

**Renata Ferreira Lins da Silva**

Preparação de espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  a partir do  
processo sol-emulsão-gel

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para a obtenção do título de  
Doutora em Química.

Orientador: Prof. Celso Valentim Santilli

Co-orientador: Prof. Sandra Helena Pulcinelli

Araraquara

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

S586p	<p>Silva, Renata Ferreira Lins da Preparação de espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> a partir do processo sol-emulsão-gel / Renata Ferreira Lins da Silva. – Araraquara : [s.n], 2012 122 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Celso Valentim Santilli Co-orientador: Sandra Helena Pulcinelli</p> <p>1. Físico-química. 2. Espumas cerâmicas. 3. Sol-gel. 4. Estrutura hierárquica de poros. I. Título.</p>
-------	---

RENATA FERREIRA LINS DA SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte  
dos requisitos para obtenção do título de  
Doutora em Química.

Araraquara, 12 de setembro de 2012.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Celso Valentim Santilli (Orientador)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



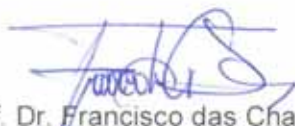
Profª Drª Leila Aparecida Chiavacci  
Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito  
Instituto de Física – USP, São Paulo - SP



Profª Drª Márcia Carvalho de Abreu Fantini  
Instituto de Física – USP, São Paulo - SP



Prof. Dr. Francisco das Chagas Dantes de Lemos  
Universidade Federal do Tocantins - UFT, Araguaína - TO

## Súmula Curricular

### Dados Pessoais

Nome: Renata Ferreira Lins da Silva

Filiação: Ademilson Ferreira Lins

Mariluce Ferreira Lins da Silva

Nascimento: 04/06/1983 – Anápolis/GO

Nacionalidade: Brasileira

Endereço Residencial: Rua México nº 150, Setor Alaska – Araguaína/TO

### Formação Acadêmica/Titulação

2003-2006 Graduada em Química Licenciatura pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB em João Pessoa, PB.

2006-2008 Mestre em Química pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB em João Pessoa, PB.

Título: Influência do contra-íon Mo em pigmentos de SnO<sub>2</sub>: Cr.

Orientador: Ieda Maria Garcia dos Santos

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPQ, Brasil

### Publicações

Lins, R. F., Alves-Rosa, M. A., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V. Formation of TiO<sub>2</sub> ceramic foams from the integration of the sol-gel method with surfactants assembly and emulsion. **Journal Sol-gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 224-229, Feb. 2012.

### Apresentação de Trabalhos em Congresso

- Lins, R. F., Kaminski, R. C., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., Transição sol-gel termo-reversível em sistemas a base de titânia. In: 22º Rau, Reunião Anual de usuários do LNILS/CNPEM, Campinas/SP, 2012. Este trabalho foi apresentado na forma oral.

- Kaminski, R. C., Lins, R. F., Alves-Rosa, M. A., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V. Efeito da fase apolar na estruturação dos poros de espumas cerâmicas de titânia. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba/PR, 2012. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster pela Renata kaminski.

- Lins, R. F., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., Formation of TiO<sub>2</sub> cerâmica foams from the integration of the sol-gel method and ionic/nonionic surfactants micelles. In: X SBPMat – Brazilian MRS Meeting, Gramado/RS, 2011. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V. Preparação de espuma à base de TiO<sub>2</sub> pelo processo sol-gel. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão/SP, 2010. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster

- Lins, R. F., Lagazzi, V. M., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V. Thermoreversible sol-gel transition of a titania based system. In: XV International sol-gel Conference, Porto de Galinhas/PE, 2009. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Vieira, F. T. G., Lima, S. J., Longo, E., Sousa, A. G., Santos, I. M. G., Influence of molybdenum doping in  $\text{SnO}_2\text{:Cr}$  pigments. In: VII SPBMat - Brazilian MRS Meeting, Guarujá/SP, 2008. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Vieira, F. T. G., Pasckocimas, C. A., Longo, E., Sousa, A. G., Santos, I. M. G. Color difference in chromium doped pigments with rutile structure. In: VII SPBMat - Brazilian MRS Meeting, Guarujá/SP, 2008. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Dantas, H. F., Lima, S. J., Pasckocimas, C. A., Longo, E., Sousa, A. G., Santos, I. M. G. Synthesis of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  by different methods. In: VI SPBMat - Brazilian MRS Meeting, Natal/RN, 2007. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Lima, S. J., Pasckocimas, C. A., Longo, E., Sousa, A. G., Santos, I. M. G. Effect of atmosphere on the synthesis and color of  $\text{FeTiO}_3$ . In: VI SPBMat - Brazilian MRS Meeting, Natal/RN, 2007. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Eliziario, S. A., Lima, S. J., Pasckocimas, C. A., Longo, E., Sousa, A. G., Santos, I. M. G. Influência da atmosfera na síntese de titanato de ferro pelo método dos precursores poliméricos. In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas, 2006. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Santos, I. M. G. Obtenção de titanatos de ferro em diferentes temperaturas e atmosferas. In: XIV Encontro de Iniciação Científica da UFPB, João Pessoa, 2006. Este trabalho foi apresentado na forma oral.

- Lins, R. F., Eliziario, S. A., Lima, S. J., Pasckocimas, C. A., Longo, E., Sousa, A. G., Santos, I. M. G. Structural and colorimetric study of iron titanate obtained in different atmospheres. In: V SPBMat - Brazilian MRS Meeting, Florianópolis/SC, 2006. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Lima, S. J., Pasckocimas, C. A., Longo, E., Sousa, A. G., Santos, I. M. G. Pigmentos à base de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  obtidos pelo método Pechini. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal/RN, 2005. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster.

- Lins, R. F., Santos, I. M. G. Obtenção de titanatos de ferro em diferentes temperaturas e atmosferas. In: VIV Encontro de Iniciação Científica da UFPB, João Pessoa/PB, 2006.

Dedico este trabalho ao meu marido  
Diógenes e a minha filha Ana Beatriz.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pela linda família, pelas vitórias alcançadas bem como pelos cuidados e sabedoria com que tem conduzido a minha vida.

Aos meus pais, Mariluce e Ademilson e irmãos (Andréa, Nino e Alessandro) pelos bons conselhos, pelo carinho e apoio emocional que me proporcionaram a conquista de mais um sonho.

À Ana Maria Resende e Luiz Antônio Maia e Sousa pelo carinho, amor e ajuda depositados durante esses anos.

À Dona Cecília por ter cuidado da minha filha durante o doutorado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Celso Valentim Santilli, pela orientação, paciência, e a orientação científica durante estes quatro anos de trabalho.

À Prof. Sandra Pulcinelli, pela orientação, paciência e conversas sinceras nas horas difíceis, sempre me motivando.

Ao Instituto de Química em especial ao grupo de Físico-Química de materiais. Aos Laboratórios de luz Síncrotron: LNLS e SOLEIL que possibilitou medidas de SAXS.

À Renata Kaminski por realizar as medidas de SAXS no Laboratório de luz Síncrotron: SOLEIL.

Ao Prof. Peter Hammer pelas discussões científicas e disposição de ajudar.

Ao técnico Ricardo, pela realização das amostras de DRX e pelas boas risadas.

Ao grupo de Físico-Química: Vanessa, Leandro, Bruno, Fábio, Hudson, Marlon, Danubia, Bianca, Wellington, Renata Kaminski, Eloísa, Shayene, Celso e os que me faltam à memória, pelas conversas e amizade.

À Aline, Nalva e Mayte, minhas queridas amigas, pela ajuda científica, apoio emocional e por ter feito da minha estadia no laboratório um período bastante agradável.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

## RESUMO

O primeiro objetivo deste trabalho foi investigar os fenômenos de agregação e de gelatinização das suspensões de  $\text{TiO}_2$  obtidos através do processo sol-gel. Estas suspensões foram preparadas a partir da hidrólise do tetraisopropóxido de titânio  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  em solução aquosa de ácido para-toluenossulfônico (PTSH). A evolução do tamanho das nanopartículas e o mecanismo de agregação que ocorre nos momentos iniciais da reação foram analisados através da técnica de espalhamento de raios X à baixo ângulo (SAXS). Os resultados de SAXS mostraram que as partículas de  $\text{TiO}_2$  se agregam irreversivelmente formando partículas de tamanhos maiores nos momentos iniciais da reação. Também foram realizadas medidas de SAXS e reológicas para a suspensão com razão molar  $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}] = 2,3$  e  $[\text{PTSH}/\text{Ti}] = 0,34$ , preparada com diferentes tempos de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$  (0, 12 e 21 horas). Esse estudo revelou a possibilidade de aumentar tanto o tamanho das partículas do sol quanto a temperatura de transição sol-gel com o aumento do tempo de envelhecimento. Os valores de dimensões fractais ( $D_f$ ), obtidos pela técnica de SAXS, indicaram que a cinética de transição sol-gel é consistente com um processo de agregação cluster-cluster limitado por difusão (DLCCA). O segundo objetivo deste trabalho foi demonstrar a viabilidade de obter espumas cerâmicas a partir de emulsões formadas pela mistura dos sóis de  $\text{TiO}_2$  com o surfactante aniônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e não-iônico Pluronic F127 (P-127), juntamente com o óleo miristato de isopropila (MI). Nesta etapa, procurou-se avaliar o papel da natureza iônica e não-iônica dos surfactantes e da razão em massa/massa (m/m) de surfactante e da fase apolar (óleo) nas propriedades estruturais das espumas cerâmicas. O comportamento térmico, as fases cristalinas e a superfície das espumas cerâmicas foram investigados através das técnicas de análise térmica (TG), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons induzidas por raios X (XPS), respectivamente. A estrutura porosa das espumas foi também avaliada com base nos dados de distribuição de tamanho dos poros, densidade aparente e de porosidade. Estes dados foram obtidos das medidas de porosimetria de Hg, isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , picnometria de He e fluido seco e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de porosimetria de Hg mostraram que ambos os surfactantes SDS e P-127 induziram a formação de espumas com estruturas hierárquicas de poros compostas por duas famílias (macro e mesoporos). A população relativa de cada família e o tamanho médio de macroporos pôde ser controlada pelo ajuste das quantidades de surfactante e óleo. Para as espumas obtidas com o surfactante SDS, foi observado um decréscimo na área de superfície específica com o aumento da quantidade de SDS. Este comportamento ocorre devido ao aumento no volume de macroporos bem como do tamanho médio de mesoporos. Por exemplo, o tamanho médio de mesoporos aumentou de  $0,032 \mu\text{m}$  para  $0,045 \mu\text{m}$ , na presença de 10% e 30 % de SDS, respectivamente. Este comportamento também foi observado nas espumas formadas com concentrações crescentes do P-127. Em relação à área de superfície, as amostras preparadas com o P-127 apresentaram valores maiores em relação aos obtidos usando SDS. Além disso, testes fotocatalíticos realizados com a degradação do azul de metileno mostraram que as espumas cerâmicas preparadas com o SDS apresentaram melhor desempenho. Isso sugere que as espumas cerâmicas formadas na presença de SDS apresentam um maior potencial para aplicações em fotocatalise em relação àquelas formadas com o P-127.

Palavras chave:  $\text{TiO}_2$ , transição sol-gel termo-reversível, espumas cerâmicas, estrutura hierárquica de poros.



## ABSTRACT

The first aim of this study was to investigate the aggregation and gelatinization of  $\text{TiO}_2$  suspensions obtained by the sol-gel process. The  $\text{TiO}_2$  suspensions were achieved by hydrolysis of the titanium tetraisopropoxide  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  in para-toluene sulfonic acid (PTSH) aqueous solution. The evolution of nanoparticles size and the aggregation mechanism that occurs during the first synthesis step were analyzed by using small-angle X ray scattering (SAXS) technique. SAXS results have shown that  $\text{TiO}_2$  particles form irreversible aggregates giving rise to large particles during the first synthesis step. SAXS and rheological measurements were also carried out for the suspension prepared at  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 2.3$  and  $\text{PTSH}/\text{Ti} = 0.34$  molar ratios aged at  $60^\circ\text{C}$  for different aging times (0, 12 and 21 h). This study has revealed the possibility to increase both the sol-gel phase transition temperature as well as the particle size by increasing the aging time. The fractal dimensionality ( $D_f$ ) values, estimated from the SAXS analyzes, indicated that particles aggregation is characteristic of a diffusion limited cluster-cluster aggregation (DLCCA) kinetic process. Another aim of this work was to obtain ceramic foams from emulsions formed by the mixture of  $\text{TiO}_2$  suspensions, the anionic Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), or the non-ionic Pluronic F-127 surfactants and the isopropyl myristate (MI) oil. This study was important to evaluate the role of the ionic or non-ionic nature of these two surfactants on the structural properties of the ceramic foam by varying the weight/weight (w/w) ratio of surfactant and non-polar phase (oil). The thermal behavior, crystalline structure and surface of the ceramic foams were investigated through thermogravimetry (TG), X ray diffraction (DRX), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques, respectively. These foams porous structure was also evaluated taking account the data obtained from the pore size distribution, apparent density and porosity. These data were obtained from Hg porosimetry,  $\text{N}_2$  absorption/desorption isotherms, He and dried-fluid pycnometry and scanning electron microscopy (SEM). Mercury intrusion porosimetry has shown that both SDS and P-127 surfactants induce the formation of hierarchical structure composed of two families of pores, namely macro and mesopores. The relative population of each family and the average size of macropores could be finely tuned by adjusting the surfactant and oil quantities. For the SDS containing foams, a decrease in the specific surface area was observed for increasing SDS concentration. This behavior is associated to an increase in the volume of macropores as well as in the average size of mesopores. Concerning the mesopores, their average size increased from  $0.032\ \mu\text{m}$  to  $0.045\ \mu\text{m}$  in the presence of 10% and 30% of SDS, respectively. This behavior was also observed for the P-127 containing foams. Regarding to the surface area, the samples prepared with P-127 presented higher values as compared to the SDS containing ones. Furthermore, photocatalytic tests performed on the degradation of methylene blue have shown that the SDS containing foams exhibit better results. This suggests that ceramic foams formed in the presence of SDS present more potential for photocatalysis as compared to the ones containing P-127.

Keywords:  $\text{TiO}_2$ , thermo-reversible sol-gel transition, ceramic foams, hierarchical structure of pores.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> : (a) rutilo e (b) anatase. <sup>5</sup> .....	<b>20</b>
<b>Figura 2.</b>	Esquema do mecanismo fotocatalítico de um semiconductor irradiado por luz UV. <sup>16</sup> .....	<b>21</b>
<b>Figura 3.</b>	(a) Superfície antes da irradiação ultravioleta e (b) com aumento da molhabilidade promovido pela irradiação ultravioleta. <sup>23</sup> .....	<b>22</b>
<b>Figura 4.</b>	Modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel. (a) sistema formado por partículas coloidais dispersas, (b) microgéis, (c) crescimento dos microgéis, (d) viscosidade máxima, (e) crescimento de cadeias estruturadas e (f) formação da rede contínua. <sup>37</sup> .....	<b>24</b>
<b>Figura 5.</b>	Energia potencial total da interação obtida pela soma das energias de atração e repulsão entre duas partículas. <sup>39</sup> .....	<b>25</b>
<b>Figura 6.</b>	Fórmulas estruturais planas Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> e (b) Ti(OBu) <sub>4</sub> .....	<b>27</b>
<b>Figura 7.</b>	(a) Fórmula estrutural do acacH e (b) Estrutura do [TiO(acac) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . <sup>42</sup> .....	<b>27</b>
<b>Figura 8.</b>	Espécie dimérica obtida a partir do Ti(OBu) <sub>4</sub> e o ácido carboxílico. <sup>42</sup> .....	<b>27</b>
<b>Figura 9.</b>	Estrutura do cluster hexamérico de titânio (IV) obtido pela complexação com ácido acético: Ti <sub>6</sub> (μ <sub>2</sub> -O) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -O) <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>6</sub> (OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> . <sup>43</sup> .....	<b>27</b>
<b>Figura 10.</b>	Diferentes complexos formados a partir de reações de hidrólise do [Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> ] em solução de isopropanol (a) [Ti <sub>12</sub> O <sub>16</sub> ] (OPr <sup>i</sup> ) <sub>16</sub> ] e (b) [Ti <sub>11</sub> O <sub>13</sub> ] (OPr <sup>i</sup> ) <sub>18</sub> ]. <sup>44</sup> .....	<b>28</b>
<b>Figura 11.</b>	Diagramas de fases de sistemas binários em função da temperatura e composição. (a) (LSCT- lower critical solution temperature), Temperatura Crítica inferior (b) (UCST- upper critical solution temperature), Temperatura Crítica superior.....	<b>30</b>
<b>Figura 12.</b>	(a) Diagrama de sistemas sol-gel obtido nas misturas do [Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> ] com diferentes razões molares de H <sub>2</sub> O/Ti e PTSH/Ti. Domínio α corresponde o sol termoestável, domínio β ocorre à transição sol-gel termo-reversível e o domínio γ o gel é irreversível e (b) Figura mostrando a formação do gel turvo sob resfriamento e sol transparente sob aquecimento, para amostra com razões molares de [H <sub>2</sub> O/Ti] = 2,3 e [PTSH/Ti] = 0,34.....	<b>32</b>
<b>Figura 13.</b>	(a) Espumas cerâmicas de alumina com células abertas <sup>57</sup> e (b) Espumas cerâmicas de TiO <sub>2</sub> com células fechadas. <sup>58</sup> .....	<b>32</b>
<b>Figura 14.</b>	Tecido ósseo esponjoso com estrutura hierárquica de poros.....	<b>33</b>
<b>Figura 15.</b>	Processos de preparação das espumas cerâmicas (a) réplica de moldes poliméricos ou naturais e (b) formação direta de espuma. <sup>68</sup> .....	<b>34</b>
<b>Figura 16.</b>	Fórmula estrutural plana (a) SDS e (b) CTAB.....	<b>36</b>
<b>Figura 17.</b>	Fórmula estrutural plana do Pluronic F-123, a= 20, b= 70.....	<b>36</b>
<b>Figura 18.</b>	Processo de emulsificação utilizado para obter materiais porosos com estrutura de poros hierárquicas. (a) gotas de óleo e micelas de surfactantes dispersos em um sol aquoso (b) Sólido poroso obtido depois da gelatinização e calcinação. <sup>65</sup> .....	<b>37</b>
<b>Figura 19.</b>	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das espumas cerâmicas de alumina com diferentes quantidades de DHN. <sup>65</sup> .....	<b>38</b>
<b>Figura 20.</b>	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das espumas cerâmicas de titânia (a) calcinada a 800°C, anatase (b) calcinada a 1000°C, consistindo	

	de 85% de rutilo e 15% anatase. <sup>75</sup> .....	39
<b>Figura 21.</b>	Fórmula estrutural plana do PTSH.....	44
<b>Figura 22.</b>	Fórmula estrutural plana do óleo miristato de isopropila.....	44
<b>Figura 23.</b>	Esquema ilustrativo das principais regiões das curvas de SAXS. <sup>36</sup> .....	48
<b>Figura 24.</b>	Estruturas previstas pelos diferentes modelos cinéticos de agregação. <sup>36,88</sup> .....	54
<b>Figura 25.</b>	Esquema do crescimento de nanocristais em suspensão por meio do mecanismo de maturação de Ostwald.....	56
<b>Figura 26.</b>	Crescimento de nanocristais em suspensão por meio do mecanismo de coalescência orientada.....	57
<b>Figura 27.</b>	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> de fase anatase apresentando uma auto-organização espontânea. <sup>94</sup> .....	58
<b>Figura 28.</b>	Curvas de SAXS, log I (u.a.) versus log q (nm <sup>-1</sup> ), em função do tempo de envelhecimento a 60°C das suspensões preparadas com [H <sub>2</sub> O/Ti] = 2,3 e diferentes razões [PTSH/Ti]: (a) [PTSH/Ti] = 0,2, (b) [PTSH/Ti] = 0,34 e (c) [PTSH/Ti] = 0,5.....	60
<b>Figura 29.</b>	Evolução do raio de giro elevado ao cubo com o tempo de envelhecimento a 60°C das suspensões com [H <sub>2</sub> O/Ti] = 2,3 e diferentes razões [PTSH/Ti]: (a) [PTSH/Ti] = 0,2, (b) [PTSH/Ti] = 0,34 e (c) [PTSH/Ti] = 0,5.....	61
<b>Figura 30.</b>	Curvas de SAXS, log I (u.a.) versus log q (nm <sup>-1</sup> ), em função da temperatura, suspensão com [H <sub>2</sub> O/Ti] = 2,3 e diferentes razões [PTSH/Ti]: (a) [PTSH/Ti] = 0,2, (b) [PTSH/Ti] = 0,34 e (c) [PTSH/Ti] = 0,5.....	63
<b>Figura 31.</b>	Evolução do módulo de estocagem (G') e de perda (G'') e do ângulo de fase (delta) durante a transição gel-sol induzida pelo aquecimento da suspensão (a) sem envelhecimento e envelhecida a 60°C por (b) 12 horas e (c) 21 horas.....	65
<b>Figura 32.</b>	(a) Curvas de SAXS obtidas durante o resfriamento da suspensão envelhecida por 12 horas a 60°C (b) destaque da dependência linear com o valor do coeficiente angular correspondente a D <sub>f</sub> da região linear para a curva medida a temperatura de 24°C.....	66
<b>Figura 33.</b>	Gráfico log I (u.a.) versus log Rg (nm) para a suspensão com razões [H <sub>2</sub> O/Ti] = 2,3 e [PTSH/Ti] = 0,34 envelhecida a 60°C por 12 horas.....	67
<b>Figura 34.</b>	Evolução dos parâmetros estruturais com a temperatura durante o aquecimento das suspensões com razões [H <sub>2</sub> O/Ti] = 2,3 e [PTSH/Ti] = 0,34 envelhecidas 60°C por diferentes períodos (a) Raio de Giro (b) Área de superfície e (c) Invariante.....	68
<b>Figura 35.</b>	Curvas de SAXS, log I (0) versus log q (nm <sup>-1</sup> ), em função do tempo para as suspensões com razões [H <sub>2</sub> O/Ti] = 2,3 e [PTSH/Ti] = 0,34 envelhecida a 60°C por 12 horas submetida à temperatura fixa de (a) 24°C e (b) 28°C.....	70
<b>Figura 36.</b>	Evolução do raio de giro elevado ao cubo com o tempo para a amostra envelhecida por 12 h a 60°C, suspensão submetida a temperatura fixa de	

	(a) 24°C e (b) 28°C.....	70
<b>Figura 37.</b>	Esquema das duas etapas de agregação das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 38.</b>	Curvas termogravimétricas para as amostras de TiO <sub>2</sub> com 0, 10 e 30% de SDS.....	75
<b>Figura 39.</b>	Difratogramas de raios X para as amostras de TiO <sub>2</sub> na ausência e com 10, 15, 20 e 30% de SDS.....	76
<b>Figura 40.</b>	(a) Espectros de XPS da espuma cerâmica de TiO <sub>2</sub> preparada com 30% de SDS (b) Ti2p, (c) O1s, (d) Na1s e (e) S2p.....	77
<b>Figura 41.</b>	Difratogramas de raios X para as amostras de TiO <sub>2</sub> lavadas com água na ausência e com 10, 15, 20 e 30% de SDS.....	79
<b>Figura 42.</b>	(a) Espectros de XPS da espuma cerâmica de TiO <sub>2</sub> preparada com 30% de SDS (Lavada) (b) Ti2p, (c) O1s e (d) S2p.....	80
<b>Figura 43.</b>	Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de SDS.....	82
<b>Figura 44.</b>	Efeito da quantidade de SDS no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos.....	83
<b>Figura 45.</b>	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de SDS e fixando a quantidade de fase apolar em 40%.....	84
<b>Figura 46.</b>	Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de TiO <sub>2</sub> preparadas na ausência e com 10% de SDS.....	84
<b>Figura 47.</b>	Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de MI.....	86
<b>Figura 48.</b>	Efeito da quantidade de MI no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos.....	86
<b>Figura 49.</b>	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das espumas de TiO <sub>2</sub> com 30% de SDS, variando a quantidade de fase apolar em 0, 20, 30 e 40%.....	87
<b>Figura 50.</b>	Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de TiO <sub>2</sub> preparadas na ausência e com 20, 30 e 40% de MI.....	88
<b>Figura 51.</b>	Representação esquemática da estrutura hierárquica de poros para as espumas cerâmicas utilizando o surfactante aniônico SDS.....	89
<b>Figura 52.</b>	Interações eletrostáticas no sistema TiO <sub>2</sub> /SDS/MI.....	90
<b>Figura 53.</b>	Curvas termogravimétricas para as amostras de TiO <sub>2</sub> com 0, 10 e 20% de P-127.....	91
<b>Figura 54.</b>	Difratogramas de raios X para as amostras de TiO <sub>2</sub> preparada com 0, 10, 15, 20 e 30% de P-127.....	91
<b>Figura 55.</b>	Espectros de XPS da espuma cerâmica de TiO <sub>2</sub> preparada com 20% de P-127 (a) Ti2p, (b) O1s e (c) S2p.....	92
<b>Figura 56.</b>	Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127.....	93
<b>Figura 57.</b>	Efeito da quantidade de P-127 no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos.....	94

<b>Figura 58.</b>	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de P-127 e fixando a quantidade de fase apolar em 40%.....	<b>95</b>
<b>Figura 59.</b>	Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de TiO <sub>2</sub> na ausência e com 10, 15, 20 e 30% de P-127.....	<b>96</b>
<b>Figura 60.</b>	Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg das espumas de TiO <sub>2</sub> na ausência e com 30 e 40% de MI.....	<b>97</b>
<b>Figura 61.</b>	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das espumas de TiO <sub>2</sub> variando a quantidade de MI (0, 30 e 40%) e fixando a quantidade de P-127 em 15%.....	<b>98</b>
<b>Figura 62.</b>	Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de TiO <sub>2</sub> variando a quantidade de MI (0, 30 e 40%) e fixando a quantidade de P-127 em 15%.....	<b>98</b>
<b>Figura 63.</b>	Distribuição volumétrica dos poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de MI (0, 20, 30, 35, 40, 45 e 50%) e fixando a quantidade de P-127 em 20%.....	<b>100</b>
<b>Figura 64.</b>	Efeito da quantidade de MI no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos.....	<b>100</b>
<b>Figura 65.</b>	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de MI (0, 20, 30, 35, 40, 45 e 50%) e fixando a quantidade de P-127 em 20%.....	<b>101</b>
<b>Figura 66.</b>	Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de MI (0, 20, 30, 35, 40, 45 e 50%) e fixando a quantidade de P-127 em 20%.....	<b>102</b>
<b>Figura 67.</b>	Microscopia eletrônica de varredura das amostras de titânia preparadas com diferentes porcentagens em massa de MI: (a e b) 20%, (c e d) 45%, (e e f) 50% de MI.....	<b>103</b>
<b>Figura 68.</b>	Representação esquemática da estrutura hierárquica de poros para as espumas cerâmicas utilizando diferentes quantidades de P-127: (a) 0%, (b) 10% e (c) 20%.....	<b>105</b>
<b>Figura 69.</b>	Representação esquemática da estrutura hierárquica de poros para as espumas cerâmicas utilizando diferentes quantidades de MI e 20% de P-127: (a) 20% de MI e (b) 50% de MI.....	<b>106</b>
<b>Figura 70.</b>	Fórmula estrutural do corante azul de metileno <sup>110</sup> .....	<b>107</b>
<b>Figura 71.</b>	Espectros de absorção das espumas cerâmicas de TiO <sub>2</sub> com 20% de SDS e 20% de P-127.....	<b>108</b>
<b>Figura 72.</b>	(a) Espectros de absorção das soluções aquosas do corante azul de metileno irradiado na presença da amostra com 20% de SDS (b) proporção de perda de cor em função do tempo, obtida para as soluções de azul de metileno depois de submetidas a tratamento fotocatalítico.....	<b>109</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Reagentes utilizados nas sínteses .....	<b>43</b>
<b>Tabela 2.</b>	Proporções em massa do surfactante SDS utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de óleo constante. (S= Dodecil Sulfato de Sódio, P= Pluronic F127 e M= Miristato de Isopropila).....	<b>45</b>
<b>Tabela 3.</b>	Proporções em massa do óleo utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de surfactante SDS constante.....	<b>45</b>
<b>Tabela 4.</b>	Proporções em massa do surfactante P-127 utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de óleo constante.....	<b>45</b>
<b>Tabela 5.</b>	Proporções em massa do óleo utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de surfactante P-127 constante.....	<b>46</b>
<b>Tabela 6.</b>	Atribuições das áreas e quantidades relativas dos picos observados nos espectros de XPS para as espumas cerâmicas de TiO <sub>2</sub> com 30% de SDS....	<b>78</b>
<b>Tabela 7.</b>	Atribuições das áreas e quantidades relativas dos picos observados nos espectros de XPS para as espumas cerâmicas de TiO <sub>2</sub> com 30% de SDS lavadas.....	<b>81</b>
<b>Tabela 8.</b>	Parâmetros texturais das amostras de TiO <sub>2</sub> preparadas com diferentes quantidades de SDS, tais como, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de macroporos, densidade aparente, porosidade e área de superfície específica .....	<b>85</b>
<b>Tabela 9.</b>	Parâmetros texturais das amostras de TiO <sub>2</sub> tais como, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico dos poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de MI.....	<b>88</b>
<b>Tabela 10.</b>	Atribuições das áreas e quantidades relativas dos picos observados nos espectros de XPS para as espumas cerâmicas de TiO <sub>2</sub> com 20% de P-127.....	<b>93</b>
<b>Tabela 11.</b>	Parâmetros texturais das amostras de TiO <sub>2</sub> tais como, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico dos poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127.....	<b>96</b>
<b>Tabela 12.</b>	Parâmetros texturais das amostras de TiO <sub>2</sub> tais como, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico dos poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de MI.....	<b>99</b>
<b>Tabela 13.</b>	Parâmetros texturais das amostras de TiO <sub>2</sub> tais como, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico dos poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de MI.....	<b>102</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AcAc</b> -	acetilacetato
<b>AcOH</b> -	ácido acético
<b>BC</b> -	banda de condução
<b>BV</b> -	banda de valência
<b>BET</b> -	Brunauer- Emmett- Teller
<b>BJH</b> -	Barrett- Joyner - Halenda
<b>Brij 58</b> -	polietileno glicol hexadecil éter
<b>CMC</b> -	concentração micelar crítica
<b>CTAB</b> -	cetil trimetil amônio de bromo (do inglês, "cetyl trimethylammonium bromide")
<b>D</b> -	tamanho médio de cristalito
<b>D<sub>f</sub></b> -	dimensão fractal
<b>DLCCA</b> -	agregação cluster-cluster limitado por difusão (do inglês, "diffusion limited cluster-cluster aggregation")
<b>DLMCA</b> -	agregação monômero-cluster limitado por difusão (do inglês, " <i>diffusion limited monomer-cluster aggregation</i> ")
<b>DRX</b> -	Difração de raios-X
<b>DHN</b> -	decahidronaftaleno
<b>E<sub>g</sub></b> -	energia da banda de gap
<b>EISA</b> -	automontagem induzida por evaporação (do inglês, "evaporation-induced self-assembly")
<b>EL</b> -	energia de ligação
<b>eq.</b> -	equação
<b>EXAFS</b> -	do inglês "extended x-ray absorption fine structure"
<b>FWHM</b> -	largura a meia altura (do inglês, "full width at half maximum")
<b>Fig.</b> -	figura
<b>LCST</b> -	temperatura crítica inferior (do inglês, "lower critical solution temperature")
<b>MI</b> -	miristato de isopropila
<b>MB</b> -	azul de metileno (do inglês, "methylene blue")
<b>MEV</b> -	microscopia eletrônica de varredura

<b>OR -</b>	maturação de ostwald (do inglês, "ostwald ripening")
<b>OA -</b>	coalescência orientada (do inglês, "oriented attachment")
<b>P - 127</b>	Pluronic F127
<b>P-123 -</b>	Pluronic F123
<b>PTSH -</b>	ácido para-toluenosulfônico
<b>RLCCA -</b>	agregação cluster-cluster limitado por difusão (do inglês, "reaction limited cluster-cluster aggregation")
<b>RLMCA -</b>	agregação monômero-cluster limitado pela reação (do inglês, " <i>reaction limited monomer-cluster aggregation</i> ")
<b>RMN -</b>	ressonância magnética nuclear
<b>SAXS -</b>	espalhamento de raios-X a baixo ângulo (do inglês, "small angle x-ray scattering")
<b>SWING -</b>	do inglês, " <i>small and wide angle x-ray scattering</i> "
<b>SDS -</b>	dodecil sulfato de sódio (do inglês, "sodium dodecyl sulfate")
<b>Ti(OPr)<sup>i</sup><sub>4</sub> -</b>	tetraisopropóxido de titânio
<b>Ti(OBu)<sub>4</sub> -</b>	tetrabutóxido de titânio
<b>TG -</b>	Termogravimetria
<b>UCST -</b>	temperatura crítica superior (do inglês, "upper critical solution temperature")
<b>UV -</b>	Ultravioleta
<b>XPS -</b>	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (do inglês, "x-ray photoelectron spectroscopy")



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>Revisão da literatura</b>	
<b>1.1.</b>	<b>Propriedades e aplicações do TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>20</b>
<b>1.2.</b>	<b>Processo sol-gel</b> .....	<b>23</b>
1.2.1	Sol-gel coloidal.....	24
1.2.2	Sol-gel polimérico.....	25
1.2.3	Transição sol-gel termo-reversível .....	28
<b>1.3.</b>	<b>Espumas cerâmicas</b> .....	<b>32</b>
1.3.1.	Surfactantes.....	34
1.3.2.	Processo sol-emulsão-gel.....	36
<b>1.4.</b>	<b>Justificativa e objetivos do trabalho.</b> .....	<b>40</b>
<b>Capítulo 2:</b>	<b>Materiais e métodos</b>	
<b>2.1.</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>43</b>
<b>2.2.</b>	<b>Preparação</b> .....	<b>43</b>
<b>2.2.1.</b>	<b>Preparação das suspensões coloidais de TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>43</b>
<b>2.2.2.</b>	<b>Preparação das espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>44</b>
<b>2.2.3.</b>	<b>Preparação das espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> para testes fotocatalíticos</b> .....	<b>46</b>
<b>2.3.</b>	<b>Métodos de caracterização</b> .....	<b>47</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Suspensões coloidais</b> .....	<b>47</b>
2.3.1.1	Espalhamento de raios X a Baixo Ângulo (SAXS).....	47
2.3.1.2	Medidas reológicas.....	48
<b>2.3.2</b>	<b>Espumas cerâmicas</b> .....	<b>49</b>
2.3.2.1	Análise termogravimétrica (TG).....	49
2.3.2.2	Difração de raios X (DRX).....	49
2.3.2.3	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS).....	50
2.3.2.4	Picnometria de Hélio.....	50
2.3.2.5	Picnometria de Fluido Seco.....	51
2.3.2.6	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	51

2.3.2.7	Porosimetria de Mercúrio.....	51
2.3.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
<b>Capítulo 3:</b>	<b>Estudo dos fenômenos de agregação e de gelatinização das suspensões coloidais de TiO<sub>2</sub> termo-reversíveis</b>	
3.1.	Introdução.....	54
3.2.	Evolução das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> no início do envelhecimento a 60°C .....	59
3.3.	Efeito da temperatura na evolução nanoestrutural durante a transição sol-gel termo-reversível .....	62
3.4.	Efeito do envelhecimento no processo termo-induzido de agregação.....	64
3.5.	Estudo da transição sol-gel em condições isotérmicas.....	69
3.6.	Conclusões parciais.....	71
<b>Capítulo 4:</b>	<b>Formação das espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> a partir da combinação sol-emulsão-gel</b>	
4.1.	Introdução.....	74
4.2.	Efeito do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS).....	75
4.2.1	Comportamento térmico, fases cristalinas e superfície das espumas de TiO <sub>2</sub> .....	75
4.2.2	Evolução da estrutura porosa das espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de SDS.....	81
4.2.3	Efeito da fase apolar na estrutura das espumas.....	85
4.2.4	Proposta de um modelo estrutural.....	88
4.3.	Efeito do surfactante Pluronic F 127 (P-127).....	90
4.3.1	Comportamento térmico, estrutura cristalina e superfície das espumas de TiO <sub>2</sub> .....	90
4.3.2	Evolução da estrutura porosa das espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de P-127.....	93
4.3.3	Efeito da fase apolar na estrutura das espumas.....	96

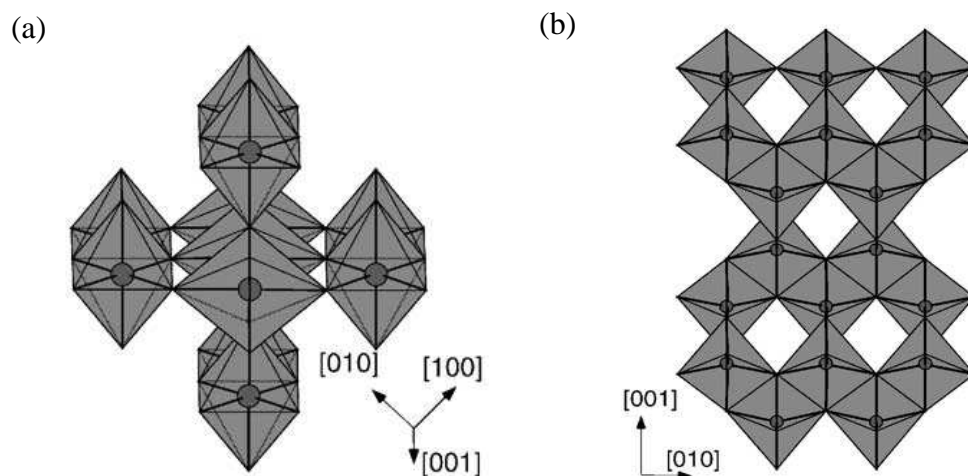
4.3.3.1.	Fixando a quantidade de P-127 em 15%.....	96
4.3.3.2.	Fixando a quantidade de P-127 em 20%.....	99
<b>4.3.4.</b>	<b>Proposta de um modelo estrutural.....</b>	<b>104</b>
<b>4.4.</b>	<b>Testes Fotocatalíticos.....</b>	<b>106</b>
<b>Capítulo 5:</b>	<b>Conclusões e perspectivas futuras</b>	
<b>Conclusões</b>	<b>.....</b>	<b>111</b>
<b>Perspectivas futuras</b>	<b>.....</b>	<b>112</b>
<b>Referências</b>	<b>.....</b>	<b>114</b>

## ***Capítulo 1:***

# ***Revisão da Literatura***

### 1.1. Propriedades e aplicações do $\text{TiO}_2$

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$  ou titânia) é um semicondutor que possui um conjunto relevante de propriedades tais como, elevados índices de refração ( $n \sim 2,71$ )<sup>1</sup>, alta estabilidade térmica, é relativamente barato e não é tóxico. O  $\text{TiO}_2$  pode cristalizar-se em diferentes estruturas cristalinas: o rutilo, anatase e a broquita. A fase rutilo é termodinamicamente estável em temperaturas próximas a ambiente, enquanto a anatase e a broquita são obtidas em condições metaestáveis, transformando-se em rutilo sob calcinação, tipicamente entre 600-700°C.<sup>2</sup> Essa transformação de fase é afetada por vários fatores, como concentração de defeitos na superfície, forma/tamanho de partícula, pureza, atmosfera e condições de reação.<sup>3-5</sup> Para todas as estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$  o átomo de titânio (Ti) está coordenado octaédricamente com os átomos de oxigênio em unidades de  $\text{TiO}_6$ . A maneira pelo qual esses octaedros estão ligados é que difere para as diferentes estruturas cristalinas. Os octaedros  $\text{TiO}_6$  são ligados pelas arestas e vértices no rutilo e somente pelas arestas na anatase (Figura 1).<sup>3-5</sup>



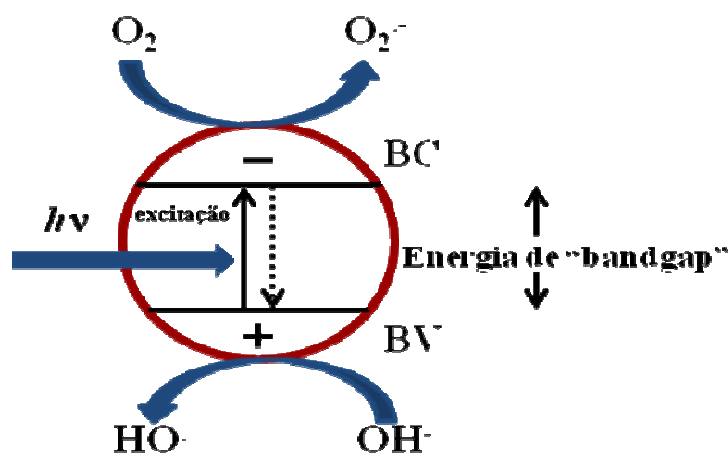
**Figura 1.** Estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ : (a) rutilo e (b) anatase.<sup>5</sup>

Devido a suas propriedades e dependendo da estrutura, a titânia possui uma variedade de aplicações, tais como, fotocatalisadores,<sup>6-8</sup> suportes catalíticos,<sup>9</sup> sensores de gases,<sup>10</sup> dispositivos fotovoltaicos e eletrônicos,<sup>11</sup> aditivos na indústria de alimentos,<sup>12</sup> produtos cosméticos e farmacêuticos, com destaque para aplicação em cremes solares para a absorção dos raios UV,<sup>13</sup> tintas e papéis, que utiliza o  $\text{TiO}_2$  como pigmento branco usando o seu alto índice de refração. Além disso, o

rutilo é um material bio-compatível muito usado como filme em vários tipos de próteses.<sup>14</sup>

No caso de aplicações em fotocatalise, o processo ocorre através da irradiação do  $\text{TiO}_2$  promovendo elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e a geração de vacâncias na banda de valência ( $h^+$  BV). Assim a excitação eletrônica leva a formação do par  $e^-/BC/h^+BV$ . Neste caso a energia mínima necessária para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução é em torno de 3,2 eV, correspondendo à radiação na região do ultravioleta (UV-A).

Neste processo criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas. Geralmente, as substâncias que doam elétrons para as vacâncias na banda de valência são íons hidroxila ou água, que são oxidados a radicais hidroxila, e a substância que recebe os elétrons da banda de condução é o oxigênio molecular, que se reduz a ânion radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) e conduz a formação adicional do radical hidroxila.<sup>15,16</sup> A Figura 2 ilustra esquematicamente o mecanismo envolvido em processos fotocatalíticos de um semiconductor quando irradiado por luz UV.



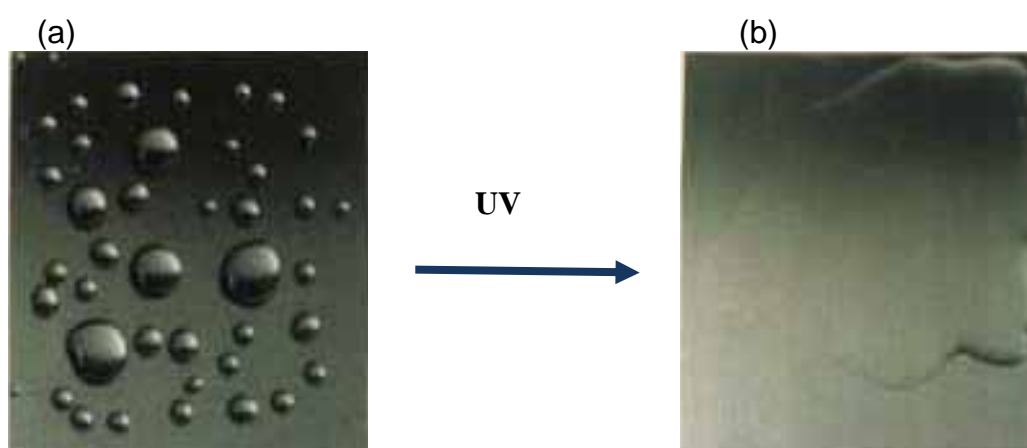
**Figura 2.** Esquema do mecanismo fotocatalítico de um semiconductor irradiado por luz UV.<sup>16</sup>

A etapa crítica do processo de produção de espécies radicalares está relacionada com a geração e a manutenção dos sítios oxidativos e redutivos na superfície das partículas do semiconductor. Nesse contexto, o desenvolvimento de novas estratégias para aumentar o rendimento quântico deste processo é de extrema importância para melhorar a eficiência da fotocatalise. Esse aumento da atividade fotocatalítica pode ocorrer através da fotodeposição e/ou dopagens de

metais de transição nas partículas do semicondutor, que provocam mudanças nas propriedades superficiais e/ou estruturais do catalisador.<sup>17,18</sup> Além disso, essa melhora também pode ocorrer através de modificações das superfícies das partículas de titânia funcionalizadas com diversas espécies aniônicas tais como,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_3^-$  e  $\text{WO}_4^{2-}$ , com consequências na acidez e na estabilidade térmica do catalisador.<sup>19</sup>

Diversos trabalhos têm mostrado que a titânia sulfatada é um eficiente fotocatalisador para a degradação do 4-nitrofenol, descoloração do azul de metileno sob radiação solar e isomeração do n-butano levando a produção do butano.<sup>20-22</sup> Parida et. al. também comprovou a eficiência da titânia sulfatada na degradação do corante “metil orange”, a percentagem média de degradação foi praticamente o dobro quando comparada com o  $\text{TiO}_2$  puro.<sup>19</sup> Além disso, esta funcionalização também promove o aumento da área de superfície e da estabilidade térmica do material.

Ainda utilizando as propriedades fotocatalíticas, o  $\text{TiO}_2$  pode ser aplicado em revestimentos autolimpantes. Neste processo as propriedades fotocatalíticas causam o aumento do número de grupos hidroxila da superfície irradiada no ultravioleta. Isto resulta em uma superfície super-hidrofílica, que impede a formação de gotas de água e favorece a formação de uma camada líquida contínua. Este fenômeno melhora a visibilidade de espelhos expostos a chuva e a ambientes com elevada umidade relativa (Figura 3) e impede a fixação de gorduras.<sup>23</sup>



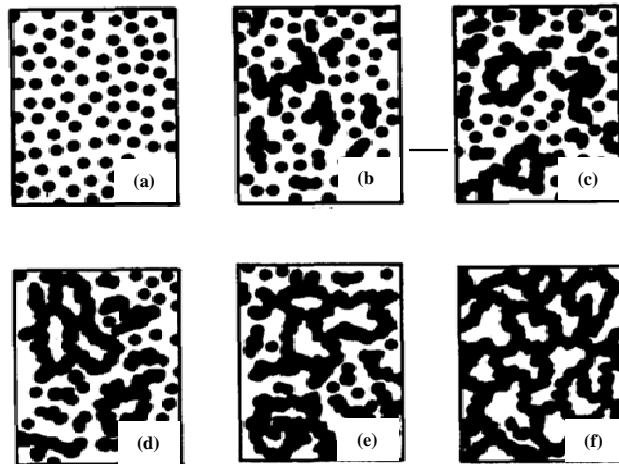
**Figura 3.** (a) Superfície antes da irradiação ultravioleta e (b) com aumento da molhabilidade promovido pela irradiação ultravioleta.<sup>23</sup>

Em algumas dessas aplicações é desejável que o óxido de titânio possua elevada área superficial, alta porosidade e grau de pureza controlado. Assim, a síntese do óxido de titânio tem sido muito estudada, visando o desenvolvimento de rotas de produção de nanopartículas e cerâmicas porosas com elevada área específica e com tamanho de poros controlados. Vários processos químicos podem ser usados para a obtenção do óxido metálico, tais como, hidrotermal<sup>24,25</sup>, precipitação homogênea,<sup>26</sup> método solvotérmico,<sup>27</sup> síntese por combustão,<sup>28</sup> síntese eletroquímica,<sup>29</sup> deposição química de vapor,<sup>30</sup> método Pechini,<sup>31</sup> heterocoagulação,<sup>32</sup> automontagem induzida por evaporação (evaporation-induced self-assembly- EISA)<sup>33</sup> e mais comumente o método sol-gel.<sup>34,35</sup> O processo sol-gel permite o controle e alteração de parâmetros de síntese, tais como pH, concentração, tipo de precursor, temperatura e natureza do solvente, originando materiais com enormes diferenças estruturais e morfológicas.

## 1.2. Processo Sol-gel

O processo sol-gel consiste no preparo e manipulação controlada de um sol coloidal ou uma solução que se transforma em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando a formação de uma rede sólida tridimensional.<sup>36</sup> A Figura 4 ilustra esquematicamente as modificações morfológicas que ocorrem durante a transição sol-gel. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (Fig. 4b, 4c), denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca da metade do volume total (Fig. 4d), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. Neste caso pode formar tanto gel coloidal quanto gel polimérico.<sup>37</sup>





**Figura 4.** Modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel. (a) sistema formado por partículas coloidais dispersas, (b) microgéis, (c) crescimento dos microgéis, (d) viscosidade máxima, (e) crescimento das cadeias estruturadas e (f) formação da rede contínua.<sup>37</sup>

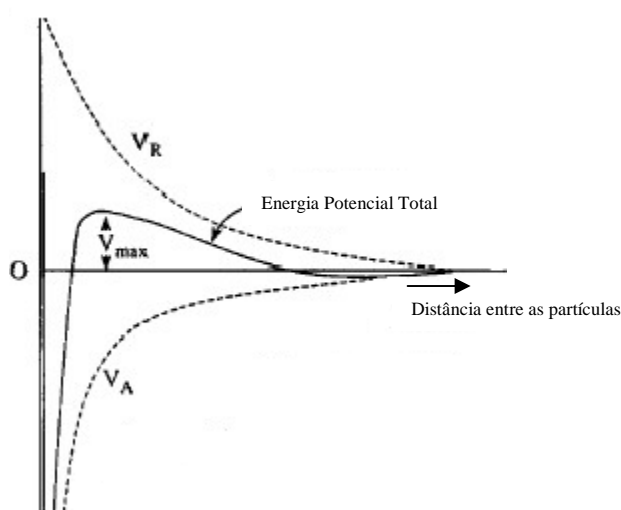
### 1.2.1. Sol-gel coloidal

Podemos definir sol coloidal como sendo um sistema em que as fases componentes se dividem em duas categorias: fase dispersa, constituída pelas partículas, e o meio de dispersão, que é o meio contínuo no qual os outros elementos do sistema estão distribuídos. Normalmente, para que o sistema tenha um comportamento coloidal, a fase dispersa deve ter dimensões entre 1 e 100 nm.<sup>38</sup>

Uma das propriedades mais importantes do sol coloidal é a tendência de agregação das partículas. Como resultado do movimento Browniano, são frequentes os choques entre as partículas dispersas no meio líquido, e a estabilidade de uma dispersão é determinada pela interação entre as partículas durante esses choques.<sup>39</sup>

A estabilidade de sóis pode ser descrita pelo modelo chamado DLVO (Derjaguim, Landau, Verwey e Overbeek). Este modelo trata a estabilidade dos sóis em termos de variações de energia que ocorrem quando as partículas se aproximam uma das outras. Essas energias de interações normalmente influentes na agregação são originárias das forças de van der Waals (forças atrativas) e das forças repulsivas associadas a dupla camada elétrica nas superfícies das partículas. A Figura 5 ilustra a energia total da interação obtida pela soma das energias de atração e repulsão entre duas partículas. A energia de repulsão é uma função exponencial da distância que separa as partículas, e a energia de atração decresce inversamente com a distância entre as partículas. Assim, com distância pequena entre as partículas

predominará a atração de van der Waals, com distâncias intermediárias poderá predominar a repulsão eletrostática das duplas camadas elétricas. Se o máximo de energia potencial for grande em comparação com a energia térmica das partículas, o sistema deverá ser cineticamente estável; em caso contrário, o sistema pode flocular. Quando as partículas floculam com formação de uma estrutura reticular contínua, que se estende por todo o volume disponível e imobiliza o meio de dispersão, o sistema pseudo-sólido resultante é chamado de gel. A rigidez de um gel depende do número e da força das ligações entre as partículas que formam a estrutura contínua.<sup>39</sup>

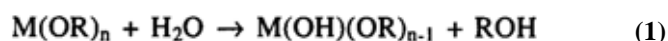


**Figura 5.** Energia potencial total da interação obtida pela soma das energias de atração e repulsão entre duas partículas.<sup>39</sup>

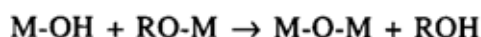
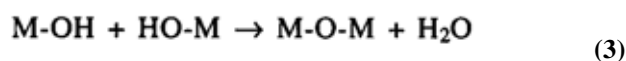
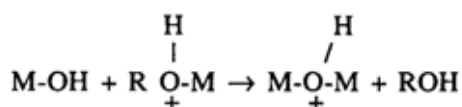
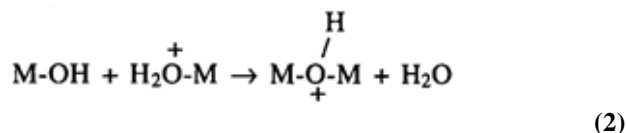
### 1.2.2. Sol-gel polimérico

No caso da formação do gel polimérico os precursores usualmente empregados são sais inorgânicos ou alcóxidos (Si, Ti, Zr, Al, B) dissolvidos em solventes orgânicos. As reações de polimerização envolvidas no processo são geralmente divididas em duas etapas:<sup>36,37,40</sup>

- 1) Primeiramente ocorre a hidrólise do alcóxido metálico (equação 1) onde o ligante (OR) é substituído por grupos hidroxila (R= grupo alquil).



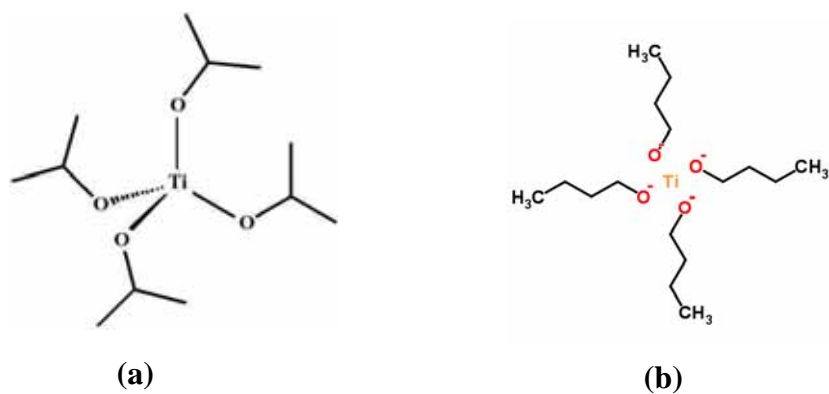
- 2) Em seguida ocorrem as reações de condensação entre as espécies metálicas hidroxiladas para formar óxidos metálicos. Esta reação pode ocorrer por olação (eq. 2) ou oxolação (eq. 3):



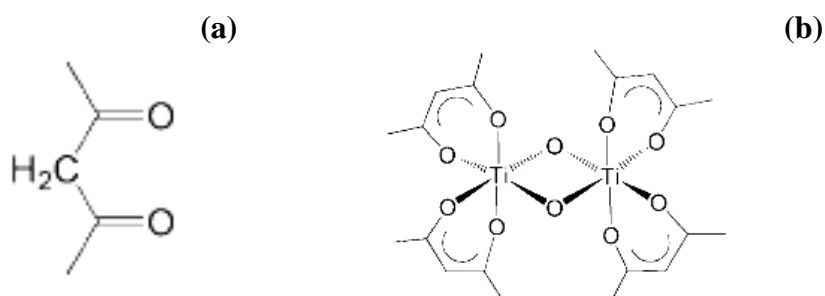
As reações de hidrólise (eq. 1) ocorrem geralmente pela adição nucleofílica da água ao metal, esse processo é favorecido pela eletronegatividade do oxigênio do ligante OR que torna o átomo metálico susceptível ao ataque nucleofílico. As reações de condensação (eqs. 2 e 3) podem ocorrer via olação e oxolação levando a formação de ligações M-OH-M ou M-O-M, respectivamente. Quando há uma quantidade suficiente de ligações M-O-M em uma região, ocorre a formação por efeito cooperativo de cadeias poliméricas dispersas no líquido (sol).<sup>36,37</sup>

As razões de hidrólise e policondensação influenciam fortemente na morfologia e propriedades do óxido metálico resultante. Fatores que afetam o processo sol-gel incluem a reatividade dos alcóxidos metálicos, pH, razão água/alcóxido, temperatura e a natureza de solventes e aditivos. Variando alguns destes parâmetros durante o processo, diferentes espécies polinucleares podem ser formadas.<sup>41</sup> Os principais alcóxidos de titânio encontrados na literatura são: tetraisopropóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ) e o tetrabutóxido de titânio ( $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ), cuja suas fórmulas estruturais estão apresentadas na Figura 6.

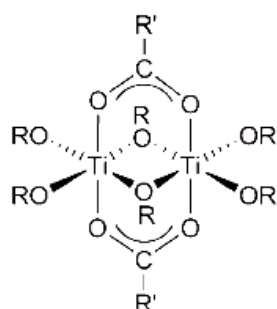
Schubert et al. sintetizaram pela rota sol-gel diferentes complexos do óxido de titânio formados com diferentes espécies químicas (acetilacetona, ácido carboxílico e ácido sulfúrico). Os autores observaram que o composto oxo molecular  $[\text{TiO}(\text{acac})_2]_2$  pode ser formado quando o  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  é hidrolisado na presença de excesso de acetil acetona (Figura 7). Utilizando o alcóxido  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  e ácido carboxílico foi possível obter uma estrutura dimérica de derivados mono-substituídos  $\text{Ti}(\text{OR})_3(\text{OOCR}')$ , Figura 8.<sup>42</sup> Doeuff et al. mostraram que na presença de ácido acético obtem-se o cluster hexamérico de titânio (IV),  $\text{Ti}_6(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_6(\text{OCOCH}_3)_8$  (Figura 9).<sup>43</sup>



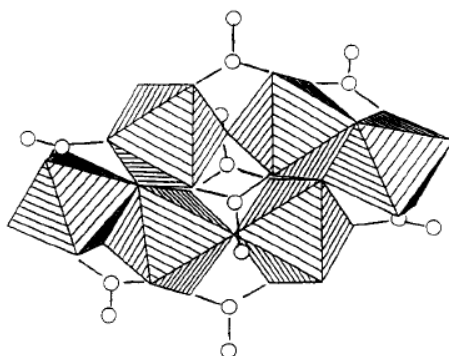
**Figura 6.** Fórmulas estruturais planas do (a)  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  e (b)  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ .



**Figura 7.** (a) Fórmula estrutural do acacH e (b) Estrutura do  $[\text{TiO}(\text{acac})_2]_2$ .<sup>42</sup>

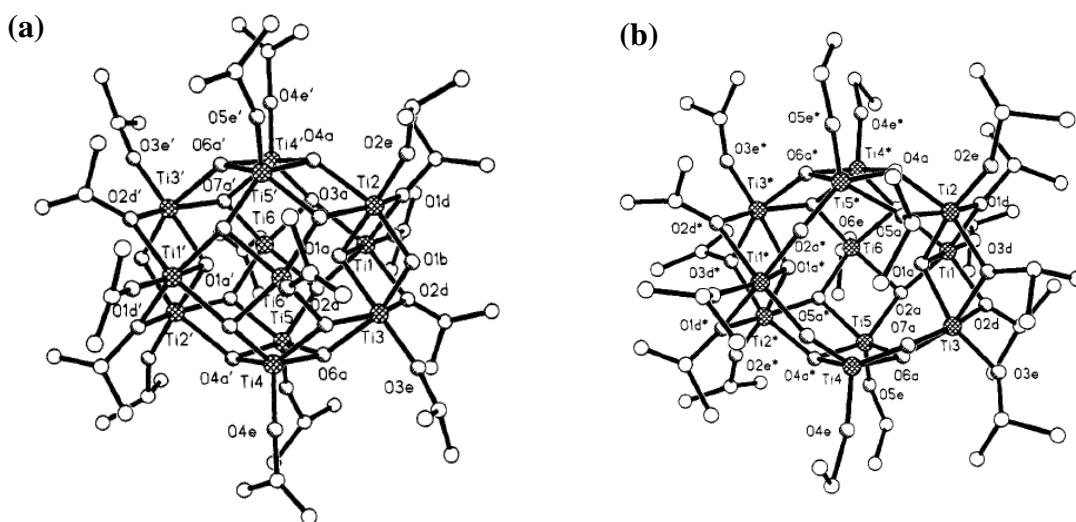


**Figura 8.** Espécie dimérica obtida a partir do  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  e o ácido carboxílico.<sup>42</sup>



**Figura 9.** Estrutura do cluster hexamérico de titânio (IV) obtido pela complexação com ácido acético:  
 $\text{Ti}_6(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OC}_4\text{H}_9)_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_6(\text{OCOCH}_3)_8$ .<sup>43</sup>

Day et al. mostraram que usando o  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  em soluções alcoólicas pode ocorrer a formação de diferentes complexos: os isômeros  $\alpha_1$ - $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPr}^i)_{16}$  e  $\alpha_2$ - $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPr}^i)_{16}$  e o complexo  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}](\text{OPr}^i)_{18}$ . A formação dessas estruturas são identificados como produtos das reações de hidrólise do  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  em solução de isopropanol.<sup>44</sup> Os autores mostraram que dependendo da quantidade de água utilizada na solução pode haver formação dos dois isômeros  $\alpha_1$ - $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPr}^i)_{16}$  e  $\alpha_2$ - $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPr}^i)_{16}$  ou a existência de complexos de apenas uma espécie (por exemplo,  $\alpha_1$ - $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPr}^i)_{16}$ ). A formação do complexo  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}](\text{OPr}^i)_{18}$  ocorre a uma razão de água que varia de 0,3-0,8, a temperatura ambiente em uma solução de isopropanol. As estruturas dos complexos  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPr}^i)_{16}$  e  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}](\text{OPr}^i)_{18}$  estão apresentadas na Figura 10a e 10b, respectivamente. Nessas estruturas os átomos de titânio (Ti), oxigênio (O) e carbono (C) são representados por esferas hachuradas, sombreadas e abertas, respectivamente. Observa-se a formação de uma estrutura tipo gaiola, constituída por 12 grupos de TiO e 20 átomos de oxigênio. Nas extremidades dessa gaiola estão os ligantes do grupo (OPr<sup>i</sup>). No caso do complexo  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}](\text{OPr}^i)_{18}$  a estrutura é derivada do  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPr}^i)_{16}$ , em que ocorre a remoção de um único átomo de Ti ligado a um átomo de oxigênio terminal.



**Figura 10.** Diferentes complexos formados a partir de reações de hidrólise do  $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]$  em solução de isopropanol (a)  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPri})_{16}$  e (b)  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}](\text{OPri})_{18}$ .<sup>44</sup>

### 1.2.3. Transição sol-gel termo-reversível

Além das reações de hidrólise e condensação, a transição sol-gel também depende de outros fatores. Assim o tipo de solvente usado desempenha um parâmetro essencial, participando de junções físicas com o oxopolímero formando

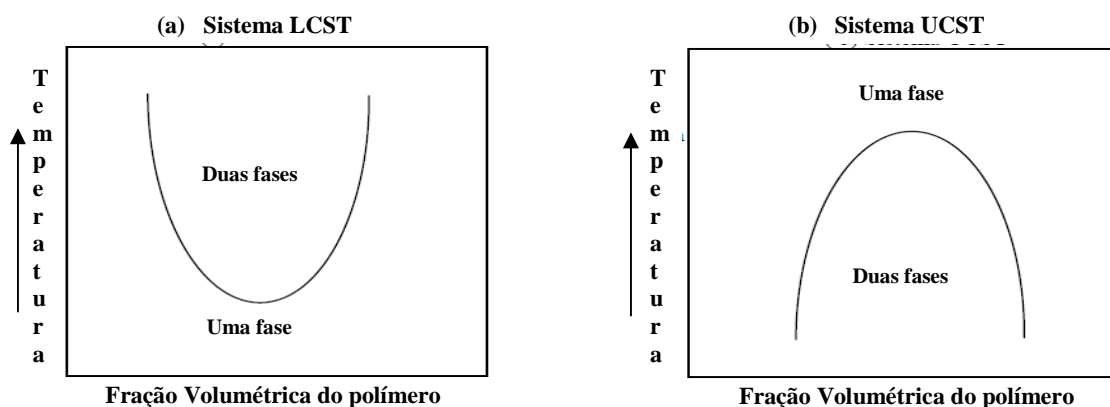
um composto polímero-solvente. Essa interação polímero-solvente pode ser explicada pelo parâmetro de Flory-Huggins ( $\chi$ ), fornecendo uma medida da afinidade termodinâmica de um solvente por um polímero, ou uma medida da qualidade do solvente. O parâmetro  $\chi$  pode ser calculado através da equação (4):<sup>45</sup>

$$\frac{1}{T_{m_p}} - \frac{1}{T_{m_p}^0} = \frac{RV_p}{\Delta H_{0_p} V_s} (v_s - \chi_1 v_s^2) \quad (4)$$

Onde  $T_{m_p}$  é a temperatura de fusão da solução sólida,  $v_s$  é a fração volumétrica do solvente,  $T_{m_p}^0$  é a temperatura de fusão do polímero puro, R é a constante do gás,  $\Delta H_{0_p}$  é a entalpia de fusão do polímero e  $V_p$  é o volume molar do monômero.

Quanto menor o valor de  $\chi$ , melhor será o solvente do ponto de vista termodinâmico. Para maus solventes,  $\chi$  pode alcançar valores maiores que um, e, para bons solventes,  $\chi$  pode ser negativo. Baseados nos valores de  $\chi$ , os solventes podem ser classificados como: solvente ideal ( $\chi = 1/2$ ), bom solvente ( $\chi < 1/2$ ) e mau solvente ( $\chi > 1/2$ ). O parâmetro  $\chi$  é empírico e somente pode ser determinado experimentalmente. O sistema polímero-solvente também sofre influência da temperatura, resultando em diagramas de fase característicos com regiões de imiscibilidade.<sup>45</sup> Exemplos são sistemas polímero-solvente ilustrados na Figura 11 que apresentam temperatura crítica inferior (LCST – lower critical solution temperature) ou temperatura crítica superior (UCST- upper critical solution temperature).<sup>46,47</sup>

Nos sistemas LCST, o aquecimento produz a separação de fase (Fig. 11a). Sistemas que possuem interações fortes do tipo ligação hidrogênio entre polímero-solvente costumam apresentar esse comportamento. À temperatura mais baixa, a forte interação polímero-solvente permite uma boa miscibilidade entre eles. Quando aquecido, as interações do tipo ligação de hidrogênio são rompidas devido à mobilidade térmica, resultando em separação de fase.<sup>47</sup>



**Figura 11.** Diagramas de fases de sistemas binários em função da temperatura e composição. (a) (LCST – lower critical solution temperature), Temperatura Crítica inferior (b) (UCST – upper critical solution temperature), Temperatura crítica superior.

Nos sistemas do tipo UCST o aquecimento conduz à formação de soluções homogêneas (Fig. 11b). Exemplos de sistemas que possuem esse comportamento são os sóis-géis termo-reversíveis.<sup>48-50</sup> Géis termo-reversíveis são sistemas de duas fases que adquirem propriedades elásticas sob mudanças de temperatura. Esse comportamento somente pode ser observada para géis físicos, i.e., a rede é formada por ligações de hidrogênio e/ou forças de van der Waals.<sup>45</sup> Este comportamento é muito observado em sistemas orgânicos tais como, proteínas (gelatinas), polissacarídeos e polímeros sintéticos em solventes apropriados.<sup>51</sup> Apesar dos mecanismos envolvidos neste processo já estarem bem estabelecidos em polímeros orgânicos, o fenômeno da termorreversibilidade não é comum em sistemas inorgânicos, sendo incipiente o entendimento das causas e dos mecanismos envolvidos neste processo.

O primeiro sistema inorgânico com comportamento termo-reversível foi relatado por Lima e Colaboradores.<sup>48</sup> O sistema é composto de uma solução aquosa de polifosfato de sódio e um sal de alumínio. Neste sistema ocorre a formação de um gel turvo acima da temperatura ambiente e abaixo verifica-se um líquido transparente. Esta gelatinização foi atribuída à formação de uma rede supramolecular de polications (polifosfato de alumínio) e poliânions (polifosfato de sódio).<sup>48</sup>

Outro sistema com essa característica foi obtido por Chiavacci et al.<sup>49,52</sup> em uma solução aquosa de oxicloreto de zircônia modificado por ácido sulfúrico. Nesses sóis-géis termo-reversíveis as partículas primárias são formadas por uma espécie polinuclear de sulfato básico de zircônio  $Zr_{18}O_4(OH)_{38.8}(SO_4)_{12.6} \cdot 33H_2O$ . A

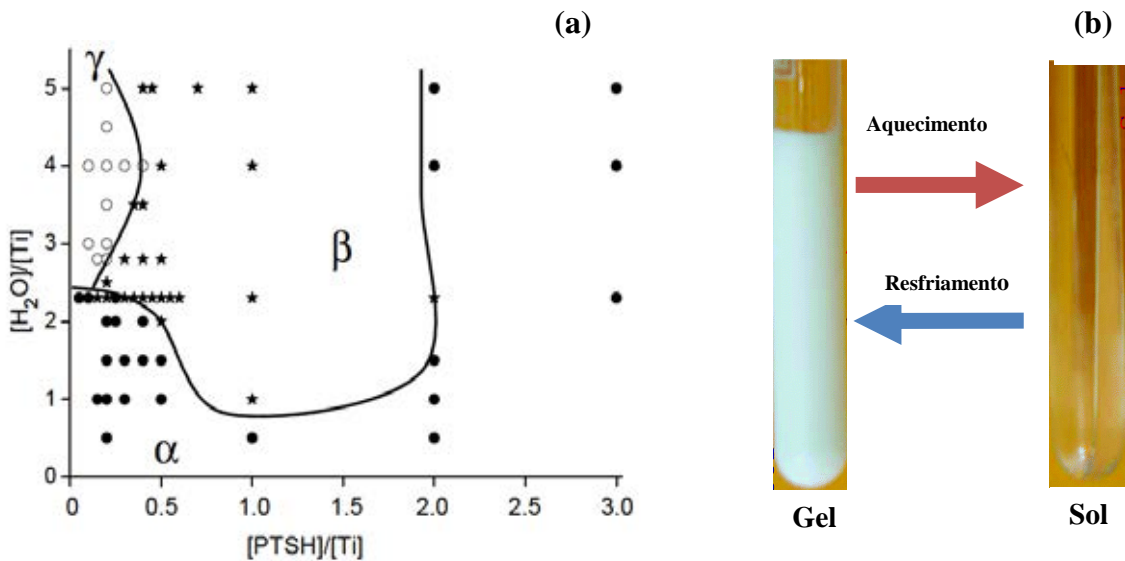
gelatinização é governada pela troca iônica termo-induzida de ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$  adsorvidos na superfície das partículas. Nesse sistema um pequeno aumento da temperatura leva a transformação da suspensão viscosa em um corpo elástico devido à formação de uma rede tridimensional.<sup>49,52</sup>

Sistema sol-gel termo-reversível à base de óxido de titânio foi obtido por Kaminski et al.<sup>50</sup> cujo diagrama do comportamento coloidal é apresentado na Figura 12. Os autores estudaram três tipos de ácidos, ácido p-tolueno sulfônico (PTSH), benzeno sulfônico e o metano sulfônico e observaram uma transição sol-gel termo-reversível somente na presença do ácido PTSH. Foi também observado que dependendo da quantidade de água e PTSH utilizada é possível observar a transição sol-gel termo-reversível de  $\text{TiO}_2$  com comportamentos característicos do tipo “UCST”(Fig.11b).

Os resultados obtidos por medidas de EXAFS mostraram que as espécies envolvidas nesta transição são do tipo  $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}](\text{OPr})_{16}$  e/ou oligômeros  $[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}](\text{OPr})_{18}$  e sua ordem local sofre pequenas mudanças com a composição. Essas espécies são descritas na literatura como “building blocks” estáveis que podem ser usadas para a produção do óxido de titânio. As estruturas desses óxidos foram descritas por Day et al.<sup>44</sup> e estão apresentadas seção 1.2.2. Medidas espectroscópicas de Raman e RMN foram realizadas evidenciando o aumento da quantidade de espécies de PTSH imobilizadas durante a transição do estado sol para o estado gel. Assim, a gelatinização termo-reversível foi associada a uma agregação reversível em que a superfície protonada das partículas é interconectada através de espécies  $\text{SO}_3^-$  pertencentes ao PTSH.

Com base nessas observações nos propomos demonstrar nesta tese a seguinte hipótese: A gelificação termo-induzida pode ser combinada com mistura de surfactantes e gotículas de óleo visando o direcionamento da porosidade e produção de espumas cerâmicas. Além disso, tem-se como meta aumentar a abrangente rota de preparação de espumas cerâmicas relatadas recentemente, que são baseadas na combinação deste tipo de transição sol gel com cristais líquidos ou emulsão água/óleo.<sup>35,53-55</sup>

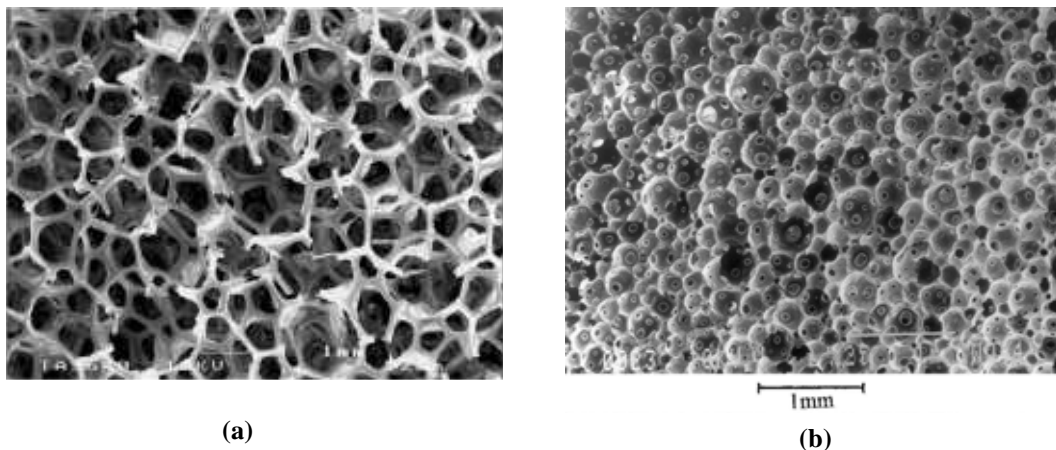




**Figura 12.** (a) Diagrama de sistemas sol-gel obtido nas misturas do  $[Ti(OPr^i)_4]$  com diferentes razões molares de  $H_2O/Ti$  e  $PTSH/Ti$ . Domínio  $\alpha$  corresponde o sol termoestável, domínio  $\beta$  ocorre à transição sol-gel termo-reversível e o domínio  $\gamma$  o gel é irreversível e (b) Figura mostrando a formação do gel turvo sob resfriamento e sol transparente sob aquecimento, para amostra com razões de  $[H_2O/Ti] = 2,3$  e  $[PTSH/Ti]=0,34$ .

### 1.3. Espumas Cerâmicas

As espumas cerâmicas são formadas por duas fases dispersas entre si, gerando as espumas líquidas ou sólidas, quando um gás é envolvido por um meio contínuo ou sólido, e emulsões quando as fases dispersas e contínuas são formadas por dois líquidos imiscíveis.<sup>39</sup> As espumas são classificadas de acordo com a sua microestrutura, se possuem células abertas ou fechadas como apresentadas na Figura 13. Os materiais com células abertas (Fig. 13a) têm uma estrutura de canais formados pela interconexão de várias células e os com células fechadas (Fig. 13b) possuem estruturas de poros isolados.<sup>56</sup>



**Figura 13.** (a) Espumas cerâmicas de alumina com células abertas<sup>57</sup> e (b) Espumas cerâmicas de  $TiO_2$  com células fechadas.<sup>58</sup>

As espumas cerâmicas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, tais como: filtros,<sup>59</sup> catalisadores,<sup>60</sup> fotocatalisadores,<sup>61</sup> substituintes para tecidos ósseos, isolamento térmico, absorção de impacto e de som e sensores químicos.<sup>62,63</sup>

Considerando a possibilidade de utilização dessas espumas como catalisador heterogêneo é relevante destacar que a elevada área de superfície e a interconexão entre os poros são características desejáveis para promover a atividade da superfície e facilitar o transporte por difusão dos reagentes e produtos. Assim grandes esforços têm sido realizados na preparação de materiais porosos estruturados em diferentes níveis, onde a porosidade abrange diversas escalas de comprimentos.<sup>64,65</sup> No caso de espumas que possuem diferentes tamanhos de poros (meso/macroporos) e esses poros estão interconectados entre si, dizemos que os materiais possuem uma estrutura hierárquica de poros.

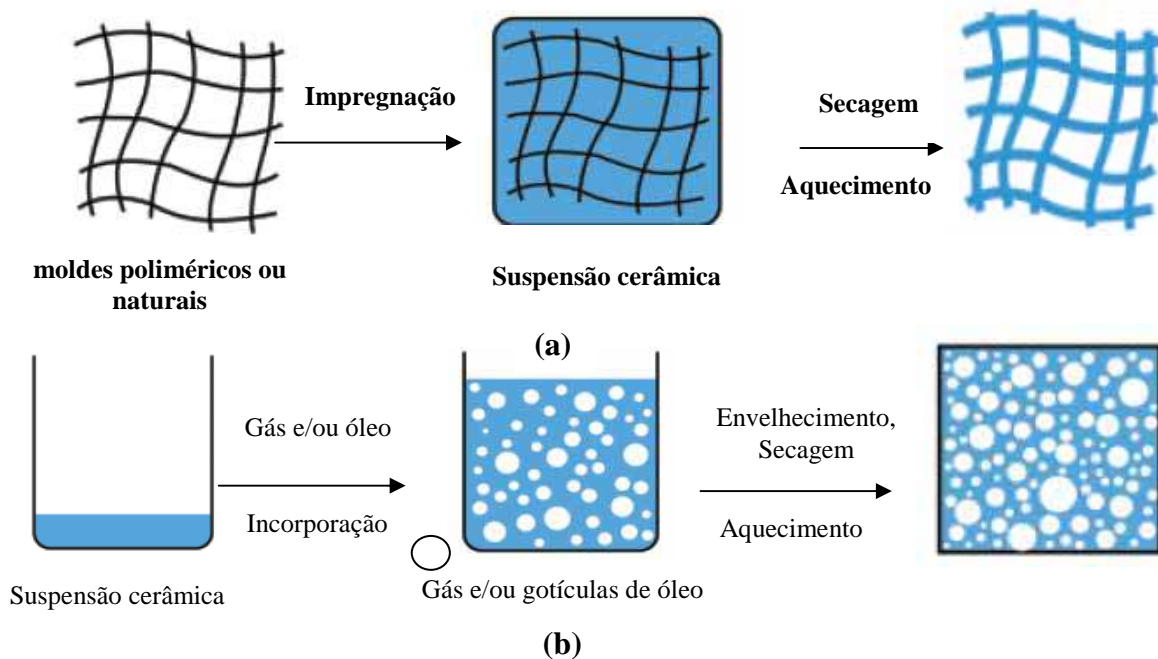
Materiais que possuem essa característica são encontrados em muitos sistemas naturais, tais como, nos tecidos ósseos esponjosos (Figura 14), corais e as diatomáceas.<sup>66</sup> Essa característica hierárquica de tamanhos de poros pode realçar as propriedades de transporte do material. Isto se deve à elevada interconectividade entre as diferentes famílias de poros que facilita a transferência de massa pela rede dos macroporos (>100 nm), enquanto os mesoporos (2-50 nm) conferem a elevada área de superfície interna e grande densidade superficial de sítios reativos.<sup>67</sup>



**Figura 14.** Tecido ósseo esponjoso com estrutura hierárquica de poros.

Os principais processos de preparação das espumas podem ser divididos em dois tipos: a réplica de moldes poliméricos ou naturais, e a formação direta de espuma (Figura 15). O processo por réplica consiste na impregnação de um molde

com uma pasta cerâmica, remoção do excesso da pasta e posterior queima do molde em alta temperatura (Figura 15a). A formação direta de espuma, os materiais porosos são produzidos por incorporação de bolhas de ar ou gotas de um líquido imiscível em uma suspensão (Figura 15b). Na maioria dos casos, as espumas são submetidas a temperaturas elevadas para obter resistência mecânica adequada. A porosidade total da espuma está relacionada com a quantidade de gás e/ou líquido imiscível incorporado na suspensão durante o processo de formação. O tamanho de poro, por outro lado está relacionado com a estabilidade cinética da fase dispersa. A formação direta de espuma subdivide-se em diversos processos, sendo os principais o gelcasting, a pré-cerâmica polimérica e o processo sol-gel. Nestes processos geralmente emprega surfactantes para controlar a estabilidade cinética da fase dispersa.<sup>68</sup>



**Figura 15.** Processos de preparação das espumas cerâmicas (a) réplica de moldes poliméricos ou naturais e (b) formação direta de espuma.<sup>68</sup>

### 1.3.1. Surfactantes

Surfactante é uma substância que quando presente em baixas concentrações tem a propriedade de adsorver sobre as superfícies ou interfaces do sistema alterando a energia livre da interface e/ou da superfície. Essas substâncias são frequentemente moléculas anfifílicas caracterizadas por possuírem duas regiões estruturais: uma região apolar (hidrofóbica) constituída geralmente por uma cadeia

carbônica extensa e uma região polar (hidrofílica) constituídas por grupos iônicos ou não-iônicos. Dependendo da natureza do grupo hidrofílico, os surfactantes são classificados como:<sup>69</sup>

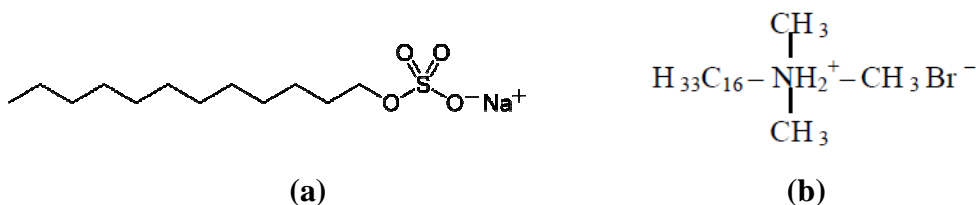
1. Aniônico: são os que apresentam carga elétrica negativa na parte hidrófila da molécula, por exemplo,  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$  (alquil benzeno sulfonato) e  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$  (dodecil sulfato de sódio).
2. Catiônico: são os que apresentam carga elétrica positiva na parte hidrófila da molécula, por exemplo,  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$  (sal de amina).
3. Anfóteros: Esse tipo de surfactante possui tanto um grupo cabeça catiônico quanto aniônico. Uma característica importante destes surfactantes é a sua dependência com o pH da solução. Em pH ácido as moléculas adquirem uma carga positiva passando a se comportar como um típico surfactante catiônico, enquanto que em pH básico a carga adquirida é negativa atuando como um surfactante aniônico. No ponto isoelétrico, ambos os grupos iônicos são dominantes.
4. Não-iônicos: são constituídos por substâncias cujas moléculas em solução aquosa não se ionizam, por exemplo, Pluronic F127 (P-127) e  $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$  (polioxietileno alquilfenol éter).

Em sistemas à baixas concentrações de surfactantes, as moléculas de surfactantes irão se acumular nas interfaces (ex., líquido-líquido e líquido-gás). Quando as áreas interfaciais tornam-se saturadas e a concentração dos surfactantes aumenta, ocorre a agregação de moléculas de surfactantes que são denominadas micelas.<sup>69</sup>

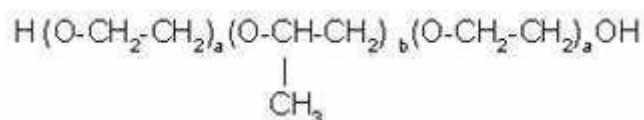
A concentração correspondente ao início da formação das micelas é denominada Concentração Micelar Crítica (CMC). A tensão superficial, a viscosidade, a pressão osmótica, a turbidez, bem como condutividade elétrica de soluções ou suspensões coloidais sofrem uma grande variação em seus valores quando se alcança a concentração de surfactantes onde são formadas as micelas.<sup>56</sup>

Na formação direta das espumas as propriedades dos surfactantes são utilizadas na formulação de moldes para preparação de materiais porosos. Mitra et al. prepararam  $\text{TiO}_2$  mesoporoso utilizando surfactante aniônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e o catiônico Brometo de Cetil Trimetil Amônio (CTAB). Os mesoporos obtidos apresentaram elevadas áreas superficiais e estreita distribuição de tamanhos de poros. As fórmulas estruturais do SDS e CTAB estão apresentadas na

Figura 16.<sup>70</sup> Surfactantes não iônicos Pluronic F123 (P-123) e P-127, Figura 17, também são muito usados na preparação de óxidos porosos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ ), com obtenção de diferentes formas e tamanhos de poros dependendo da quantidade de surfactante utilizada.<sup>54,65,71</sup>



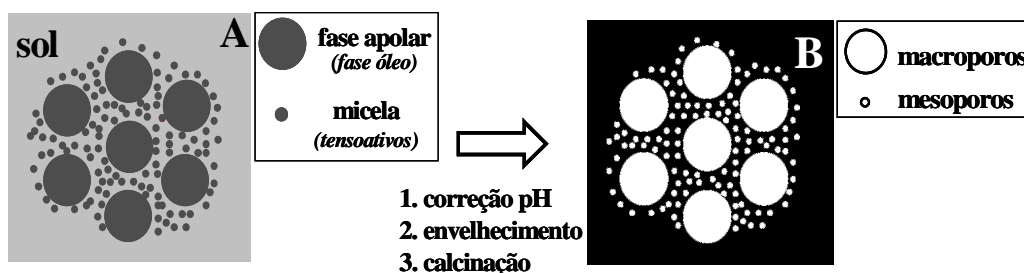
**Figura 16.** Fórmula estrutural plana (a) SDS e (b) CTAB.



**Figura 17.** Fórmula estrutural plana do Pluronic F-123,  $a=20$ ,  $b=70$ .

### 1.3.2. Processo sol-emulsão-gel

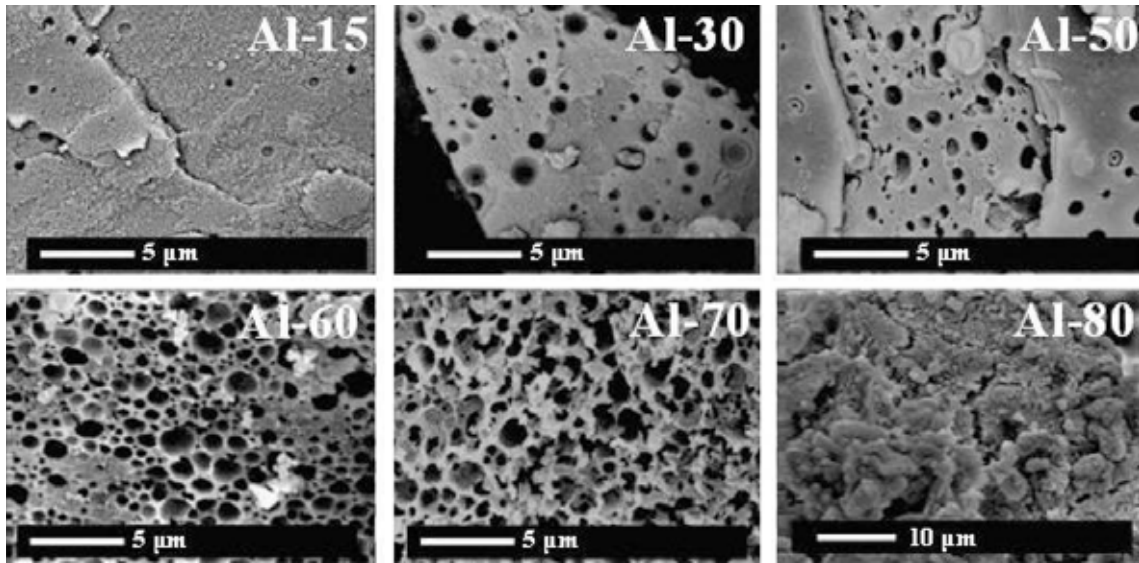
Este método consiste na emulsificação (dispersão de gotas de óleo em uma fase contínua) de uma solução de precursores inorgânicos. Estes sistemas são estabilizados pela adição de surfactantes, seguido pela gelatinização da solução em torno das gotas de óleo e subsequente conversão do gel em xerogel por secagem. A formação das micelas pode gerar os micro ou mesoporos quando formada apenas pelas moléculas de surfactantes, e também estruturas micelares com óleo ou gás em seu interior, que irão gerar os macroporos (Figura 18). O fator de maior interesse no uso de emulsão deve-se a possibilidade de controlar o tamanho dos poros, a partir da concentração e tipo de surfactantes e da variação da razão entre as fases polar e apolar, além das gotas serem facilmente deformáveis e removíveis.<sup>65,72</sup> Na produção de materiais cerâmicos porosos a gelatinização da fase contínua em torno das gotas do líquido ou das cavidades de gás evita o colapso da estrutura durante o processo de secagem.



**Figura 18.** Processo de emulsificação utilizado para obter materiais porosos com estrutura de poros hierárquicas. (a) gotas de óleo e micelas de surfactantes dispersos em um sol aquoso (b) Sólido poroso obtido depois da gelatinização e calcinação.<sup>65</sup>

Destacamos a seguir alguns trabalhos publicados enfocando a obtenção de espumas cerâmicas pelo método sol-emulsão-gel. No estudo realizado por Alves Rosa et al., espumas cerâmicas a base de zircônia foram produzidas a partir da suspensão coloidal de zircônia modificada por ácido sulfúrico, com concomitante gelatinização e aprisionamento das gotas de óleo no interior do gel. Os autores obtiveram espumas com elevada porosidade contendo macro e mesoporos com uma distribuição relativamente estreita, além de observarem uma pequena densidade aparente.<sup>54</sup>

Martins et al. obtiveram espumas cerâmicas de alumina com estrutura hierárquica de poros, usando como surfactante o copolímero em bloco P-123 e o óleo decahidronaftaleno (DHN), foi possível controlar o diâmetro das gotas de óleo entre 2 e 12  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio mostraram que a estrutura dos poros é composta por duas famílias de poros (macro/mesoporos). A população de cada família pode ser facilmente controlada ajustando a quantidade de DHN. A Figura 19 apresenta a microscopia eletrônica de varredura das espumas de alumina preparadas a partir de emulsões com diferentes quantidades de DHN. Observa-se a presença de macroporos em amostras produzidas com quantidades superiores a 15% em massa de óleo e a quantidade de macroporos aumenta continuamente com o aumento da quantidade de DHN (30 a 70%). Apenas em concentrações maiores que 70% a espuma é mais densa decorrente de separação de fase.<sup>65</sup> Atualmente abordagens diferentes em relação à síntese de alumina mesoporosa utilizando surfactantes aniônicos, catiônicos ou neutros são encontradas na literatura.<sup>72</sup>



**Figura 19.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das espumas cerâmicas de alumina preparadas com diferentes quantidades de DHN.<sup>65</sup>

Calleja e colaboradores sintetizaram materiais porosos de  $\text{TiO}_2$  combinando a adição de um copolímero em bloco não iônico (P-123) e o método sol-gel. O estudo focalizou a análise da razão de hidrólise ( $H = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ), tipo de solvente orgânico, tipo de precursor de titânio e razão surfactante / Ti na microestrutura da cerâmica. Para razões de hidrólise molares menores que 10, foram obtidos materiais mesoporosos ordenados com elevadas áreas superficiais ( $> 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), distribuição de tamanho de poros estreita e um máximo do volume de poros de  $0,342 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Com o aumento da quantidade de surfactante obtiveram materiais mesoporosos com volume de poros menores, variando entre  $0,204$  e  $0,247 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .<sup>73</sup>

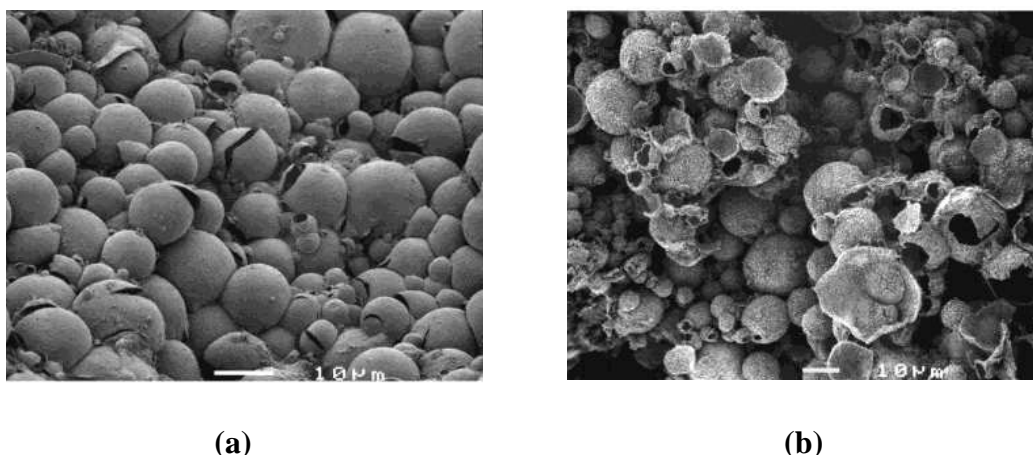
Carn et al., obtiveram materiais porosos de  $\text{TiO}_2$  do tipo monolítico com borbulhamento de ar nos sistema e utilizando surfactantes catiônico, CTAB e aniônico SDS. Dependendo do surfactante utilizado e da quantidade foi possível a obtenção de poros esféricos ou poligonais com ajuste do comprimento e do diâmetro dos poros.<sup>74</sup>

Hakin et al., 2009 obtiveram espumas de  $\text{TiO}_2$  variando os parâmetros do processo sol-gel. Utilizaram diferentes alcóxidos e foi possível obter micro/meso/macroporos do óxido, além do ajuste dos diâmetros dos macroporos do material.<sup>64</sup>

Imhof et al., preparam materiais porosos de  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel em que a suspensão é emulsionada no interior das gotas, levando a formação de espumas



com estruturas de conchas esféricas (Figura 20). A porosidade do material chegou a 96% e uma área de superfície específica de aproximadamente  $93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>75</sup>



**Figura 20.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das espumas cerâmicas de titânia (a) calcinada a  $800^\circ\text{C}$ , anatase (b) calcinada a  $1000^\circ\text{C}$ , consistindo de 85% de rutilo e 15% anatase.<sup>75</sup>

Arconata et al., obtiveram filmes porosos de  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel a partir do isopropóxido de titânio com dois tipos de moléculas complexantes acetilacetato (AcAc) ou ácido acético (AcOH) e diferentes tipos de tensoativos: P-127, CTAB, SDS e polietileno glicol hexadecil éter (Brij 58). As amostras obtidas a partir do AcAc ou AcOH com Brij 58 e P-127 apresentaram áreas de superfícies específicas entre  $28$  e  $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  com formação de poros irregulares. A amostra porosa obtida a partir do AcOH- Brij 58 apresentou uma larga distribuição de tamanho de mesoporos variando de  $1$  a  $10 \text{ nm}$ , enquanto que a amostra porosa obtida a partir do AcAc- P-127 apresentou uma distribuição estreita em torno de  $10 \text{ nm}$ . A atividade fotocatalítica foi estudada a partir da degradação do metil orange em solução aquosa, e foi observada que a degradação aumenta com aumento da espessura do filme e da porosidade do material.<sup>8</sup>

Enquanto a fabricação de materiais porosos com uma única família de poros principalmente micro e mesoporos já estão bem estabelecidos na literatura, o estudo de materiais porosos de  $\text{TiO}_2$  com a incorporação de macroporos em materiais mesoporosos formando uma estrutura hierárquica de poros ainda é recente.<sup>35,75-77</sup> Os trabalhos realizados por Wang et al. e Yu et al. demonstrou que materiais hierárquicos meso/macroporos de titânia realçou a atividade catalítica devido ao aumento na eficiência de fotoabsorção e rápida difusão de moléculas através da rede dos macroporos. Assim, estes resultados sugerem que a preparação de titânia



com estrutura hierárquica de poros, e um controle no tamanho dos poros pode levar a novas aplicações fotocatalíticas.<sup>78,79</sup>

#### 1.4. Justificativa e Objetivos do trabalho

Com base no que foi exposto na seção 1.2.3, o diagrama obtido por Kaminski et al. (Figura 12) apresenta três regiões em função das razões molares de  $H_2O/Ti$  e  $PTSH/Ti$ . É relevante notar que uma amostra pertencente ao domínio  $\beta$  do diagrama (suspensão de  $TiO_2$  termo-reversível) facilmente se transforma em uma amostra pertencente ao domínio  $\gamma$  (gel irreversível) pela adição de  $H_2O$  e/ou diminuição de  $PTSH$  no sistema. A facilidade na mudança do estado sol para o estado gel, variando parâmetros ( $H_2O$ ,  $PTSH$  e temperatura) justifica a escolha do sistema para a preparação de espumas cerâmicas. O aumento da viscosidade durante a gelatinização aumenta a estabilidade cinética das emulsões por um período de tempo suficiente para as etapas seguintes de processamento das espumas cerâmicas.

Esta tese de doutorado teve como objetivo combinar os sóis termo-reversíveis de titânia obtidos por Kaminski et al., com emulsões e diferentes surfactantes, visando usar as gotículas da fase dispersa e as micelas como moldes dos poros. Com isto buscou-se produzir espumas cerâmicas com diferentes famílias de poros e estrutura hierárquica para aplicações em fotocatalise.

Os resultados da tese estão organizados em duas partes principais, a primeira parte corresponde ao capítulo 3 e estão relacionados aos estudos referentes aos fenômenos de agregação e gelatinização das suspensões de  $TiO_2$  termo-reversível. Procurou-se através de análises das curvas de SAXS entender o mecanismo de agregação que ocorrem nos momentos iniciais da transformação sol-gel termo-induzida. Ainda neste capítulo foram realizadas medidas reológicas e de SAXS de sóis com razão  $H_2O/Ti = 2,3$  e  $PTSH/Ti = 0,34$  submetidos a diferentes tempos de envelhecimento a  $60^\circ C$  (0, 12 e 21 horas). Este estudo visou determinar os efeitos deste tratamento na dinâmica da transição sol-gel, e dessa maneira avaliar qual tempo de envelhecimento das suspensões de  $TiO_2$  é mais adequado para preparar as espumas cerâmicas. No final deste capítulo será proposto um mecanismo de agregação para a suspensão envelhecida a  $60^\circ C$ .

A segunda parte dos resultados correspondem ao capítulo 4, neste capítulo são apresentadas as principais informações estruturais das espumas cerâmicas de

TiO<sub>2</sub> preparadas a partir da combinação sol -emulsão-gel. Neste contexto foi avaliado o papel do tipo do surfactante (SDS e P-127), das quantidades de surfactantes e da fase apolar nas propriedades estruturais do material cerâmico final. No final do capítulo 4 serão mostrados alguns resultados de testes fotocatalíticos das espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> obtidos com o surfactante SDS e P-127 na degradação do corante azul de metileno.

## ***Capítulo 2:***

# ***Materiais e Métodos***

Neste capítulo estão descritos os reagentes e os procedimentos utilizados na preparação das suspensões e espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$ , bem como os métodos de caracterização usados neste trabalho.

## 2.1. Materiais

As substâncias utilizadas, bem como algumas propriedades, tais como, fórmula molecular, peso molecular e a marca estão descritos na tabela 1.

**Tabela 1.** Reagentes utilizados nas sínteses.

Reagentes	Fórmula Molecular (FM)	Peso Molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Simbologia Utilizada no Trabalho	Marca
Tetraisopropóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	294,26	$(\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4)$	Aldrich
Ácido para-toluenosulfônico	$\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3$	190,22	PTSH	Vetec
Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,10	-	Vetec
Dodecil Sulfato de Sódio	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	288,38	SDS	Vetec
Pluronic F127	$\text{EO}_{100}\text{PO}_{70}\text{EO}_{100}$	2412,80	PF-127	Aldrich
Miristato de Isopropila	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270,45	MI	Sigma - Aldrich

## 2.2. Preparação

### 2.2.1. Preparação das Suspensões coloidais de $\text{TiO}_2$

As suspensões coloidais à base de nanopartículas de óxido de titânio com concentração de 0,5 mol/L foram preparadas de acordo com a rota proposta por Kaminski et al.<sup>34,50</sup> As suspensões foram preparadas com a adição gota a gota de uma solução aquosa de PTSH (Figura 21) em 9,2 ml de  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  em isopropanol sob atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , utilizando uma câmara seca (Plas Labs). A mistura foi agitada magneticamente por 15 minutos à temperatura ambiente. As quantidades de água e PTSH foram calculadas a partir da razão molar em relação ao titânio. Foram preparadas amostras com razões molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 2,3$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti} = 0,2, 0,34$  e  $0,5$  e envelhecidas em estufa durante 21 h a  $60^\circ\text{C}$  em frasco de vidro fechado, obtendo-se

um sol transparente. Posteriormente o recipiente foi colocado na geladeira por 1 hora a 5°C para a formação do gel. A amostra com razão molar  $H_2O/Ti = 2,3$  e  $PTSH/Ti = 0,34$  foi dividida em duas partes e envelhecida em estufa durante 12 e 21 horas. Também foram preparadas suspensões para a razão de hidrólise,  $H_2O/Ti = 2,3$  e  $PTSH/Ti = 0,34$ , que não foram envelhecidas em estufa. Além disso, foram preparadas amostras com concentração em titânio de 3 mol/L. O procedimento experimental realizado foi o mesmo utilizando as razões  $H_2O/Ti = 1,5$  e  $PTSH/Ti = 0,1$ .

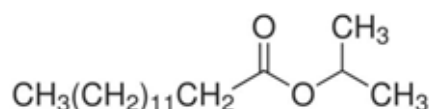


**Figura 21.** Fórmula estrutural plana do PTSH.

### 2.2.2. Preparação das espumas cerâmicas de $TiO_2$

A suspensão com concentração de 3 mol/L de óxido de titânio, com uma razão molar  $H_2O/Ti = 1,5$  e  $PTSH/Ti = 0,1$  foi usada na preparação das espumas. À suspensão de óxido de titânio foi adicionada surfactante e óleo e em seguida a mistura foi agitada para promover a emulsificação. Alíquotas de 3,5 mL da emulsão foram gelatinizadas através da adição de água. (0, 2 mL). Em seguida as amostras foram envelhecidas em frascos fechados por 5 dias à temperatura ambiente. Com a intenção de estudar os diferentes comportamentos dos surfactantes na microestrutura das espumas cerâmicas de  $TiO_2$  foram usados dois tipos de surfactantes. O primeiro é o surfactante aniônico SDS e o segundo é não iônico P-127. A fase apolar utilizada no sistema é o óleo miristato de isopropila (MI), a fórmula estrutural plana do MI está apresentada na Figura 22.

A secagem iniciou-se com a abertura dos frascos à temperatura ambiente na qual permaneceu por 48 horas, e após, em estufa a 60°C pelo mesmo período. As amostras parcialmente secas foram submetidas aos seguintes patamares de tratamento com taxa de aquecimento de 5°C/min: 100°C por 1 hora para eliminação da mistura álcool/água, 200°C por 2h para eliminação da fase apolar, 350°C por 2h para eliminação da matéria orgânica e posteriormente por 600°C por 2h.



**Figura 22.** Fórmula estrutural plana do óleo miristato de isopropila.

As proporções em massa utilizadas de surfactantes e óleo foram variadas no sistema através da seguinte relação:

$$\%_{\text{surfac}} \text{ ou } \%_{\text{óleo}} = (m_{\text{surfac}} \text{ ou } m_{\text{óleo}} \times 100\%) / (m_{\text{susp}} + m_{\text{água}} + m_{\text{óleo}} + m_{\text{surfac}}) \quad (5)$$

Foi avaliado o efeito dos seguintes parâmetros: i) - Quantidade de surfactante e fixando a quantidade da fase apolar; ii) - Quantidade de fase apolar e fixando a de surfactante. As proporções do surfactante SDS e P-127 e de óleo utilizadas nas sínteses das espumas cerâmicas estão apresentadas nas Tabelas 2 a 5.

**Tabela 2.** Proporções em massa do surfactante SDS utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de óleo constante. (S = Dodecil sulfato de sódio, P= Pluronic F127 e M = Miristato de Isopropila)

Amostra	% Surfactante SDS	% Óleo	S/O
S0	0	0	0
S10 M40	10	40	0,25
S15 M40	15	40	0,38
S20 M40	20	40	0,50
S30M40	30	40	0,75

**Tabela 3.** Proporções em massa de óleo utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de surfactante SDS constante.

Amostra	% Surfactante SDS	% Óleo	S/O
S30M0	30	0	0
S30 M20	30	20	1,5
S30 M30	30	30	1,0
S30 M40	30	40	0,75

**Tabela 4.** Proporções em massa de surfactante P-127 utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de óleo constante.

Amostra	% Surfactante P-127	% Óleo	S/O
P0	0	0	0
P10 M40	10	40	0,25
P15 M40	15	40	0,38
P20M40	20	40	0,5
P30M40	30	40	0,75

**Tabela 5.** Proporções em massa de óleo utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de surfactante P-127 constante.

<b>Amostra</b>	<b>% Surfactante PF-127</b>	<b>% Óleo</b>	<b>S/O</b>
P15M0	15	0	0,0
P15 M30	15	30	0,50
P15 M40	15	40	0,38
P20 M0	20	0	0,0
P20M20	20	20	1,0
P20M30	20	30	0,70
P20M35	20	35	0,58
P20M40	20	40	0,5
P20M45	20	45	0,45
P20M50	20	50	0,40

### 2.2.3 Preparação das amostras para testes fotocatalíticos

Foram realizados testes fotocatalíticos para as espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> na degradação do corante azul de metileno. As amostras submetidas aos testes foram: TiO<sub>2</sub> preparado na ausência de surfactante, S20M40, P20M40 e solução de azul de metileno pura (MB). Os testes foram realizados misturando-se 100 mL da solução de MB (0,01 g/L) e 0,03g dos catalisadores em um béquer de 600 mL. As reações foram realizadas sob agitação magnética e irradiadas com uma lâmpada ultravioleta adaptada a uma câmara escura. Foram coletadas alíquotas de 1,5 mL no decorrer da reação que variaram de 10 a 200 minutos, e centrifugadas a 5000 rpm por 5 minutos. As medidas de descoloração foram monitoradas por UV-visível em um espectrofotômetro UV-Visível de marca Varian, modelo Cary 500 SCAN. As absorções foram medidas no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 664 nm.

As percentagens de descoloração do corante foram calculadas utilizando a equação:

$$Descoloração(\%) = \left(\frac{A}{A_0}\right) \times 100 \quad (6)$$

Nessa equação A<sub>0</sub> indica a absorbância inicial do corante (1,703) e A absorbância obtida após tratamentos fotocatalíticos.

## 2.3. Métodos de Caracterização

### 2.3.1. Suspensões coloidais

#### 2.3.1.1. Espalhamento de raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

As suspensões coloidais de óxido de titânio com concentração de 5 mol/L foram caracterizadas por medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo, SAXS, realizadas em momentos distintos, em laboratórios diferentes: no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Brasil) e no Laboratório de Luz Síncrotron Soleil-França.

A linha de SAXS no LNLS é equipada com um monocromador ( $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$ ), duas câmaras de ionização, um detector bidimensional disposto a cerca de 800 mm da amostra. A linha SWING (Small and Wide Angle X-Ray Scattering) no laboratório Soleil, apresenta maior flexibilidade de distância amostra-detector, e conseqüentemente permite discriminar maior intervalo de tamanhos de partículas, a distância amostra detector utilizada foi de 2,3 m.

As curvas experimentais de SAXS foram analisadas assumindo um sistema de duas densidades eletrônicas.<sup>80</sup> Uma das fases é constituída por partículas isoladas ou agregadas embebidos em um meio homogêneo. Sob tais suposições a intensidade espalhada  $I(q)$  por um conjunto de partículas isométricas é dada pela equação (7).<sup>36,80</sup>

$$I(q) = I(0) \exp\left(\frac{-R_g^2 q^2}{3}\right) \quad (7)$$

Onde  $I(0)$  é a intensidade espalhada para valores de vetor de espalhamento ( $q$ ) próximo a 3. O termo conhecido como invariante,  $Q$ , é a integral da intensidade espalhada no espaço recíproco dada pela equação (8):<sup>80</sup>

$$Q = V \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (8)$$

O valor do invariante,  $Q$ , depende somente do contraste de densidade eletrônica  $(\rho_1 - \rho_2)^2$ , e das frações de volume ocupado por ambas as fases  $\varphi_1 \varphi_2$ .

Para valores elevados de  $q$ , a intensidade de SAXS produzida por sistema isotrópico de duas densidades eletrônicas com uma interface lisa é definida pela lei de Porod:<sup>36,80-82</sup>

$$I(q) = Kq^{-4} \quad (9)$$



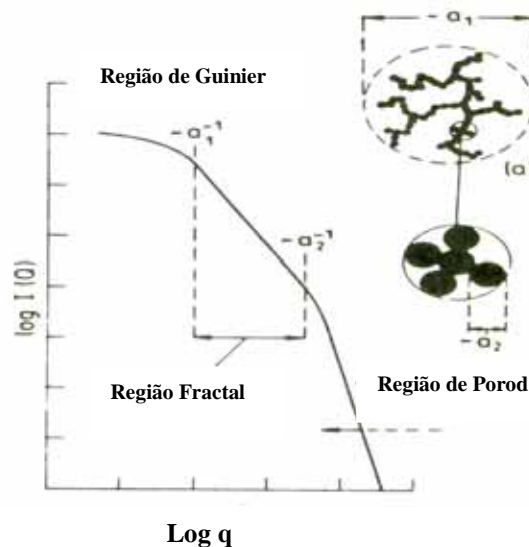
Onde  $K$  é a constante de Porod que é proporcional a área da interface da partícula. A intensidade de SAXS a baixos valores de  $q$  produzida por um material que possui uma estrutura fractal exhibe uma dependência em lei de potência:

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (10)$$

Sendo,  $D$  dimensão fractal, em que os valores variam de 1 a 3. No caso de soluções de agregados fractais isolados (solução diluída) o valor médio do raio de giro dos agregados pode ser avaliado pela lei de Guinier (Eq. (7)). Desde que  $I(0)$  é proporcional à massa dos agregados,  $M$ , deve-se verificar a seguinte relação:<sup>36,80-82</sup>

$$I(0) \propto R_g^D \quad (11)$$

A equação 10 mostra que o parâmetro  $D$  pode ser facilmente obtido através do valor da inclinação do gráfico  $\log I(q)$  versus  $\log q$ . A Figura 23 apresenta um exemplo de curva de SAXS, onde é possível observar diferentes regiões. A região de Porod (altos valores de  $q$ ) fornece informações sobre a superfície das partículas (lisa ou rugosa). A região de Guinier fornece informação sobre o tamanho das partículas maiores ou agregadas e a região de  $q$  intermediária está relacionada à existência de estruturas fractais.<sup>36,80-82</sup>



**Figura 23.** Esquema ilustrativo das principais regiões das curvas de SAXS.<sup>36</sup>

### 2.3.1.2. Medidas reológicas

A evolução das propriedades viscoelásticas durante o processo de gelatinização foi monitorada por medidas reológicas. As medidas foram realizadas

em um reômetro de tensão controlada CarriMed CSI 100, empregando um dispositivo cone-placa 60 mm de diâmetro a uma distância aproximada entre as placas de 200  $\mu\text{m}$ . A frequência utilizada foi de 1,0 HZ. A temperatura variou de 0 a 35°C, a uma Pressão de 1 Pa. Determinou-se o módulo de estocagem ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) durante a transição.

### 2.3.2. Espumas cerâmicas

#### 2.3.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas das espumas cerâmicas foram realizadas em um equipamento SDT 600 Simultaneous DTA/TGA da TA instruments. As amostras foram acondicionadas em cadinho de alumina de 90  $\mu\text{L}$  e as análises foram realizadas em atmosfera de oxigênio com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

#### 2.3.2.2. Difração de raios X (DRX)

A identificação das fases cristalinas das espumas cerâmicas foi realizada com auxílio da difração de raios X, utilizando-se um difratômetro para policristais Siemens D-5000 e radiação de  $\text{CuK}\alpha$  monocromatizada por cristal curvo de grafite ( $\lambda=1,548 \text{ \AA}$ ). O passo empregado foi de 0,05°/3s e o intervalo angular de 15 a 75° ( $2\theta$ ). A identificação das fases foi feita usando o programa X' Pert High Score e as fichas cristalográficas [04-0477] e [86-0803]. O tamanho médio de cristalito foi determinado usando a equação de Scherrer :<sup>8</sup>

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\text{CuK}\alpha$ ;  $\theta$  o ângulo de difração; e  $\beta$  a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração corrigido dos efeitos instrumentais.

A largura a meia altura associada ao efeito do tamanho dos cristalitos foi corrigida do alargamento instrumental determinado com um padrão de quartzo, empregando a relação:<sup>8</sup>

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (13)$$

Sendo B a largura a meia altura (FWHM) da amostra e b a Largura a meia altura do padrão de quartzo.

### 2.3.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)

As medidas foram realizadas no sistema modular da SPECS dotado de espectrômetro UNI-SPECS UHV. A técnica de XPS é baseada no efeito fotoelétrico externo, onde há emissão de fotoelétrons a partir das primeiras monocamadas da superfície do material (<4 nm). O espectro de XPS é representado pelo número de fotoelétrons por segundo ( $I$ , CPS) em função da energia de ligação. Uma vez obtido o espectro, é possível determinar: (a) todos os elementos presentes no material a partir do lítio ( $Z > 2$ ); (b) a composição do material com concentração de elementos maior que 0,5 % at. (porcentagem atômica), com precisão de  $\pm 5\%$ ; e (c) a estrutura das ligações químicas a partir dos deslocamentos químicos dos picos.<sup>83</sup> A forma do pico é dada por uma função de Voigt (combinação das funções de Gauss e Lorentz) que permite a análise estrutural do ambiente químico em torno de cada elemento, cujas atribuições são inferidas pela deconvolução do pico. Já a intensidade depende do conteúdo do elemento na amostra (número de átomos/cm<sup>3</sup>) e de seu fator de sensibilidade atômica relativa (que depende, principalmente, da secção de choque), o que possibilita a análise quantitativa de suas atribuições. Para se realizar a análise composicional do material, o ruído gerado por fotoelétrons espalhados inelasticamente a partir dos orbitais ionizados são removidos pelo método de Shirley; para então se determinar a concentração do elemento X (em % atômica.) através da equação.<sup>84</sup>

$$[X] = \frac{n_x}{\sum n_i} X 100\% = \left( \frac{I_x / S_x}{\sum I_i / S_i} \right) X 100\% . \quad (14)$$

onde  $n$  é a número de átomos por cm<sup>3</sup> para o elemento X e qualquer outro elemento  $i$ ;  $I$  é o número de fotoelétrons por segundo; e  $S$  é o fator de sensibilidade atômica relativa.

### 2.3.2.4 Picnometria de Hélio

A densidade real das espumas foi determinada com um picnômetro de hélio AccuPyc 1330 da Micromeritics, utilizando porta amostras de 1,0 mL. Essa técnica permite determinar o volume de hélio deslocado por uma amostra de massa conhecida. Dessa maneira é determinado o volume ocupado pelo sólido e pelos poros fechados impermeáveis no hélio.

### 2.3.2.5. Picnometria de Fluido Seco

A densidade aparente das amostras porosas foi determinada através do picnômetro de GeoPyc1360 da microméritics, utilizando-se um porta amostras de 4,0 mL, força de compressão do fluido de 28 N. Nesse caso mede-se o volume de fluido deslocado pelo envelope da amostra. Isto é, o fluido que não penetra nos poros da amostra e o valor medido corresponde à soma do volume do sólido e de todos os poros. Os valores de densidade real e aparente correspondem a valores médios resultantes de ensaios repetidos por 10 vezes. De posse dos dados das densidades real ( $\rho_r$ ) e da densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) podem-se calcular a porcentagem em volume de poros da amostra (porosidade) e o volume específico de poros, empregando-se as seguintes relações:<sup>85</sup>

$$\text{Porcentagem de volumes de poros: } P_{vp} = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r}\right) \times 100 \quad (15)$$

$$\text{Volume específico de poros: } V_{esp} = \frac{1}{\rho_{ap}} \quad (16)$$

### 2.3.2.6. Isotermas de Adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram medidas na temperatura de ebulição de nitrogênio líquido a 77K, usando o método volumétrico estático e intervalo de pressão relativa entre 0,001 e 0,998. Utilizou-se a versão microporos do equipamento ASAP 2010, Micromeritics, equipado com uma bomba turbomolecular e transdutores para baixas pressões ( $P < 10 \text{ mmHg}$ ) e altas pressões ( $10 < P < 1000 \text{ mmHg}$ ). As amostras foram pré-tratadas a 100°C sob vácuo da ordem de 10  $\mu\text{Pa}$  durante 12 horas para eliminar vapores adsorvidos na superfície. A área de superfície específica foi calculada utilizando o modelo BET,<sup>85</sup> e a distribuição do tamanho de mesoporos foi determinado a partir das isotermas de dessorção usando o método BJH.<sup>86</sup>

### 2.3.2.7. Porosimetria de Mercúrio

Informações sobre a formação de macroporos e mesoporos nas espumas cerâmicas foram obtidas através porosimetria intrusão de Hg. Foi utilizado o aparelho AUTOPORE III (microméritics) com porta amostras (penetrômetro) para sólidos de volume 3,6316 mL e constante capacitiva de 10,79  $\mu\text{L/pF}$ . A pressão

aplicada durante os ensaios foi programada entre 0,5 e 50.000 psia. O diâmetro dos poros foram calculados pela equação de Washburn.<sup>87</sup> A equação de Washburn relaciona a pressão necessária ( $p$ ) para um líquido de tensão superficial,  $\gamma$ , fazendo um ângulo de contato com a amostra  $\theta$  maior que  $90^\circ$ , penetre em poros cilíndricos de raio  $r$ :

$$P = -(2\gamma \cos \theta) / r \quad (17)$$

#### **2.3.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microestrutura das espumas foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura MAGELLAN, no Laboratório de Multi – Usuários (LCE) de São Carlos (UFSCar). As amostras foram fixadas em um suporte e recobertas por uma camada de ouro.

## ***Capítulo 3:***

***Estudo dos fenômenos de agregação e de gelatinização das suspensões coloidais de  $TiO_2$  termo-reversíveis.***

### 3.1. Introdução

Os fenômenos de agregação e de crescimento durante a gelatinização de suspensões coloidais produzem na maioria das vezes sistemas com estruturas fractais. Essas estruturas apresentam auto-similaridade geométrica em várias escalas de tamanho. De acordo com a revisão de Meakin,<sup>88</sup> a origem destas propriedades estruturais pode ser explicada por três elementos chaves envolvidos nos processos de crescimento: 1) Os constituintes iniciais (como monômeros ou “clusters”) 2) Suas trajetórias (Browniana ou balística) e 3) As taxas relativas de reação e transporte difusional.

Os efeitos destes elementos na estrutura dos agregados são ilustrados pelos modelos obtidos por simulações de computador apresentados na Figura 24. O crescimento dos agregados pode ocorrer predominantemente pela condensação de monômeros com a formação e crescimento de agregados (definidos aqui como oligômeros ou polímeros) ou pela reação de condensação de “clusters” com outros monômeros ou com outros “clusters”. Estes dois tipos de processos de crescimento são identificados como monômero-“cluster” e “cluster-cluster”, respectivamente.






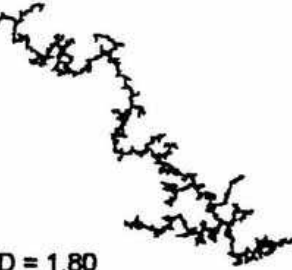
	REAÇÃO-LIMITADA	BALISTICO	DIFUSÃO LIMITADA
MONÓMERO-CLUSTER	<p>Éden</p>  <p>D = 3,00</p>	<p>Vold</p>  <p>D = 3,00</p>	<p>Witten-Sander</p>  <p>D = 2,50</p>
CLUSTER-CLUSTER	<p>RLCA</p>  <p>D = 2,09</p>	<p>Sutherland</p>  <p>D = 1,95</p>	<p>DLCA</p>  <p>D = 1,80</p>

Figura 24. Estruturas previstas pelos diferentes modelos cinéticos de agregação.<sup>36,88</sup>

O **crescimento monômero-“cluster”** envolve uma fonte contínua de monômeros que, por razões químicas ou físicas, condensam preferencialmente com os “clusters”.<sup>36</sup> A agregação monômero-“cluster” pode ocorrer em condições limitadas pela difusão ou pela reação. No caso do processo limitado pela difusão (diffusion limited monomer-cluster aggregation- DLMCA), os monômeros percorrem caminhos que são aleatórios e formam ligações irreversíveis ao primeiro contato com o “cluster” antes de se interconectarem a um braço das ramificações. Assim, os crescimentos destas ramificações ocorrem preferencialmente na periferia dos “clusters”, resultando em um fractal de massa cuja densidade diminui radialmente a partir do centro de massa do objeto tridimensional.<sup>36</sup>

O crescimento monômero-“cluster” limitado pela reação (reaction limited monomer-cluster aggregation – RLMCA) diferencia-se do DLMCA pela existência de uma barreira de potencial para a formação da ligação, reduzindo a probabilidade de ligação (taxa de condensação). Neste processo, todos os sítios são explorados pelos monômeros, facilitando a acessibilidade e a ocupação dos mesmos com igual probabilidade, o que leva à formação de “clusters” mais compactos ( $D=3$ ).<sup>36</sup>

No caso dos modelos de **crescimento “cluster-cluster”** a agregação é resultante de um “mar” de monômeros em movimentos aleatórios, formando vários “clusters” que crescem pela condensação entre eles. Na agregação “cluster-cluster” em condições limitadas pela difusão (diffusion limited cluster-cluster aggregation- DLCCA) a força de repulsão entre os “clusters” é negligenciável, e a taxa de agregação é limitada somente pelo tempo necessário para os “clusters” se ligarem entre si.<sup>36,89</sup>

No modelo de agregação “cluster-cluster” limitado pela reação (reaction limited cluster-cluster aggregation – RLCCA), os “clusters” individuais interconectam-se fisicamente antes de ocorrer uma ligação química irreversível, permitindo uma exploração dos sítios de junção que leva à formação de agregados com valores mais elevados de dimensão fractal. Este modelo descreve o crescimento de agregados em que forças repulsivas intensas, mas não intransponíveis, entre as partículas estão presentes e a taxa de agregação é limitada somente pelo tempo necessário para superar a barreira de energia potencial de repulsão por ativação térmica.

Uma enorme quantidade de trabalhos tem sido realizados para entender os processos de agregações e prever o mecanismo cinético de crescimento das

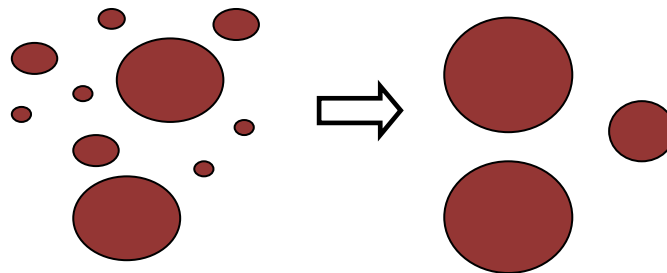


partículas (fractais). A equação de Smoluchowski (Equação 18) descreve a razão em que um número,  $n_s$ , de “clusters” com tamanho  $s$  muda com o tempo,  $t$ , durante o processo de agregação:<sup>36</sup>

$$\frac{dn_s}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=s} k(i, j)n_i n_j - n_s \sum_{j=1}^{\infty} k(s, j)n_j \quad (18)$$

O primeiro termo da Equação 18 fornece a razão de criação de clusters de tamanho  $s$  a partir da agregação de dois “clusters” menores ( $i$  e  $j$ ), e o segundo termo fornece a razão com que os “clusters” de menor tamanho são eliminados por agregações adicionais. A expressão algébrica para os coeficientes  $k(i, j)$  e  $k(s, j)$  tem sido deduzida por diferentes modelos teóricos de colisões de partículas. Partindo desta equação alguns mecanismos de crescimento de nanopartículas envolvidos durante a evolução morfológica foram propostos na literatura. Os principais são “Ostwald Ripening” e “Coalescência Orientada”.

O mecanismo conhecido como **Maturação de Ostwald**, ou “**Ostwald Ripening (OR)**” é baseado na dissolução das partículas e na reprecipitação dos íons devido à dependência da solubilidade com o tamanho das partículas. O gradiente na concentração iônica da solução promove o transporte de soluto das partículas menores para as maiores.<sup>90-92</sup> A Figura 25 ilustra o modelo de crescimento de partículas pelo mecanismo de OR.



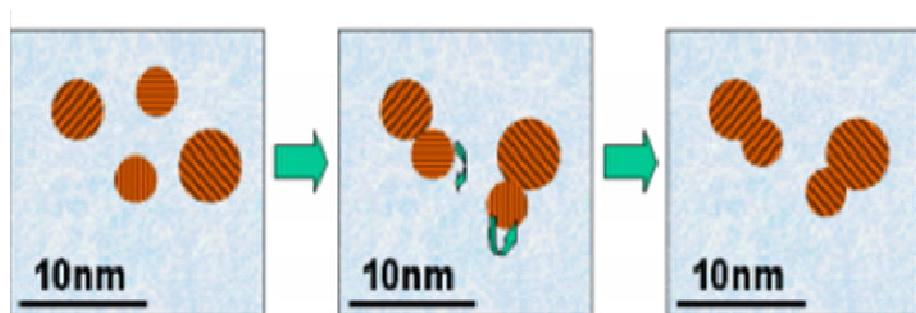
**Figura 25.** Esquema do crescimento de nanocristais em suspensão por meio do mecanismo de maturação de Ostwald.

A equação cinética que descreve o mecanismo de OR é conhecida com equação de Lifshitz, Slyozov e Wagner (LSW) e descreve um comportamento linear, podendo ser escrita como:<sup>93</sup>

$$R(t)^3 - R(0)^3 = ct \quad (19)$$

onde  $R(t)$  corresponde o raio da partícula no tempo  $t$  e  $R(0)$  o raio da partícula no tempo zero.

O mecanismo de **Coalescência Orientada**, ou “**Oriented Attachment**” (OA) é descrito pelo alinhamento cristalográfico, eliminação do contorno de grão e consequente coalescência de partículas vizinhas. A força motriz para esse mecanismo é a redução da energia superficial e de contorno de grão.<sup>94-97</sup> A Figura 26 ilustra o crescimento de nanocristais em suspensão pelo processo de coalescência orientada. A OA pode ocorrer basicamente de duas formas. A situação mais simples ocorre em sistemas com alto grau de liberdade para o movimento dos cristais, como em suspensões ou em meios gasosos. Neste caso, pode haver colisões entre partículas com orientação cristalográfica similar o que levaria a coalescência direta das mesmas. No caso de conjuntos de partículas não-alinhadas em contato o crescimento por coalescência orientada pode ocorrer por meio de rotações relativas que levem ao alinhamento dos planos das partículas. Dessa forma, o mecanismo de crescimento por coalescência poderia ser aplicado para qualquer sistema que permita a rotação de partículas ou grãos (aglomerados, corpos policristalinos, etc.).



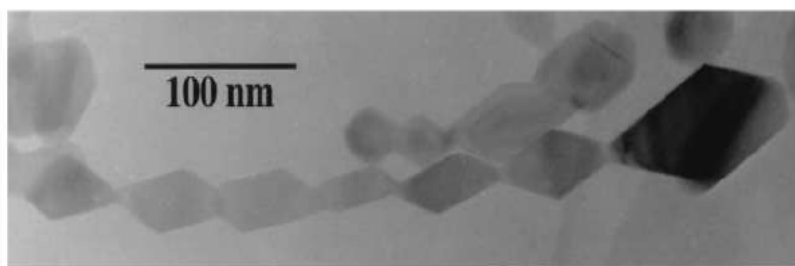
**Figura 26.** Crescimento de nanocristais em suspensão por meio do mecanismo de coalescência orientada.

Trabalhos recentes têm mostrado que esse mecanismo é significativo nos primeiros estágios de crescimento, e pode estar envolvido na formação de partículas anisotrópicas em suspensão, como nanobastões e nanofios através do consumo das partículas iniciais usadas como “blocos de construção”. A equação cinética que representa o mecanismo de AO descreve uma relação hiperbólica:<sup>24,25,95</sup>

$$[R_g(t)]^\beta = [R_g(0)]^\beta \left(1 + \left(\frac{c \cdot t}{1 + c \cdot t}\right)\right) \quad (20)$$

Onde  $R(t)$  corresponde o raio da partícula no tempo  $t$  e  $c$  é uma constante que depende da concentração de nanopartículas e da viscosidade da suspensão.

A Figura 27 apresenta imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em sua fase anatase.<sup>94</sup> Pode-se observar que as nanopartículas se agruparam na mesma orientação cristalográfica gerando em seguida estruturas monocristalinas compostas de inúmeras partículas primárias. A orientação cristalográfica de uma partícula com a outra é determinada pela minimização da energia superficial. Quando duas nanopartículas se aproximam, elas são atraídas por forças de van der Waals e devido a energia térmica, essas partículas podem se rearranjar e encontrar uma configuração de menor energia.



**Figura 27.** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de fase anatase apresentando uma auto-organização espontânea.<sup>94</sup>

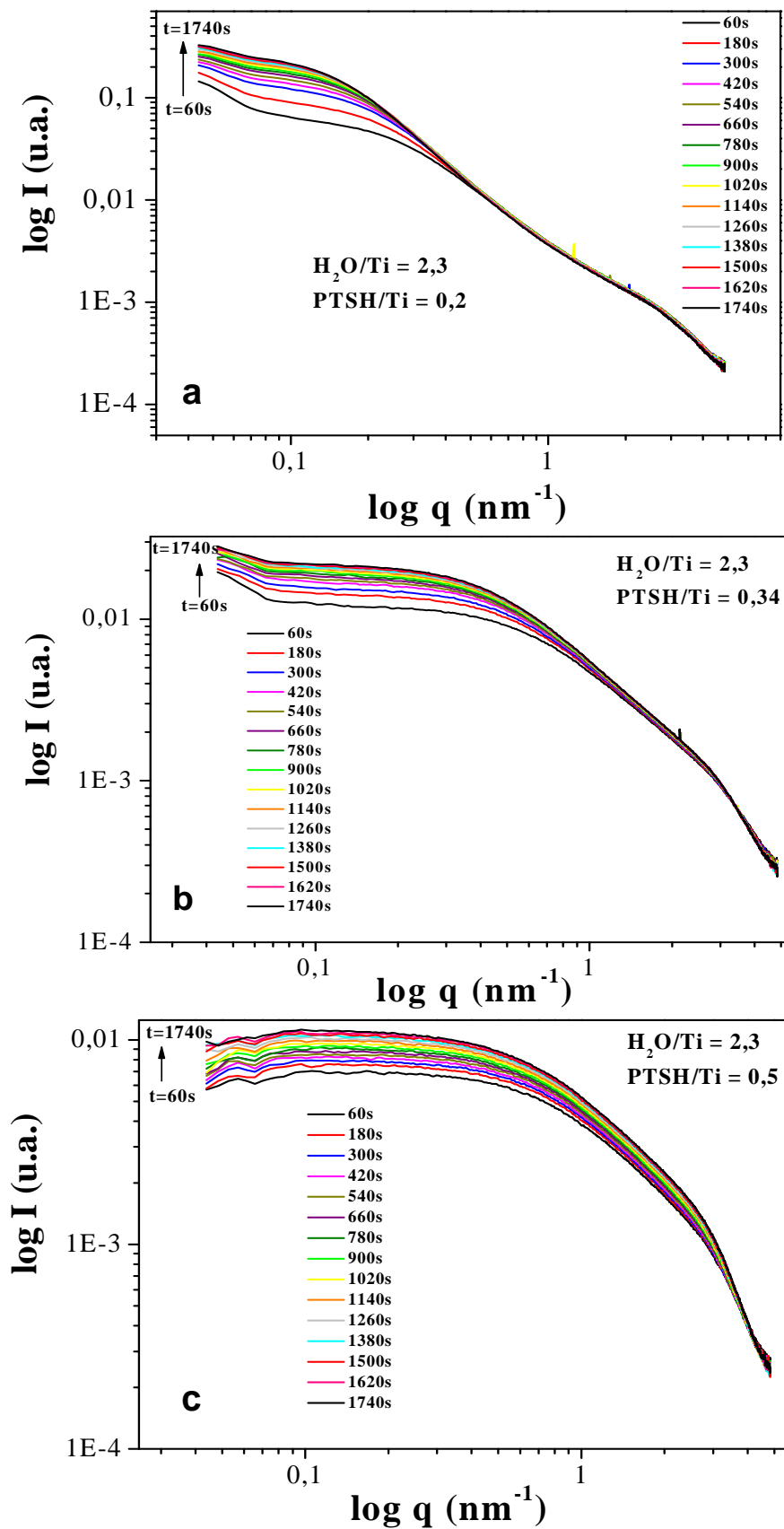
Neste capítulo serão estudados os fenômenos de agregação e de gelatinização das suspensões coloidais de  $\text{TiO}_2$  termo-reversíveis preparadas com razões molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 2,3$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti} = 0,2$ ,  $0,34$  e  $0,5$ . Serão apresentadas análises das curvas de SAXS para as suspensões nos momentos iniciais do envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$ , visando entender a dependência da evolução do tamanho e o mecanismo de agregação das partículas com a razão  $\text{PTSH}/\text{Ti}$ . Serão realizadas também análises avaliando a evolução nanoestrutural das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com a temperatura.

Posteriormente foram analisadas por medidas de SAXS e reológicas as suspensões preparadas com razões molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 2,3$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti} = 0,34$  envelhecidas a  $60^\circ\text{C}$  para diferentes tempos (0, 12 e 21 horas). Esse estudo foi importante para avaliar qual é o melhor tempo de envelhecimento para preparar as espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$ . Por último será proposto um mecanismo de agregação para a suspensão envelhecida a  $60^\circ\text{C}$ .

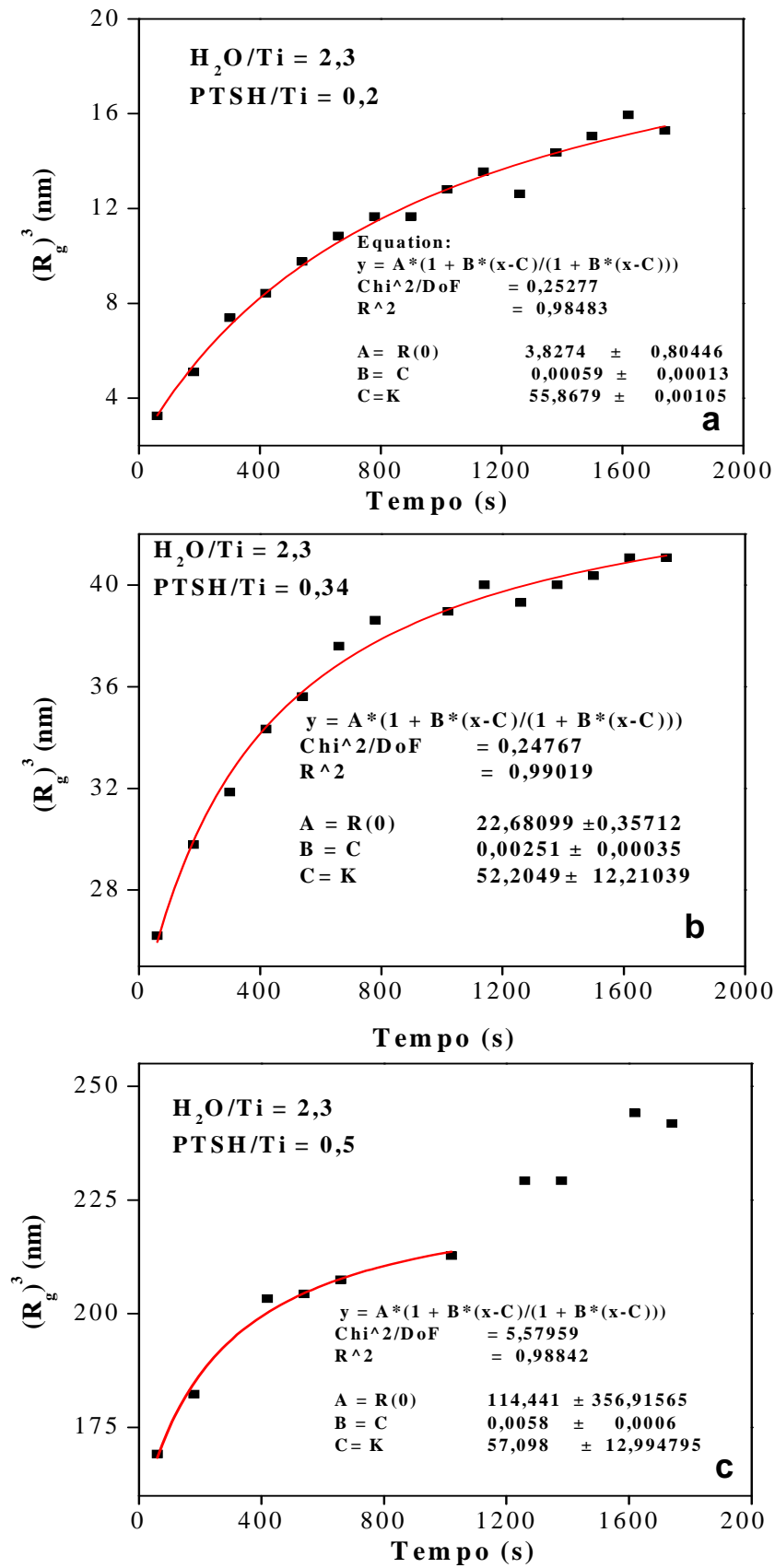
### 3.2. Evolução das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no início do envelhecimento a 60°C

A evolução do raio de giro das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> nos momentos iniciais de reação a 60°C foi monitorado por medidas *in situ* de SAXS, no Laboratório de Luz Síncrotron Soleil – França. Todos os dados foram normalizados e as curvas foram analisadas com auxílio do programa SASfit desenvolvido por Joachim Kohlbrecher.<sup>98</sup> A Figura 28 apresenta a evolução das curvas de SAXS durante o envelhecimento das amostras com razões molares de [H<sub>2</sub>O/Ti]= 2,3 e [PTSH/Ti]= 0,2, 0,34 e 0,50. Em todas as curvas de SAXS nota-se a presença dos regimes de Guinier, Fractal e Porod esquematizados na Figura 23, indicando que as amostras são constituídas por um conjunto diluído de pequenos agregados cujo raio médio de giro pode ser estimado pela Equação (7).

Os valores dos raios de giros elevados ao cubo em função do tempo de envelhecimento estão apresentados na Figura 29. O comportamento não linear comprova que não está associado ao processo de maturação de Ostwald. Por outro lado, o formato hiperbólico da evolução temporal pode ser descrito pela equação 20 válida para o processo de crescimento limitado por uma única etapa de agregação de partículas primárias, levando à formação de um dímero. Os resultados obtidos pelo procedimento do ajuste pelos mínimos quadrados estão representados pela linha contínua de cor vermelha na Figura 29. A concordância entre o modelo (curva teórica) e os resultados experimentais obedece aos critérios de qualidade avaliados pelos parâmetros estatísticos. Isso indica que nos momentos iniciais de envelhecimento duas partículas se agregam irreversivelmente formando partículas de tamanhos maiores.



**Figura 28.** Curvas de SAXS,  $\log I$  (u.a.) versus  $\log q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ), em função do tempo de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$  das suspensões preparadas com  $[H_2O/Ti] = 2,3$  e diferentes razões  $[PTSH/Ti]$ : (a)  $[PTSH/Ti] = 0,2$ , (b)  $[PTSH/Ti] = 0,34$  e (c)  $[PTSH/Ti] = 0,5$ .



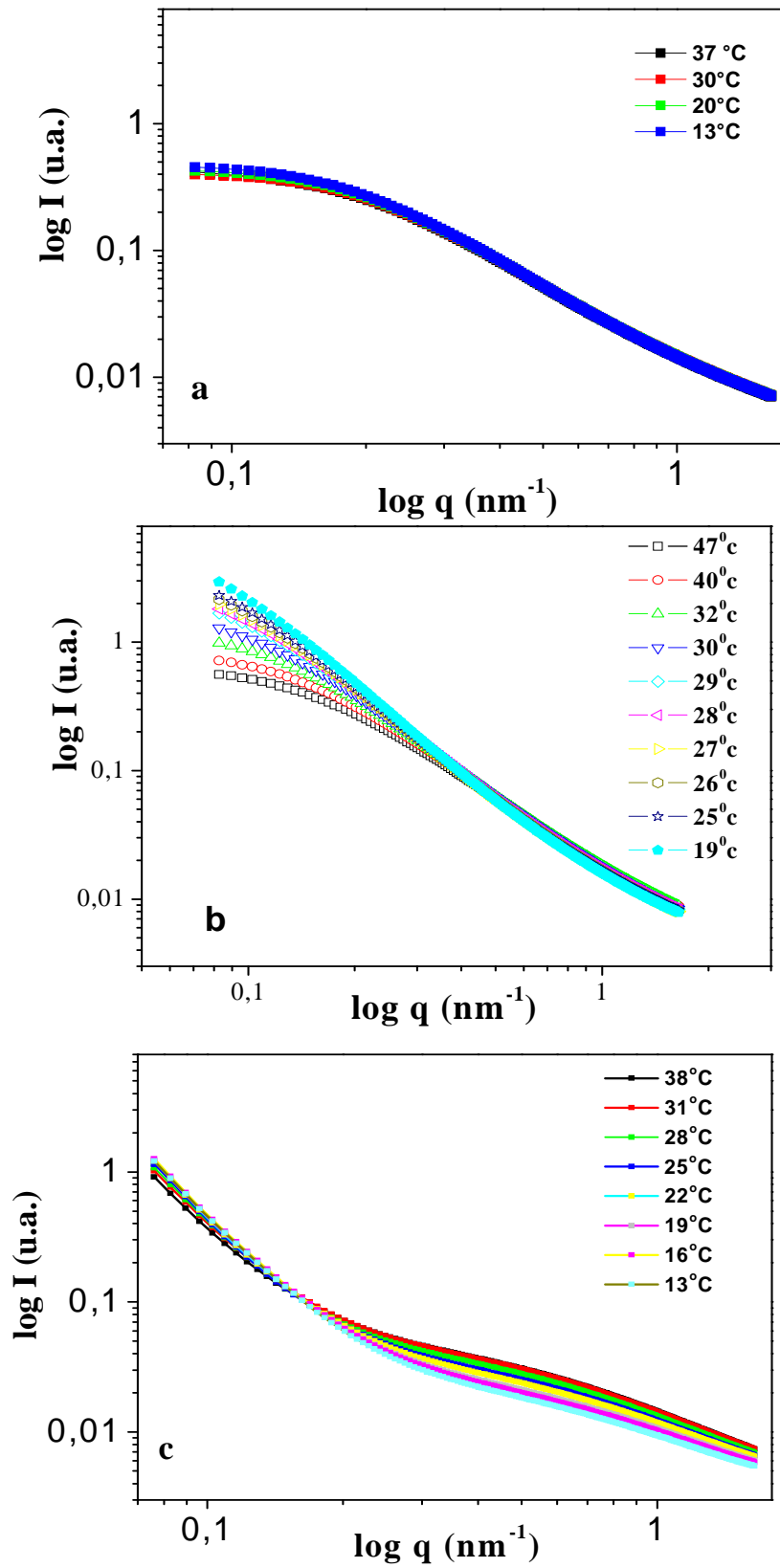
**Figura 29.** Evolução do raio do giro elevado ao cubo com o tempo de envelhecimento a 60°C das suspensões com  $[H_2O/Ti] = 2,3$  e diferentes razões  $[PTSH/Ti]$ : (a)  $[PTSH/Ti] = 0,2$ , (b)  $[PTSH/Ti] = 0,34$  e (c)  $[PTSH/Ti] = 0,5$ .

Observa-se também que os valores dos raios de giros iniciais variam de acordo com a quantidade de PTSH na suspensão. Maiores valores de  $R_g$  foram observados para a amostra que possui razão  $PTSH/Ti = 0,5$  chegando a um máximo no valor de  $R_g$  de aproximadamente 6,2 nm. Isso indica que a adição de PTSH influencia diretamente no tamanho das partículas de  $TiO_2$ . A fim de avaliar o efeito da temperatura no  $R_g$  das nanopartículas de  $TiO_2$  durante a transição sol-gel termo-reversível foram realizados estudos para as suspensões envelhecidas por 21 horas a  $60^\circ C$ .

### **3.3. Efeito da temperatura na evolução nanoestrutural durante a transição sol-gel termo-reversível.**

O comportamento termo-reversível das suspensões coloidais de óxido de titânio preparadas em uma concentração 0,5 mol/L foi monitorado por medidas *in situ* de SAXS realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas), efetuadas durante o aquecimento, de modo que, procurou-se observar a evolução da nanoestrutura durante a transição sol-gel.

A Figura 30 apresenta as curvas de SAXS para as amostras com razões de  $[H_2O/Ti]= 2,3$  e  $[PTSH/Ti]= 0,2, 0,34$  e  $0,50$  envelhecidas por 21 horas a  $60^\circ C$ . Observa-se que a amostra com composição  $[H_2O/Ti]= 2,3$  e  $[PTSH/Ti]= 0,2$  (Fig. 30a) não apresenta variações significativas com a mudança da temperatura, os valores dos raios de giros ( $R_g$ ) calculados pela lei de Guinier (equação 7) estão em torno de 6,1 nm. As curvas de SAXS da amostra com formulação  $[H_2O/Ti]= 2,3$  e  $[PTSH/Ti]= 0,5$  (Fig. 30c), apresenta um aumento contínuo da intensidade espalhada na região de  $q < 0,2$  nm evidenciando a presença de grandes objetos espalhadores. A ausência de um patamar na região de baixo valores de  $q$  impede a determinação do  $R_g$  pela lei de Guinier, além disso as curvas praticamente não mudam com a variação da temperatura.



**Figura 30.** Curvas de SAXS,  $\log I(0)$  versus  $\log q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ), em função da temperatura, suspensão com  $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}] = 2,3$  e diferentes razões  $[\text{PTSH}/\text{Ti}]$ : (a)  $[\text{PTSH}/\text{Ti}] = 0,2$  e (b)  $[\text{PTSH}/\text{Ti}] = 0,34$  e (c)  $[\text{PTSH}/\text{Ti}] = 0,5$ .

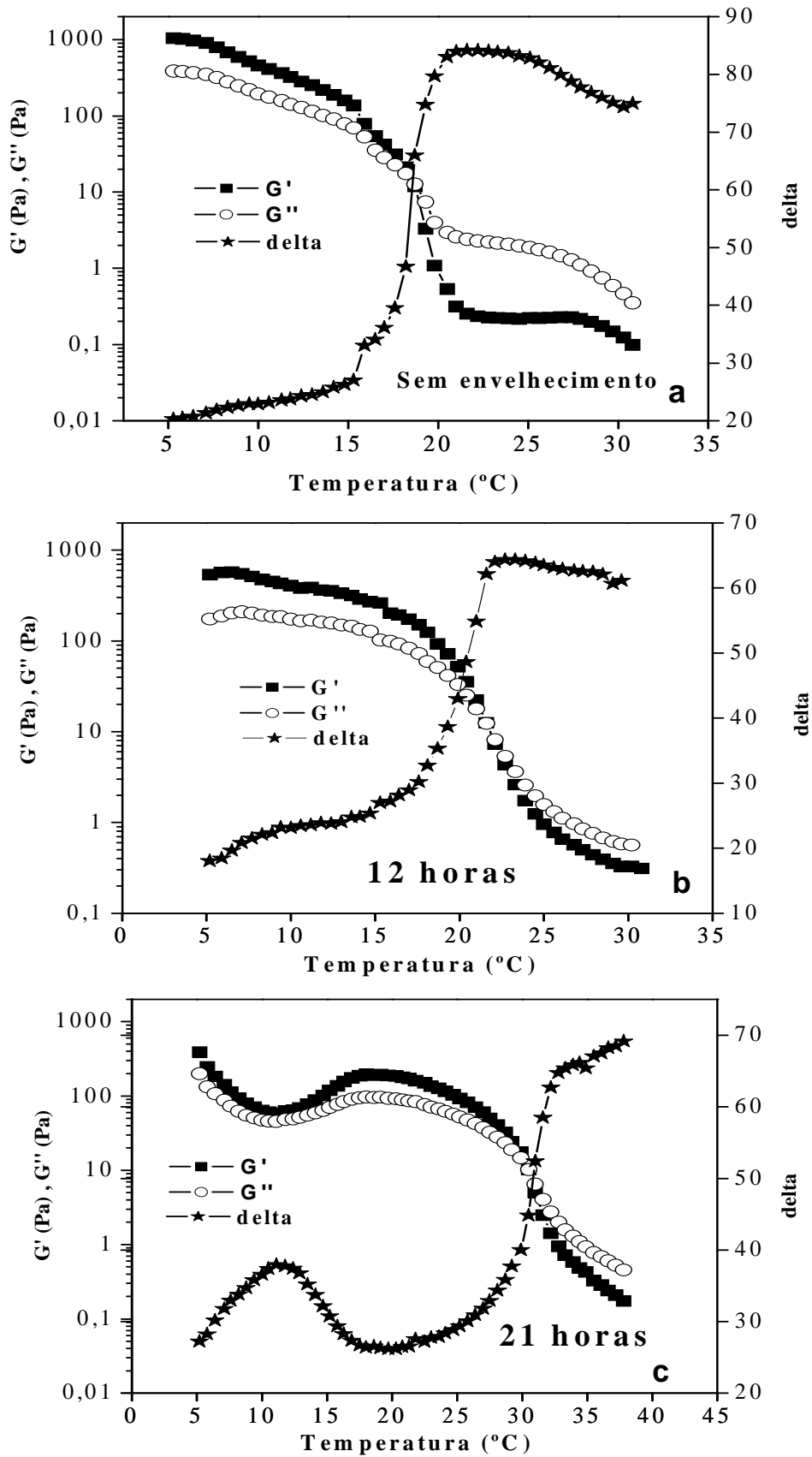


A amostra com formulação  $[H_2O/Ti] = 2,3$  e  $[PTSH/Ti] = 0,34$  (Fig. 30b) apresenta uma evolução nanoestrutural com aumento de intensidade das curvas em  $q < 0,3$  nm sob diminuição da temperatura. De acordo com os resultados obtidos pelas curvas de SAXS, um estudo mais criterioso foi realizado para a amostra com formulação  $[H_2O/Ti] = 2,3$  e  $[PTSH/Ti] = 0,34$ , com a intenção de entender os fenômenos de gelatinização e agregação deste sistema durante a transição sol-gel. Assim foram preparadas amostras para esta composição com 0, 12 e 21 horas de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$ , e as mudanças causadas pelo tempo de envelhecimento no processo termo-induzido de agregação foram analisadas.

### **3.4. Efeito do envelhecimento no processo termo-induzido de agregação.**

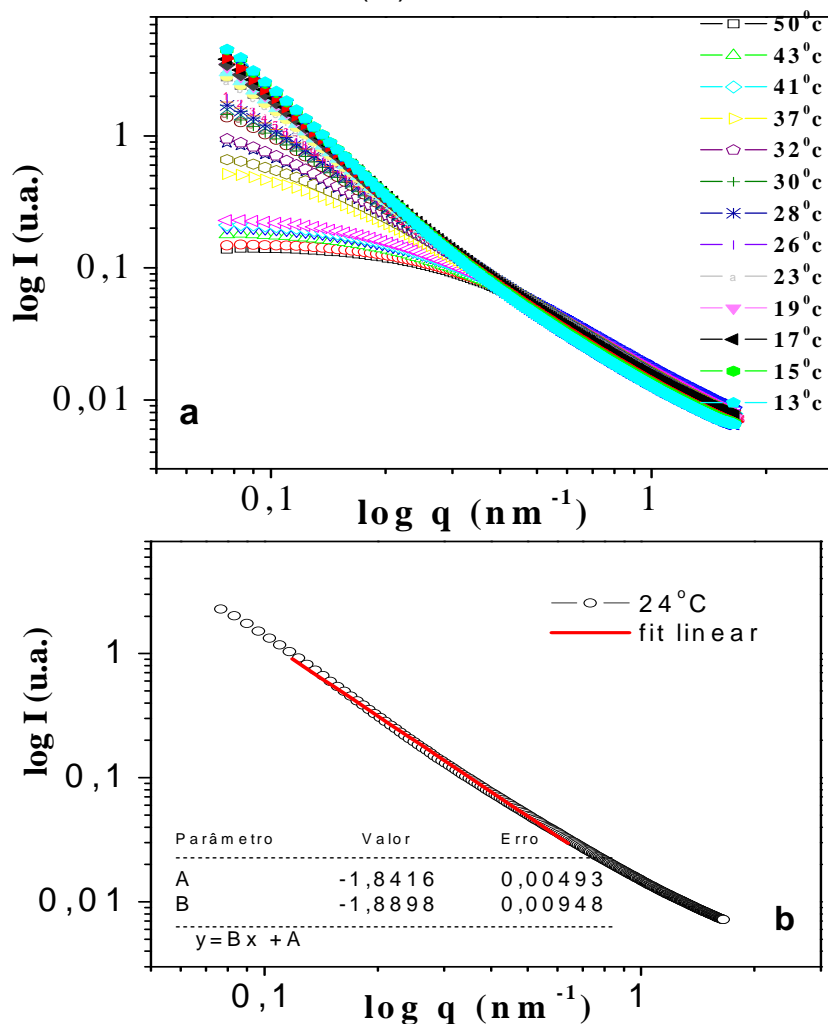
Foram estudadas suspensões preparadas com razões molares  $[H_2O/Ti] = 2,3$  e  $[PTSH/Ti] = 0,34$  envelhecidas por 0, 12 e 21 horas a  $60^\circ\text{C}$ . As medidas reológicas realizadas para as amostras estão apresentadas na Figura 31, que mostra a evolução do módulo de estocagem ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) e do ângulo de fase ( $\delta$ ) durante a transição gel-sol induzida pelo aquecimento. Observa-se no período inicial de aquecimento, correspondente a temperaturas inferiores a  $15^\circ\text{C}$ , que o módulo de estocagem  $G'$  é maior que o módulo de perda  $G''$  para todas as amostras. Esse comportamento predominantemente elástico está relacionado ao estado gel indicando a existência de uma rede tridimensional formada pela agregação das partículas coloidais. Na região intermediária de temperatura, a curva  $G'$  cruza a de  $G''$  e essa diminuição mais acentuada do módulo de estocagem está relacionada à transformação do gel em um fluido viscoso. Na região de temperaturas superiores a amostra se encontra no estado líquido característico do sol.<sup>52,99</sup>

O ponto de cruzamento das curvas de  $G'$  e  $G''$  pode ser usado para estimar a temperatura de transição gel-sol.<sup>52,99</sup> Com base nesta definição pode-se notar um aumento na temperatura de transição gel-sol com o aumento do tempo de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$ . O gel sem envelhecimento liquefaz em aproximadamente  $18^\circ\text{C}$ , enquanto os géis com 12 e 21 horas de envelhecimento liquefazem a  $21$  e  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente.



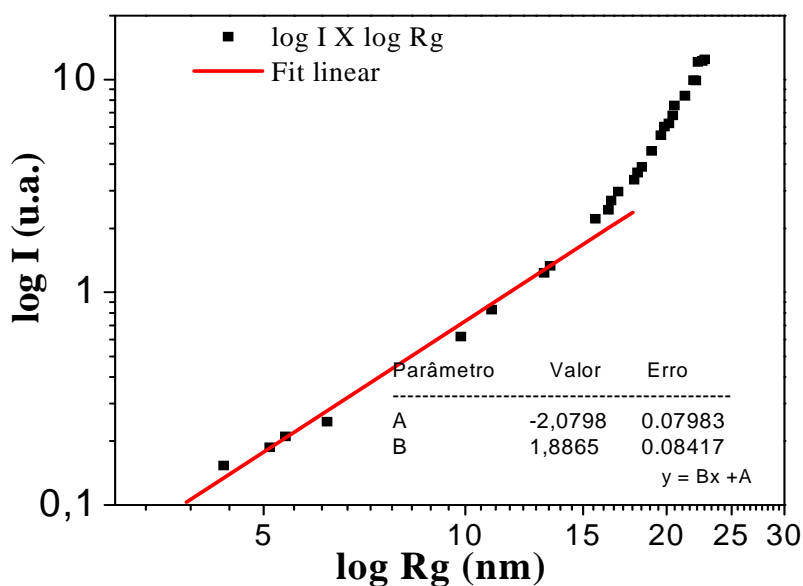
**Figura 31.** Evolução do módulo de estocagem ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) e do ângulo de fase ( $\delta$ ) durante a transição gel-sol induzida pelo aquecimento da suspensão (a) sem envelhecimento e envelhecida a  $60^{\circ}\text{C}$  por (b) 12 horas e (c) 21 horas.

As curvas de SAXS medidas durante o aquecimento da suspensão com razão de  $H_2O/Ti = 2,3$  e  $PTSH/Ti = 0,34$  envelhecida por 12 horas a  $60^\circ C$  estão apresentadas na Figura 32a. A suspensão envelhecida por 21 horas a  $60^\circ C$  apresentou comportamento semelhante. Podemos observar claramente o patamar seguido de uma queda linear no gráfico log-log, que caracteriza a região de Guinier que se desloca para  $q$  menores a medida que a temperatura diminui, indicando o crescimento do tamanho de objetos fractais. Conseqüentemente ocorre um aumento da intensidade espalhada com a diminuição da temperatura. A inclinação da região linear observada na região de valores de  $q$  maiores é praticamente constante, indicando que a dimensão fractal não muda com o crescimento do tamanho dos agregados induzido pelo resfriamento do sol e conseqüente gelatinização. O valor do coeficiente angular da região linear é mostrado na Figura 32b indicando a dimensão fractal das amostras ( $D_f$ ).



**Figura 32.** (a) Curvas de SAXS obtidas durante o resfriamento da suspensão envelhecida por 12 horas a  $60^\circ C$  (b) destaque da dependência linear com o valor do coeficiente angular correspondente a  $D_f$  da região linear para a curva medida a temperatura de  $24^\circ C$ .

Os valores de  $D_f$  podem ser confirmados de maneira independente pelo comportamento linear de  $\log I(0) \times \log R_g$ . A Figura 33 apresenta um segmento linear com inclinação  $D_f = 1,88$ . Resultados semelhantes obtidos para as amostras envelhecidas por diferentes perfis de tempo revelaram que não houve mudanças no valor de  $D_f$ . Valores de  $D_f \approx 1,88$  é característico de um processo cinético de agregação cluster-cluster com crescimento limitado por difusão (DLCCA).<sup>36</sup>

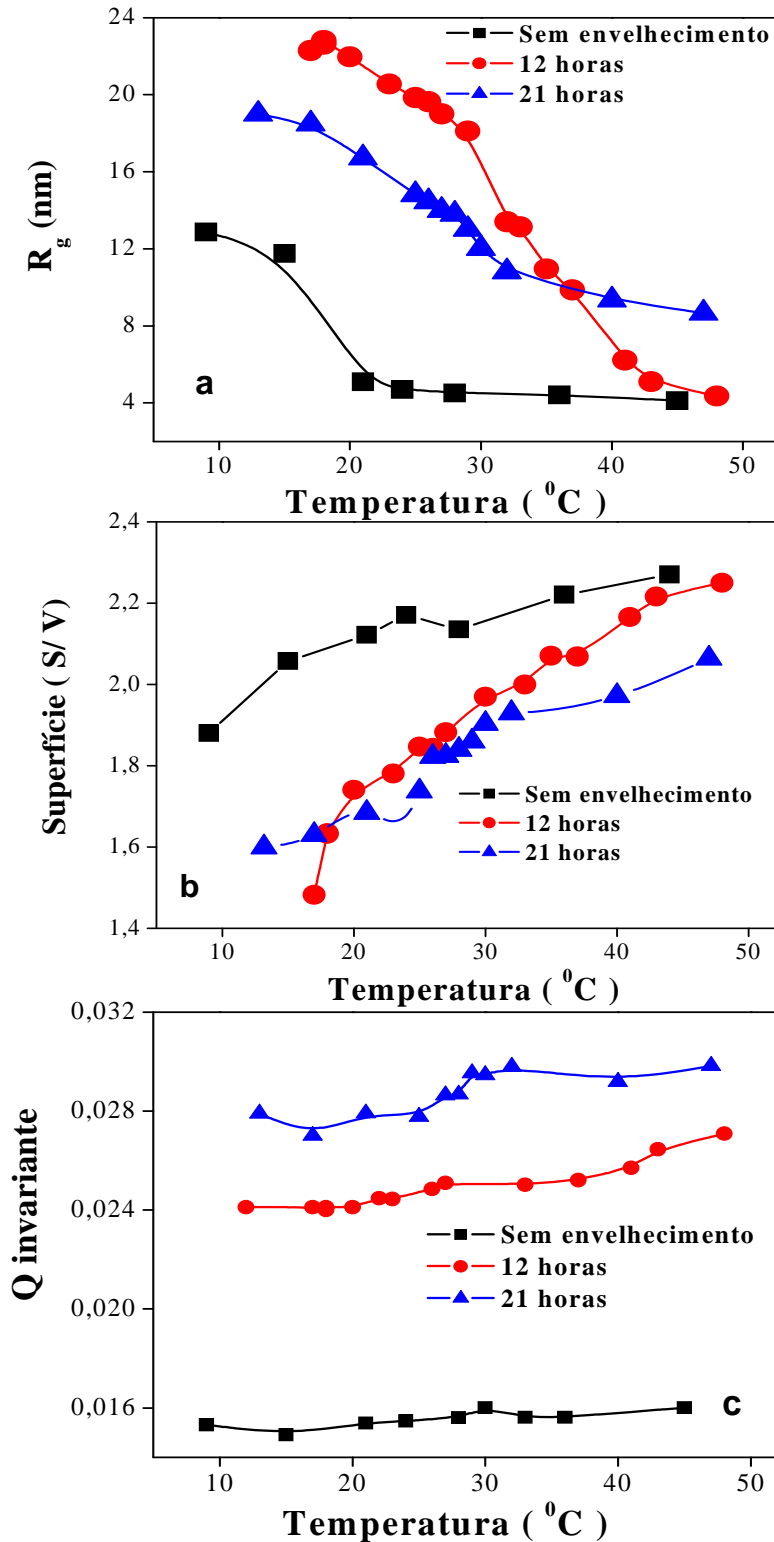


**Figura 33.** Gráfico  $\log I$  (u.a.) versus  $\log R_g$  (nm) para a suspensão com razão  $[H_2O/Ti] = 2,3$  e  $[PTSH/Ti] = 0,34$  envelhecida a  $60^\circ C$  por 12 horas.

A evolução com a temperatura dos valores de raio de giro, área de superfície e do invariante estão apresentadas na Figura 34. Observa-se para todas as amostras que o raio de giro dos agregados aumenta com a diminuição da temperatura, levando a menores valores de área de superfície. Por outro lado, o valor do invariante  $Q$  praticamente não muda com a temperatura, demonstrando que a fração em volume dos objetos espalhadores é constante. Isto indica que não há formação de novas partículas e nem o crescimento das partículas a partir da condensação de espécies em solução. Esses resultados evidenciam claramente que, a transição sol-gel termo-induzida ocorre pela adição aos agregados em crescimento de partículas existentes na suspensão. Esse aumento no tamanho das partículas corresponde ao esperado para a agregação cluster-cluster.<sup>36</sup>

Observa-se que a amostra sem envelhecimento e com 12 h de envelhecimento apresentaram partículas com tamanhos em torno de 5 nm para temperaturas maiores que  $40^\circ C$ , enquanto que, para a suspensão envelhecida por 21 h a  $60^\circ C$  o tamanho inicial das partículas é o dobro (10 nm). A amostra sem

envelhecimento apresenta um valor máximo do raio de giro dos agregados fractais em torno de 14 nm, enquanto nas outras o raio dos agregados atinge 25 nm. Isto demonstra a viabilidade de controlar o raio de giro e a temperatura de transição sol-gel a partir do tempo de envelhecimento da suspensão a 60°C.



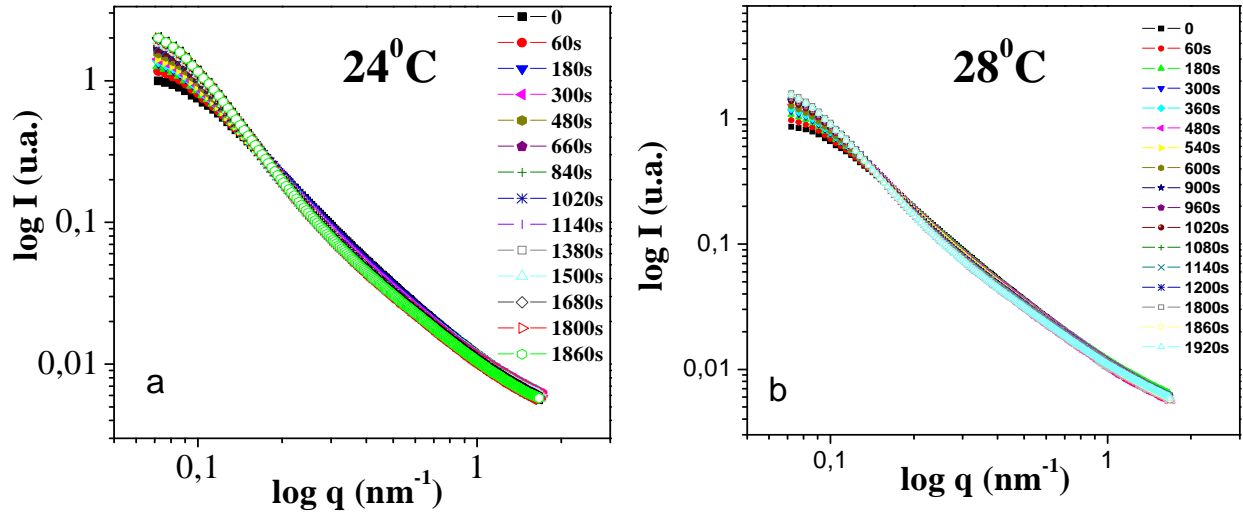
**Figura 34.** Evolução dos parâmetros estruturais com a temperatura durante o resfriamento das suspensões com razões  $[\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}] = 2,3$  e  $[\text{PTSH}/\text{Ti}] = 0,34$  envelhecidas 60°C por diferentes períodos: (a) Raio de Giro (b) Área de superfície e (c) Invariante.

### 3.5. Estudo da transição sol-gel em condições isotérmicas

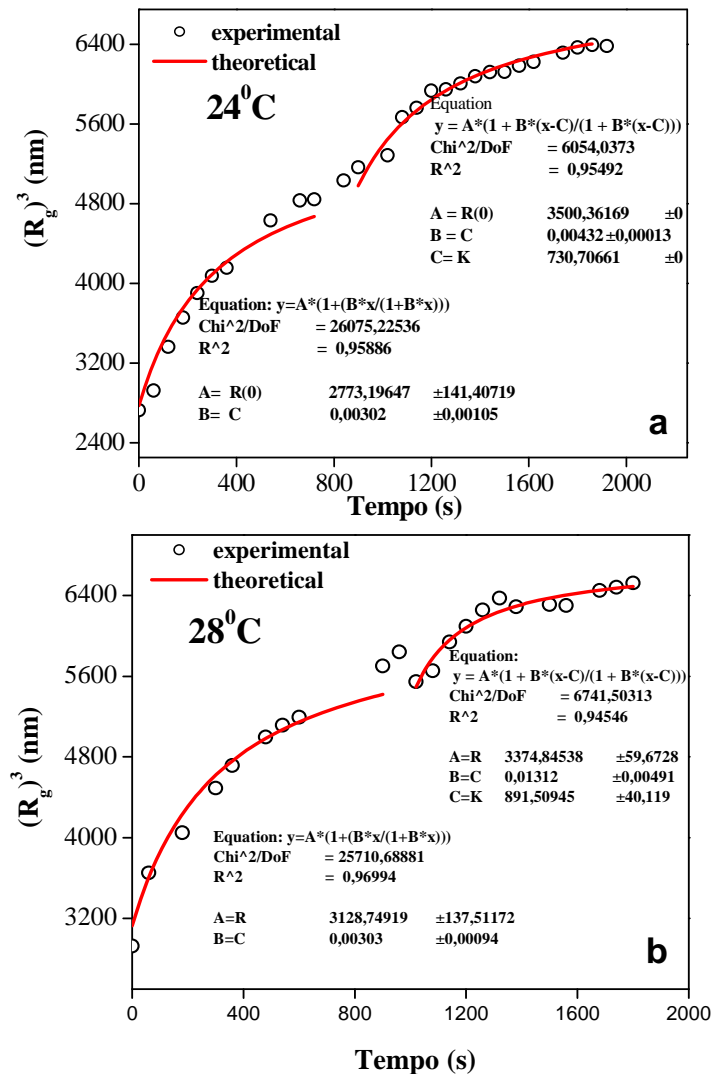
Foram realizadas medidas de SAXS in situ das amostras mantidas em condições isotérmicas próximas a temperatura de gelatinização visando obter informações complementares do mecanismo de agregação. A Figura 35 apresenta o gráfico das curvas de espalhamento em função do tempo do estudo cinético da transição sol-gel em condições isotérmicas para a amostra envelhecida a 60°C por 12 horas. A amostra mantida na temperatura inicial de 60°C foi resfriada rapidamente e mantida nas temperaturas fixas de 24 e 28°C. As temperaturas foram escolhidas no intervalo da possível transição sol-gel termo-reversível, ou seja, entre 20 e 30°C (Figs. 31 e 34a).

A partir das curvas de SAXS foram calculados os valores dos raios de giro, a dependência do raio de giro ao cubo com o tempo como apresentado na Figura 36. Fica evidente que o comportamento linear esperado para o crescimento de partículas pelo mecanismo de envelhecimento de Ostwald não é observado. Na realidade as curvas de  $R_g^3 \times t$  têm um formato hiperbólico. Como foi ressaltado anteriormente a cinética de crescimento limitado a uma única etapa de agregação de partículas primárias, levando a formação de dímeros, obedece à relação hiperbólica dada pela equação 20.<sup>24,25,95</sup>

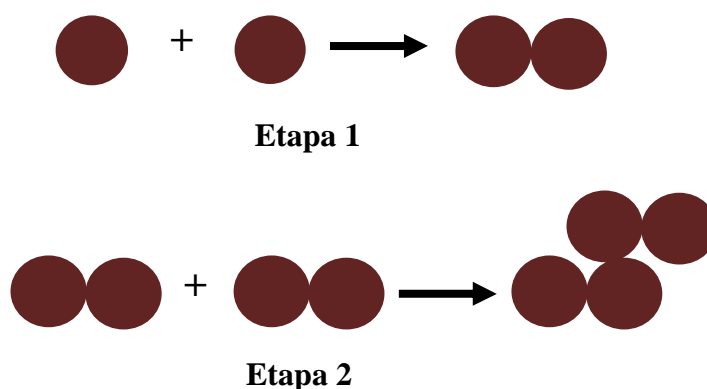
Os resultados obtidos pelo procedimento do ajuste pelos mínimos quadrados estão apresentados como linha contínua de cor vermelha na Figura 36. É possível observar duas etapas de agregação entre as partículas, à primeira ocorre em tempos menores que 1000 segundos, que corresponde ao início do mecanismo de crescimento limitado pela agregação entre as partículas. A segunda etapa ( $t > 1000s$ ) indica que as partículas maiores formadas na primeira etapa se agregam, formando agregados maiores. Essas duas etapas de agregação podem ser representadas pelo esquema proposto na Figura 37.



**Figura 35.** Curvas de SAXS,  $\log I(0)$  versus  $\log q$  (nm), em função do tempo para as suspensões com razões  $[H_2O/Ti] = 2,3$  e  $[PTSH/Ti] = 0,34$  envelhecida a  $60^\circ C$  por 12 horas submetida à temperatura fixa de (a)  $24^\circ C$  e (b)  $28^\circ C$ .



**Figura 36.** Evolução do raio de giro elevado ao cubo com o tempo para a amostra envelhecida por 12h a  $60^\circ C$ , suspensão submetida à temperatura fixa de (a)  $24^\circ C$  e (b)  $28^\circ C$ .



**Figura 37.** Esquema das duas etapas de agregação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$

### 3.6. Conclusões parciais:

Neste capítulo foram estudadas as suspensões de óxido de titânio com propriedades termo-reversíveis. As razões de hidrólise e  $\text{PTSH}/\text{Ti}$  foram escolhidas com base no diagrama proposto por Kaminski et. al. (região  $\beta$ ).<sup>50</sup> Foi possível determinar o mecanismo de agregação irreversível de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que ocorre nos momentos iniciais de envelhecimento, assim como a evolução das nanopartículas com 21 horas de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$ .

Os resultados indicaram mudanças significativas na estrutura das nanopartículas para a suspensão com razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 2,3$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti} = 0,34$  em relação às demais amostras. Dessa maneira, procurou-se fazer um estudo detalhado das amostras preparadas com esta razão visando avaliar os efeitos do tempo de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$  no processo de gelatinização e de agregação e com isto propor um mecanismo de agregação. Foi possível observar por medidas reológicas (Fig 31) uma elevação na temperatura de transição sol-gel com o aumento do tempo de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$ . A suspensão envelhecida por 21 horas apresenta uma transição sol-gel próxima da temperatura ambiente, o que pode facilitar o processo de gelatinização das emulsões que serão usadas no próximo capítulo para a preparação das espumas.

Pode-se observar também que a nanoestrutura das partículas é fortemente influenciada pelo tempo de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$ . Por exemplo, a amostra com 21h de envelhecimento possui tamanho de partículas maiores (temperaturas superiores a  $40^\circ\text{C}$ ) que as demais suspensões (sem e com 12 horas de envelhecimento). Isso pode estar associado a um processo irreversível de



agregação das partículas induzido pelo envelhecimento da suspensão a 60°C. Conseqüentemente observa-se um menor valor na área de superfície para esta amostra.

Por outro lado, durante da gelatinização induzida pelo resfriamento do sol o invariante  $Q$  permanece constante com a variação da temperatura de todas as suspensões estudadas. Isto indica que fração em volume de partículas de  $TiO_2$  no sol e no gel não muda. Dessa maneira o gel é formado pela agregação das nanopartículas óxido de titânio existentes no sol.

Com o estudo da gelatinização em condições isotérmicas da suspensão envelhecida 12 horas por 60°C, foi possível propor um mecanismo de crescimento dos agregados para as etapas iniciais de gelatinização termo-induzida. A primeira etapa assegura a agregação entre duas partículas, enquanto que a segunda é referente à agregação dos dímeros obtidos na primeira etapa, formando agregados maiores. Essa agregação reversível só é possível porque a superfície protonada das partículas de  $TiO_2$  é interconectada através de espécies  $SO_3^-$  pertencentes ao PTSH, através de ligações de hidrogênio e/ou forças de Van Der Waals. Os valores da dimensão fractal  $D_f$  (~ 1,88) indica que essas estruturas são formadas por um processo cinético de agregação cluster-cluster limitado por difusão (DLCCA). Os valores de  $D_f$  não mudam com o aumento da quantidade de PTSH e nem são influenciados pelo tempo de envelhecimento.

## ***Capítulo 4:***

### ***Formação de espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> a partir da combinação sol- emulsão-gel***

#### 4.1. Introdução

A natureza e a quantidade de surfactante bem como a quantidade de fase apolar usada como moldes moles durante a síntese de espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  influenciam significativamente a formação de estruturas porosas. A formação de espumas cerâmicas com estrutura hierárquica de poros exige a avaliação dos efeitos de um conjunto relativamente grande de variáveis relacionadas à formulação do líquido complexo usada para moldar a arquitetura porosa.

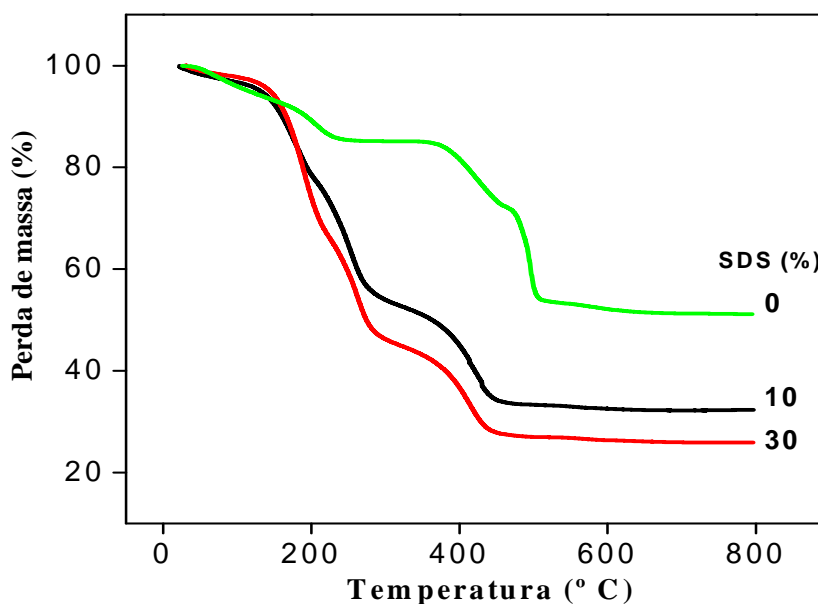
Neste capítulo estão apresentados os principais resultados relacionados a formação de espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  a partir da combinação sol-emulsão-gel. Foi avaliado o papel da natureza iônica ou não iônica do surfactante (SDS e P-127), bem como a variação da quantidade de surfactante e da fase apolar nas propriedades estruturais do material cerâmico final.

Na primeira parte deste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as espumas cerâmicas preparadas na presença do surfactante SDS. Foram investigados o comportamento térmico, a natureza das fases cristalinas e as características da superfície, através das técnicas de TG, DRX e XPS, respectivamente. Em seguida foi avaliada a estrutura porosa das espumas a partir dos resultados de distribuição de tamanho e volume dos poros, densidade aparente e porosidade. Estes dados foram obtidos por medidas de porosimetria de Hg, isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ , picnometria de He e fluido seco. A segunda parte deste capítulo corresponde aos resultados das espumas cerâmicas preparadas na presença do surfactante P-127, utilizando as mesmas técnicas descritas acima. Por último serão mostrados os resultados dos testes fotocalíticos das espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  obtidas com o surfactante SDS e P-127 na degradação do corante azul de metileno.

## 4.2. Efeito do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)

### 4.2.1. Comportamento térmico, fases cristalinas e superfície das espumas de $\text{TiO}_2$

O tratamento térmico realizado nas espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  foi definido com base nas curvas termogravimétricas. A Figura 38 mostra as análises termogravimétricas para amostras preparadas com 0, 10 e 30% de SDS, fixando a fase apolar em 40%. A amostra de  $\text{TiO}_2$  preparada sem SDS e miristato de isopropila (MI), apresenta a primeira etapa de perda de massa abaixo de  $230^\circ\text{C}$ , referente a eliminação de água e orgânicos dessorvidos na superfície do material.<sup>100</sup> As perdas de massa das etapas seguintes, que correspondem aos intervalos,  $360\text{-}470^\circ\text{C}$  e  $470\text{-}500^\circ\text{C}$  são referentes a saída de moléculas de PTSH não dissociadas e ligadas a superfície do material, respectivamente.<sup>100</sup> Para as amostras com 20 e 30% de SDS observa-se perda de massa abaixo de  $130^\circ\text{C}$  que corresponde a eliminação da água e do álcool. A Perda de massa em torno de  $180^\circ\text{C}$  é característica do óleo miristato de isopropila (ponto de ebulição de  $170^\circ\text{C}$ ). Observa-se também para ambas amostras duas perdas de massa no intervalo de  $200\text{-}268^\circ\text{C}$  e  $268\text{-}450^\circ\text{C}$ , esses eventos são atribuídos à eliminação de moléculas de PTSH e moléculas orgânicas referentes ao surfactante SDS. As perdas de massa nestes intervalos aumentam com o aumento da quantidade de SDS.



**Figura 38.** Curvas termogravimétricas para as amostras de  $\text{TiO}_2$  com 0, 10 e 30% de SDS.

A natureza das fases cristalinas presentes nas amostras de  $\text{TiO}_2$  preparadas com diferentes quantidades de SDS (0, 10, 15, 20 e 30%) e quantidade de fase apolar fixada em 40% (m/m) foram analisadas por DRX. Nos difratogramas apresentados na Figura 39, observa-se para todas as amostras os picos de difração correspondentes a anatase que é a única fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  (X' Pert High Score 04-0477). Nota-se também a presença de uma fase secundária atribuída a cristalização do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (X' Pert High Score 86-0803).

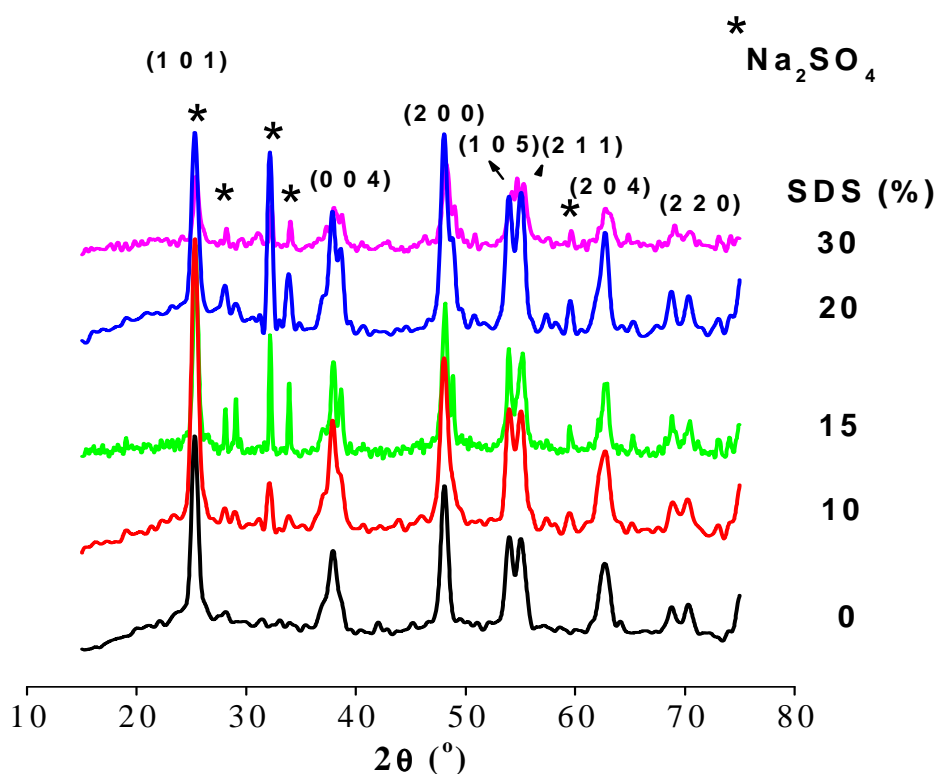
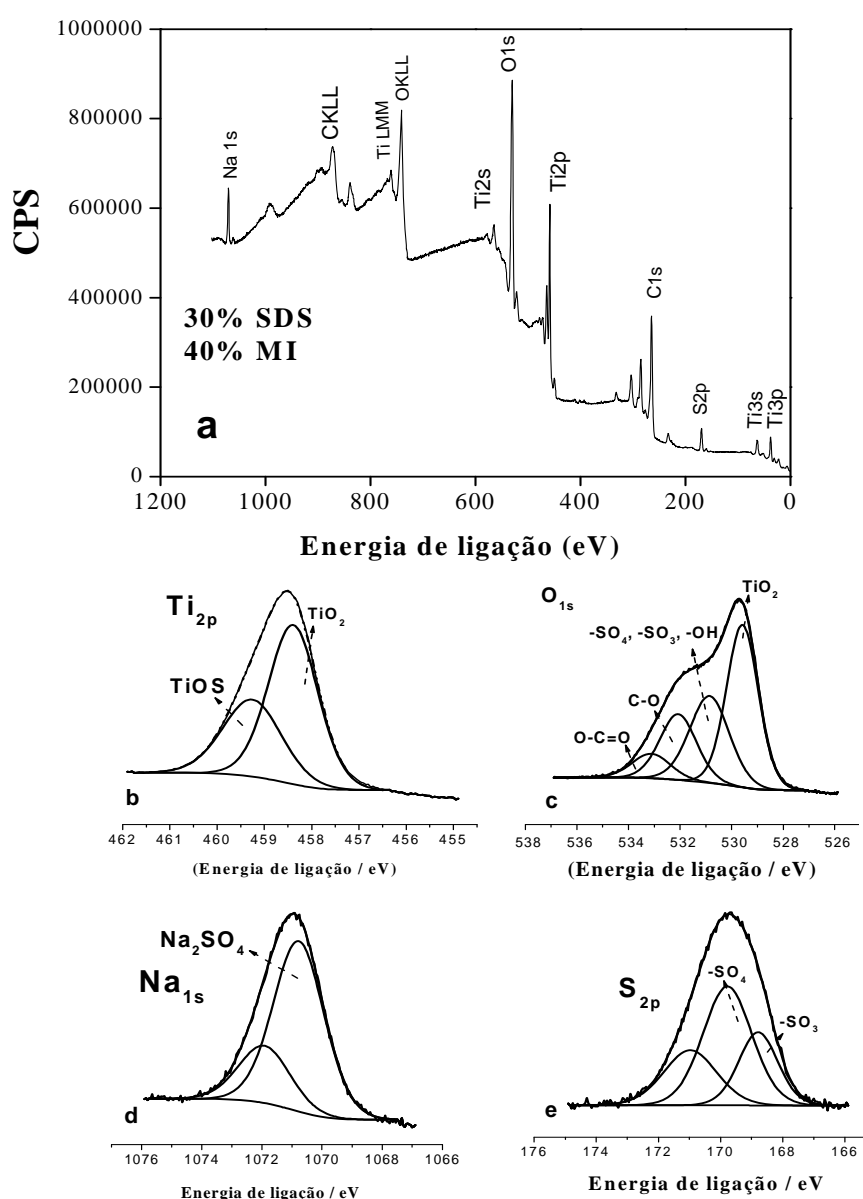


Figura 39: Difratogramas de raios-X das amostras de  $\text{TiO}_2$  na ausência e com 10, 15, 20 e 30% de SDS.

A Figura 40 apresenta os resultados de espectroscopia de fotoelétron induzida por raios X (XPS) para amostra com 30% de SDS. Os picos de titânio e oxigênio correspondem as energias de ligações (EL) de 458,3 eV e 529,5 eV, respectivamente (Fig. 40b e 40c), estes valores também estão explicitados na Tabela 6. O estado de oxidação do titânio observado para este sinal é o  $\text{Ti}^{4+}$ . Esses valores de EL para o átomo de Ti ligados ao oxigênio estão de acordo com valores encontrados na literatura para o  $\text{TiO}_2$ .<sup>101-103</sup> É possível observar que o espectro de Ti2p da amostra possui um pico com valores maiores de energia de ligação (459,3 eV) quando comparado com o  $\text{TiO}_2$  puro (458,3 eV). Este deslocamento sugere que a rede do  $\text{TiO}_2$  pode estar sendo perturbada pelo enxofre presente no sulfato de

sódio. Considerando que o enxofre é mais eletronegativo que o Ti, a polarização diminui a densidade eletrônica no átomo de Ti, deslocando a energia de ligação Ti 2p para maiores valores de energia. A presença da fase secundária  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  é confirmada pelo espectro de XPS do sódio e do enxofre (Figs. 40d e 40e). O sódio aparece com valor de EL em torno de 1071,9 eV e o sulfato em 169,7 eV.<sup>104</sup> Além do sulfato, pode-se observar espécies  $\text{SO}_3^-$  (168,7 eV) na superfície das espumas cerâmicas decorrentes do PTSH. Os valores da posição, área de cada elemento e a razão elemento/Ti estão apresentados na Tabela 6. Resultados semelhantes foram encontrados para a amostra com 10% de SDS.



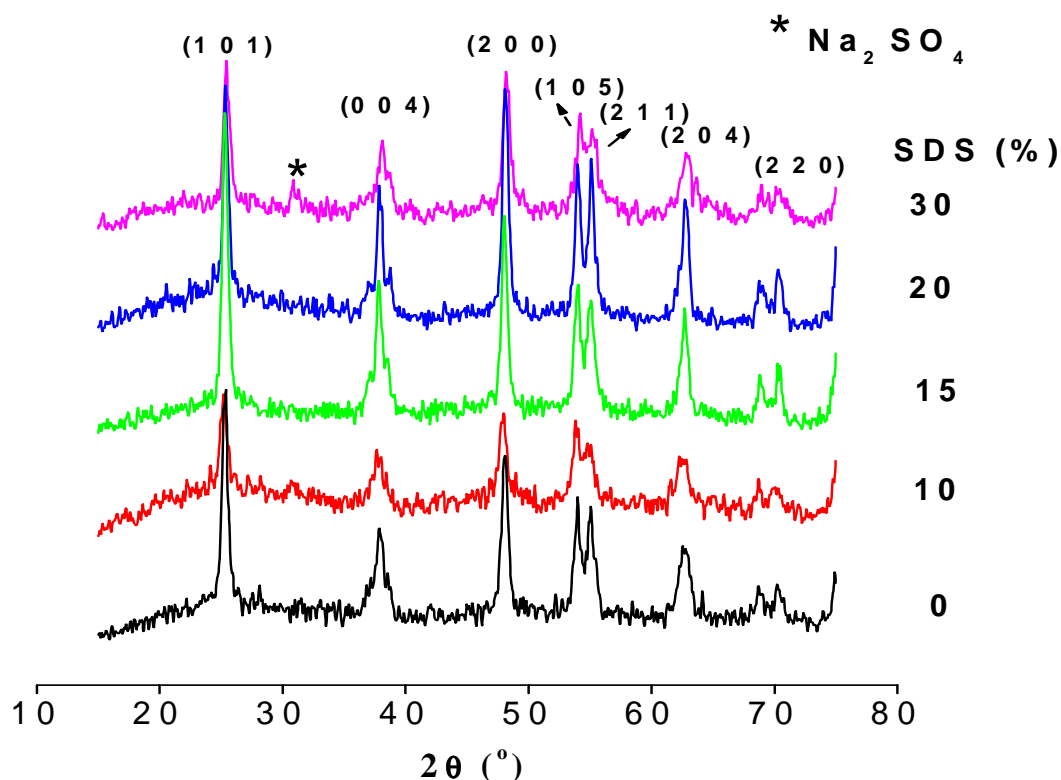
**Figura 40.** (a) Espectro de XPS da espuma cerâmica de  $\text{TiO}_2$  preparada com 30% de SDS (b)  $\text{Ti}2p$ , (c)  $\text{O}1s$ , (d)  $\text{Na}1s$  e (e)  $\text{S}2p$ .

**Tabela 6.** Atribuições das áreas e quantidades relativas dos picos observados nos espectros de XPS para as espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> com 30% de SDS.

Elemento Químico	Atribuições	Energia de Ligação (eV)	Área (%)	Razão Elemento/Ti
Ti2p	TiO <sub>2</sub>	458,3	63,6	-
	TiOS	459,3	36,3	-
O1s	TiO <sub>2</sub>	529,5	43,3	0,58
	-SO <sub>4</sub> , -SO <sub>3</sub> , -OH	530,8	28,7	0,38
	C-O	532,24	20,1	0,27
	O-C=O	533,1	7,8	0,10
S2p	-SO <sub>3</sub>	168,7	21,9	0,1
	-SO <sub>4</sub>	169,7	78,1	0,32
Na1s	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1071,9	74,64	-

Com o objetivo de obter espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> com apenas uma fase cristalina (TiO<sub>2</sub>, anatase), todas as amostras foram lavadas com água. A Figura 41 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de TiO<sub>2</sub> após lavagem e secagem a 100°C. Os difratogramas de todas as amostras indicaram a anatase como sendo a única fase cristalina do TiO<sub>2</sub> (X' Pert High Score 04-0477). Somente a amostra preparada a partir da emulsão com 30% de SDS apresenta um pico de baixa intensidade em aproximadamente 31°, relacionado a uma pequena quantidade de sulfato de sódio que não foi eliminada na lavagem.

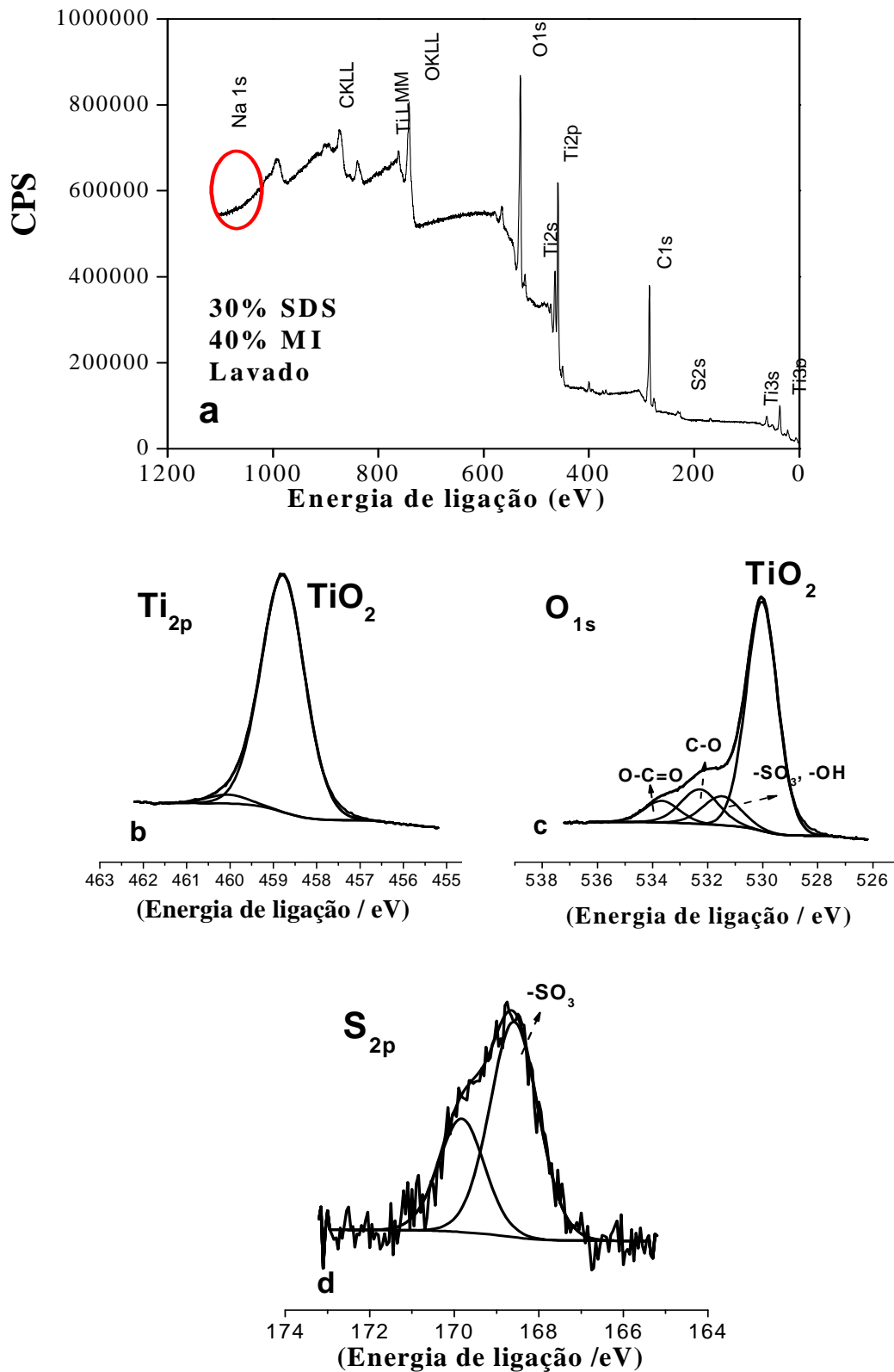
O tamanho médio de cristalito (D) foi calculado por meio da equação de Scherrer. Os valores calculados estão apresentados na segunda coluna da tabela 8. Observa-se um decréscimo no valor de D para a amostra com 10% de SDS, evidenciando que para 10% de SDS ocorre uma inibição no crescimento do tamanho de cristalito.



**Figura 41.** Difractogramas de raios X para as amostras de  $\text{TiO}_2$  lavadas com água na ausência e com 10, 15, 20 e 30% de SDS.

A ausência de sulfato de sódio nas espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  após a lavagem pode ser confirmada pelo espectro de XPS, apresentado na Figura 42. Observa-se a ausência do pico referente ao Na1s em torno de 1071,9 eV (Fig. 43a), e ao íon sulfato (Fig. 42d) que corresponde a EL em torno de 169,7 eV. No entanto, o pico referente ao íon  $\text{SO}_3^-$  (168,6 eV) permanece presente, entretanto a quantidade diminui (Tabela 7) indicando que uma parte vai embora com a lavagem da água. Os valores da posição, área de cada elemento e a razão elemento/ Ti estão apresentados na Tabela 7. A microestrutura das amostras de  $\text{TiO}_2$  lavadas e que apresentaram apenas uma fase cristalina ( $\text{TiO}_2$ , anatase) foram estudadas criteriosamente.





**Figura 42.** (a) Espectro de XPS da espuma cerâmica de TiO<sub>2</sub> preparada com 30% de SDS (Lavada): (b) Ti<sub>2p</sub>, (c) O<sub>1s</sub>, e (d) S<sub>2p</sub>.

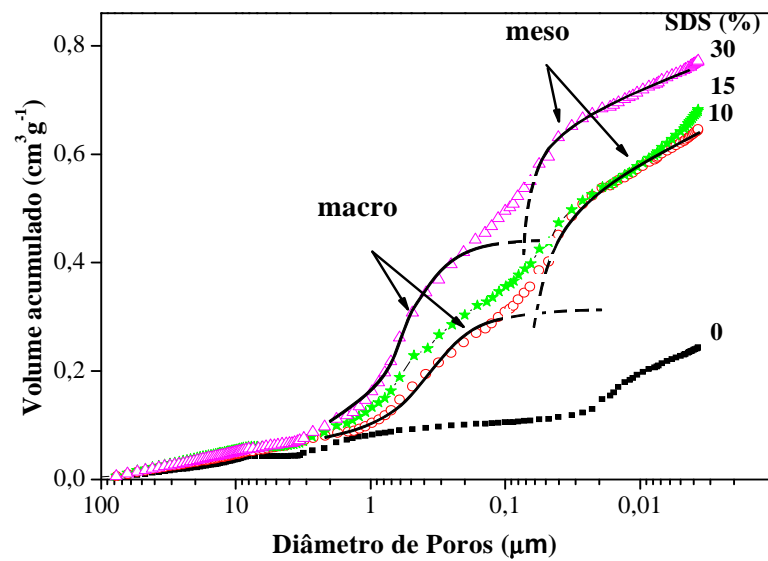
**Tabela 7.** Atribuições das áreas e quantidades relativas dos picos observados nos espectros de XPS para as espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> lavadas.

Elemento Químico	Atribuições	Energia de Ligação (eV)	Área (%)	Razão Elemento/Ti
Ti2p	TiO <sub>2</sub>	458,7	96,7	-
O1s	TiO <sub>2</sub>	530,0	64,5	2,10
	-SO <sub>3</sub> , -OH	531,8	30,4	0,99
	C-O	533,24	3,1	0,10
	O-C=O	533,7	1,9	0,06
S2p	-SO <sub>3</sub>	168,6	95	0,06

#### 4.2.2. Evolução da estrutura porosa das espumas de TiO<sub>2</sub> com a quantidade de SDS

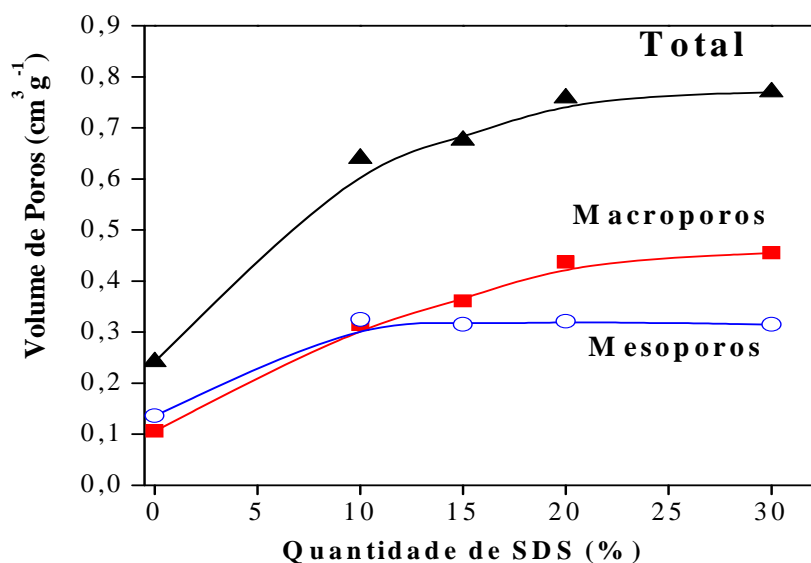
A Figura 43 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros para as espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> lavadas que foram obtidas com 0, 10, 15 e 30% de SDS e quantidade da fase apolar mantida constante em 40% (m/m). Observa-se uma larga distribuição no tamanho dos poros para todas as amostras, essencialmente composta por uma contribuição bimodal de macro (3-0,2 μm) e mesoporos. Essa contribuição é realçada pelas linhas tracejadas através dos pontos experimentais e extrapolados para além do domínio complementar do tamanho de poros. O cruzamento destas duas linhas pode ser usado para definir o limite entre as famílias macro e mesoporos, permitindo determinar o volume de cada uma delas.

A amostra de TiO<sub>2</sub> preparada na ausência de SDS exibe um baixo volume de poros, com predominância de mesoporos com tamanho inferior a 0,02 μm. A existência desses mesoporos pode ser atribuída aos vazios no empacotamento de grãos de TiO<sub>2</sub>.<sup>35</sup> O volume de poros das amostras aumenta através da emulsificação com 40% de MI e SDS. Além disso, a distribuição de tamanho de poros mostra claramente a contribuição da concentração do surfactante para o aumento da porosidade total das espumas cerâmicas.



**Figura 43.** Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de SDS.

A Figura 44 mostra a contribuição de cada família de poros no volume total de poros das espumas cerâmicas preparadas através da emulsificação com diferentes quantidades de SDS. A amostra de  $\text{TiO}_2$  preparada sem SDS apresenta um baixo volume de macro e mesoporos. A adição de MI com 10% de SDS induz um aumento no volume de mesoporos. As demais amostras (15, 20 e 30%) apresentaram volume de mesoporos praticamente constante com o aumento da quantidade de surfactante. Em relação aos macroporos, um aumento contínuo de poros é observado com adição crescente de SDS. Este aumento pode estar associado à contribuição efetiva de uma maior quantidade de gotas de óleo dispersas na emulsão gelatinizada.

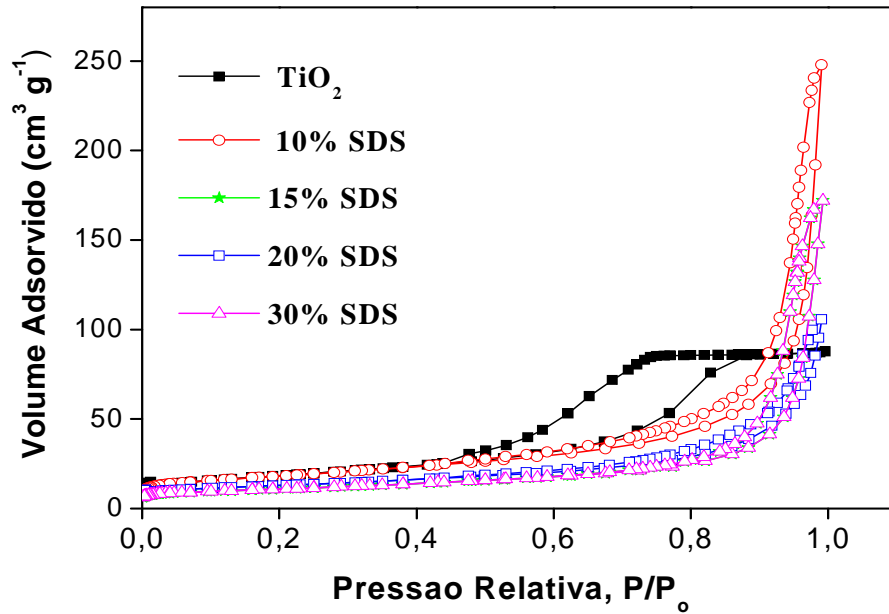


**Figura 44.** Efeito da quantidade de SDS no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos.

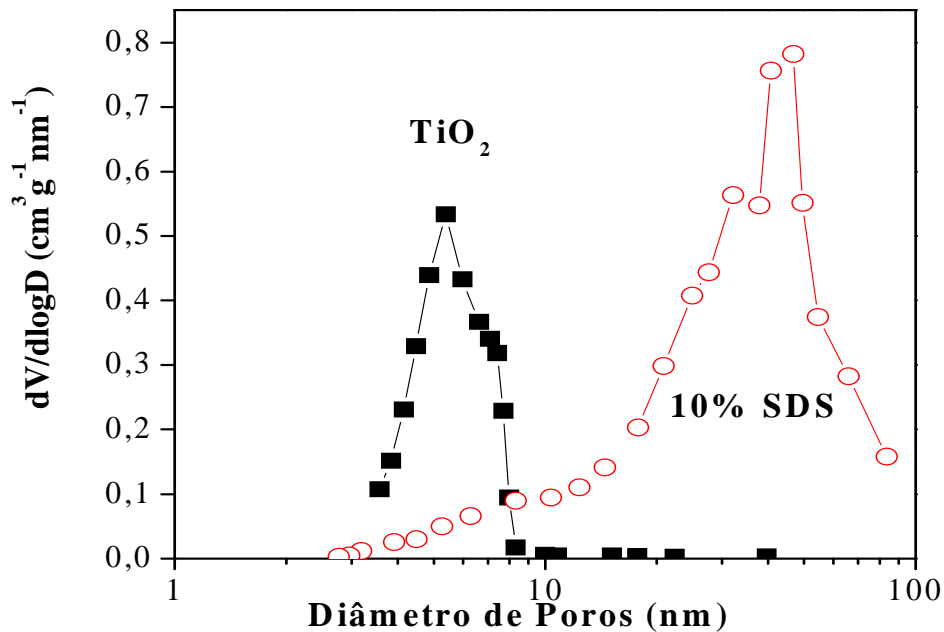
O efeito da emulsificação com 10, 15, 20 e 30% de SDS na mesoporosidade das amostras de  $\text{TiO}_2$  também foi analisada a partir das isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  apresentadas na Figura 45. A isoterma que corresponde a amostra de  $\text{TiO}_2$  preparada sem surfactante exibe um patamar bem definido para valores de  $P/P_0$  próximos de 1 e uma histerese entre adsorção e dessorção característicos de isotermas do tipo IV de materiais mesoporosos. O laço de histerese inclinado e paralelo é típico de histerese tipo H2, observada para poros com formato de garrafa (IUPAC).<sup>105-107</sup> Todas as amostras com SDS apresentaram isotermas de adsorção-dessorção similares. O laço de histerese quase vertical e paralelo corresponde histereses do tipo H1, característico de mesoporos com formato cilíndrico. Além disso, a ausência de um patamar na região da pressão relativa próximo de 1 é típico de isotermas do tipo II, indicando a coexistência de ambos meso e macroporos na estrutura das espumas cerâmicas.<sup>85,105-107</sup> Estas características são consistentes com a distribuição de tamanhos de poros bimodal revelada por porosimetria de Hg (Fig. 43).

A distribuição do tamanho de mesoporos calculada a partir da isoterma de dessorção (Fig. 46) evidencia o efeito do processo sol-emulsão-gel no controle da textura porosa das espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$ . Observa-se uma distribuição estreita de tamanhos de poros de aproximadamente 5,4 nm para a amostra de  $\text{TiO}_2$  preparada sem SDS, e uma larga distribuição de tamanho, com maior frequência de tamanho de poros em aproximadamente 32 nm para a amostra preparada com 10%

de SDS. As demais amostras apresentaram comportamentos semelhantes à amostra com 10% de SDS. Este resultado demonstra que o procedimento sol-emulsão-gel levou a um efetivo controle na textura dos mesoporos formados pelo empacotamento dos grãos de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 45.** Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das espumas de  $\text{TiO}_2$  com a quantidade de SDS e fixando a quantidade de fase apolar em 40%.



**Figura 46.** Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de  $\text{TiO}_2$  preparadas na ausência e com 10% de SDS.

Os valores dos parâmetros texturais característicos da estrutura porosa estão apresentados na Tabela 8. Observa-se um decréscimo na densidade aparente, acompanhado de um aumento na porosidade do material em função da concentração de SDS, o que confirma o papel desempenhado pela fase dispersa (MI + SDS) na formação dos poros. O aumento na área de superfície é consistente com o menor tamanho de cristalito observado para a amostra com 10% de SDS. Além disso, a tendência na diminuição da superfície específica à medida que aumenta a quantidade de SDS é consistente com a variação observada para o tamanho médio de macroporos.

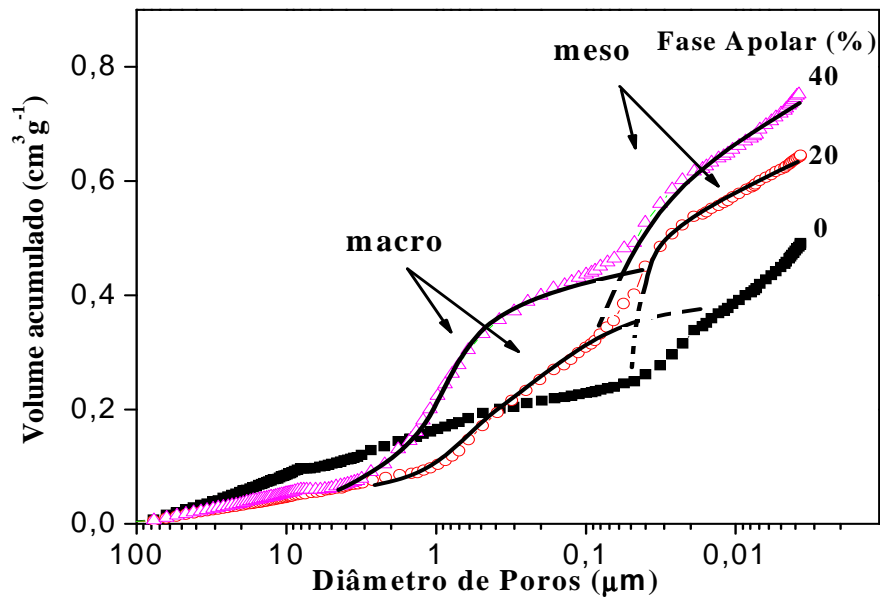
**Tabela 8.** Parâmetros texturais das amostras de TiO<sub>2</sub> preparadas com diferentes quantidades de SDS, tais como, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de macroporos, densidade aparente, porosidade e área de superfície específica.

SDS (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Tamanho médio de macroporos (µm)	Densidade Aparente (g cm <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)	Área de Superfície (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
0	16	-	2,2 ± 0,1	48,0 ± 0,2	50 ± 5
10	12	0,40	1,1 ± 0,1	68,0 ± 2,1	66 ± 3
15	16	0,56	1,2 ± 0,1	68,0 ± 1,4	50 ± 5
20	18	0,62	1,0 ± 0,1	73,0 ± 0,4	45 ± 4
30	16	0,82	0,7 ± 0,1	79,0 ± 0,7	36 ± 3

#### 4.2.3. Efeito da fase apolar na estrutura das espumas:

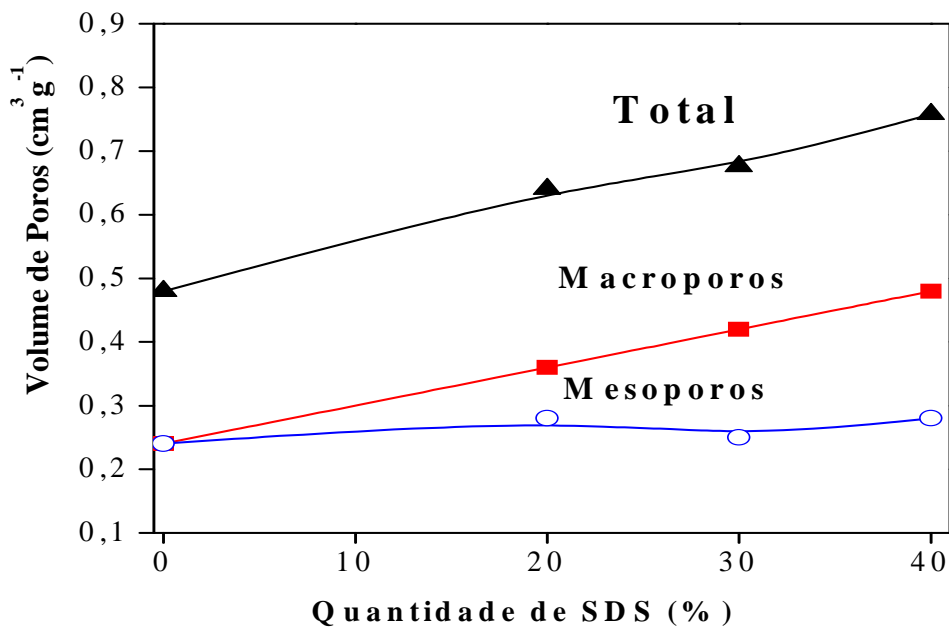
Nesta seção serão apresentados os resultados relacionados ao efeito da quantidade de MI (20, 30 e 40%) mantendo a quantidade de SDS em 30% na porosidade das espumas. A escolha da quantidade de SDS foi feita de acordo com os resultados apresentados anteriormente (seção 4.2.2.) que revelaram a maior porosidade da amostra preparada com 30% de SDS. (Fig. 44 e Tabela 8).

A Figura 47 apresenta os resultados obtidos por porosimetria de Hg onde é possível observar uma pequena quantidade de macroporos para a amostra preparada na ausência da fase apolar e a presença de mesoporos com tamanhos mais frequentes em torno de 0,02 µm. Nas amostras com 20 e 40% de MI a distribuição bimodal constituída por macro e mesoporos é claramente evidenciada.



**Figura 47.** Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de MI.

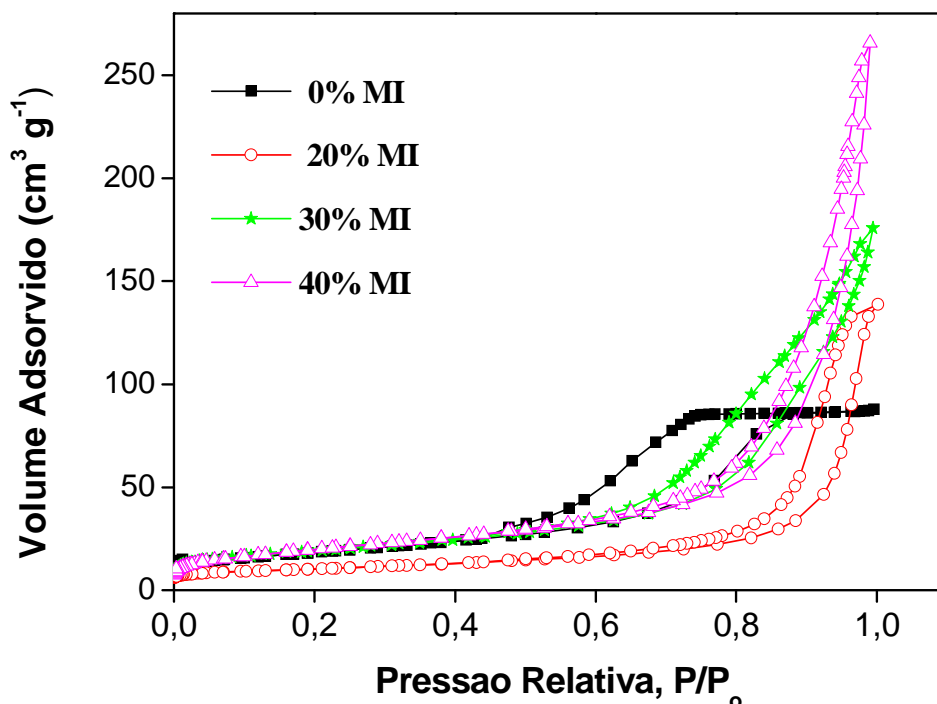
A Figura 48 mostra a contribuição de cada família de poros no volume total de poros das espumas cerâmicas preparadas através da emulsificação com diferentes quantidades de óleo. A amostra de  $\text{TiO}_2$  preparada sem óleo apresenta um baixo volume de macro e mesoporos. Ao adicionar óleo observa-se um aumento linear no volume de macroporos, enquanto que a quantidade de mesoporos permanece constante.



**Figura 48.** Efeito da quantidade de MI no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos.

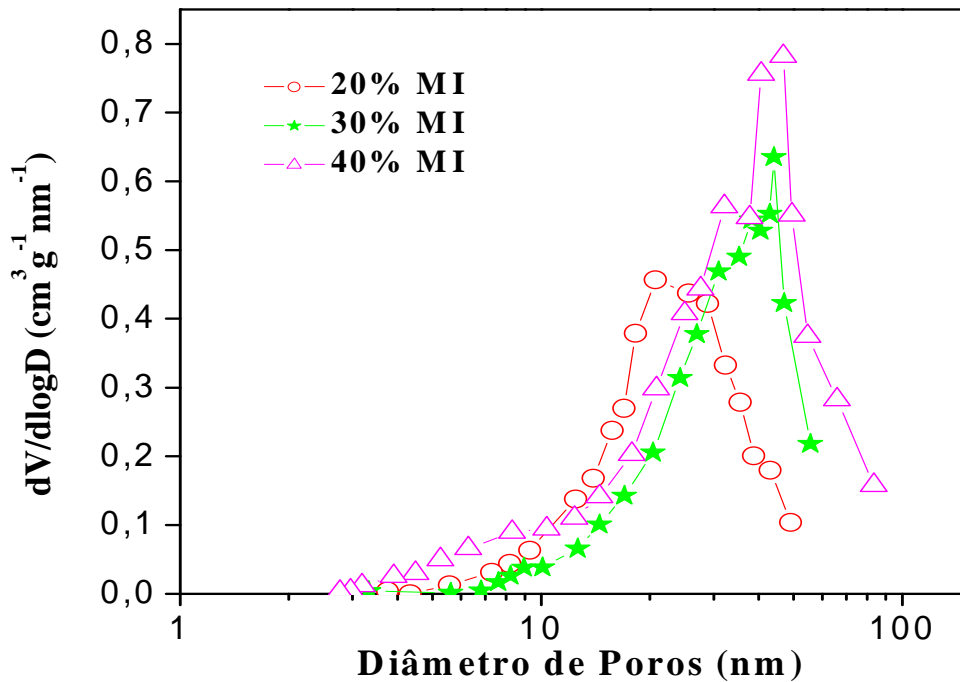
As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para as amostras com diferentes quantidades de MI estão apresentadas na Figura 49. É possível observar comportamentos semelhantes às isotermas apresentadas na seção 4.2.2. A isoterma referente à amostra preparada sem MI é classificada como tipo IV e formato de histerese H2. Na amostra preparada com 20% de MI observa-se um pequeno patamar na região da pressão relativa próximo de 1, enquanto nas amostras com 30 e 40% de MI, observa-se a ausência deste patamar o que é típico de isotermas do tipo II.

Os valores da área de superfície (Tabela 9) estão em concordância com a distribuição de tamanho de mesoporos apresentados na Fig. 50. O maior valor da área de superfície corresponde a amostra preparada sem MI, este valor diminui com o aumento da quantidade de fase apolar devido o crescimento dos mesoporos (Fig. 50 e Tabela 9). Para a amostra com 20% de MI a distribuição de poros teve uma maior frequência em torno de 23 nm, já para as amostras com 30 e 40% a maior frequência está em torno de 40 nm. A amostra com 40% de MI apresentou um maior volume de poros. A densidade aparente diminui com o aumento da quantidade de fase apolar, demonstrando que a adição de óleo contribui efetivamente na criação dos poros.



**Figura 49.** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das espumas de  $TiO_2$  com 30% de SDS, variando a quantidade de fase apolar em 0, 20, 30 e 40%.





**Figura 50.** Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de  $\text{TiO}_2$  preparadas na ausência e com 20, 30 e 40% de MI.

**Tabela 9.** Parâmetros texturais das amostras de  $\text{TiO}_2$ , tais como, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico dos poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de MI.

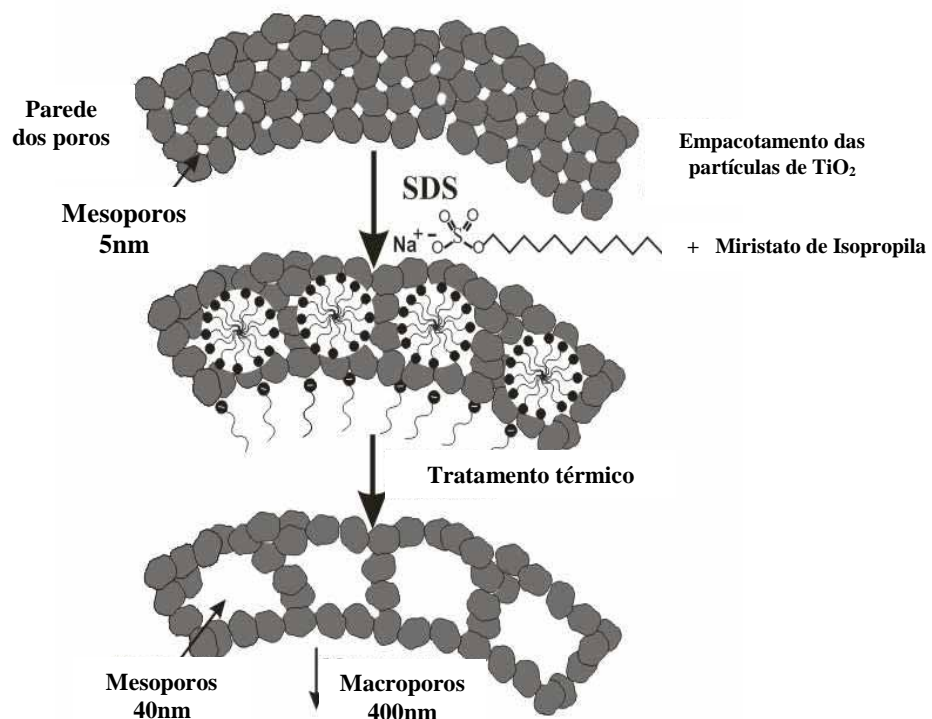
MI (%)	Tamanho médio de macroporos ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio de mesoporos (nm)	Densidade Aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Volume específico de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Porosidade (%)	Área de Superfície ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
0	0,30	16	$1,5 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,0$	$60,0 \pm 0,1$	$56 \pm 3$
20	0,35	23	$1,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,0$	$60,0 \pm 0,1$	$45 \pm 4$
30	0,40	40	$1,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,0$	$68,0 \pm 0,2$	$38 \pm 4$
40	0,80	40	$0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,0$	$79,0 \pm 0,3$	$36 \pm 3$

#### 4.2.4. Proposta de um modelo estrutural

Nesta parte do capítulo foi estudado a formação de espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  pela combinação do método sol-gel e líquidos complexos baseados em gotas de óleo e o surfactante aniônico / SDS. Adições de SDS entre 10 e 30% levaram a formar paredes texturizadas de  $\text{TiO}_2$  em torno dos macroporos formados pela fase oleosa, resultando em uma estrutura hierárquica de poros. O modelo proposto para esses dois níveis hierárquicos de poros é apresentado na Figura 51.

A formação da parede mesoporosa indica que o surfactante interage com a superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$ , levando a uma diminuição da pressão capilar e conseqüentemente uma redução na retração da fase gel da rede inorgânica durante a secagem.<sup>108</sup> A modificação da superfície das partículas pelo surfactante é evidenciada pela redução do tamanho médio de cristalito,  $D$ , sob adição de 10% de SDS.

Ocorre uma interação eletrostática entre grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  do SDS e cargas positivas da superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$ , entretanto um aumento da força iônica pela adição de SDS em quantidades maiores que 10%, dificulta a repulsão eletrostática entre as partículas de  $\text{TiO}_2$ , favorecendo o processo de coalescência levando a um decréscimo na área de superfície específica e um crescimento no tamanho médio de mesoporos (de  $0,032 \mu\text{m}$  a 10% de SDS para  $0,045 \mu\text{m}$  a 30% de SDS). A combinação SDS- $\text{TiO}_2$ /MI também está associado a interações iônicas, como apresentado na Figura 52. A atração eletrostática entre a superfície das partículas de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas com PTSH deve envolver pares iônicos com as moléculas de SDS, enquanto a fase apolar deve ficar no interior hidrofóbico da micela.<sup>70,109</sup>



**Figura 51.** Representação esquemática da estrutura hierárquica de poros para as espumas cerâmicas utilizando o surfactante aniônico SDS.

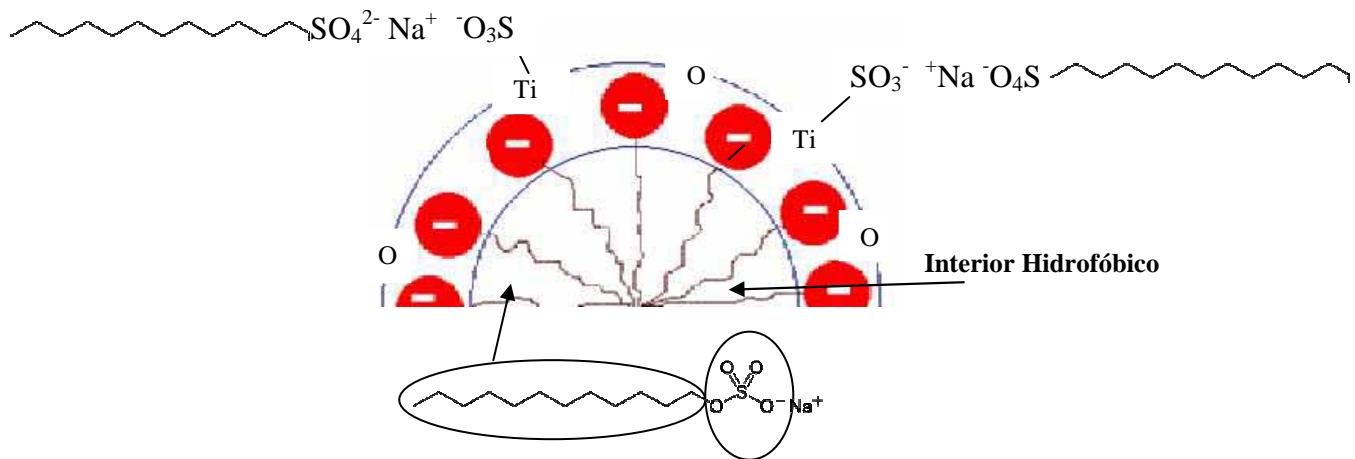
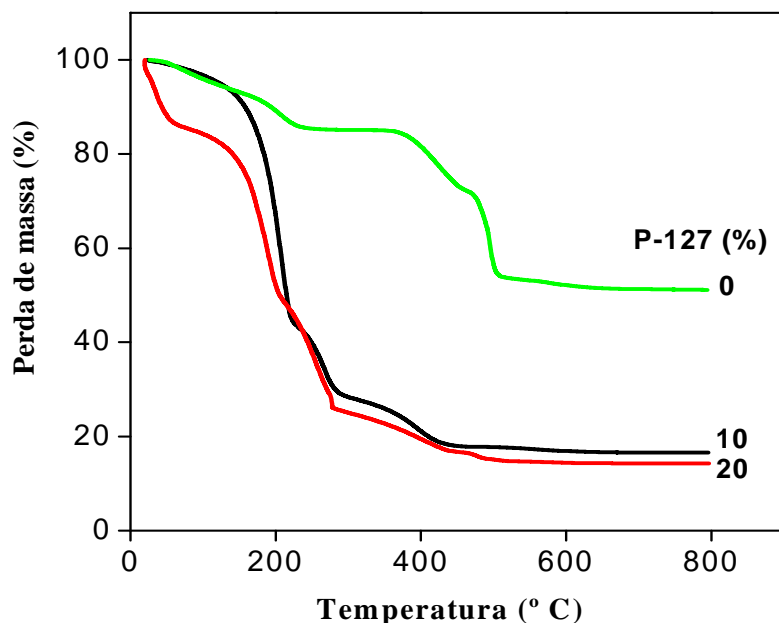


Figura 52. Interações eletrostáticas no sistema  $\text{TiO}_2/\text{SDS}/\text{MI}$ .

### 4.3. Efeito do surfactante Pluronic F 127 (P-127)

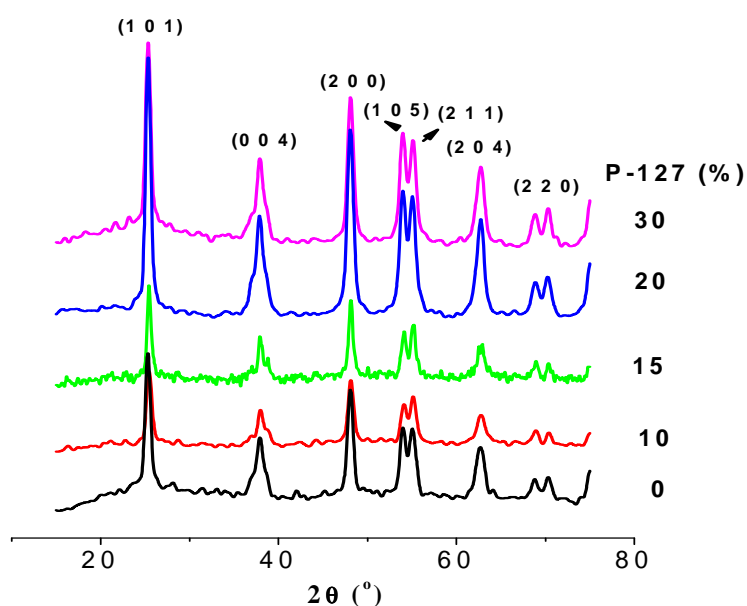
#### 4.3.1. Comportamento térmico, estrutura cristalina e superfície das espumas de $\text{TiO}_2$

O tratamento térmico realizado nas espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  foi definido com auxílio das curvas termogravimétricas. A Figura 53 mostra as análises termogravimétricas para amostras preparadas na ausência e com 10 e 20% de P-127, fixando a quantidade de fase apolar em 40%. Observa-se para as amostras com 10 e 20% de P-127 uma perda de massa abaixo de  $130^\circ\text{C}$  referente a eliminação da água e do álcool. A perda de massa em torno de  $200^\circ\text{C}$  é característica do óleo miristato de isopropila. Observa-se ainda, para ambas as amostras duas perdas de massa no intervalo de  $220\text{-}280^\circ\text{C}$  e  $280\text{-}450^\circ\text{C}$ , esses eventos são atribuídos à eliminação de moléculas de PTSH e demais matérias orgânicas referente ao surfactante P-127.



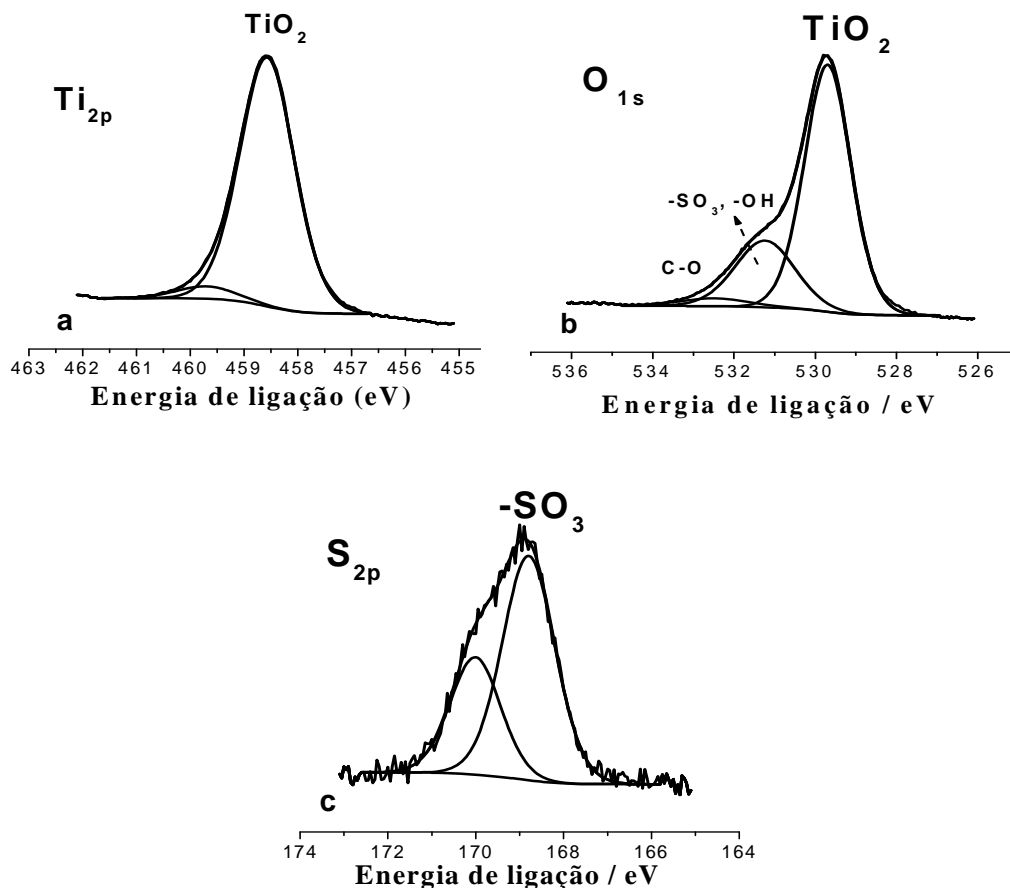
**Figura 53.** Curvas termogravimétricas para as amostras de  $\text{TiO}_2$  com 0, 10 e 20% de P-127.

A Figura 54 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de  $\text{TiO}_2$  preparadas com diferentes quantidades de P-127 (0, 10, 15, 20 e 30%) e fixando a fase apolar em 40% m/m. Em todas as amostras observa-se somente a anatase como fase cristalina do  $\text{TiO}_2$  (X' Pert High Score 04-0477). O tamanho médio de cristalito (D) foi calculado por meio da equação de Scherrer,<sup>8</sup> e os valores obtidos estão apresentados na segunda coluna da tabela 11. Nota-se que com a adição de surfactante leva uma pequena redução no tamanho médio dos cristalitos.



**Figura 54.** Difratogramas de raios-X para as amostras de  $\text{TiO}_2$  preparados com 0, 10, 15, 20 e 30% de P-127.

A Figura 55 apresenta os resultados de XPS para amostra com 20% de P-127. Os picos de titânio e oxigênio correspondem as energias de ligações (EL) de 458,5 eV (Ti2p) e 529,5 eV, respectivamente (Fig. 55a e 55b), estes valores também estão apresentados na Tabela 10. Os valores da posição, área e a razão elemento/Ti de cada componente estão apresentados na Tabela 10. É importante notar que mesmo após a calcinação os grupos  $\text{SO}_3^-$  oriundos do PTSH ainda estão presentes na amostra. A presença das espécies na superfície do cristalito deve contribuir para estabilizar a estrutura anatase mesmo após o tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$ .<sup>110</sup>



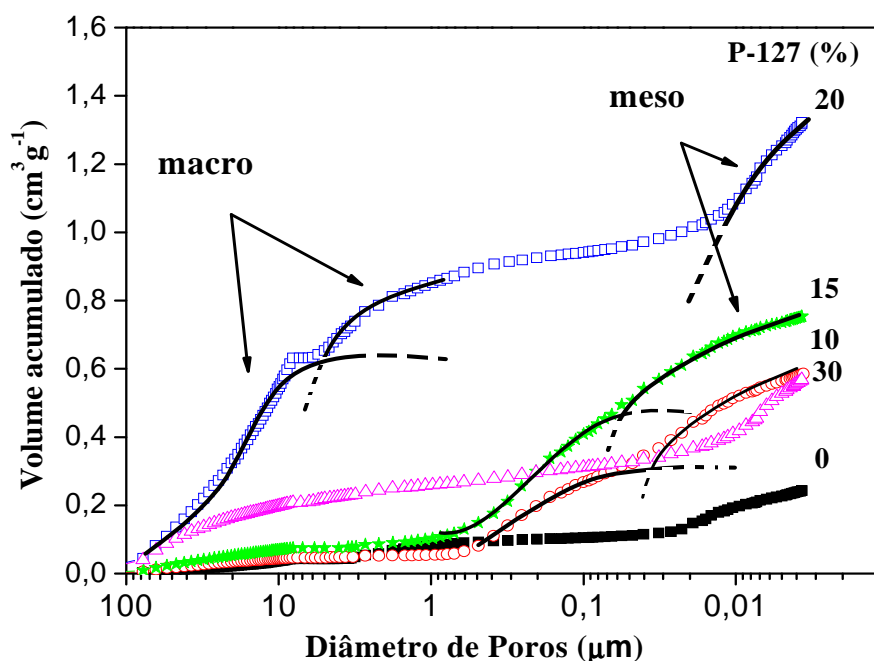
**Figura 55.** Espectro de XPS da espuma cerâmica de  $\text{TiO}_2$  preparada com 20% de P-127: (a) Ti2p, (b) O1s e (c) S2p.

**Tabela 10.** Atribuições das áreas e quantidades relativas dos picos observados nos espectros de XPS para as espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> com 20% de P-127.

Elemento Químico	Atribuições	Energia de Ligação (eV)	Área (%)	Razão Elemento/Ti
Ti2p	TiO <sub>2</sub>	458,5	94,9	-
O1s	TiO <sub>2</sub>	529,5	43,2	1,25
	-SO <sub>3</sub> , -OH	531,1	34,0	0,1
	C-O	532,4	22,8	0,66
S2p	-SO <sub>3</sub>	168,8	98,0	0,1

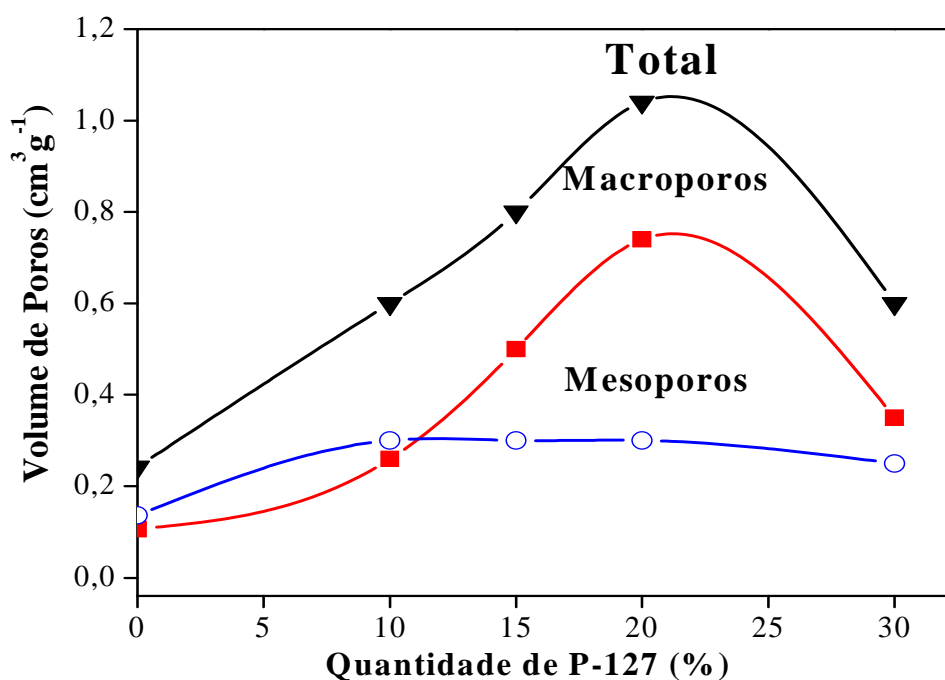
#### 4.3.2. Evolução da estrutura porosa das espumas de TiO<sub>2</sub> com a quantidade de P-127

A influência da quantidade de P-127 na distribuição do tamanho de poros está apresentada na Figura 56. A amostra de TiO<sub>2</sub> preparada sem P-127 exibe um baixo volume de poros com predominância de mesoporos com tamanhos inferiores a 0,02 μm. As amostras preparadas com 10 e 15% de P-127 apresentaram uma larga faixa de tamanho que abrange a região dos macro e mesoporos. Na amostra com 20% duas famílias de macroporos com distribuição mais estreita é observada nas regiões com tamanhos superiores a 2 μm e é possível observar também uma família de mesoporos em torno de 0,010 μm.



**Figura 56.** Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127.

A Figura 57 mostra a contribuição de cada família de poros no volume total de poros da espuma cerâmica preparada através da emulsificação com diferentes quantidades de P-127. A amostra de  $\text{TiO}_2$  preparada sem P-127 apresenta um baixo volume de mesoporos, enquanto a adição de 10% de P-127 e 40% de MI induz um pequeno aumento da quantidade de mesoporos. As demais amostras (15, 20 e 30%) apresentaram volume de mesoporos praticamente constantes. Em relação aos macroporos, um aumento no volume de poros foi observado com o aumento da quantidade de P-127 chegando a um máximo para a amostra com 20% ( $1,1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ). A redução no volume de macroporos para a amostra com 30% de P-127 está associada com a separação de fase que ocorre durante a preparação da espuma, desestabilizando o sistema.

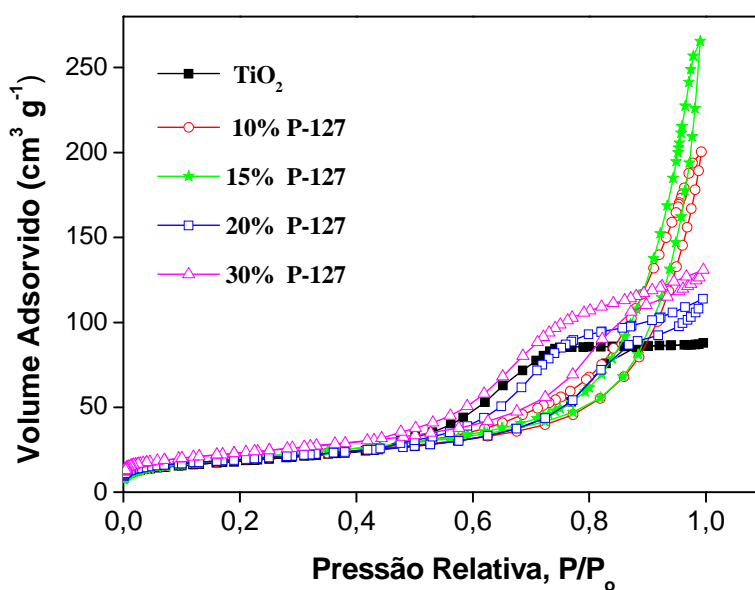


**Figura 57.** Efeito da quantidade de P-127 no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos.

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das espumas preparadas com diferentes quantidades de P-127 estão apresentadas na Figura 58. A isoterma de adsorção correspondente à espuma preparada sem surfactante exibe um patamar bem definido para valores de  $P/P_0$  entre 0,9 e 1 e um laço de histerese entre adsorção e dessorção característicos de isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2. Isto indica a presença de mesoporos com formato de garrafa.<sup>85,107</sup> As isotermas que correspondem as amostras com 10 e 15% de surfactante apresentam laço de

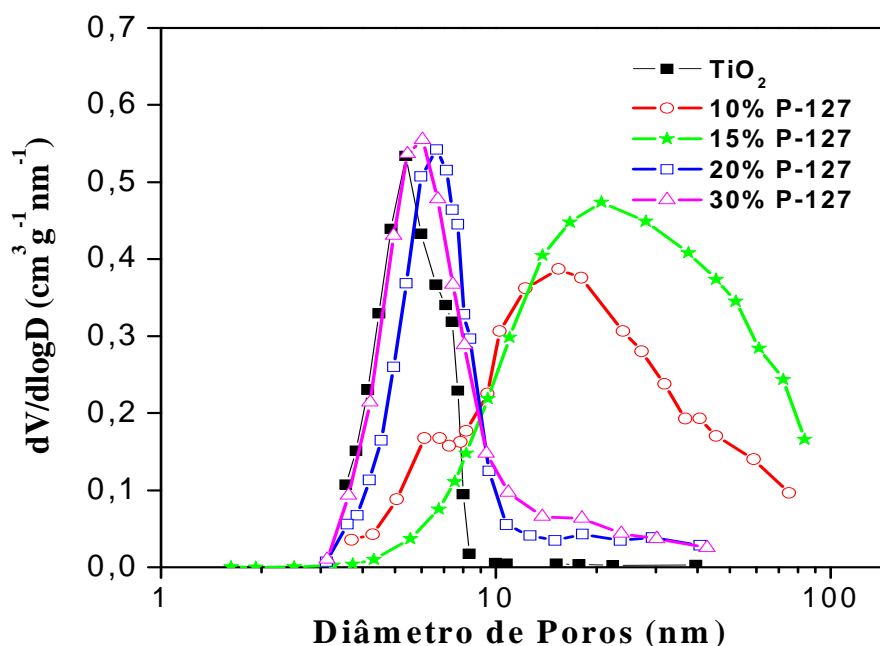
histerese quase vertical e paralelo indicando histereses do tipo H1, e a ausência de um patamar na região da pressão relativa próximo de 1 que é típico de isothermas do tipo II. Isto indica a coexistência de macroporos com mesoporos alongados (cilíndricos). As amostras com 20 e 30% de P-127 apresentaram histerese com duas componentes, caracterizada por uma mais vertical e outra horizontal, mostrando a mistura de histerese tipo H2 e H3. Isto indica que poros em fendas coexistem com poros com formato de garrafa.

As curvas de distribuições de tamanho de mesoporos estão apresentadas na Figura 59. É evidente uma larga distribuição de mesoporos para as amostras com 10 e 15% de P-127. As amostras com 20 e 30% apresentaram uma família estreita de mesoporos entre 3 e 10 nm e outra com uma cauda que vai até 50 nm. Estes resultados condizem com os dados apresentados por porosimetria de Hg. A Tabela 11 apresenta as principais propriedades texturais dos materiais porosos preparados com diferentes quantidades de P-127. Observa-se que a área de superfície aumenta para adição de surfactante até 15%. Observa-se também um decréscimo na densidade aparente, acompanhado de um aumento na porosidade do material em função da quantidade de P-127. A porosidade é máxima para a amostra com 20% de surfactante, confirmando o papel desempenhado pela fase dispersa (MI + P-127) na formação do poro. A diminuição da área de superfície à medida que aumenta a quantidade de surfactante ( $\geq 20\%$ ) é consistente com a variação observada na porosidade.



**Figura 58.** Isothermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das espumas de  $TiO_2$  com a quantidade de P-127 e fixando a quantidade de fase apolar em 40%.





**Figura 59.** Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de  $\text{TiO}_2$  na ausência e com 10, 15, 20 e 30% de P-127.

**Tabela 11.** Parâmetros texturais das amostras de  $\text{TiO}_2$ , tais como, tamanho médio de cristalito, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico de poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127.

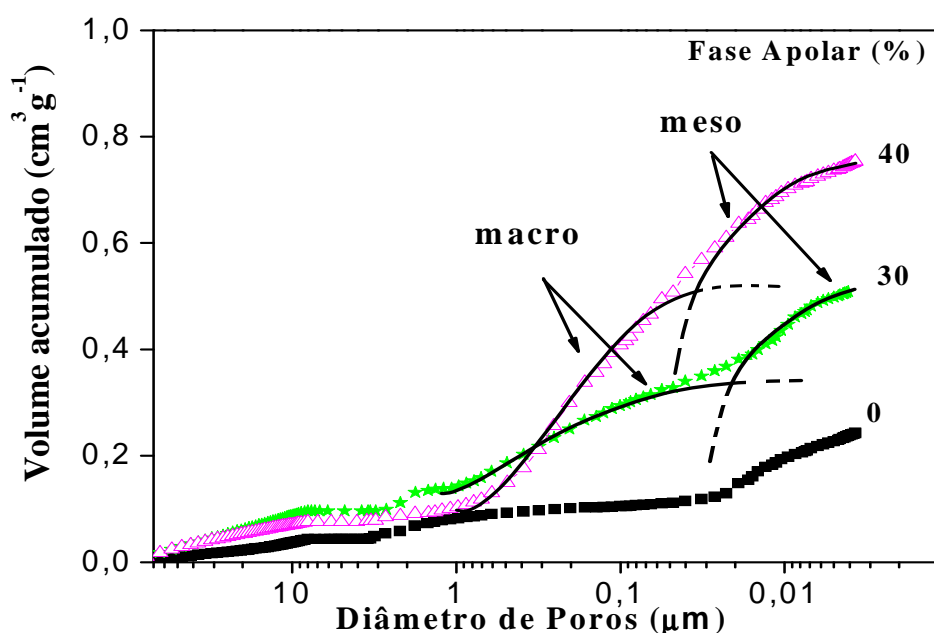
P-127 (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Tamanho médio de macroporos ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio de mesoporos (nm)	Densidade Aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Volume específico de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Porosidade (%)	Área de Superfície ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
0	16	-	5,4	$2,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,0$	$48,0 \pm 0,2$	$50 \pm 5$
10	14	0,12	15	$1,3 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,0$	$71,0 \pm 0,1$	$72 \pm 3$
15	13	0,25	21	$0,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,0$	$78,0 \pm 0,4$	$79 \pm 4$
20	13	18 e 2,6	6,6	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,0$	$82,0 \pm 0,6$	$70 \pm 3$
30	13	10	6,0	$0,8 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,0$	$72,0 \pm 0,4$	$70 \pm 3$

### 4.3.3. Efeito da fase apolar na estrutura das espumas

#### 4.3.3.1. Fixando a quantidade de P-127 em 15%.

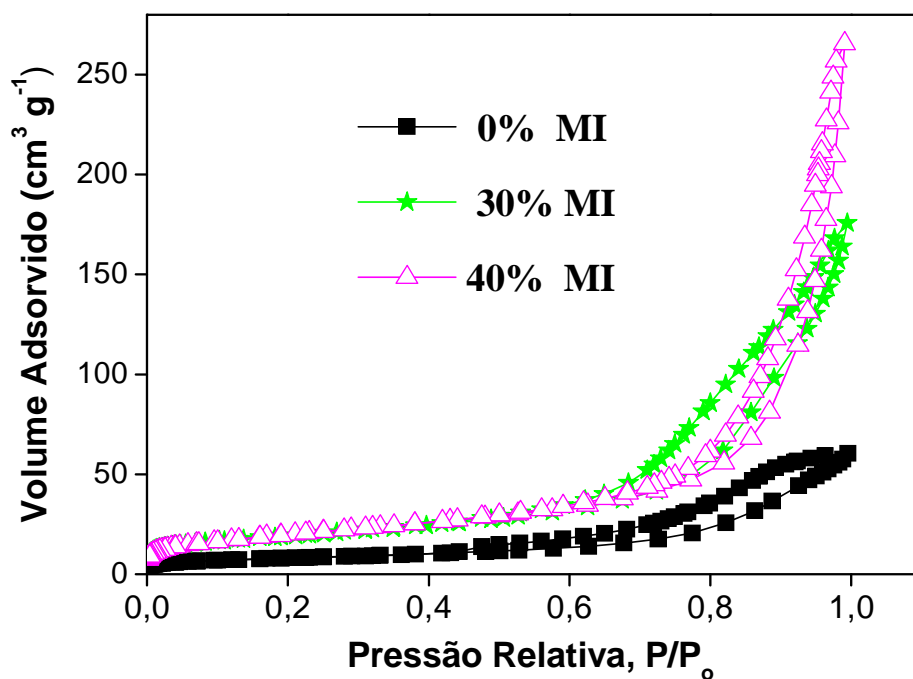
As quantidades de fase apolar estudadas foram 0, 30 e 40% de MI em espumas preparadas com 15% em massa de P-127. Essa escolha se deve a maior área de superfície específica observada para a amostra com 15% de P-127 (Tabela 11). A influência da quantidade de MI na distribuição do tamanho de poros está

apresentada na Figura 60. A amostra de  $\text{TiO}_2$  sem fase apolar apresenta um baixo volume de poros com predominância de mesoporos com tamanho inferior a  $0,02 \mu\text{m}$ . A espuma preparada com adição de 40% de óleo apresenta uma larga distribuição de poros e compreende toda região de tamanho inferior a  $0,60 \mu\text{m}$  e possui o maior volume de poros ( $0,80 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ). A amostra preparada com adição de 30% apresenta duas regiões com distribuições de tamanhos de poros mais frequentes, com famílias em torno de  $0,2 \mu\text{m}$  e outra em  $0,010 \mu\text{m}$ .

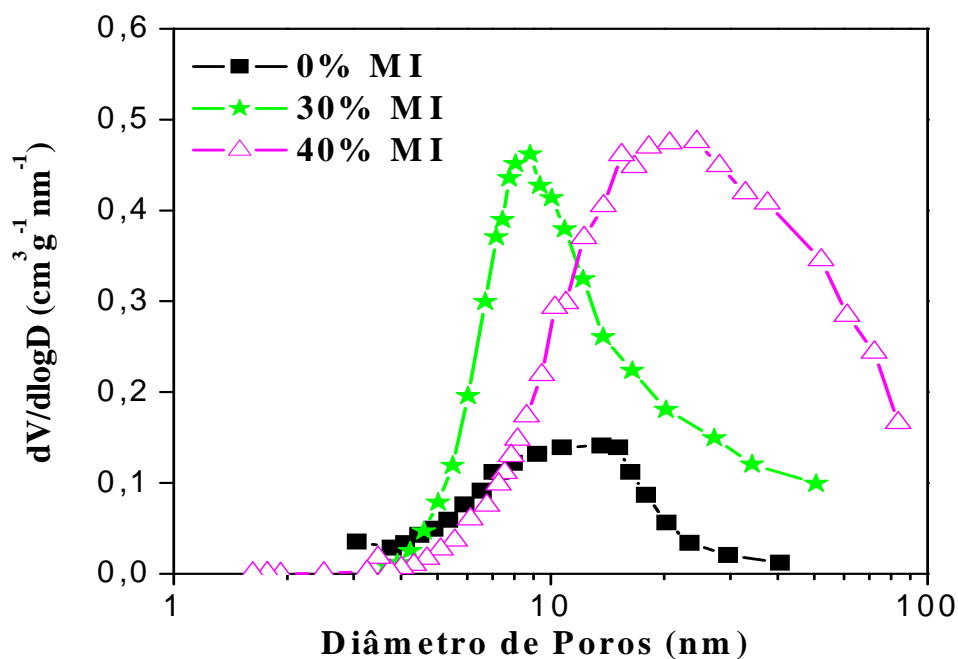


**Figura 60.** Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg das espumas de  $\text{TiO}_2$  na ausência e com 30 e 40% de MI.

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  preparadas com diferentes quantidades de MI estão apresentadas na Figura 61. A amostra sem MI apresenta isoterma do tipo IV e histerese do tipo H2. As isotermas correspondentes às amostras com 30 e 40% de MI apresentaram histereses do tipo H1 e isotermas do tipo II. A Figura 62 apresenta a distribuição de tamanho dos mesoporos. Apenas a amostra com 30% de MI apresentou uma distribuição estreita, com maior frequência em  $8 \text{ nm}$ , as demais amostras apresentaram uma distribuição mais larga de mesoporos.



**Figura 61.** Isothermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das espumas de  $TiO_2$  variando a quantidade de MI (0, 30 e 40%) e fixando a quantidade de P-127 em 15%.



**Figura 62.** Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de  $TiO_2$  variando a quantidade de MI (0, 30 e 40%) e fixando a quantidade de P-127 em 15%.

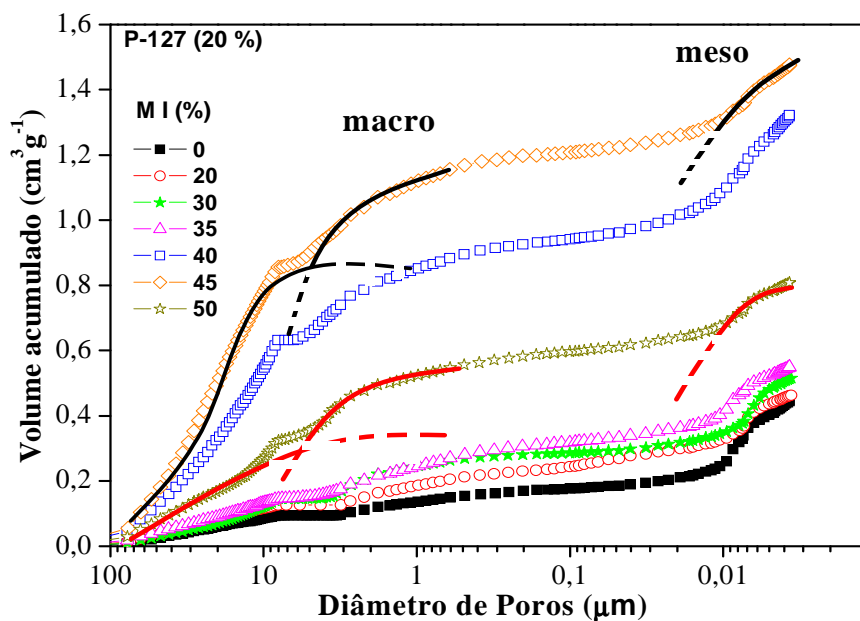
As propriedades texturais das espumas cerâmicas estão apresentadas na Tabela 12. A amostra com 40% de MI apresenta maior volume de poros e área de superfície específica. No entanto, a amostra com 30% de fase apolar apresenta um menor volume de poros, porém com distribuições de mesoporos estreitas.

**Tabela 12.** Parâmetros texturais das amostras de  $\text{TiO}_2$ , tais como, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico de poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de MI.

MI (%)	Tamanho médio de macroporos ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio de mesoporos (nm)	Densidade Aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Volume específico de poros ( $\text{cm}^{-3}\text{g}^{-1}$ )	Porosidade (%)	Área de Superfície ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
0	0,7	11	$1,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,0$	$54,0 \pm 0,1$	$53 \pm 3$
30	0,2	8	$1,3 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,0$	$70,0 \pm 0,2$	$71 \pm 3$
40	0,2	21	$0,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,0$	$78,0 \pm 0,4$	$79 \pm 4$

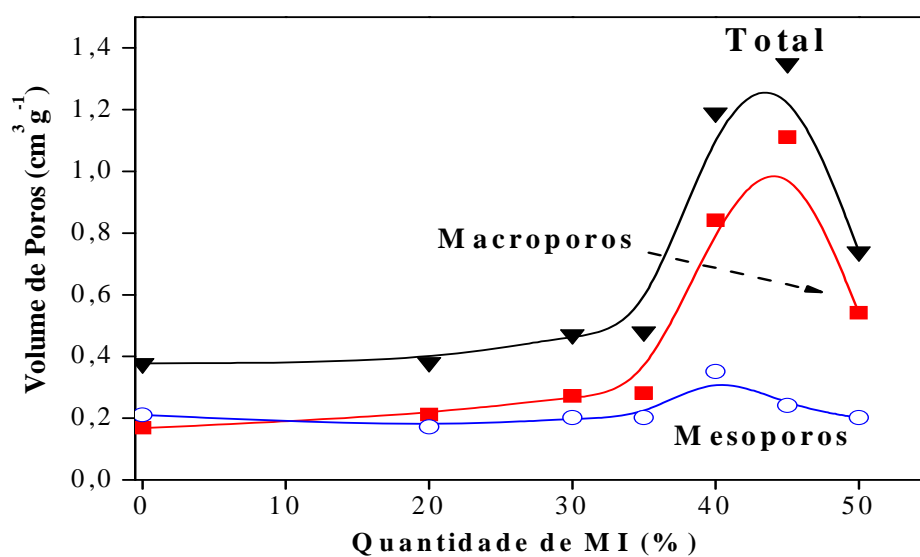
#### 4.3.3.2. Fixando a quantidade de P-127 em 20%.

A amostra com 20% de P-127 e 40% de MI apresenta uma maior porosidade e volume de poros (Fig. 57 e Tabela 11), além de distribuições de meso-macroporos estreitas (Fig. 56). Dessa maneira foram preparadas e caracterizadas espumas cerâmicas com diferentes quantidades de MI (0, 20, 30, 35, 40, 45 e 50%) e mantendo a 20% a quantidade P-127. A Figura 63 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros para as espumas cerâmicas. A amostra de  $\text{TiO}_2$  sem MI apresenta um pequeno volume de poros, com predominância de mesoporos. Nas amostras em quantidades entre 20 a 35% de MI foi possível observar uma pequena variação das famílias macro e mesoporos. As distribuições dos macroporos correspondem basicamente a duas famílias, a primeira referente a um tamanho de poros superior a  $10 \mu\text{m}$ , e a segunda situada entre 8 e  $1 \mu\text{m}$ .



**Figura 63.** Distribuição volumétrica dos poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de MI (0, 20, 30, 35, 40, 45 e 50%) e fixando a quantidade de P-127 em 20%.

A Figura 64 compara o efeito da quantidade inicial de MI na emulsificação no volume ocupado por cada família de poros e no volume total de poros das espumas. Para quantidades de MI <35% o volume de mesoporos das amostras são independentes da quantidade de MI. O volume de macroporos aumenta fortemente para as amostras com 40 e 45% de fase apolar. Esse comportamento demonstra a contribuição efetiva das gotas de óleo imobilizada no seio do gel para a formação dos macroporos na espuma cerâmica final.

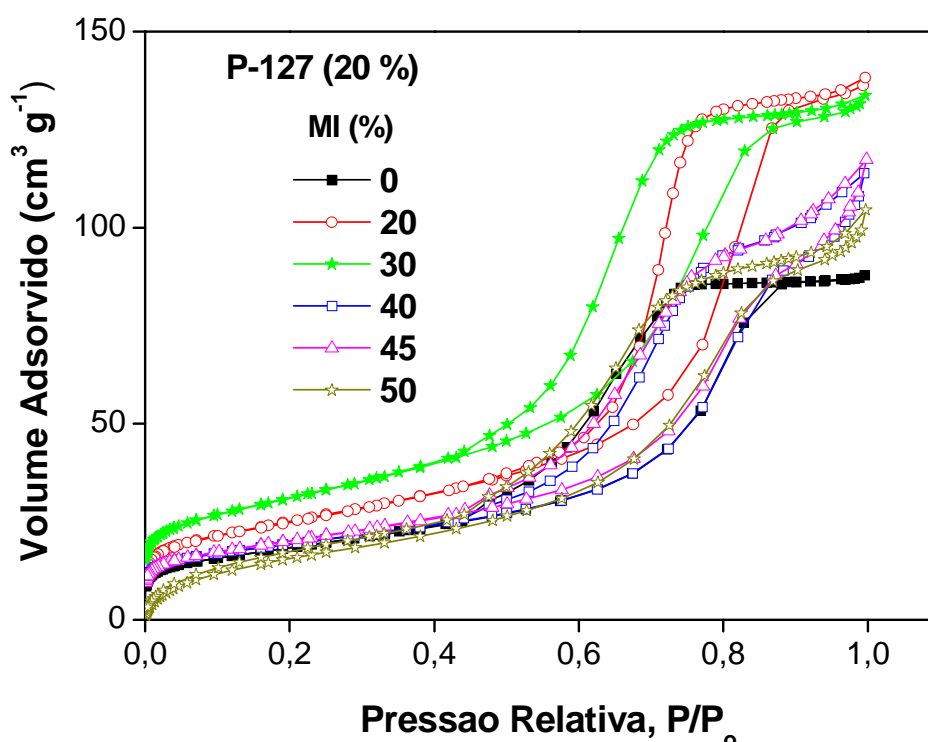


**Figura 64.** Efeito da quantidade de MI nos volumes específicos das famílias meso e macroporos.

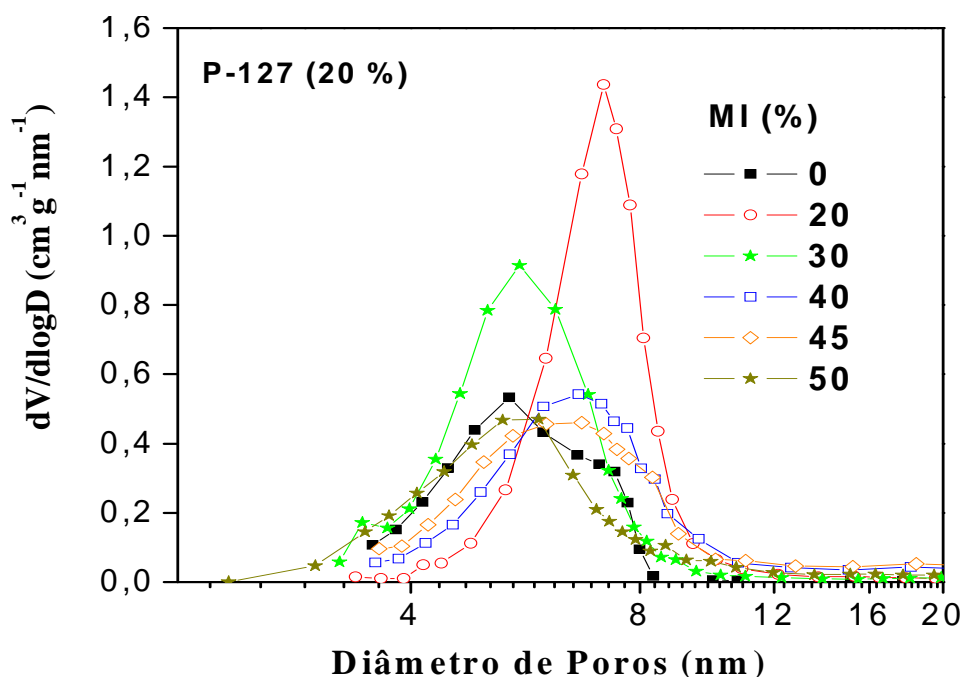
As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das espumas estão apresentadas na Figura 65. As amostras apresentaram isotermas com comportamentos semelhantes, com patamares bem definidos para valores de  $P/P_0$  próximos de 1 e um laço de histerese entre adsorção e dessorção característicos de isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2.

A Figura 66 apresenta a distribuição de tamanho dos mesoporos das amostras preparadas com diferentes quantidades de MI. Observa-se de um modo geral uma estreita distribuição de mesoporos. A amostra preparada sem MI apresenta mesoporos em torno de 5 nm. Para as amostras com 40 e 45% de MI os valores variam de 8 a 10 nm, respectivamente.

As propriedades texturais das espumas cerâmicas são apresentadas na Tabela 13. A amostra com 45% de MI apresentou um maior volume de poros chegando a  $1,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e porosidade de 85%. A densidade aparente diminui continuamente atingindo um mínimo para amostra preparada com 40-45% de óleo. Por outro lado a área de superfície é máxima para a amostra preparada com 30% de óleo. Isto se deve ao efeito do menor tamanho e maior quantidade de mesoporos observado nesta amostra. (Fig. 65 e 66).



**Figura 65.** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das espumas de  $TiO_2$  com a quantidade de MI (0, 20, 30, 35, 40, 45 e 50%) e fixando a quantidade de PF-127 em 20%.



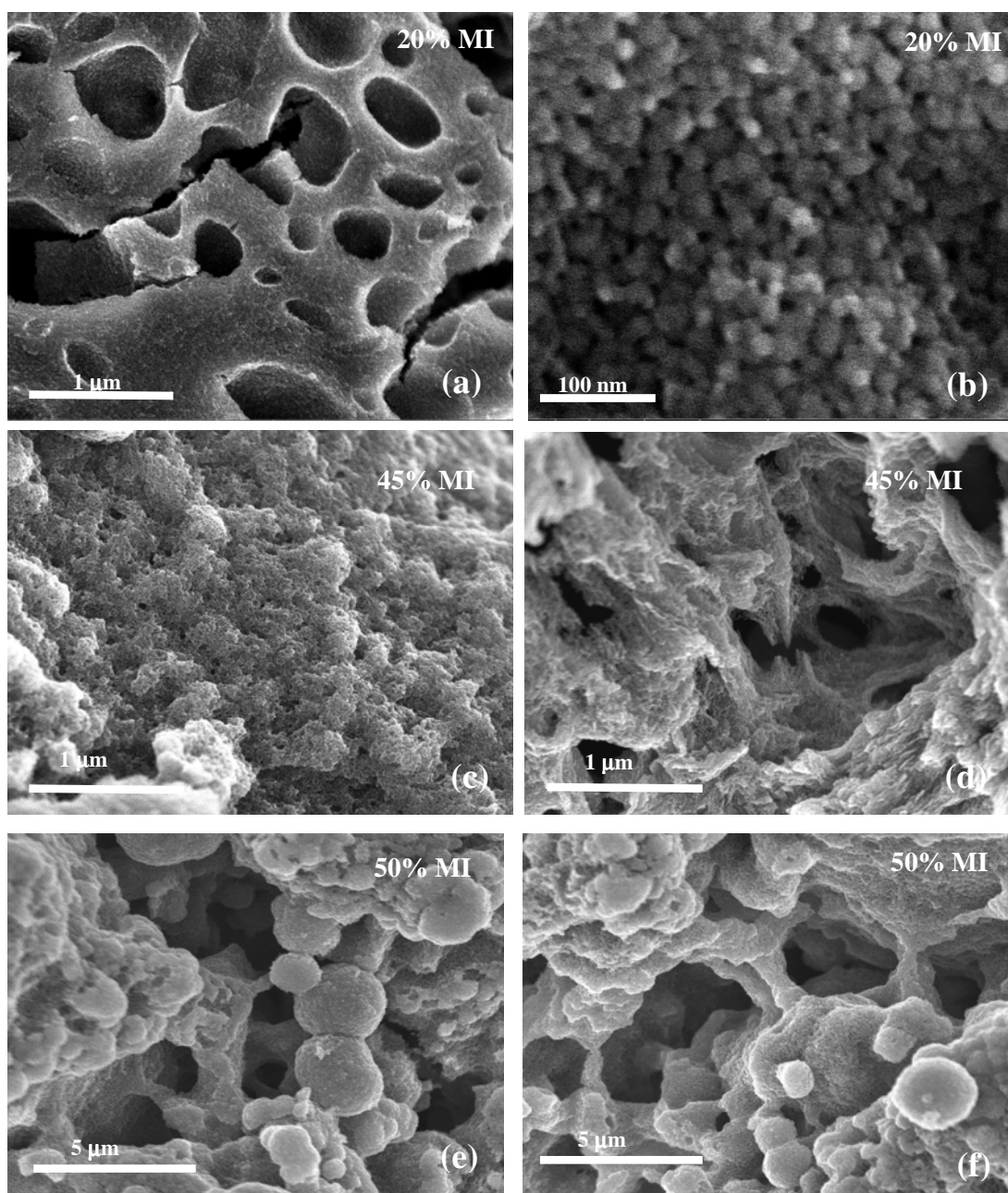
**Figura 66.** Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de  $\text{TiO}_2$  com a quantidade de MI (0, 20, 30, 35, 40, 45 e 50%) e fixando a quantidade de P-127 em 20%.

**Tabela 13.** Parâmetros texturais das amostras de  $\text{TiO}_2$ , tais como, tamanho médio macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico de poros, porosidade e área de superfície específica, preparadas com diferentes quantidades de fase oleosa.

MI (%)	Tamanho médio de macroporos ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio de mesoporos (nm)	Densidade Aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Volume específico de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Porosidade (%)	Área de Superfície ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
0	18 e 0,7	5,5	$2,2 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,0$	$48,0 \pm 0,2$	$55 \pm 3$
20	18 e 0,7	7,2	$1,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,0$	$68,0 \pm 0,5$	$90 \pm 4$
30	18 e 0,7	5,5	$1,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,0$	$70,0 \pm 0,6$	$110 \pm 5$
35	18 e 0,7	-	$1,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,0$	$70,0 \pm 0,4$	$105 \pm 5$
40	18 e 2,6	6,6	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,0$	$82,0 \pm 0,6$	$70 \pm 3$
45	18 e 2,6	6,6	$1,0 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,0$	$85,0 \pm 0,7$	$72 \pm 3$
50	18 e 2,6	6,0	$1,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,0$	$75,0 \pm 0,6$	$63 \pm 3$

As micrografias das amostras preparadas com diferentes quantidades de MI estão apresentadas na Figura 67. Observa-se formação de diferentes estruturas dependendo da quantidade de óleo usada na preparação. Pode-se observar para a espuma cerâmica preparada com 20% de P-127 a formação de macroporos (Fig.

67a) com forma esférica e paredes mais densas de  $\text{TiO}_2$ . Na Fig. 67b observa-se os mesoporos formados pelo empacotamento de grãos de  $\text{TiO}_2$ . As estruturas das espumas mudam com quantidades de MI maiores que 40%. Para as amostras com 45% a emulsificação (P-127+MI) favorece a formação de macroporos (Fig. 67c e 67d) e as paredes de  $\text{TiO}_2$  formadas ao redor desses macroporos são porosas. A amostra com 50% observa-se um maior volume e tamanho de macroporos que estão mais próximos uns dos outros, com paredes de  $\text{TiO}_2$  porosa ao redor desses poros, que correspondem aos mesoporos (Fig. 67e e 67f).



**Figura 67.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras de titânia preparadas com diferentes porcentagens em massa de MI. (a e b) 20%, (c e d) 45%, (e e f) 50% de MI.



#### 4.3.4. Proposta de um modelo estrutural

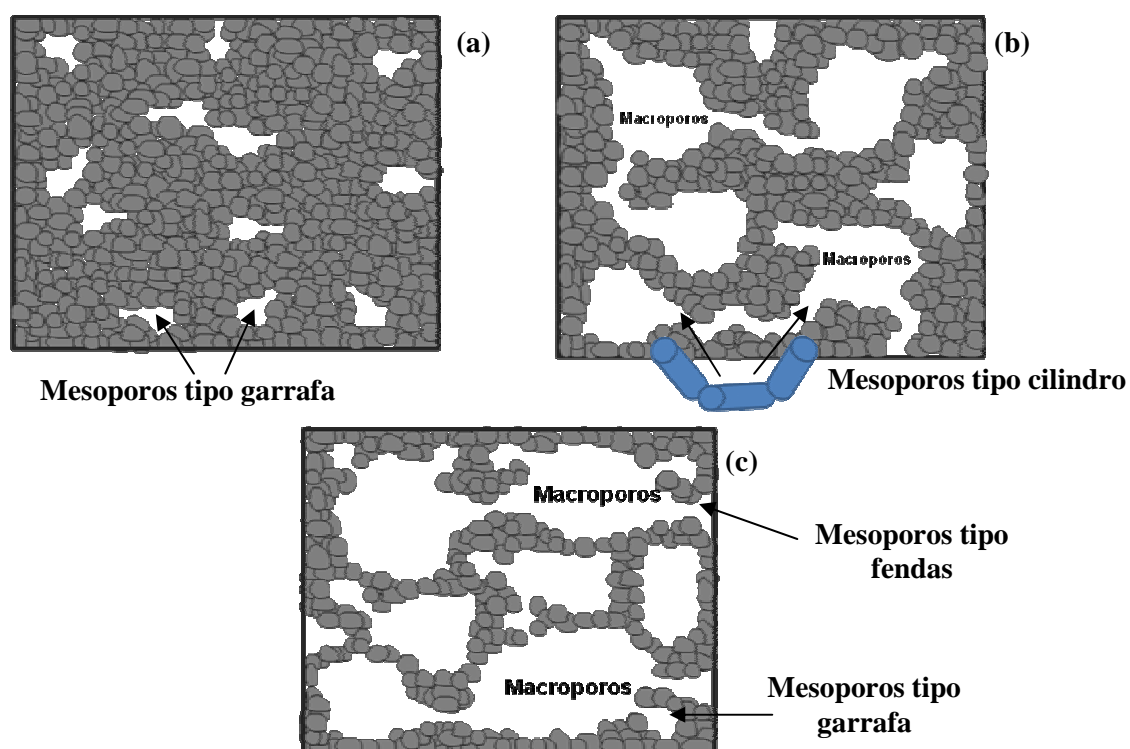
Nesta seção foi estudada a formação de espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  pela combinação do método sol-gel e líquidos complexos baseados em gotas de óleo e o surfactante não iônico / P-127. O emprego de P-127 em concentrações superiores a 10% possibilita texturizar as paredes dos macroporos formados pela fase oleosa, resultando em uma estrutura hierárquica de poros. A contribuição relativa de cada família e o tamanho médio de macroporos pode ser ajustada com o controle da quantidade de P-127.

Um modelo estrutural das espumas cerâmicas para diferentes concentrações de P-127 é proposto na Figura 68. A amostra preparada sem surfactante apresenta mesoporos com formato idealizado de garrafa que são obtidos do empacotamento das partículas de  $\text{TiO}_2$  (Figura 68a) ao passo que a adição de P-127 (10 e 15%) favorece a formação de macroporos interconectados com mesoporos. Nas amostras preparadas com essas quantidades de P-127 os mesoporos apresentam formas cilíndricas e estes cilindros estão distribuídos por toda a estrutura (Fig. 68b). Para amostra com 20% de P-127 há um aumento no volume (de 0,2 para  $1,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) e tamanho de macroporos (de 0,12 para  $2,6 \mu\text{m}$ ), os mesoporos presentes nesta estrutura porosa apresentam uma mistura dos formatos de garrafas e fendas. O aumento no volume e no tamanho dos macroporos explica a diminuição na área de superfície específica do material. A obtenção de mesoporos com formatos de fendas também foram obtidos por Wang et al.<sup>110</sup>

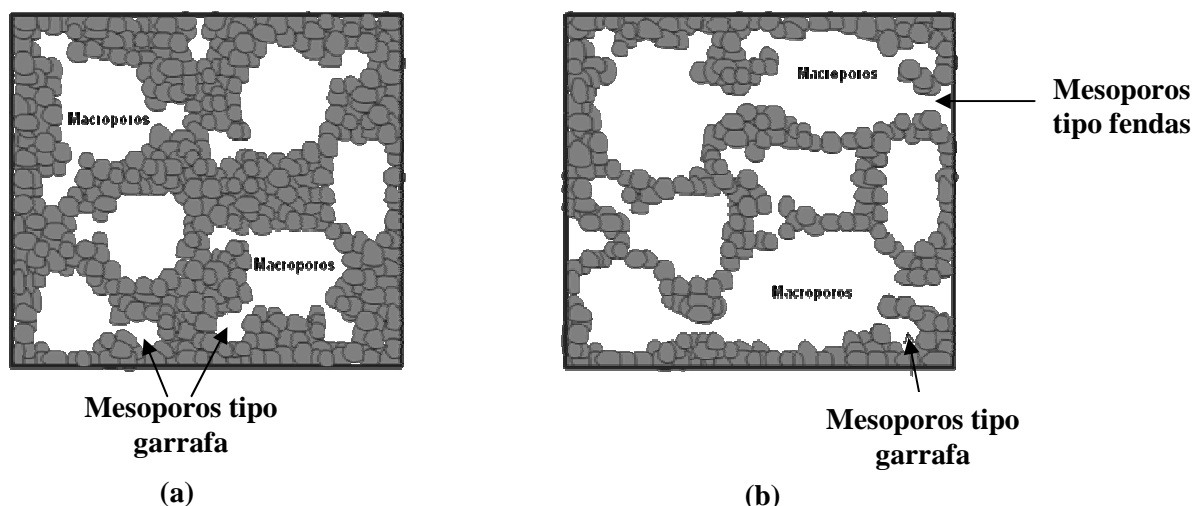
Pode-se observar também a efetiva contribuição da fase apolar na formação dos macroporos das espumas cerâmicas com 20% de P-127 (Fig. 63). A estabilização das emulsões (Suspensão de  $\text{TiO}_2$ / P-127/ MI) só são obtidas em quantidades de fases apolares maiores que 35%. A influência da adição de óleo na estrutura final das espumas cerâmicas é proposta pelo modelo apresentado na Figura 69. A amostra com 20% de MI apresenta macro e mesoporos em sua estrutura. Os mesoporos apresentam uma estreita distribuição no tamanho de poros (5,5 nm) e formato tipo garrafa, enquanto os macroporos apresentam tamanho médio em torno de  $0,7 \mu\text{m}$ . Com a adição de 50% de MI, observa-se um aumento na quantidade e no tamanho (de  $0,7$  para  $2,6 \mu\text{m}$ ) dos macroporos, enquanto a quantidade e tamanho dos mesoporos permanecem a mesma, apresentando formato tipo garrafa e de fendas. Tamanhos semelhantes de mesoporos foram

encontrados na literatura. Arconata et al. obtiveram uma larga distribuição de tamanho variando de 1 a 10 nm. As áreas superficiais obtidas variaram entre 28 e 68  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>8</sup> Valores de área de superfície maiores ( $> 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) foram obtidos por Calleja e Colaboradores usando o P-123 como surfactante, os materiais obtidos apresentaram apenas mesoporos em sua estrutura e baixo volume de poros ( $0,342 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ).<sup>73</sup> Liu et al. obtiveram materiais com estruturas hierárquicas de poros e valores de área de superfície máximo em torno de  $117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e os mesoporos possuíam formatos esféricos.<sup>111</sup> Zhao et al. mostraram a formação de  $\text{TiO}_2$  anatase com estrutura macro-mesoporosa utilizando o surfactante P-123, a média do tamanho de mesoporos obtidos foi em torno de 6,7 nm com formato de garrafa (histerese H2) e área de superfície de  $143,34 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>112</sup>

Os valores de áreas de superfícies ( $50 \text{ a } 110 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) associada a estrutura hierárquica de poros com estreita distribuição no tamanho de poros obtidas para as espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  usando o surfactante P-127 apresentadas neste trabalho são análogas as encontradas na literatura. Esses materiais macro-mesoporos podem ser usados em aplicações como, fotocatalise e processos de separação, especialmente em macromoléculas e sistemas viscosos, em que, poros largos são necessários para o transporte de massa através da estrutura dos poros.



**Figura 68.** Representação esquemática da estrutura hierárquica de poros das espumas cerâmicas preparadas com diferentes quantidades de P-127 (a) 0%, (b) 10% e (c) 20%.



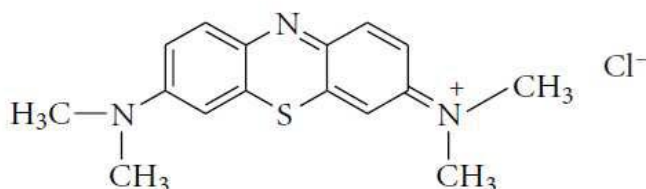
**Figura 69.** Representação esquemática da estrutura hierárquica de poros para as espumas cerâmicas preparadas com diferentes quantidades de MI e 20% de P-127 (a) 20% de MI e (b) 50% de MI.

#### 4.4. Testes Fotocatalíticos

Foram realizados testes fotocatalíticos de degradação do corante azul de metileno. O azul de metileno (MB) é um corante catiônico (formula estrutural está ilustrada na Figura 70) e é amplamente utilizado no tingimento de algodão, lã e seda. A existência de resíduos do corante na água leva a queimaduras nos olhos, náuseas, vômitos e diarreia. Vários estudos apresentam a eficiência do óxido de titânio na degradação do MB. Yao, J. et al. mostraram que diferentes tamanhos de partículas e o efeito de acidez influenciam na eficiência fotocatalítica.<sup>113</sup> Os autores observaram que partículas de  $\text{TiO}_2$  com tamanhos próximos de 20 nm apresenta uma elevada eficiência na degradação do corante, contudo essa eficiência decresce na ordem de  $\text{pH } 2 > \text{pH } 9 > \text{pH } 7$ .<sup>113</sup>

Estudos sobre a eficiência da fase cristalina, porosidade, área de superfície específica e deposição de metais na superfície do óxido na degradação do MB também foram relatados. Yang et al. mostraram que a atividade catalítica do  $\text{TiO}_2$  aumenta com aumento do volume e do tamanho de poros do material.<sup>114</sup> Contudo estudos têm proposto que a atividade catalítica do óxido também está relacionado com a densidade de sítios ativos na superfície, não apenas a área superficial. O aumento da densidade de sítios ativos na superfície do óxido pode ocorrer através da modificação com ânions ( $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{PO}_3^-$  e  $\text{WO}_4^{2-}$ ). Essas modificações visam alterar a natureza fotônica do  $\text{TiO}_2$ , como mudança de energia da banda de gap e a

estabilidade térmica.<sup>115</sup> Outro fator que pode alterar a atividade do fotocatalisador é a presença de fases secundárias coexistindo com a fase cristalina do óxido (TiO<sub>2</sub> anatase).<sup>19-21</sup>

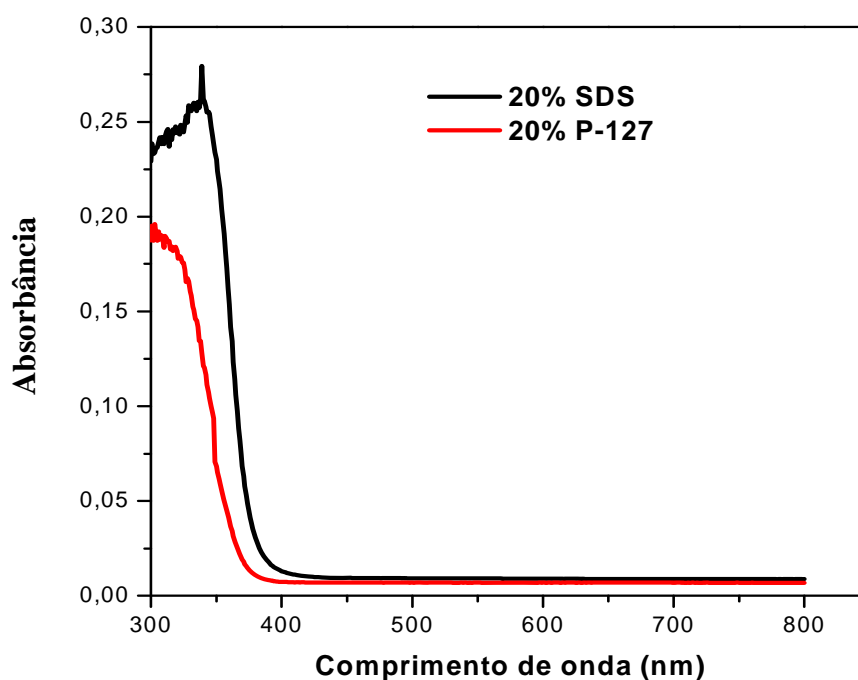


**Figura 70.** Fórmula estrutural do corante azul de metileno.<sup>110</sup>

Neste trabalho, as amostras utilizadas na degradação do MB foram as espumas preparadas com 20% de SDS e 40% de MI (esta amostra não foi lavada em água) e 20% de P-127 e 40% de MI. Como exposto na seção 4.2.1, a amostra obtida com SDS apresenta fase secundária (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e deslocamento no pico de Ti2p para valores maiores de energia de ligação (Figura 40b). A espuma preparada com P-127 apresenta grande porosidade e elevado volume de poros (Fig. 57 e Tabela 11), além de distribuições de meso-macroporos estreitas. Além das espumas descritas também foram realizados testes para o TiO<sub>2</sub> obtido na ausência de surfactante e com o azul de metileno puro. Os espectros de absorção na faixa do UV-Vis para as amostras com 20% de SDS e 20% de P-127 estão apresentados na Figura 71. É possível observar deslocamentos na banda de absorção. A amostra com 20% de SDS desloca para comprimento de onda maior em relação à espuma com 20% de P-127. A partir das curvas de UV vis foi possível calcular a energia para excitação dos elétrons da banda de valência para a de condução ( $E_g$ ).

Os valores de  $E_g$  são determinados traçando uma tangente à região de máxima inclinação da curva de absorção obtendo-se assim, o comprimento de onda ( $\lambda_g$ ) característico da borda de absorção do catalisador. Substituindo o valor obtido na equação 21, determina-se o valor de  $E_g$ . Nesta equação,  $h$  é a constante de Planck e  $c$  é a velocidade da luz.<sup>113</sup>

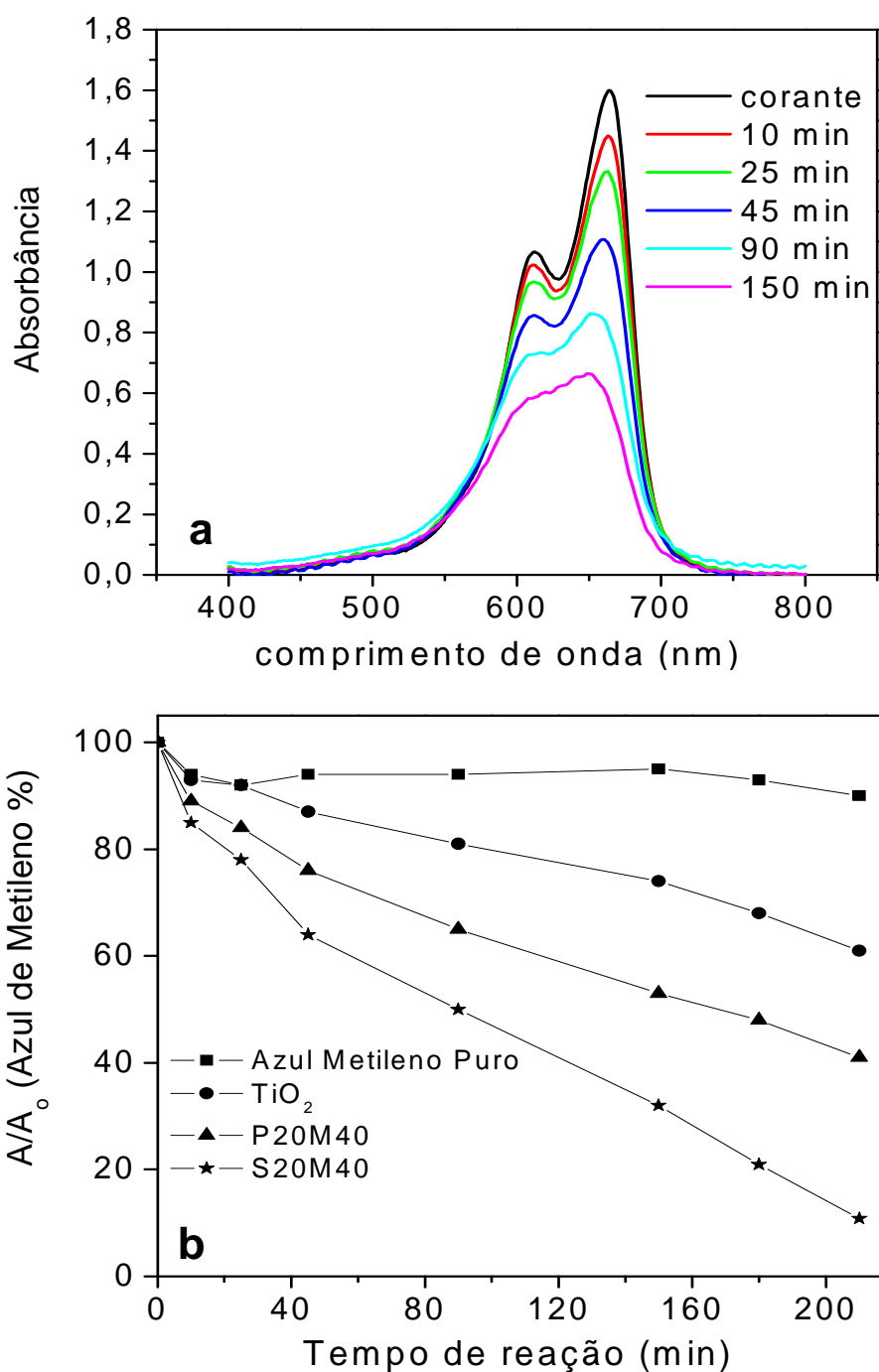
$$E_g = hc\lambda_g^{-1} \quad (21)$$



**Figura 71.** Espectros de absorção das espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  com 20% de SDS e 20% de P-127.

Os valores de  $E_g$  para a amostra com 20% de P-127 é de 3,36 eV, enquanto que o valor obtido para a amostra preparada com 20% de SDS foi de 3,23 eV, valores menores de  $E_g$  tem positivo efeito na ativação da reação fotocatalítica.<sup>116</sup>

A Figura 72a ilustra as mudanças ocorridas nos espectros de absorção da solução aquosa do corante azul de metileno usando 20% de SDS e 40% de MI. Cada curva corresponde ao espectro 0, 10, 25, 45, 90 e 150 minutos de irradiação. Pode se observar uma diminuição gradual nos picos de máxima absorção, indicando a descoloração do azul de metileno. A Figura 72b mostra a proporção de perda de cor em função do tempo, obtida para as soluções de azul de metileno, depois de submetidas a tratamento fotocatalítico. Observa-se que em um tempo de 200 minutos há uma maior descoloração da solução do corante que possui como catalisador a amostra com 20% de SDS. Esse resultado pode estar associado a diferentes fatores, tais como, valores de  $E_g$ , fase secundária  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e a influência do sódio e/ ou sulfato na rede do  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 72.** (a) Espectros de absorção das soluções aquosas do corante azul de metileno irradiado na presença da amostra com 20% de SDS (b) proporção de perda de cor em função do tempo, obtida para as soluções de azul de metileno, depois de submetidas a tratamento fotocatalítico.

## ***Capítulo 5:***

### ***Conclusões e perspectivas futuras***

## Conclusões

O estudo por SAXS dos fenômenos de agregação e gelatinização termo-induzidas das suspensões de  $\text{TiO}_2$  com diferentes razões  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti}$  permitiu determinar o mecanismo de agregação irreversível das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  durante os momentos iniciais de envelhecimento. Destaca-se mudanças significativas na estrutura dos agregados de nanopartículas observadas para a suspensão com razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 2,3$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti} = 0,34$  em relação às demais amostras.

O estudo durante a transição sol-gel termo-induzida das suspensões de  $\text{TiO}_2$  com razões de  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 2,3$  e  $\text{PTSH}/\text{Ti} = 0,34$  permitiu revelar o mecanismo de agregação das nanopartículas. Foi demonstrada a possibilidade em aumentar de maneira controlada a temperatura de transição sol-gel com o aumento do tempo de envelhecimento a  $60^\circ\text{C}$ . Isto permitiu atingir temperaturas de gelatinização próximas a ambiente para a suspensão envelhecida por 21 horas, uma condição que confere versatilidade na estabilização cinética dos moldes moles usados no processamento das espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$ . O mecanismo de crescimento dos agregados na suspensão envelhecida ocorre em duas etapas: A primeira etapa assegura a agregação dos pares de partículas, enquanto a segunda corresponde ao crescimento de estruturas fractais. Valores obtidos de dimensão fractal próximos de 2,0 indicam que o crescimento dos agregados ocorre por um processo do tipo cluster-cluster limitado por difusão (DLCCA).

Espumas cerâmicas de titânia foram produzidas pela combinação do processo de gelatinização da suspensão com líquidos complexos formados por micelas de surfactante e óleo. Os volumes totais de poros foram aumentados através da emulsificação com 40% m/m de miristato de isopropila. Além disso, as distribuições volumétricas de tamanho dos poros mostram claramente as contribuições de cada concentração de surfactante para o aumento total da porosidade das espumas cerâmicas. O conjunto de resultados obtidos evidenciam que contribuição relativa de cada família e o tamanho médio de macroporos pode ser finamente ajustada a partir da quantidade de surfactante. Isto permitiu demonstrar a viabilidade do casamento das gotas de óleo e micelas de surfactantes



com o método sol-gel para a produção de espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  com estruturas hierárquicas meso-macroporosa.

As amostras preparadas com P-127 apresentaram grande volume de poros ( $1,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), distribuição estreita de meso/macroporos, porosidade elevada chegando a quase 90%, além de terem morfologias dependentes da quantidade de fase apolar usada na preparação. Espumas formadas por ambos os surfactantes (SDS/PF-127) revelaram uma única fase cristalina,  $\text{TiO}_2$  anatase. Os resultados observados em teste fotocatalítico com corante azul de metileno mostrou que a descoloração total do corante ocorre após 200 min de reação para a espuma preparada com 20% de SDS e 40% de MI.

### **Perspectivas futuras**

O estudo de  $\text{TiO}_2$  com estrutura hierárquica de poros mostra ser um vasto e produtivo campo a ser explorado visando aprimorar a atividade fotocatalítica para a degradação de compostos poluentes. O emprego de diferentes surfactantes permite a obtenção de materiais com características estruturais diferentes, as quais podem ser de extrema relevância para o desempenho do catalisador, tais como: área superficial, porosidade, tamanho de poros e superfícies modificadas com grupos  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Assim, é importante aprofundar os testes fotocatalíticos a partir da análise das diferentes amostras obtidas no trabalho, principalmente para as amostras preparadas com SDS que foram lavadas, e não possui a fase secundária  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O efeito dessa fase e dos íons  $\text{SO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  na superfície das espumas necessitam de um estudo mais detalhado, com o intuito de entender a influência desses compostos na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ . Além disso é importante comparar a eficiência desses compostos com fotocatalisadores comerciais, como Degussa P-25, por exemplo.

O outro estudo a ser realizado é a modificação superficial das espumas cerâmicas com metais como Ag e Cu, por exemplo, esses metais melhoram a eficiência do catalisador.

É interessante também explorar novos semicondutores tanto na preparação de espumas cerâmicas com estrutura hierárquica de poros quanto sua aplicação no processo de fotocatalise.

## Referências

- 1 FUJITA, K. et al. Morphological control and strong light scattering in macroporous monoliths prepared via a colloid-derived sol-gel route. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, n. 6, p. 511-518, Oct. 2006.
- 2 VIEIRA, F. T. G. **Influência dos contra-íons (antimônio ou molibdênio) em pigmentos à base de TiO<sub>2</sub>**: Cr. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- 3 WATSON, D. et al. Preparation of nanosized crystalline TiO<sub>2</sub> particles at low temperature for photocatalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 6, n. 2, p. 193-207, Jan. 2004.
- 4 NOLAN, N. T. et al. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel-synthesized TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 36, n. 113, p. 16151-16157, Aug. 2009.
- 5 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5/8, p. 53-229, Jan. 2003.
- 6 OH, Y. C. et al. Mechanisms of catalyst action in the TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation and cis-trans isomerization of maleic and fumaric acid. **Applied Catalysis B**, v. 54, p. 105-114, 2004.
- 7 TACHIKAWA, T. et al. Formation of the dimmer radical cation of aromatic sulfide on the TiO<sub>2</sub> surface during photocatalytic reaction. **Langmuir**, v. 20/25, n. 11, p. 4327-4329, 2004.
- 8 ARCONATA, N. et al. Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO<sub>2</sub>-anatase films prepared by sol-gel process. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, n. 1/2, p. 101-107, Sept. 2007.
- 9 PHONTHAMMACHAI, N. et al. Structural and rheological aspect of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> synthesized via sol-gel process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2/3, p. 261-271, Sept. 2003.
- 10 YU, C. Y. et al. Preparation of thermally stable mesoporous TiO<sub>2</sub> powder and its gas sensor application. **Electrochemistry**, v. 71, n. 6, p. 475-480, 2003.
- 11 PARMAR, K. P. S. et al. A simple method for producing mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with elevated photovoltaic performance. **Scripta Materialia**, v. 62, n. 5, p. 223-226, Nov. 2010.
- 12 FROST, M. B. et al. Sensory perception of fat in milk. **Food Quality and Preference**, v. 12, n. 5/7, p. 327-336, Sept. 2001.
- 13 SALVADOR, A. et al. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, n. 2, p. 301-306, Feb. 2000.

14 ZHU, X. L. et al. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. **Biomaterials**, v. 25, n. 18, p. 4087-4103, Aug. 2004.

15 KITANO, M. et al. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, n. 1, p. 1-14, May 2007.

16 NOGUEIRA, R. F. P. et al. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, jul. 1997.

17 VAMATHEVAN, V. et al. Effects of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ag}^+$  ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water. **Catalysis Today**, v. 68, n. 1, p. 201-208, July 2001.

18 UBONCHONLAKATE, K. et al. Photocatalytic disinfection of *P. aeruginosa* bacterial Ag-doped  $\text{TiO}_2$  film. **Procedia Engineering**, v. 32, n. 2, p. 656-662, Mar. 2012.

19 PARIDA, K. M. et al. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n. 2, p. 231-237, Feb. 2007.

20 SAMANTARY, S. K. et al. Physico-chemical characterisation and photocatalytic activity of nanosized  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  towards degradation of 4-nitrophenol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 198, n. 1/2, p. 277-287, May 2003.

21 MOHAPATRA, P. et al. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 170, n. 2, p. 189-194, Mar. 2005.

22 DALAI, A. K. et al. Synthesis and characterization of sulfate titania solid acid catalysts. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 10, p. 3869-3878, Aug. 1998.

23 WANG, R. et al. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 388, p. 431-432, July 1997.

24 RIBEIRO, C. et al. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. **Chemical Physics**, v. 6, n. 4, p. 690-696, Apr. 2005.

25 LEE, E. J. H. et al. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. **Chemical Physics**, v. 328, n. 1/3, p. 229-235, Sept. 2006.

26 PEDRAZA, F. et al. Obtention of  $\text{TiO}_2$  rutile at room temperature through direct oxidation of  $\text{TiCl}_3$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 4, p. 445-448, 1999.

27 YIN, S. et al. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 137, n. 1/3, p. 45-48, June 2003.

- 28 NAGAVENI, K. et al. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, n. 2, p. 83-93, Mar. 2004.
- 29 MATSUMOTO, Y. et al. New electrochemical method to prepare mesoporous titanium (IV) oxide photocatalyst fixed on alumina substrate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 17, p. 4204-4209, Apr. 2000.
- 30 THOMAS, R. et al. Liquid injection MOCVD of TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> thin films from [Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(tbaoc)<sub>2</sub>]: film properties and compatibility with [Sr(thd)<sub>2</sub>]. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 22/23, p. 9135-9140, Sept. 2007.
- 31 COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255-259, Dec. 2006.
- 32 TANG, F. et al. Preparation of macroporous titania from nanoparticle building blocks and polymer templates. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 8, p. 735-740, July 2003.
- 33 LIU, K. et al. Large-pore mesoporous nanocrystalline titania thin films synthesized through evaporation-induced self assembly. **Materials Letters**, v. 59, n. 26, p. 3308-3310, Nov. 2005.
- 34 KAMINSKI, R. C. K. et al. Thermo-reversible sol-gel transition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with surface modified by p-toluene sulfonic acid. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 2, p. 193-198, Jan. 2010.
- 35 LINS, R. F. et al. Formation of TiO<sub>2</sub> ceramic foams from the integration of the sol-gel method with surfactants assembly and emulsion. **Journal Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 224-229, Feb. 2012.
- 36 BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
- 37 HIRATSUKA, R. S. et al. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 2, n. 18, p. 171-180, ago. 1994.
- 38 JAFELICCI JUNIOR, M. et al. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 9-13, maio 1999.
- 39 SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. 185 p.
- 40 SOLOVIEV, A. et al. Nucleation stage in the Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> sol-gel process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 19, p. 4175-4180, Apr. 2001.
- 41 WANG, C. C. et al. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 11, p. 3113-3120, Sept. 1999.

42 SCHUBERT, U. et al. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35/36, p. 3701-3715, June 2005.

43 DOEUFF, Y. et al. Synthesis and solid 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, n. 25, p. 4439-4445, Dec. 1989.

44 DAY, V. W. et al. Dodecatitanates: a new family of stable polyoxotitanates. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 115, n. 18, p. 8469-8470, Sept. 1993.

45 GUENET, J. M. **Thermoreversible gelation of polymers and biopolymers**. London: Academic Press, 1992. 280 p.

46 KAMMER, H. et al. Upper and lower critical solution temperature behaviour in polymer blends and its thermodynamic interpretation. **Polymer**, v. 30, n. 5, p. 888-892, May 1989.

47 FANG, J. **Thermoreversible gelation, crystallization and phase separation kinetics in polymer solutions**. 2008. 258 f. Dissertation (Doctor in Chemical Engineering) - Polytechnic Institute, Faculty of Virginia, Blacksburg, 2008.

48 LIMA, E. C. O. et al. Thermoreversible gel formation from aqueous aluminum polyphosphate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 2, p. 309-315, Jan. 1994.

49 CHIAVACCI, L. A. et al. Role of the surface state and structural feature in the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 3995-4004, Oct. 2004.

50 KAMINSKI, R. C. K. et al. Thermo-reversible sol-gel transition of surface modified titanium poly oxo building blocks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 3, p. 1416-1423, Jan. 2010.

51 GUO, L. et al. Physical gelation of gelatin studied with rheo-optics. **Macromolecules**, v. 36, n. 26, p. 10009-10020, Sept. 2003.

52 CHIAVACCI, L. A. et al. Structural and phenomenological characterization of the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 4, p. 986-993, Mar. 1998.

53 SANTOS, E. P. et al. Formation of zirconia foams using the thermostimulated sol-gel transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, n. 1/3, p. 143-150, June 2002.

54 ALVES ROSA, M. A. et al. Zirconia foams prepared by integration of the sol-gel method and dual soft template techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42/44, p. 4786-4789, Nov. 2008.

- 55 MANAIA, E. B. et al. Liquid crystalline formulations containing modified surface TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by sol-gel process. **Journal Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 251-257, 2012.
- 56 SCHRAMM, L. L. **Fundamentals and applications in the petroleum industry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 621 p.
- 57 JAYASINGHE, S. N. et al. A novel method of forming open cell ceramic foam. **Journal of Porous Materials**, v. 9, n. 4, p. 265-273, Sept. 2002.
- 58 PENG, H. X. et al. Microstructure of ceramic foams. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 7, p. 807-813, Aug. 2000.
- 59 GOUVÊA, D. et al. Utilização de uma resina preparada pelo método da solução líquida de citratos como ligante durante a preparação de filtros cerâmicos à base de alumina. **Cerâmica**, v. 45, n. 295, p. 150-154, May 1999.
- 60 DAS, D. et al. Isopropylation of benzene over sulfated ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed-oxide catalyzt. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, n. 2, p. 271-284, Apr. 2003.
- 61 PLESCH, G. et al. Reticulated macroporous ceramic foam supported TiO<sub>2</sub> for photocatalytic applications. **Materials Letters**, v. 63, n. 3/4, p. 461-463, Nov. 2008.
- 62 ORTEGA, F. S. et al. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via gelcasting em biorreator para tratamento anaeróbico de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p.199-203, dez. 2001.
- 63 RICHARDSON, J. T. et al. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. **Applied Catalysis A: General**, v. 250, n. 2, p. 319-329, Sept. 2003.
- 64 HAKIM, S. H. et al. A comparative study of macroporous metal oxides synthesized via a unified approach. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 10, p. 2027-2038, Mar. 2009.
- 65 MARTINS, L. et al. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1/2, p. 268-275, July 2010.
- 66 DESSOURCES, A. H. et al. Multiscale characterization of hierarchically organized porous hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2713-2720, Dec. 2011.
- 67 YANG, X. Y. et al. Hierarchically structured functional materials: synthesis strategies for multimodal porous networks. **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, n. 12, p. 2265-2307, Nov. 2009.
- 68 STUART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, Mar. 2006.

69 ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. Cap. 1, 7-8.

70 MITRA, A. et al. Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide using self-assembly of sodium dodecyl sulfate and benzyl alcohol systems as templates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1/3, p. 66-72, Mar. 2008.

71 CHAE, W. S. et al. Templating route to mesoporous nanocrystalline titania nanofibers. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3072-3074, May 2005.

72 PASSOS, A. R. et al. Design of hierarchical porous aluminas by using one-pot synthesis and different calcination temperatures. **Journal Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 242-250, 2012.

73 CALLEJA, G. et al. Study on the synthesis of high-surface-area mesoporous TiO<sub>2</sub> in the presence of nonionic surfactants. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 10, p. 2485-2492, Dec. 2003.

74 CARN, F. et al. Anatase and rutile TiO<sub>2</sub> macrocellular foams: air-liquid foaming sol-gel process towards controlling cell sizes morphologies and topologies. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 62-66, Jan. 2005.

75 IMHOF, A; PINE, D. J. et al. Preparation of titania foams. **Advanced Materials**, v. 11, n. 4, p. 311-314, Oct. 1998.

76 WU, Q. L. et al. Hierarchically porous titania thin film prepared by controlled phase separation and surfactant templating. **Langmuir**, v. 27, n. 15, p. 9557-9566, June 2011.

77 PAUL, S. B. et al. Template-assisted electrostatic spray deposition as a new route to mesoporous, macroporous, and hierarchically porous oxide films. **Langmuir**, v. 27, n. 5, p. 1972-1977, Oct. 2011.

78 WANG, X. et al. Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania. **Langmuir**, v. 21, n. 6, p. 2552-2559, Feb. 2005.

79 YU, J. et al. Preparation and photocatalytic activity of multi-modally macro/mesoporous titania. **Research on Chemical Intermediates**, v. 35, n. 6/7, p. 653-665, Dec. 2009.

80 CRAIEVICH, A. F. Small angle X-ray scattering by nanostructured materials. In: SAKKA, R. A. (Org.). **Handbook of sol-gel science and technology**. New York: Kluwer Publishers, 2005. v. 2, p. 161-189.

81 BENDORE DOS SANTOS, L. R. et al. Sol phase and sol-gel transition in SnO<sub>2</sub> colloidal suspensions. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 1, p. 609-613, June 2000.



82 CAETANO, B. L. et al. *In situ* simultaneous UV-vis/SAXS and UV-vis/XAFS time-resolved monitoring of ZnO quantum dots formation and growth. **Journal of Physical Chemistry C**, v.115, n. 11, p. 4404-4412, Mar. 2011.

83 RIBEIRO, E. S. et al. **Princípios básicos de XAS e XPS**. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/02/24/principiosbasicos-de-xas-e-xps/>>. Acesso em: 01 maio 2012.

84 SIERVO, A. **Estudo de níveis de caroço dos metais de 5º período por espectroscopia de elétrons (XPS e Auger)**. 1998. 112 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

85 WEBB, P. A. Volume and density determinations for particle technologists. **Micromeritics Instrument Corporation**, 2001. p. 1-16. Disponível em: <[www.particletesting.com/docs/density\\_determinations.pdf](http://www.particletesting.com/docs/density_determinations.pdf)>. Acesso em: 10 jan. 2012.

86 GREG, S. J. et al. **Adsorption, surface area and porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1997. p. 116-132.

87 WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **The Physical Review**, v. 17, n. 3, p. 273-283, Mar. 1921.

88 MEAKIN, P. Models for colloidal aggregation. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 39, p. 237-267, Oct. 1988.

89 MEAKIN, P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. **Physical Review Letters**, v. 51, n. 13, p. 1119-1122, 1983.

90 WONG, E. M. et al. Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 40, p. 7770-7775, 1998.

91 HUANG, F. et al. The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 38, p. 10470-10475, 2003.

92 GRATZ, H. Ostwald ripening: new relations between particle growth and particle size distribution. **Scripta Materialia**, v. 37, n. 1, p. 9-16, July 1997.

93 LIFSHITZ, I. M. et al. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 19, n. 1/2, p. 35-50, Apr. 1961.

94 PENN, R. L. et al. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 10, p. 1549-1557, May 1999.

- 95 LEE, E. J. H. et al. Oriented attachment: an effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 109, p. 20842-20846, Oct. 2005.
- 96 PENN, R. L. et al. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: insights from nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. **American Mineralogist**, v. 83, n. 9-10, p. 1077-1082, 1998.
- 97 PENN, T. L. et al. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 969-971, July 1998.
- 98 KOHLLBRECHER, J. **Manual de instruções para a utilização do programa SASFit**. Disponível em: <[HTTP://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html](http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html)>. Acesso em: 18 ago. 2011.
- 99 PONTON, A. et al. Rheology of titanium oxide based gels: determination of gelation time versus temperature. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 162, n. 1/3, p. 177-192, Mar. 1999.
- 100 KAMINSKI, R. C. et al. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2175-2180, Apr. 2005.
- 101 OKU, M. et al. Removal of inelastic scattering part from Ti2p XPS spectrum of TiO by deconvolution method using O1s as response function. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 105, n. 2/3, p. 211-218, July 1999.
- 102 CAPPELLETTI, G. et al. XPS study of the surfactant film adsorbed onto growing titania nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 2, p. 519-524, Feb. 2006.
- 103 RUAN S. et al. Surface state studies of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 69, n.1-3, p. 7-9, Mar. 2000.
- 104 CASTRO, K. M. **Reatividade de intermediarias em matriz de carbono. Reação com nucleófilos**. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- 105 HUANG, D. et al. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> materials with high specific area using inorganic acids as catalysts. **China Particuology**, v. 3, n. 3, p. 176-180, Mar. 2005.
- 106 KIM, D. S. et al. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, n. 323, p. 110-118, Feb. 2007.
- 107 SANTILLI, C. V. et al. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, fev. 1994.

108 PRAKASH, S. S. et al. Silica aerogel films at ambient pressure via surface derivatization and reversible drying shrinkage. **Nature**, v. 375, n. 431, p. 439-443, Mar. 1995.

109 MINATTI, E. **Interação entre polímeros e surfactantes**. 2007. 164 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2007.

110 WANG, X. et al. Microstructure and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> film coated on aluminum foam. **Materials Letters**, v. 64, n. 18, p. 1985-1988, Sept. 2010.

111 LIU, Z. et al. Facile fabrication of hierarchical porous TiO<sub>2</sub> hollow microspheres with high photocatalytic activity for water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3-4, p. 234-238, Mar. 2011.

112 ZHAO, J. Synthesis of highly ordered macro-mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> film with high photocatalytic activity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.138, n. 1-3, p. 200-206, Sept. 2010.

113 YAO, J. et al. Decolorization of methylene blue with TiO<sub>2</sub> sol via UV irradiation photocatalytic degradation. **International Journal of Photoenergy**, p. 1-6, 2010. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/ijp/2010/643182/>>. Acesso em: 15 jun. 2012.

114 YANG, P. et al. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 10, p. 2813-2826, Sept. 1999.

115 SULLIVAN, W. F. et al. Effect of sulphur trioxide on the anatase-rutile transformation. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 645-661, May 2003.

116 LIAO, D. L. et al. Shape, size and photocatalytic activity control of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with surfactants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 187, n. 2-3, p. 363-369, Nov. 2007.