio de giro dos poros intra agregados e do tamanho cristalitos da fase anatásio, além de afetar a dinâmica de eliminação dos poros. Todos esses efeitos são intensificados quando os pós tiveram a superfície das partículas modificada quimicamente com o Acac, nesse caso observa-se ainda uma maior eficiência do processo de eliminação dos poros durante o tratamento térmico a  $700$  e  $800^\circ\text{C}$  das amostras dopadas com 3 e 6% de Nb. A presença de fases secundárias de titanato de nióbio aliada ao aumento da rugosidade da superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$ , observado durante o tratamento térmico das amostras dopadas, sugere que esses efeitos são o resultado da diminuição da mobilidade dos contornos de grão, causada pela dispersão de precipitados na superfície das partículas. O fato desses efeitos serem mais pronunciados nos pós dopados preparados na presença de excesso de Acac sugere que ocorre uma melhor dispersão das partículas da fase secundária na matriz. Quando não é utilizado nem Acac nem Nb a superfície é sempre lisa, independente da temperatura. Ao se adicionar Nb, sem Acac, a superfície se torna mais rugosa já

a 700°C, fato evidenciado pela diminuição do expoente de Porod. Quando é adicionado além do Nb o Acac, a superfície não é rugosa mesmo a 700°C (expoente de Porod não varia consideravelmente). Esse efeito pode resultar da formação de complexos entre o alcóxido de nióbio e o Acac durante as etapas iniciais do processo sol-gel. Dessa maneira, tanto o papel do nióbio quanto a ação conjugada do Acac do controle do tamanho de cristalito como do raio de giro dos poros pode ser compreendido pelas etapas mostradas no seguinte esquema:

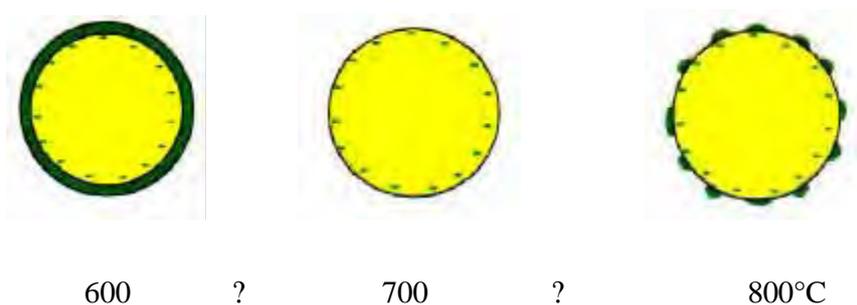
Sem Acac e sem dopante



Sem Acac e com Nb



Com Acac e com Nb



600      ?      700      ?      800°C

Figura 48: Esquema representativo da superfície das partículas durante o tratamento isotérmico dos pós a 600, 700 e 800°C.

CAPÍTULO VI:

Uso de mesofases no controle da  
porosidade

## **VI. Uso de mesofases no controle da estrutura porosa**

Como foi mostrado nos capítulos anteriores, o uso de Acac e PTSH na síntese via sol-gel do  $\text{TiO}_2$  permite controlar o estado de agregação das partículas e a cristalinidade dos pós. Esses dois aspectos são importantes para aplicações deste material em diversas áreas, como em membranas para ultrafiltração. Entretanto, após o tratamento térmico, a porosidade e a área de superfície destes pós são extremamente baixas, o que o torna um excelente material de revestimento impermeável, mas impede sua utilização em membranas cerâmicas.

Uma das maneiras de promover o aparecimento de poros e de controlar a porosidade, a área de superfície e o tamanho dos poros é o uso de tensoativos. Assim sendo, procurou-se aumentar a porosidade dos pós através da utilização de moldes formados pela associação supramolecular de moléculas de tensoativos, o que dá origem a mesofases. Primeiramente, foram estudadas as condições de formação das mesofases e em seguida o efeito a incorporação de suspensão coloidal de  $\text{TiO}_2$ , ou do alcóxido de titânio na mesoestrutura foi analisado de maneira sistemática. O efeito da quantidade de fase oleosa, mantendo a porcentagem de tensoativo constante, e da porcentagem de tensoativo, mantendo a fase oleosa constante na estrutura da mesofase foi investigado. Após estabelecer as condições de obtenção das mesofases, buscou-se incorporar  $\text{TiO}_2$ , utilizando, inicialmente isopropóxido de Ti e, por fim, suspensões de  $\text{TiO}_2$ . Após a análise das mesofases por microscopia de luz polarizada e SAXS, os voláteis e orgânicos foram eliminados e os pós resultantes foram caracterizados a partir das isotermas de  $\text{N}_2$ .

### **VI.1 Formulação das mesofases**

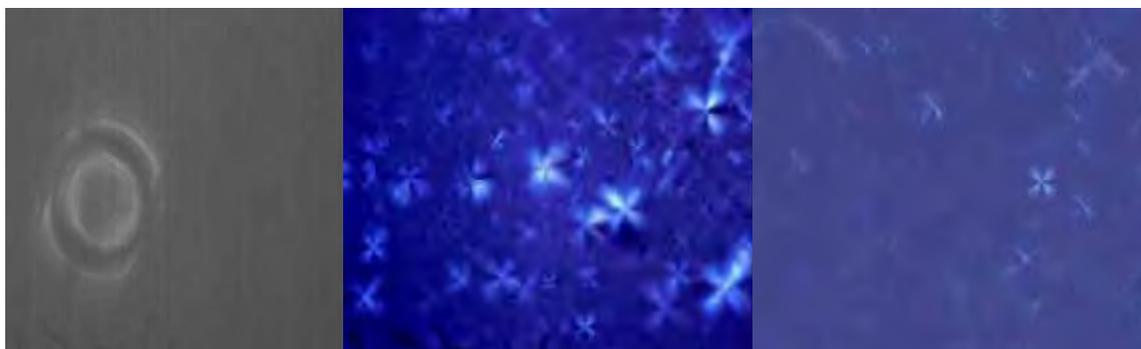
#### *VI.1.1. Efeito quantidade de tensoativo na estrutura das mesofases*

Como já foi descrita no capítulo II, inicialmente foi estudada a estabilidade e a estrutura das mesofases em função da quantidade de tensoativo, empregando-se as formulações descritas na Tabela 14. Como tensoativo não iônico foi utilizado o Procetyl AWS e como fase oleosa foi usado o miristato de isopropila.

Tabela 14: Proporções volumétricas, de tensoativo (T), água(A) e óleo(O) utilizadas na síntese das mesofases com porcentagem de óleo constante.

formulações	% tensoativo	% água	% óleo	T/O	fase
F1	75	5	20	0.25	Indefinida
F2	70	10	20	0.50	Indefinida
F3	65	15	20	0.75	Lamellar
F4	55	25	20	1.25	Hexagonal e lamellar

Na Figura 49 estão apresentadas as fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada para as amostras F1, F3 e F4. As mesofases F1 e F2 preparadas com elevada proporção de tensoativo (>65%) apresentam um campo escuro na microscopia de luz polarizada (Fig 49(a)), que é característico de fases isotrópicas, formadas pelo arranjo randômico de micelas ou por mesofases com arranjo cúbico. A Figura 49 (b) mostra a presença de “cruzes de malta”, características da fase lamelar. Finalmente na Figura 49 (c) observa-se a presença de “cruzes de malta”, características de fases com arranjos lamelares<sup>(80-81)</sup>, e de “estrias”, geralmente observadas em mesofases com arranjo hexagonal.



(a)

(b)

(c)

Figura 49: Fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada para as amostras F1 e F2(a), F3(b), F4(c).

Nas curvas de SAXS apresentadas na Figura 50 pode-se observar que uma menor porcentagem de surfactante estabiliza o arranjo mesofásico periódico, caracterizado pela posição dos dois picos de difração. Com uma quantidade muito grande de tensoativos, observa-se um pico muito largo a baixo ângulo, indicando a ausência de arranjo periódico no sistema. Este formato de pico geralmente resulta da correlação espacial entre as micelas arranjadas de maneira randômica.

No caso das amostras maior quantidade de água, independentemente do teor de tensoativo (F3 e F4), a relação,  $q_2/q_1$ , entre a posição dos máximos dos picos de difração igual a 2 é indicativo da presença de uma mesofase lamelar. A fase lamelar é caracterizada por uma seqüência de reflexões equidistantes  $q_n = 2\pi n/a$ , onde  $n=1, 2, 3, \dots$  onde  $a$  é o parâmetro de rede para 1D. Portanto, a evolução do parâmetro de rede,  $a$ , da fase lamelar pode ser calculada a partir da relação:

$$a \approx \frac{2\pi}{n \cdot q_n} \quad (23)$$

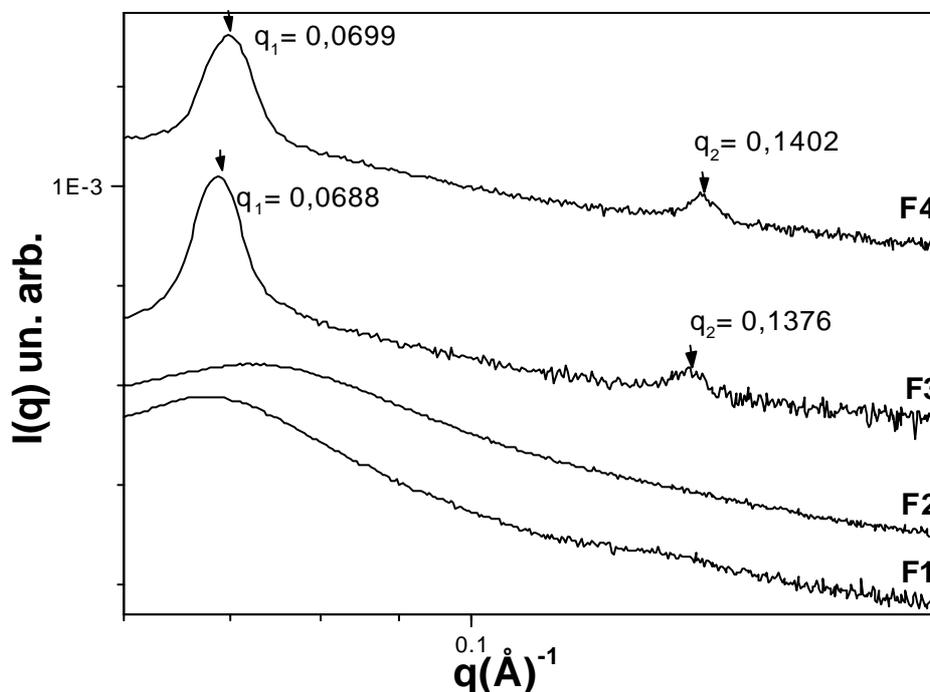


Figura 50: Curvas de SAXS das amostras F1, F2, F3 e F4.

Para as formulações F3 e F4 os valores calculados do parâmetro de rede,  $a$ , são 91Å e 90Å, respectivamente. Essa pequena variação com o aumento do teor de tensoativo, e conseqüentemente com a diminuição do teor de água, deve-se ao aumento do teor de água no espaço entre as lamelas. Esse comportamento é diferente do observado para as mesofase preparadas com quantidades fixas de tensoativo que serão discutidas no próximo item, que irá mostrar a possibilidade de controlar a estrutura periódica das mesofases a partir das razões água/tensoativo (A/T) e água /óleo (A/O).

#### VI.1.2. Efeito da proporção óleo/água na estrutura das mesofases

Com a intenção de se estimar o domínio de composição onde ocorra a formação da mesofase hexagonal, que é mais adequada para aplicação em membranas, foram preparadas formulações com diferentes proporções óleo/ água, mantendo a porcentagem de tensoativo fixos em 60%. A Tabela 15 fornece a proporção volumétrica dos componentes usados nessas formulações.

Na Figura 51 estão apresentadas as micrografias de luz polarizada típica das amostras de F5 a F8 (b). A Figura 51(a) revela a presença de “estrias” características de mesofases com arranjo hexagonal, o que foi igualmente observado para as formulações F5 a F7. A Figura 51(b) revela a presença de “cruzes de malta” na formulação F8, característica de fases com arranjos lamelares<sup>(80-81)</sup>.

Tabela 15: Proporções volumétricas de tensoativo, água e óleo utilizadas na síntese das mesofases com porcentagens de tensoativo constante.

formulações	% tensoativo	% água	% óleo	A/O	fase
F5	60	5	35	0.14	hexagonal
F6	60	10	30	0.33	hexagonal
F7	60	15	25	0.60	hexagonal
F8	60	20	20	1	lamelar

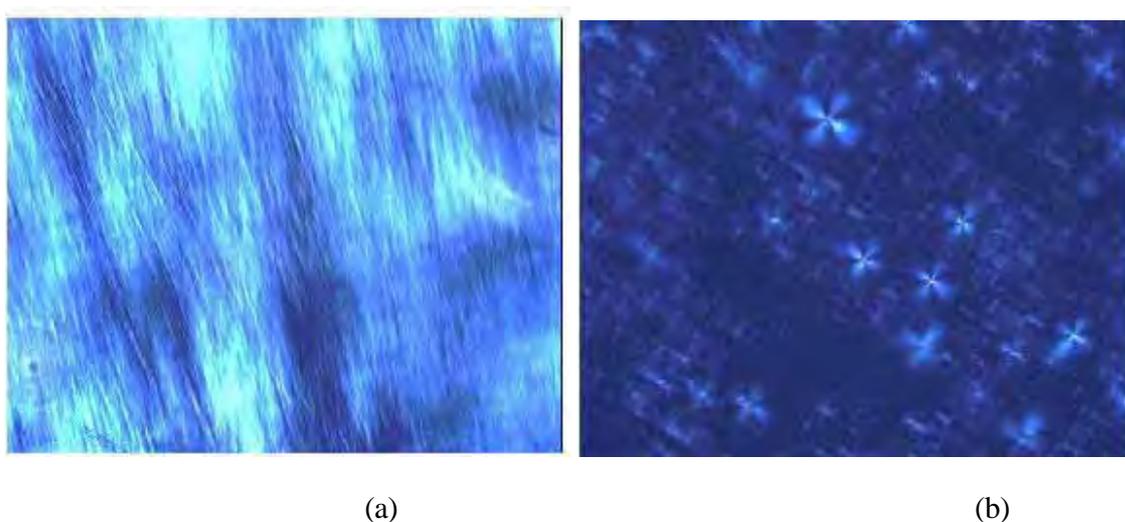


Figura 51: Fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada para as amostras F5, F6 e F7 (a) e F8 (b).

## VI.2 Mesofases contendo titânio

### VI.2.1. Efeito da Adição de Isopropóxido de Titânio

Embora a mesofase lamelar não seja interessante para aplicação como membranas, foi feita a adição de isopropóxido de titânio em todas as formulações. Independentemente da formulação das mesofases e da quantidade de isopropóxido adicionado, os arranjos lamelares e hexagonais foram destruídos após a incorporação. A Figura 52 mostra uma fotografia óptica de luz polarizada típica das amostras preparadas com a adição de isopropóxido de titânio. Podemos notar apenas um campo escuro, revelando que a adição do isopropóxido de titânio às formulações transforma os arranjos anisotrópicos em isotrópicos. Na realidade, observou-se a olho nu a formação de precipitados e a separação de fases assim que o isopropóxido de titânio foi adicionado. Assim sendo, não foi possível obter as mesofases a base de  $\text{TiO}_2$  preparadas pela adição direta de alcóxido de titânio. Isso ocorreu, provavelmente pela alta velocidade das reações de hidrólise e condensação do isopropóxido de titânio em contato com a água, o que provoca a formação de precipitados. Essa desestruturação também foi causada pelas suspensões contendo Acac e os pós redispersados.



Figura 52: Fotografia obtida por microscopia de luz polarizada representativa de todas as formulações obtidas após a incorporação de isopropóxido de titânio.

#### VI.2.2. Efeito da adição de suspensão coloidal a base de titânio (0,5 mol/L)

A Figura 53(a)-(h) mostra as fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada das amostras F5 a F8 após a adição de 5 e 10% (em volume) de uma suspensão coloidal a base de titânio (0,5mol/L). Na Figura 53(a) observa-se a coexistência de “cruzes de malta” e de estrias, características de fase lamelar e hexagonal respectivamente, indicando que a adição de 5% de suspensão de titânio induziu transformação, do arranjo lamelar da mesofase inicial para hexagonal. Esse resultado pode ser explicado pelo fato desta formulação se encontra em uma região de transição, entre mesofases hexagonais e lamelares. A presença de estrias é igualmente observada nas Figura 53(b)-(h), indicando que a estrutura hexagonal é mantida nas amostras F6, F7 e F8 mesmo após a adição de 10% da suspensão a base de óxido de titânio.

Buscou-se incorporar maiores quantidades da suspensão a base de óxido de titânio (20%, 30% e 40%) às formulações F7 e F8, entretanto, observou-se a destruição do arranjo hexagonal em todas as formulações, provavelmente devido ao excesso de fase polar (água + suspensão) que foi adicionada. Dessa forma, na tentativa de obter materiais mesofásicos contendo maiores teores de óxido de titânio, foram estudados sistemas preparados com uma suspensão coloidal 4 vezes mais concentrada, para que esse excesso de fase polar fosse evitado.

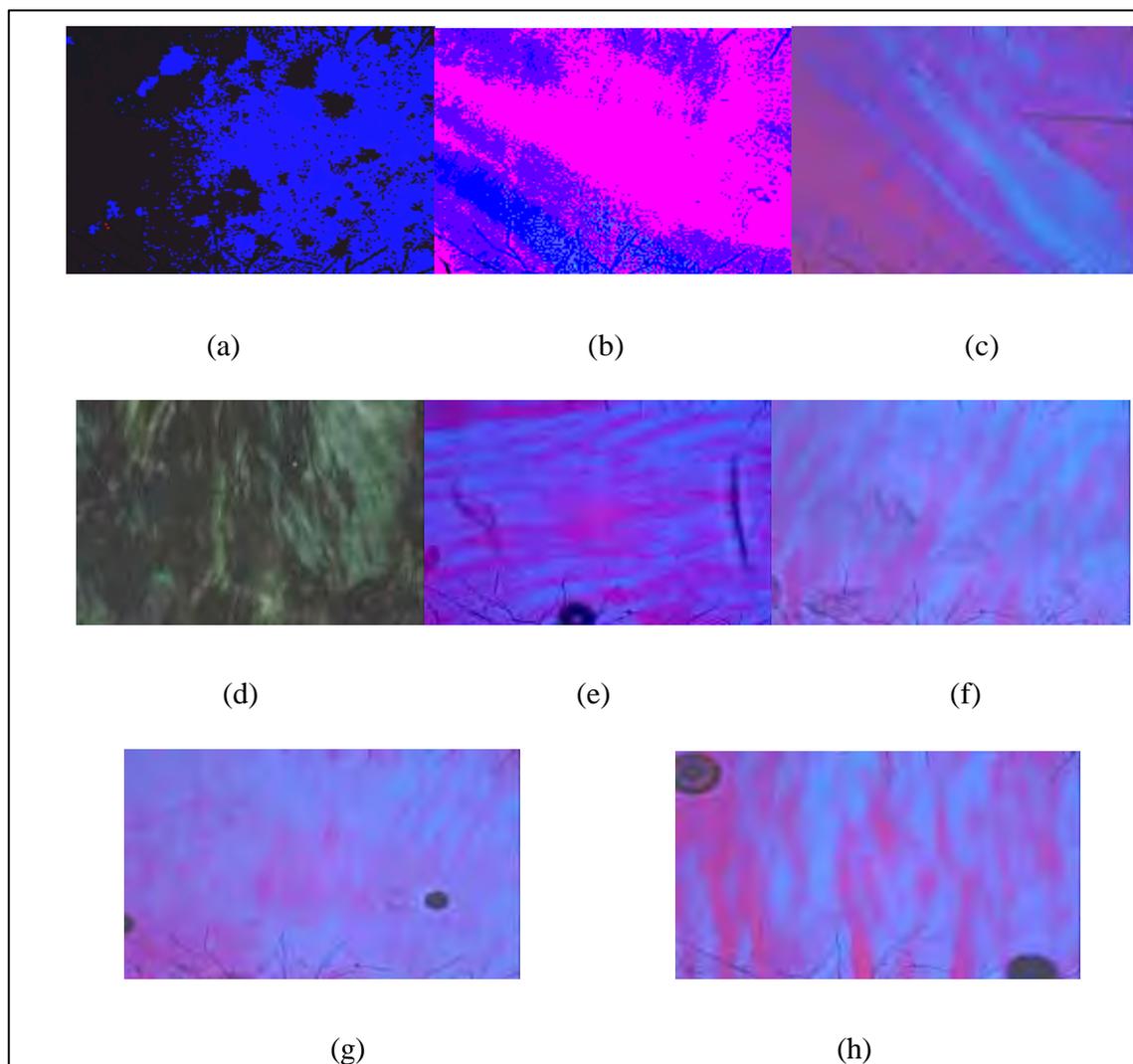


Figura 53: Micrografias de luz polarizada das formulações F5, F6, F7 e F8 após adição de uma suspensão coloidal a base de titânio: (a) F5 + 5%; (b) F5 + 10%; (c) F6 + 5% ;(d) F6 + 10%; (e) F7 + 5%; (f) F7 + 10%; (g) F8 + 5%; (h) F8 + 10%.

### VI.2.3. Efeito da adição de suspensão coloidal concentrada a base de titânia (2mol/L)

Na síntese das mesofases observou-se que a estruturação das fases ocorre após a adição de água à mistura tensoativo/fase oleosa. A partir destas observações outra rota de síntese foi testada que consiste em induzir *in situ* a formação de mesofases hexagonais e lamelares em sistemas que já continham a suspensão coloidal de titânio. Nessa rota utilizou-se a suspensão coloidal de titânio com concentração quatro vezes maior (2 mol/L) que foram obtidas por evaporação do solvente em um evaporador rotativo. As amostras

foram preparadas misturando-se o tensoativo, a fase oleosa e a suspensão coloidal de titânio em um tubo de ensaio. Por fim foi adicionada a água, agitando-se lentamente com uma bagueta até a obtenção de um gel “rígido”. As proporções tensoativo, água, óleo, suspensão concentrada de titânio encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16: Proporções volumétricas de tensoativo, óleo, água e suspensão coloidal concentrada (2 mol/L) utilizadas na obtenção de mesofases lamelares e hexagonais.

Amostra	% tensoativo	% óleo	% água	% suspensão de TiO <sub>2</sub>
M1	57,1	33,3	4,8	4,8
M2	54,5	31,8	4,5	9,1
M3	46,1	26,6	4,2	23,1
M4	43	25	3	29

As fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada apresentadas na Figura 54 sugerem a formação de fase hexagonal, porém a estruturação dessa fase não foi satisfatória, já que em todas as formulações as “estrias” são mal definidas.

Para obter arranjos hexagonais melhores definidos em sistemas contendo altos teores de TiO<sub>2</sub>. Optou-se por trocar o miristato de isopropila por outro óleo. Como o ciclohexano atua como bom agente estruturador da fase hexagonal<sup>(82,83)</sup>, foi avaliada a possibilidade de utilizar este composto como fase oleosa. A Tabela 17 relaciona as proporções tensoativo, ciclohexano, água, suspensão coloidal utilizadas.

A Figura 55 apresenta as fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada das formulações FC5 e FC8. Nota-se que o emprego do ciclohexano como fase oleosa permite manter o arranjo hexagonal da mesofase mesmo após a incorporação de 9% de suspensão coloidal concentrada de TiO<sub>2</sub>. Este fato é evidenciado pela presença de estrias bem definidas nas micrografias dessas amostras.

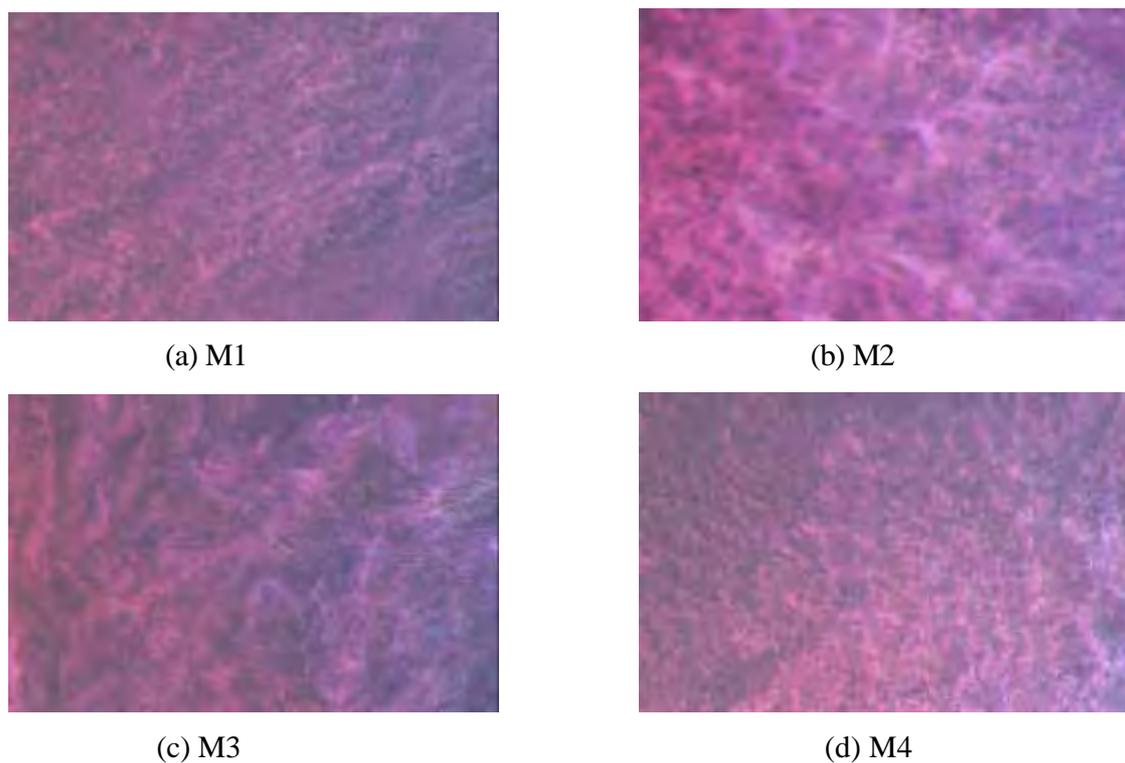


Figura 54: Fotografias obtidas por microscopia de luz polarizada das amostras M1 a M4 respectivamente.

Tabela 17: Proporções volumétricas de tensoativo, ciclohexano, água e suspensão coloidal utilizadas estudo da influência de ciclohexano na estrutura e porosidade das amostras.

<i>Amostra</i>	% tensoativo	% de fase oleosa	% de água	% suspensão de TiO <sub>2</sub>
FC5	54,5	31,8	4,5	9,1
	46,1	26,6	4,2	23,1
FC6	54,5	27,3	9,1	9,1
	46,1	23,1	7,7	23,1
FC7	54,5	22,7	13,6	9,1
	46,1	19,2	11,5	23,1
FC8	54,5	18,2	18,2	9,1
	46,1	15,3	15,3	23,1

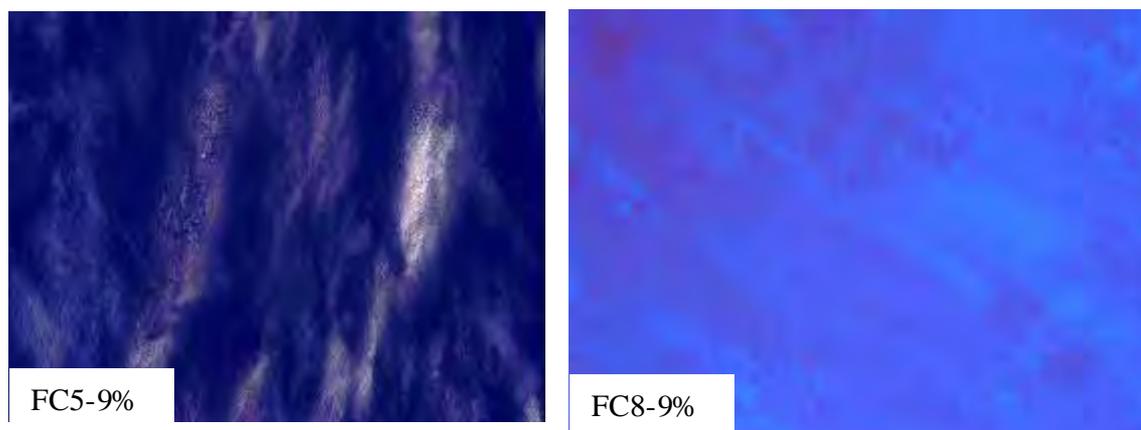


Figura 55: Fotografia das formulações FC5 e FC8 após a incorporação de 9% em volume da suspensão coloidal (2 mol/L).

As curvas de SAXS das amostras FC5 e FC8 são apresentadas na Figura 55. A curva de SAXS da amostra FC5 revela claramente a presença de 3 picos localizados a  $q = 0,09, 0,16$  e  $0,18 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivamente. A relação entre as distâncias relativas aos picos 1 e 2 e entre os picos 2 e 3, calculada através da equação  $d=2\pi/q_{\text{max}}$  (onde  $q_{\text{max}}$  = posição em  $q$  do máximo do pico) é igual 1,73 e 2,00, respectivamente. Essas relações entre as distâncias são indicativas do arranjo hexagonal. A curva para a amostra FC<sub>8</sub> mostra apenas 1 pico em  $q = 0,09 \text{ \AA}^{-1}$ , revelando a existência de uma correlação espacial entre as partículas. Os resultados de SAXS e de microscopia de luz polarizada indicam que a formação de uma mesofase hexagonal é favorecida pelo uso de ciclohexano como fase oleosa. Este conjunto de resultados revela que no caso da formação de mesofases a base de óxido de titânio tanto as proporções tensoativo/óleo/água/suspensão coloidal quanto a natureza da fase oleosa são de extrema importância.

As amostras que mantiveram a estruturação da mesofase após a incorporação de titânio foram envelhecidas à temperatura ambiente durante 15 dias, na tentativa de aumentar a estabilidade da mesofase. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas e os pós obtidos foram tratados termicamente a  $400^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio durante 3 horas, visando promover a cristalização da anatásio sem que houvesse combustão do tensoativo, já que nesse processo ocorre desprendimento de calor e emissão de grande quantidade de gases que podem originar tensões e levar à ruptura do

arranjo poroso. Após esse tratamento térmico, as amostras foram calcinadas em ar a 400°C durante 3 horas para eliminação do tensoativo. A textura porosa dos pós obtidos foi analisada a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio.

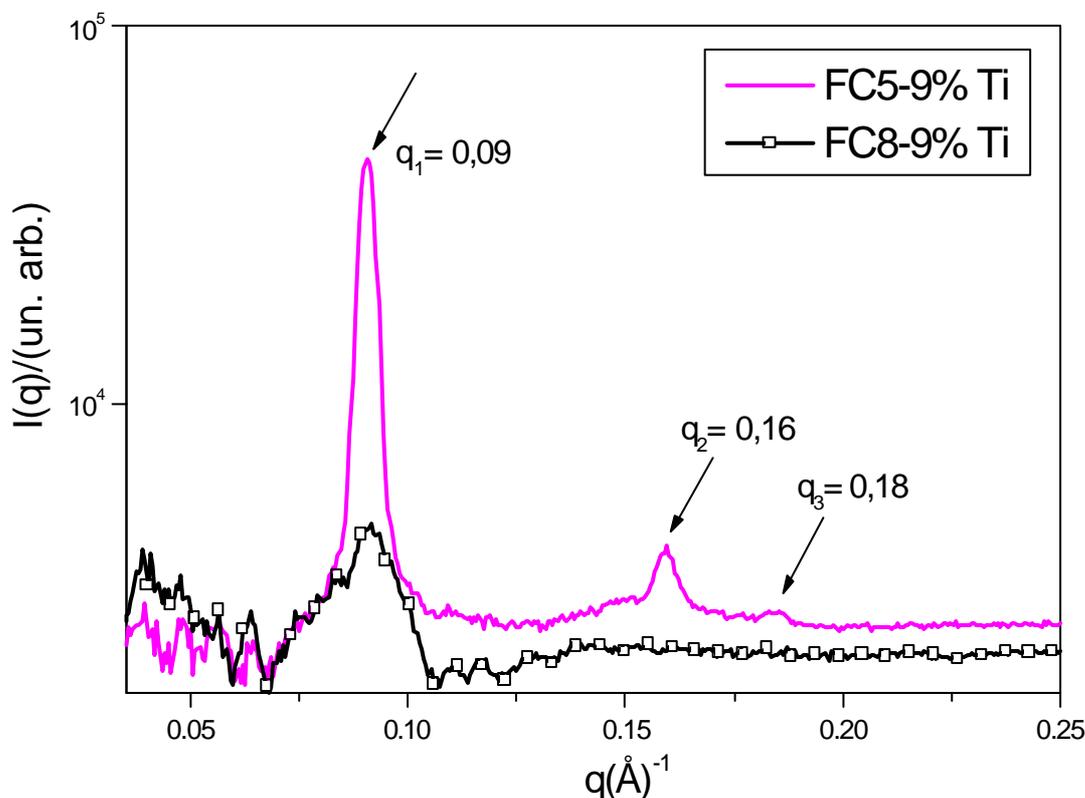


Figura 56: Curvas de SAXS para as amostras preparadas com cicloexano como fase oleosa, FC5 e FC8.

### VI.3. Estrutura porosa dos pós de $\text{TiO}_2$

Como já foi observado nos capítulos anteriores, os pós e os filmes de  $\text{TiO}_2$  preparados pelo processo convencional apresentam baixa porosidade devido a densificação que ocorre durante o tratamento térmico. Este fato é destacado na Figura 57 mostra que as isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  do pó de  $\text{TiO}_2$  seco tratado em diferentes temperaturas, ou seja, pós preparados sem auxílio de mesofases. As amostras tratadas a 400 e 600°C apresentam isoterma do tipo IV com um laço de histerese característico da presença de mesoporos. O volume total de  $\text{N}_2$  adsorvido aumenta com o aumento da temperatura de tratamento de 400° para 600°C. Por outro lado, a capacidade de adsorção da amostra tratada a 800°C é extremamente pequena, indicando a eliminação dos mesoporos.

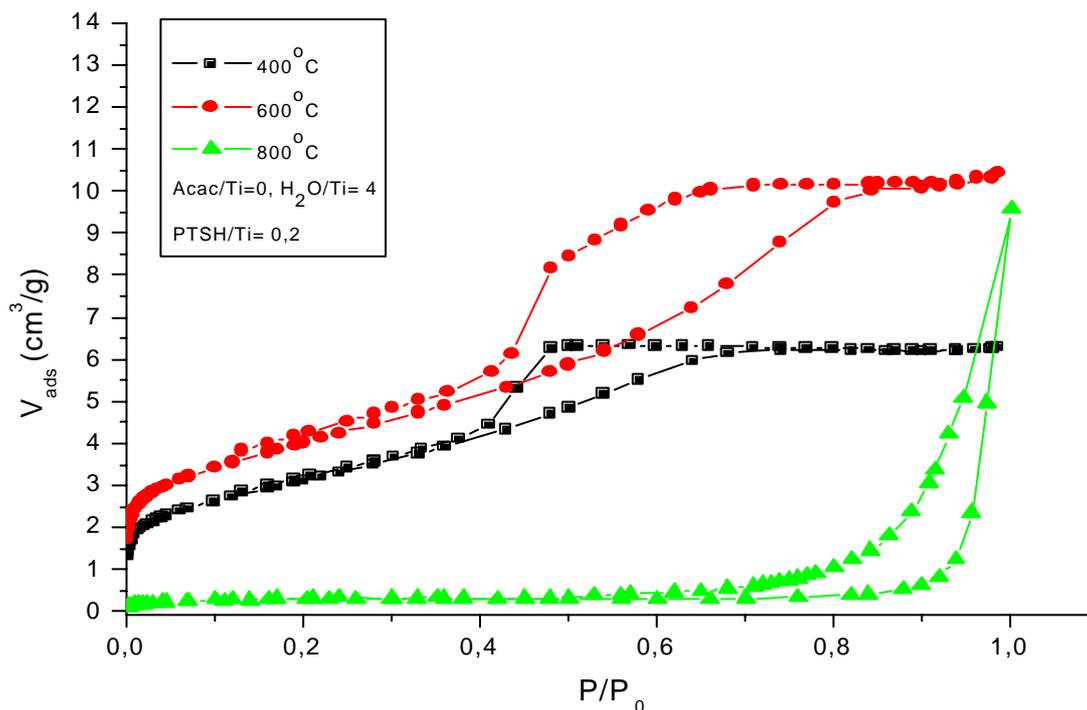


Figura 57: Isotermas de adsorção-dessorção do pó preparado sem adição de tensoativos, tratado em diferentes temperaturas.

Nota-se que tanto a porosidade quanto a área de superfície dos pós tratados a 400°C, tem valores muito pequenos (0,011 cm<sup>3</sup>/g e 11 m<sup>2</sup>/g, respectivamente) conforme será mostrado a seguir os pós preparados com auxílio das mesofases são caracterizados por valores de superfície específica e volume poroso muito superiores aos pós de TiO<sub>2</sub> convencionais.

### VI.3.1. Efeito da síntese assistida por mesofases na porosidade dos pós

As mesofases preparadas com ciclohexano, FC5, FC6, FC7 e FC8 contendo 9 e 23% de suspensão coloidal de TiO<sub>2</sub> foram secas e tratadas termicamente, resultando em pós que foram analisados por adsorção-dessorção isotérmica de N<sub>2</sub>. A Figura 58 apresenta as isotermas de adsorção-desorção e as curvas de distribuição de tamanho de poros correspondentes a esse pós. A existência do patamar na região de pressão relativa elevada é característica de isotermas do tipo IV verificada em sólidos mesoporosos.

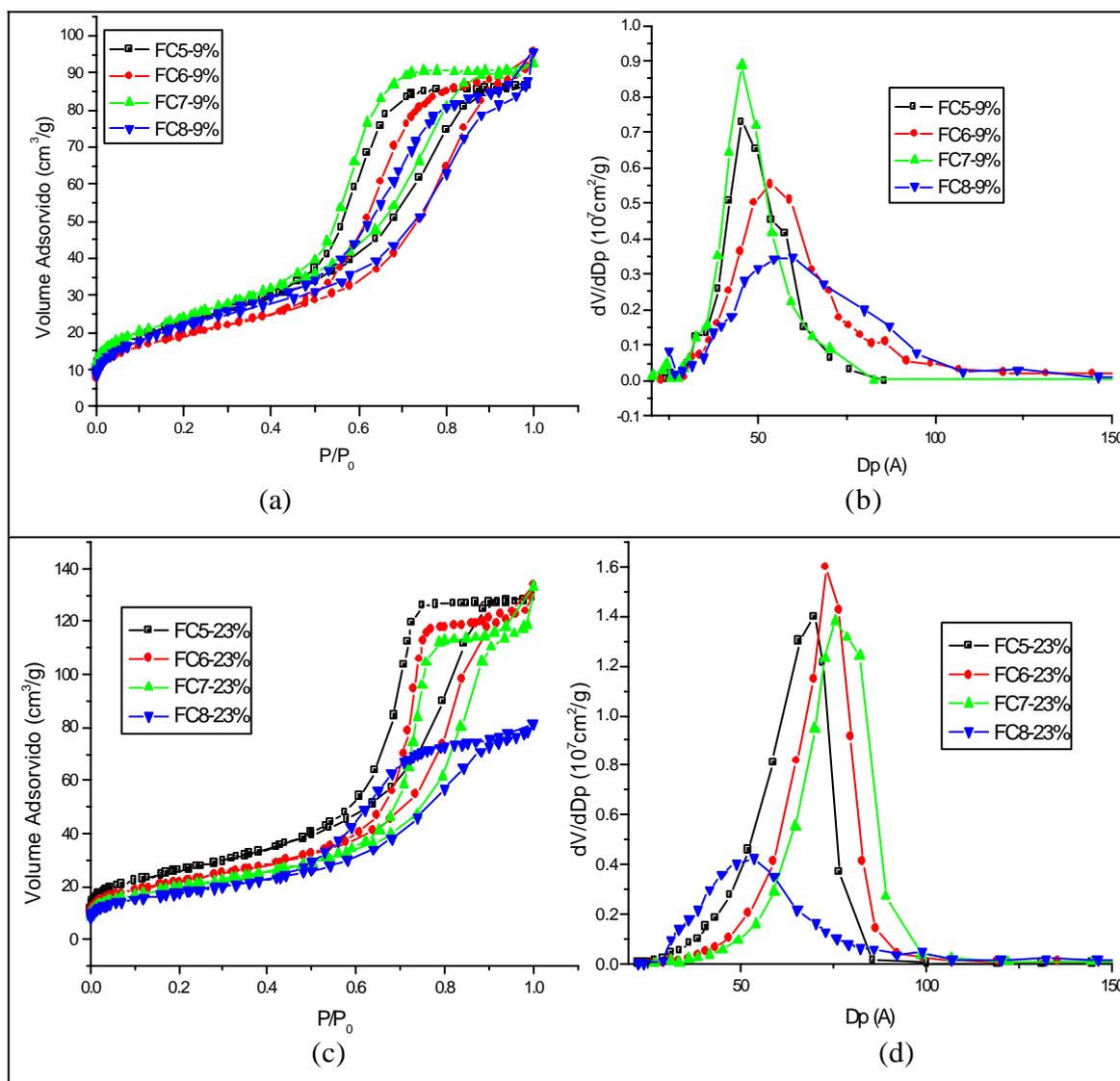


Figura 58: Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (a e c) e curvas de distribuição de tamanho de poros (b e d) dos pós resultantes das formulações contendo 9 e 23% de suspensão coloidal e diferentes proporções água/óleo.

As curvas de distribuição de tamanho de poros dos pós oriundos das mesofases preparados com 9% de suspensão coloidal não apresentam uma dependência regular com proporção água/óleo. As distribuições mais estreitas foram observadas para as formulações F7 e F5 oriundas das mesofases hexagonais, enquanto aquela com estrutura inicial lamelar (F8) apresenta a distribuição mais larga. Uma outra consequência da memória da estrutura

lamelar da mesofase F8 é um menor valor de volume de poros e de área de superfície apresentados pelo pó FC8-9% (Tabela 18).

No caso dos pós resultantes da mesofases contendo 23% de suspensão coloidal observa-se um deslocamento regular da distribuição de tamanho para a região de poros maiores a medida de que a porcentagem de óleo diminui de 32 para 23% (FC5 para FC7). Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que esse aumento do tamanho médio de poros é acompanhado da diminuição do volume de poros e da área de superfície específica. Essa evolução somente pode ser explicada pela diminuição do número de poros à medida que a quantidade de óleo diminui.

Tabela 18: Valores de área de superfície específicas e volumes de poros do pós obtidos a partir das mesofase FC5 a FC8 contendo 9 e 23% de suspensão coloidal.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume dos poros (cm <sup>3</sup> /g)
FC5-9%	75	65	0,123
FC6-9%	64	80	0,130
FC7-9%	78	65	0,127
FC8-9%	64	62	0,100
FC5-23%	90	87	0,195
FC6-23%	76	108	0,204
FC7-23%	69	104	0,178
FC8-23%	62	75	0,114

A análise por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras preparadas a partir das mesofases contendo miristrato de isopropila como fase oleosa (M1 a M4) deram origem às isotermas e as curvas de distribuição de tamanho de poros apresentadas na Figura 59. A existência de um patamar na região de pressão relativa elevada e do laço de histerese são característicos de sistemas mesoporosos. O laço de histerese do tipo H2 em todas as amostras indica a presença de poros com formato irregular. O máximo das curvas de distribuição de tamanho de poros calculado a partir da isoterma de dessorção situa-se por volta de 35 Å para todas as amostras.

A Tabela 19 fornece os valores de área de superfície específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros, dos pós oriundos das mesofases contendo miristrato de

isopropila (M1 a M4). Os menores valores são observados para os pós preparados com mesofase contendo menor proporção de fase oleosa e maior proporção de suspensão coloidal (M4). Por outro lado, o diâmetro médio dos poros é praticamente independente da composição da mesofase. Esse fato sugere que a adição de uma quantidade de suspensão acima de 23% favorece o aumento da espessura das paredes que formam a estrutura porosa.

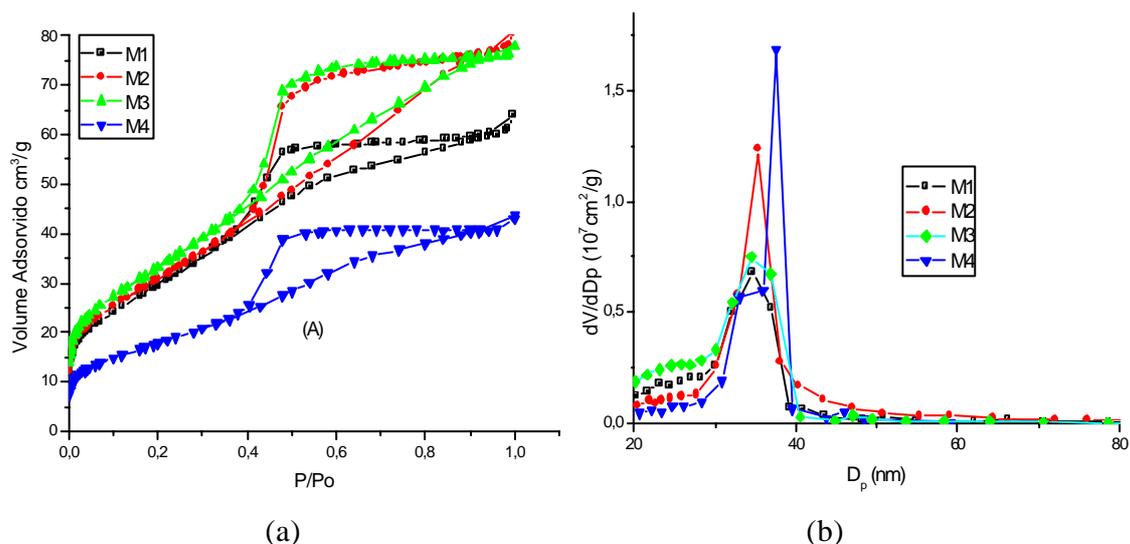


Figura 59: Isotermas de adsorção-dessorção (a) e curvas de distribuição de tamanho de poros (b) para as formulações M1 a M4.

Tabela 19: Valores de área superficial, diâmetro médio dos poros e volume de poros das dos pós preparados a partir das mesofases contendo diferentes proporções de miristato de isopropila como fase oleosa M1 a M4.

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)
M1	102	38	0,095
M2	107	46	0,121
M3	114	41	0,116
M4	60	40,5	0,061

É interessante comparar o formato da histerese das isotermas dos pós preparados a partir das mesofases contendo diferentes fases oleosas (ciclohexano ou miristato de

isopropila, M2 e M3) e proporção de suspensão de 9 ou 23%. No caso das isotermas referentes aos pós M2 e M3, as curvas de dessorção são menos íngrimes que as de adsorção, o que é característico de poros com formato semelhante a vidro de tinteiro. Esse tipo de poro geralmente resulta do empilhamento irregular de plaquetas. Por outro lado, o formato das isotermas das amostras com ciclohexano sugere a existência de poros de formato mais regular, se aproximando ao de cilindros. Isso mostra que a estabilidade do arranjo hexagonal das micelas cilíndricas é superior nas amostras preparadas com ciclohexano. No caso do uso de miristrato como fase oleosa o arranjo micelar cilíndrico se transforma em lamelar, provavelmente durante as etapas de eliminação dos voláteis resultando em poros com formato de fendas ou vidro de tinteiro.

Provavelmente, isso se deve a influência da geometria da molécula da fase oleosa utilizada nessas amostras. A molécula de miristato possui uma longa cadeia carbônica (16 carbonos) que pode sofrer torção, assumindo diferentes conformações, que pode ser responsável por gerar poros com formatos irregulares. Por outro lado, o ciclohexano, sendo uma molécula cíclica menor (6 carbonos) possui apenas quatro conformações possíveis, sendo a mais estável delas a conformação de cadeira, como mostrado na Figura 60. A menor flexibilidade do ciclohexano é responsável pela geração de poros com formato mais regulares.



Figura 60: Representação da conformação de “cadeira” do ciclohexano.

## CAPÍTULO VII:

# Conclusões e perspectivas futuras

## Conclusões

O estudo estrutural do  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  modificado com quantidade de Acac variáveis e dos produtos da hidrólise realizada na presença diferentes razões  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti}$ , revelou a existência de Acac livre e ligado ao átomos de titânios, bem como a presença de grupos  $\text{OPr}^i$  coordenado ao titânio mesmo depois da adição de água. Este fato indica que a hidrólise do alcoóxido de titânio modificado com Acac não é completa, permanecendo esta espécie ligada aos átomos da superfície das partículas.

Não foram observadas por espectroscopia Ramam as bandas característica das fases cristalinas anatásio, broquita e rutilo nos sois obtidos após hidrólise. Na realidade os difratogramas de raios X revelam a natureza nanocristalina dos pós secos preparados na presença de Acac. A desordem estrutural das nanopartículas foi confirmada por XANES que revelou espectros com formato intermediários entre os esperado para espécies de titânio em coordenação tetraédrica e octaédrica.

A presença de PTSH adsorvido e Acac ligado aos átomos de titânio presentes na superfície das nanopartículas dos pós secos foi evidenciada por  $^{13}\text{C}$ -RMN. Com o aumento da proporção Acac/Ti ocorre formação de diferentes espécies de Acac complexado a superfície das nanopartículas. Com o aumento da razão PTSH/Ti observou-se uma competição entre o PTSH e o Acac pela superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$ . Essas modificações da superfície não provocam grandes mudanças no raio de giro das nanopartículas preparadas com  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} < 20$ , que apresentam valores próximos a  $10 \text{ \AA}$  para maioria das razões PTSH/Ti e Acac/Ti estudadas.

O PTSH juntamente com o Acac desempenha um importante papel na proteção da superfície das partículas, impedindo a formação de ligações fortes interpartículas e evitando a agregação irreversível. Isto permite preparar pós nanoparticulados de  $\text{TiO}_2$  totalmente redispersáveis. Essa propriedade é favorecida pelo aumento do teor de PTSH.

Foi demonstrado que as dispersões dos pós podem ser empregadas na preparação de filmes finos transparentes a partir do processo dip-coating. Os filmes de anatásio nanocristalino adquirem densidade elevada com em tratamento térmico em temperaturas ( $500^\circ\text{C}$ ) compatíveis com processos usados tradicionalmente nas indústrias vidreiras. Além disso, essa densificação a uma temperatura mais baixa evita a transição de fase anatásio-

rutilo, fazendo com que esses filmes possam ser utilizados para muitas aplicações em que é necessário o anatásio.

O estudo do comportamento térmico dos pós e dos filmes revelou que o Acac tem funções opostas na evolução da nanoestrutura: i) a manutenção do tamanho de cristalito inicial é favorecida pelo aumento da quantidade de Acac ligado na superfície das partículas; ii) o calor desprendido durante a combustão dos compostos orgânicos aumenta com a quantidade de Acac, favorecendo o crescimento dos cristalitos e a densificação dos filmes.

No caso dos pós contendo Nb(V), os resultados de SAXS e difração de raios X demonstram que o aumento do teor de dopante dificulta a transformação de fase anatásio-rutilo, retarda o crescimento dos poros intra-agregados e do tamanho dos cristalitos da fase anatásio. Todos esses efeitos são intensificados pela presença do Acac.

Foram desenvolvidas formulações de mesofases hexagonais e lamelares, nas quais o arranjo periódico é mantido após a incorporação de suspensões de contendo partículas de  $\text{TiO}_2$ . Os pós obtidos a partir das mesofases contendo ciclohexano como fase oleosa apresentam mesoporos cilíndricos. Por outro lado poros formados pelo empilhamento irregular de plaquetas foram observados nos pós derivados das mesofases contendo miristrato de isopropila.

### **Perspectivas futuras**

O conjunto de resultados obtidos e os comportamentos observados apontam a importância de aprofundar o estudo dos materiais desenvolvidos nesta tese visando as seguintes metas:

Demonstrar que os filmes densos de  $\text{TiO}_2$  atuam como barreiras impermeáveis capazes de proteger a superfícies metálicas de processos corrosivos. Neste sentido recomenda-se efetuar uma série de ensaios de corrosão em meios agressivos. Etambém como camada anti-embassante.

Estudos sistemáticos da incorporação dos pós redispersáveis em matriz híbrida e polimérica, no sentido de melhorar propriedades físicas, químicas e mecânicas da matriz.

Estudos sistemáticos dos pós mesoporosos devem ser planejados visando estabelecer formulações e parâmetros de processamento que garantam a manutenção do arranjo periódico dos poros após a eliminação dos voláteis presentes na mesofase. Estabelecidas

estas condições, os materiais mesoporosos na forma de membranas deverão ser submetidos a testes de permeação e separação por ultrafiltração.

**REFERÊNCIAS**

- 1 GHOSH, T. B.; DHABAL, S.; DATTA, K. On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 4577-4582, 2003.
  
- 2 GROSSO, D.; SOLER-ILLIA, G.; CREPALDI, E. L.; CAGNOL, F.; SINTUREL, C.; BOURGEOIS, A.; BRUNET-BRUNEAU, A.; AMENITSCH, H.; ALBOUY, P. A.; SANCHEZ, C. Highly porous TiO<sub>2</sub> anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700 degrees C. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4562-4570, 2003.
  
- 3 ARBIOL, J.; CERDA, J.; DEZANNEAU, G.; CIRERA, A.; PEIRO, F.; CORNET, A.; MORANTE, J. R. Effects of Nb doping on the TiO<sub>2</sub> anatase-to-rutile phase transition. **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 853-861, 2002.
  
- 4 YANAGIDA, S.; YIN, H. B.; WADA, Y.; KITAMURA, T.; KAMBE, S.; MURASAWA, S.; MORI, H.; SAKATA, T. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO<sub>2</sub> using amorphous phase TiO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 1694-1703, 2001.
  
- 5 JOLIVET, J. P.; HENRY, M.; LIVAGE, J. Complexation et condensation. In:\_\_\_\_\_. **De la solution à l'oxide**. Paris: Inter Éditions; CNRS Éditions, 1994. cap. 5, p. 168.
  
- 6 SOLOVIEV, A.; TUFÉU, R.; SANCHEZ, C.; KANAÉV, A. V. Nucleation stage in the Ti(OPri)<sub>4</sub> sol-gel process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 4175-4180, 2001.
  
- 7 HENRY, M.; JOLIVET, J. P.; LIVAGE, J. Aqueous chemistry of metal cations - hydrolysis, condensation and complexation. **Structure and Bonding**, v. 77, p. 153-206, 1992.
  
- 8 PARK, J. K.; MYOUNG, J. J.; KYONG, J. B.; KIM, H. K. Reaction mechanism for the hydrolysis of titanium alkoxides **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 24, p. 671-673, 2003.
  
- 9 HARRIS, M. T.; SINGHAL, A.; LOOK, J. L.; SMITHKRISTENSEN, J. R.; LIN, J. S.; TOTH, L. M. FTIR spectroscopy, SAXS and electrical conductivity studies of the hydrolysis and condensation of zirconium and titanium alkoxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 41-47, 1997.

10 GOLUBKO, N. V.; YANOVSKAYA, M. I.; ROMM, I. P.; OZERIN, A. N. Hydrolysis of titanium alkoxides: thermochemical, electron microscopy, SAXS studies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 20, p. 245-262, 2001.

11 PONTON, A.; BARBOUX-DOEUFF, S.; SANCHEZ, C. Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 162, p. 177-192, 1999.

12 PATIL, A. J.; SHINDE, M. H.; POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B.; SAINKAR, S. R.; MAYADEVI, S.; DATE, S. K. Chemical synthesis of titania (TiO<sub>2</sub>) powder via mixed precursor route for membrane applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, p. 7-16, 2001.

13 SANTILLI, C. V. **Sinterização de xerogéis nanoestruturados de SnO<sub>2</sub>**: propriedades e aplicações dos filmes cerâmicos. 2000. 245 f. Tese (Livro Docência) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

14 LEPRINCE-WANG, Y.; SOUCHE, D.; YU-ZHANG, K.; FISSON, S.; VUYE, G.; RIVOR, Y. J. Relations between the optical properties and the microstructure of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by ion-assisted deposition. **Thin Solids Films**, v. 359, p. 171-176, 2000.

15 SCOLAN, E.; SANCHEZ, C. Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 3217-3223, 1998.

16 WANG, S. F.; HSU, Y. F.; LEE, Y. S. Microstructural evolution and optical properties of doped TiO<sub>2</sub> films prepared by RF magnetron sputtering. **Ceramics International**, v. 32, p. 121-125, 2006.

17 LEONHARDT, M.; SCHNEIDER, D.; KASPAR, J.; SCHENK, S. Characterizing the porosity in thin titanium films by laser-acoustics. **Surface & Coatings Technology**, v. 185, p. 292-302, 2004.

18 ZHU, X. L.; CHEN, J.; SCHEIDELER, L.; REICHL, R.; GEIS-GERSTORFER, J. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. **Biomaterials**, v. 25, p. 4087-4103, 2004.

19 DEVASAHAYAM, A. J.; AGATIC, I.; DRUZ, B.; HEGDE, H.; ZARITSKY, I.; DAS, S. R.; BOUDREAU, M.; YIN, T.; MALLARD, R.; LAFRAMBOISE, S. Material

properties of ion beam deposited oxides for the optoelectronic industry. **Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films**, v. 20, p. 1135-1140, 2002.

20 BARBÉ, C. J.; CASSIDY, D. J.; TRIANI, G.; LATELLA, B. A.; MITCHELL, D. R. G.; FINNIE, K. S.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L.; COLLINS, G. A. Sol-gel bonding of silicon wafers - Part 2. Influence of the sol-gel chemistry on bond morphology and interfacial energy. **Thin Solids Films**, v. 488, p. 160-166, 2005.

21 GILO, M.; CROITORU, N. Properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source. **Thin Solids Films**, v. 283, p. 84-89, 1996.

22 SCHAEGLIS, P. Application of screening membranes in agro-alimentation. **Lait**, v. 64, p. 85-101, 1984.

23 HABERT, A. C. Introdução aos processos de separação com membranas. In: ESCOLA LATINO AMERICANA DE PROCESSOS COM MEMBRANAS, 1., 1994, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1994.

24 KEIZER, K.; UHLHORN, R. J. R.; VAN-VUREN, R. J.; BURGGRAAF, A. J. Gas separation mechanisms in microporous modified gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 39, p. 285-300, 1988.

25 DRIOLI, I. Membranology - an interdisciplinary science. **Russian Chemical Bulletin**, v. 42, p. 777-790, 1993.

26 BURGGRAAF, A. J.; KEIZER, K.; VANHASSEL, B. A. Ceramic nanostructure materials, membranes and composite layers. **Solid State Ionics**, v. 32/33, p. 771-782, 1989.

27 BURGGRAAF, A. J.; KEIZER, K.; VANHASSEL, B. Ceramic membranes and nanoscale composite layers. **Solid State Ionics**, v. 26, p. 149-149, 1988.

28 SANTOS, L. R. B. **Efeito das características microestruturais do substrato e da composição das suspensões coloidais na formação de camadas suportadas de SnO<sub>2</sub>**. 1995. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

- 29 SANTOS, L. R. B.; SANTILLI, C. V.; LARBOT, A.; PERSIN, M.; PULCINELLI, S. H. Influence of membrane-solution interface on the selectivity of SnO<sub>2</sub> ultrafiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 22-23, p. 17-22, 2001.
- 30 HIRATSUKA, R. S.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Formation of SnO<sub>2</sub> gels from dispersed sols in aqueous colloidal solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 76-83, 1990.
- 31 YUSUF, M. M.; IMAI, H.; HIRASHIMA, H. Preparation of mesoporous titania by templating with polymer and surfactant and its characterization. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 28, p. 97-104, 2003.
- 32 BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- 33 BEHRENS, P. Voids in variable chemical surroundings: mesoporous metal oxide. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, v. 35, p. 515-518, 1996.
- 34 HUO, Q. S.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; FENG, P. Y.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; LEON, R.; PETROFF, P. M.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D. Generalized synthesis of periodic surfactant inorganic composite-materials. **Nature**, v. 368, p. 317-321, 1994.
- 35 HUO, Q. S.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. G.; FENG, P. Y.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D. Organization of organic-molecules with inorganic molecular-species into nanocomposite biphasic arrays. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1176-1191, 1994.
- 36 CIESLA, U.; DEMUTH, D.; LEON, R.; PETROFF, P.; STUCKY, G.; UNGER, K.; SCHUTH, F. Surfactant controlled preparation of mesostructured transition-metal oxide compounds. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v. 11, p. 1387-1388, 1994.
- 37 ZHAO, D. Y.; FENG, J. L.; HUO, Q. S.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548-552, 1998.

38 ZHAO, D. Y.; HUO, Q. S.; FENG, J. L.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

39 YANG, P. D.; ZHAO, D. Y.; MARGOLESE, D. I.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 2813-2826, 1999.

40 YU, C. Z.; YU, Y. H.; MIAO, L.; ZHAO, D. Y. Highly ordered mesoporous silica structures templated by poly(butylene oxide) segment di- and tri-block copolymers. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44, p. 65-72, 2001.

41 BRINKER, C. J.; LU, Y. F.; SELLINGER, A.; FAN, H. Y. Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy. **Advanced Materials**, v. 11, p. 579-585, 1999.

42 CREPALDI, E. L.; SOLER-ILLIA, G. J. D. A.; GROSSO, D.; CAGNOL, F.; RIBOT, F.; SANCHEZ, C. Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 9770-9786, 2003.

43 RAMAN, N. K.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C. J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1682-1701, 1996.

44 YANG, J.; MEI, S.; FERREIRA, J. M. F. In situ preparation of weakly flocculated aqueous anatase suspensions by a hydrothermal technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 82-88, 2003.

45 OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Fundamentos de dispersão coloidal. In:\_\_\_\_\_. **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. cap. 3, p. 25.

46 ZHU, Y. C.; DING, C. X. Characterization of plasma sprayed nano-titania coatings by impedance spectroscopy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 127-132, 2000.

47 SANTILLI, C. V.; BELIN, S.; SANTOS, L. R. B.; BRIOIS, V.; LUSVARDI, A.; PULCINELLI, S. H.; CHARTIER, T.; LARBOT, A. Preparation of ceramic membranes from surface modified tin oxide nanoparticles. **Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 216, p. 195-206, 2003.

48 ANUKUMPRASERT, T.; SAIWAN, C.; TRAVERSA E. The development of gas sensor for carbon monoxide monitoring using nanostructure of Nb–TiO<sub>2</sub>. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 6, p. 359-363, 2005.

49 RUIZ, A. M.; DEZANNEAU, G.; ARBIOL, J.; CORNET, A.; MORANTE, J. R. Insights into the structural and chemical modifications of Nb additive on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 16, p. 862-871, 2004.

50 RIZZATO, A. P.; BROUSSOUS, L.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F. Structure of SnO<sub>2</sub> alcosols and films prepared by sol-gel dip coating. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, p. 61-67, 2001.

51 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley, 1978.

52 GREG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1992.

53 LAVCEVIC, M. L.; TURKOVIC, A. The measurements of particle/crystallite size in nanostructured TiO<sub>2</sub> films by SAXS/WAXD method. **Scripta Materialia**, v. 46, p. 501-505, 2002.

54 TURKOVIC, A.; LUCIC-LAVCEVIC, M.; DRASNER, A.; DUBCEK, P.; MILAT, O.; ETLINGER, B.; AMENITSCH, H.; RAPPOLT, M. Small-angle X-ray scattering studies of nanophase TiO<sub>2</sub> thin films. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 54, p. 174-181, 1998.

55 GLATTER, O. **Small-angle X-rays scattering**. London: Academic Press, 1982.

56 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.

57 BEAUCAGE, G.; ULIBARRI, T. A.; BLAC, K. E. P.; SCHAEFER, D. W. Multiple size scale structures in silica-siloxane composites studied by small-angle scattering. **American Chemical Society Symposia Proceedings**, v. 585, p. 97-111, 1995.

58 CHASON, E.; MAYER, T. M. Thin film and surface characterization by specular X-ray reflectivity. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 22, p. 1-67, 1997.

59 PARRATT, L. G. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. **Physical Review**, v. 95, p. 359-369, 1954.

60 NÈVOT, L.; CROCE, P. Characterization of surfaces by grazing x-ray reflection - application to study of polishing of some silicate-glasses. **Revue de Physique Appliquée**, v. 15, p. 761-769, 1980.

61 REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory - application to x-ray-absorption fine-structure. **Physical Review B**, v. 41, p. 8139-8149, 1990.

62 LEE, P. A.; PENDRY, J. B. Theory of extended x-ray absorption fine-structure. **Physical Review B**, v. 11, p. 2795-2811, 1975.

63 TEO, B. K.; LEE, P. A. Abinitio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, p. 2815-2820, 1979.

64 MACKALE, A. G.; KNAPP, G. S.; CHAN, S. K. Practical method for full curved-wave theory analysis of experimental extended x-ray-absorption fine-structure. **Physical Review B**, v. 33, p. 841-846, 1986.

65 MORAN, P. D.; RICKARD, C. E. F.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L. X-ray structure and Raman spectrum of  $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_8(\text{acac})_2)]$ : presence of a  $\text{Ti}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-}(\text{O}^i\text{Pr})_2)$  ladder-like core. **Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 1417-1419, 1998.

66 GAUTIER-LUNEAU, I.; MOSSET, A.; GALY, J. Structural characterization of a hexanuclear titanium acetate complex,  $\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_2(\mu_2\text{-OC}_2\text{H}_5)_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ , built up of 2 trinuclear, oxo-centered units. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 180, p. 83-95, 1987.

- 67 LAAZIZ, P. I.; LARBOT, A.; GUIZARD, C.; DURAND, J.; COT, L.; JOFFRE, J. Structure of  $Ti_6(CH_3COO)_8(O^iPR)_8$ . **Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications**, v. 46, p. 2332-2334, 1990.
- 68 DOEUFF, S.; DROMZEE, Y.; TAULELLE, F.; SANCHEZ, C. Synthesis and solid-state and liquid-state characterization of a hexameric cluster of titanium(IV) -  $Ti_6(\mu_2-O)_2(\mu_3-O)_2(\mu_2-OC_4H_9)_2(OC_4H_9)_6(OCOCH_3)_8$ . **Inorganic Chemistry**, v. 28, p. 4439-4445, 1989.
- 69 BOYLE, T. J.; ALAM, T. M.; TAFOYA, C. J.; SCOTT, B. L. Formic acid modified  $Ti(OCHMe_2)_4$ . Syntheses, characterization, and X-ray structures of  $Ti_4(\mu-O)(\mu-O)(OFc)_2(\mu-OR)_4(OR)_6$  and  $Ti_6(\mu_3-O)_6(OFc)_6(OR)_6$  (OFc =  $O_2CH$ ; OR =  $OCHMe_2$ ). **Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 5588-5594, 1998.
- 70 JUNG, M.W.; OH, H. J.; YANG, J. C.; SHUL, Y. G. Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of modified titanium isopropoxide. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 20, p. 1394-1398, 1999.
- 71 BABONNEAU, F.; LÈAUSTIC, A.; LIVAGE, J. Structural investigation of the hydrolysis-condensation process of titanium alkoxides  $Ti(OR)_4$  (OR =  $OPr^i$ ,  $OEt$ ) modified by acetylacetone. 2. From the modified precursor to the colloids. **Chemistry of Materials**, v. 1, p. 248-252, 1989.
- 72 TAYYARI, S. F.; MILANI-NEJAD, F. Vibrational assignment of acetylacetone. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 56, p. 2679-2691, 2000.
- 73 SANKAR, G.; BELL, R. G.; THOMAS, J. M.; ANDERSON, M. W.; WRIGHT, P. A.; ROCHA, J. Determination of the structure of distorted  $TiO_6$  units in the titanosilicate ETS-10 by a combination of X-ray absorption spectroscopy and computer modeling. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 449-452, 1996.
- 74 ALIÁ, J. M.; EDWARDS, H. G. M.; KIERNAN, B. M. Raman spectroscopy of benzenesulfonic and 4-toluenesulfonic acids dissolved in dimethylsulfoxide. **Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, p. 1533-1542, 2004.
- 75 CHIAVACCI, L. A. **Formação de sóis e géis a partir de soluções aquosas de oxiclreto de zircônio**. 1996. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

- 76 SCHMIDT, H. K.; GEITER, E.; MENNIG, M.; KRUG, H.; BECKER, C.; WINKLER, R. P. The sol-gel process for nano-technologies: new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 397-404, 1998.
- 77 HACKLEY, V. A.; ANDERSON, M. A.; SPOONER, S. A small-angle X-ray-scattering study of microstructure evolution during sintering of sol-gel-derived porous nanophase titania. **Journal of Materials Research** v. 7, p. 2555-2571, 1992.
- 78 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F. Porosity evolution in SnO<sub>2</sub> xerogels during sintering under isothermal conditions. **Physical Review B**, v. 51, p. 8801-8809, 1995.
- 79 DEPERO, L. E.; SANGALETTI, L.; ALLIERI, B.; BONTEMPI, E.; SALARI, R.; ZOCCHI, M.; CASALE, C.; NOTARO, M. Niobium-titanium oxide powders obtained by laser-induced synthesis: microstructure and structure evolution from diffraction data. **Journal of Materials Research**, v. 13, p. 1644-1649, 1998.
- 80 ROUX, D. Lyotropic lamellar L<sub>2</sub> phases. In: ROUX, D.; SAFINYA, C. R.; NALLET, F. **Micelles, membranes, microemulsions, and monolayers**. New York: Springer-Verlag, 1994. cap. 6, p. 303.
- 81 ZIPFEL, J.; BERGHAUSEN, J.; SCHMIDT, G.; LINDNER, P.; ALEXANDRIDIS, P.; TSIANOU, M.; RICHTERING, W. Shear induced structures in lamellar phases of amphiphilic block copolymers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 3905-3910, 1999.
- 82 URBAN, M. C. **Desenvolvimento de sistemas de liberação micro e nanoestruturados para a administração cutânea do acetato de dexametasona**. 2004. 136 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia-Bioquímica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 83 RAMOS, L. **Phases hexagonales duplés**. 1997. Tese (Doutorado em Química) - L'Université Paris VI, Paris, 1997.