

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 18/10/2021.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Instituto de Química de Araraquara



Paula Glazielli Paulino Moraes

**Cerâmicas porosas de TiO_2 preparadas a partir da
integração do método sol-gel com moldes moles para
aplicações em catálise e fotocatalise**

Araraquara
2019

Paula Glazielli Paulino Moraes

**Cerâmicas porosas de TiO₂ preparadas a partir da
integração do método sol-gel com moldes moles para
aplicações em catálise e fotocatalise**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Sandra Helena Pulcinelli
Co-orientadora: Dr. Marinalva Aparecida Alves Rosa

Araraquara
2019

FICHA CATALOGRÁFICA

M827c Moraes, Paula Glazielli Paulino
Cerâmicas porosas de TiO₂ preparadas a partir da integração do método sol-gel com moldes moles para aplicações em catálise e fotocatalise / Paula Glazielli Paulino Moraes. – Araraquara : [s.n.], 2019
118 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Sandra Helena Pulcinelli
Coorientador: Marinalva Aparecida Alves Rosa

1. Processo sol-gel. 2. Materiais porosos. 3. Dióxido de titânio. 4. Catálise heterogênea. 5. Fotocatálise. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Cerâmicas porosas de TiO_2 preparadas a partir da integração do método sol-gel com moldes moles para aplicações em catálise e fotocatalise"

AUTORA: PAULA GLAZIELLI PAULINO MORAES

ORIENTADORA: SANDRA HELENA PULCINELLI

COORIENTADORA: MARINALVA APARECIDA ALVES ROSA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof.ª Dr.ª SANDRA HELENA PULCINELLI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.ª Dr.ª LEILA APARECIDA CHIAVACCI FAVORIN
Departamento de Fármacos e Medicamentos / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara



Prof.ª Dr.ª RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof.ª Dr.ª ELIRIA MARIA DE JESUS AGNOLON PALLONE
Departamento de Engenharia de Biosistemas / Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - USP - Pirassununga



Dr.ª ALINE RIBEIRO PASSOS
Laboratório Nacional Luz Síncrotron / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM - Campinas

Araraquara, 18 de outubro de 2019

Dados Curriculares

Nome: Paula Glazielli Paulino Moraes

Data de nascimento: 24 de junho de 1989

Nacionalidade: Brasileira

Endereço Residencial: Rua Suruí, 2258, Alto dos Parecis. 76985-016. Vilhena-RO.

Formação Acadêmica

Ensino Superior

- Graduada no curso de Bacharelado em Química pela Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, (2006-2010).

Monografia: Síntese e caracterização de Zircônia Sulfatada nanoestruturada.

- Mestrado em Química, área de concentração: Físico-Química, Título: "Síntese, caracterização estrutural, espectroscópica e análise do potencial fotocatalítico do aluminato de Cobalto e potencial catalítico na preparação do Biodiesel", sob orientação da Prof. Dr. Silvania Lanfredi. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista, UNESP, São José do Rio Preto-SP (2012-2014). Auxílio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Publicações em periódicos

Stuani, F. P.; Souza, G. G.; Moraes, P. G. P.; Barroso, R. P.; Lanfredi, S.; Gomes, H. M.; Costa-Filho, A. J.; González, E. R. P.; Study of chitosans interaction with Cu(II) from the corresponding sulfate and chloride salts. **Cellulose**. 22, 2391-2407, (2015).

Lanfredi, S.; Nobre, M. A. L.; Moraes, P. G. P.; Juan, M.; Photodegradation of phenol red on a Ni-doped niobite/carbon composite. **Ceramics International**. 40, 9525-9534, (2014).

À minha avó Rosa Maria Macedo.
“De todo amor que eu tenho, metade foi tu que me deu”.

Agradecimentos

À Deus pelo fenômeno da Vida;

À minha mãe, Vanilda Paulino, por minha educação, por cada dia de sua vida dedicado a mim e pelo amor incondicional;

À toda minha família, em especial, aos meus avós, Rosa Maria Macedo e Paulo Damasceno, por todos os cuidados e carinho para comigo, e por serem meus maiores exemplos de caráter;

Ao meu esposo, Vitor de Medeiros Marçal, por estar sempre comigo, por me mostrar que devemos sonhar mais do que o mundo nos permite, pela atenção, segurança, paciência e por compartilhar sua vida comigo;

Ao Vanderley Marçal Vieira Neto por ser o melhor irmão do mundo!

À minha sogra Maria B. M. C. Vieira por todo apoio, carinho e ajuda.

Ao Fred, por me dar o amor mais puro que já conheci, por muitas vezes ser meu “Richard Parker” e significar tanto para mim;

À minha orientadora Prof. Sandra Helena Pulcinelli pela grande oportunidade de aprendizado, pela orientação, paciência, compreensão e pela ajuda sempre que foi preciso;

À Nalva pela co-orientação, amizade, incentivo e compartilhar seus conhecimentos comigo, sem você esse trabalho não seria possível.;

Ao prof. Celso Santilli pela oportunidade como bolsista no laboratório multiusuários de difração de raios X;

Ao Grupo de Pesquisa em Catálise (GPCat), em especial ao prof. Leandro pelo suporte e ao Gabriel por toda ajuda com o reator e cromatógrafo;

A todos os integrantes do grupo GFQM pela convivência, trocas de experiência e pelos momentos de estudo e de distrações. Em especial: ao Álvaro por ser um bom amigo e me proporcionar momentos divertidos em momentos de cansaço; à Elen, não só pela amizade e companhia, mas pelos cuidados e preocupações, por me ouvir e não me deixar desanimar; à Camila pela imensa ajuda na reta final, pelo seu bom humor e simpatia; ao Max pela companhia noturna e fins de semana; ao Rodolfo e ao Gustavo pela ajuda com as medidas de SAXS; à Danúbia pela ajuda técnica, mas principalmente por ter se tornado uma grande amiga, que confio e admiro muito;

À Natália pelo incentivo em muitos momentos difíceis;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES, pelo auxílio financeiro.

“...Abelha fazendo o mel vale o tempo que não voou...”

Beto Guedes e Ronaldo Bastos

RESUMO

Este trabalho envolve a síntese, caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico de pós e espumas cerâmicas de titânia e titânia sulfatada. Os materiais na forma de pós foram sintetizados pelo método sol-gel para formação de suspensões coloidais de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, enquanto as espumas foram obtidas a partir destas suspensões associadas a emulsões como molde de poros. As emulsões foram preparadas pela adição do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) e a fase apolar miristato de isopropila às suspensões de titânia e titânia sulfatada. O ácido p-tolueno sulfônico (PTSH) foi empregado como catalisador da síntese sol-gel e agente sulfatante. Foi investigada a influência da adição de grupos sulfato nas propriedades estruturais e porosas, bem como na acidez como catalisador na desidratação do isopropanol e na fotodegradação do corante rodamina B. Os parâmetros de síntese como razão de PTSH/Ti e a quantidade de surfactante também foram avaliados nas propriedades das espumas cerâmicas por diferentes técnicas de caracterização. Os resultados mostraram um efeito benéfico da adição de espécies sulfato nas propriedades da titânia, como a estabilização da fase anatase em temperaturas de calcinação de 600 °C e 700 °C, controle do tamanho (~22 e 16 nm) e agregação das partículas, maiores volume de poros (~ 0,56 cm³g⁻¹) e aumento de até 10 vezes no valor da área específica do pó de TiO_2 . O molde de emulsões possibilitou a obtenção de materiais macroporos com maiores valores de área específica (até 80 m²g⁻¹). O aumento da razão PTSH/Ti (razão $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti}$) de 0,1 para 1 permitiu a preservação das mesofases nas emulsões em temperaturas próximas a 400 °C. Maiores quantidades de SDS favorecem a estabilização das mesofases, com formação de um material macroporoso com 51 m²g⁻¹ de área específica. As amostras sulfatadas apresentaram maiores atividades na conversão do isopropanol a propeno, indicando maior acidez relativa dos materiais. As espumas cerâmicas exibiram maiores eficiências fotocatalíticas na degradação da rodamina B e os dados cinéticos indicaram que a reação segue um mecanismo de pseudo-primeira ordem.

Palavras-chave: processo sol-gel; cerâmicas porosas; titânia sulfatada; fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

This work involves the synthesis, characterization and evaluation of the photocatalytic activity of titania and sulfated titania ceramic powders and foams. The powders were synthesized by sol-gel process for producing TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ colloidal suspensions, while the foams were obtained by these suspensions associated to emulsion as pores template. The emulsions were prepared by addition of the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) and the apolar phase isopropyl myristate to the titania suspensions. The p-toluene sulfonic acid (PTSH) was employed as a catalyst for sol-gel synthesis and sulfating agent. The influence of the addition of sulfate groups on the structural and porous properties, as well as on the acidity as catalyst in the isopropanol dehydration and photocatalytic activity in the photodegradation of the rhodamine B dye of titania was investigated. PTSH/Ti ratio and surfactant amount synthesis parameters were evaluated in the ceramic foams properties by different characterization techniques. The results showed a beneficial effect of the sulfate addition on the titania properties, such as the stabilization of the anatase phase at calcination temperatures of 600 °C and 700 °C, particle size (~22 and 16 nm) and aggregation control, higher pore volume (~ 0.56 cm^3g^{-1}) and leading to values up to 10 times higher than for TiO_2 powder surface area. The emulsion allowed the obtaining of macro-mesoporous materials with surface areas up to 80 m^2g^{-1} . Mesophases in emulsions were preserved by increasing the PTSH/Ti ratio ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti}$ ratio) from 0.1 to 1 at temperatures around 400 °C. Increasing the amount of SDS favors the mesophase stabilization with formation of a macroporous material of surface area ~ 51 m^2g^{-1} . The sulfated samples showed higher conversion of isopropanol to propene, indicating high relative acidity of these materials. The ceramic foams exhibited higher photocatalytic efficiency in the degradation of rhodamine B and kinetic data indicated that the reaction follows a pseudo-first order mechanism.

Keywords: sol-gel process; porous ceramics; sulfated titania; heterogeneous photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema representativo da ativação de uma partícula de semicondutor por absorção de radiação UV-Vis gerando o par elétron/buraco (e-/h+). Adaptado ref. ²⁸	23
Figura 2- Posições relativas das bandas de valência e condução de alguns semicondutores com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE). Adaptado ref. ³²	25
Figura 3- Estruturas cristalinas do TiO ₂ em diferentes fases: (a) anatase, (b) rutilo, (c) broquita e (d) TiO ₂ (B).....	27
Figura 4- Unidades fundamentais que levam a formação das estruturas rutilo (a) e anatase (b) ^{40,43}	28
Figura 5- Mecanismo proposto para a geração de superacidez na superfície de óxidos metálicos sulfatados. Adaptado ref. ¹⁶	31
Figura 6- Esquema proposto para a arquitetura tridimensional mesoporosa em filmes nanocristalinos de TiO ₂ com redes porosas contínuas que permitem o transporte de reagentes e produtos na estrutura. Adaptado ref. ⁴	34
Figura 7- Micrografias de monolitos de TiO ₂ calcinados a 350 °C (a-c) e 500 °C (d) ⁶⁷	35
Figura 8- Esquema das possíveis rotas usadas na preparação de cerâmicas porosas. Adaptado ref. ⁷²	36
Figura 9- Ilustração esquemática dos diferentes arranjos de um cristal líquido (a) fase cúbica, (b) fase hexagonal e (c) fase lamelar ⁷⁵	38
Figura 10- Processo para obtenção de materiais porosos com estrutura hierárquica de poros com moldes de emulsões e espumas líquidas ⁸⁰	39
Figura 11- Fórmula estrutural plana do ácido p-tolueno sulfônico.....	41
Figura 12- Fórmula estrutural plana do SDS	42
Figura 13- Fórmula estrutural plana do miristato de isopropila.....	42
Figura 14- Representação dos (a) tipos de isotermas de adsorção e (b) tipos de histerese ⁸⁸	47
Figura 15- Estrutura da molécula do corante rodamina B.....	50
Figura 16- Curvas TG/DTA dos pós precursores de (a) TiO ₂ e (b) TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	54
Figura 17- Curvas de SAXS dos xerogéis dos pós de TiO ₂ e TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ sem tratamento térmico e calcinados a 600 °C.	55
Figura 18- Difratogramas de raios X dos pós de TiO ₂ e TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ calcinados a 600 °C.	57
Figura 19- Espectros de absorção na região do Infravermelho dos pós de TiO ₂ e TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ ; inset: ampliação da região 1300-900 cm ⁻¹	59
Figura 20- Possíveis estruturas formadas pela ligação de espécies SO ₄ ²⁻ ao Ti ¹⁰²	59
Figura 21- Espectros de absorção na região do UV-Vis em modo de reflectância difusa para os pós de TiO ₂ e TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	60
Figura 22- Gráfico de Tauc para "bandgap" indireto dos pós de TiO ₂ e TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	61
Figura 23- Micrografias e histogramas da distribuição de tamanho de partículas dos pós calcinados a 600 °C de TiO ₂ (a e c) e TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ (b e d).....	63
Figura 24- Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos pós de TiO ₂ e TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ calcinados a 600 °C.....	64
Figura 25- Distribuição de tamanho de mesoporos para os pós de TiO ₂ e TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	65
Figura 26- Volume cumulativo e distribuição diferencial de tamanho de poros dos pós de (a) TiO ₂ e (b) TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	66
Figura 27- Curvas TG/DTA das espumas de (a) E-TiO ₂ , (b) E-TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ -0,1 e (c) E-TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ -1.....	69

Figura 28- Curvas de SAXS dos xerogéis das emulsões (a) TiO_2 e (b) $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ em função da temperatura.....	72
Figura 29- Curvas de SAXS do xerogel da emulsão $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ em função da temperatura: (a) 30-460 °C e (b) 200-400 °C.....	73
Figura 30- Difractogramas de raios X das espumas de $E-TiO_2$, $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ calcinadas a 600 °C.....	75
Figura 31- Difractogramas de raios X das espumas de $E-TiO_2$ e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ calcinadas a 700 °C.....	76
Figura 32- Espectros de absorção na região do Infravermelho das espumas de $E-TiO_2$, $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ calcinadas a 600 °C; inset: ampliação da região 1300-900 cm^{-1}	78
Figura 33- Espectros de absorção na região do UV-Vis em modo de reflectância difusa para as espumas de $E-TiO_2$, $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ calcinadas a 600 °C; inset: gráfico de Tauc. para "bandgap" indireto.	79
Figura 34- Micrografias das espumas de $E-TiO_2$ (a-b), $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ (c-d) e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ (e-f) calcinadas a 600 °C.....	80
Figura 35- Histogramas da distribuição de tamanho de partículas das espumas de $E-TiO_2$ (a), $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ (b) e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ (c) calcinadas a 600 °C.....	81
Figura 36- Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das espumas calcinadas a 600 °C; (a) $E-TiO_2$ e (b) $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$	82
Figura 37- Distribuição de tamanho de mesoporos para as espumas $E-TiO_2$, $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$, calcinadas a 600 °C.	83
Figura 38- Distribuição cumulativa e diferencial de tamanho de poros das espumas (a) $E-TiO_2/SO_4^{2-}-0,1$ e (b) $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$, calcinadas a 600 °C.....	84
Figura 39- Caracterização estrutural e óptica da espuma $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1-30$: (a) Difractograma de raios X, Espectros de absorção na região do Infravermelho (b) e na região do UV-Vis (c).	86
Figura 40- Curvas TG/DTA da espuma $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1-30$ calcinada a 600 °C.....	87
Figura 41- Curvas de SAXS do xerogel da emulsão $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1-30$ em função da temperatura: (a) 30-330 °C e (b) 330-465 °C.....	87
Figura 42- Micrografias das espumas de $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ contendo (a) 20% e (b) 30%, calcinadas a 600 °C.....	89
Figura 43- (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e (b) distribuição de mesoporos das espumas $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1-30$, calcinadas a 600 °C.....	90
Figura 44- Distribuição cumulativa (a) e diferencial (b) de tamanho de poros das espumas $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$ e $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1-30$, calcinadas a 600 °C	90
Figura 45- Mecanismos propostos para as reações de desidratação (a e b) e desidrogenação (c) do isopropanol. Adaptado ref. ¹¹⁸	93
Figura 46- Conversão do isopropanol em função da temperatura sobre pós e espumas de titânia e titânia sulfatada.....	94
Figura 47- Seletividade da reação de desidratação do isopropanol na produção de propeno e éter di-isopropílico sobre pós e espumas de titânia a 350 °C.....	94
Figura 48- Degradação fotocatalítica da RhB sobre pós e espumas de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-} em função do tempo.....	98
Figura 49- Regressão linear dos dados cinéticos para reação de fotodegradação da RhB sobre pós e espumas de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-}	99
Figura 50- Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução de rodamina B durante a fotólise (a) e a fotodegradação sobre a espuma $E-TiO_2/SO_4^{2-}-1$	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Nomes adotados para as amostras levando em consideração o molde, o tipo de ácido, a razão de acidez e a quantidade de surfactante.....	43
Tabela 2- Tamanhos médios de cristalito dos pós de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-} calcinados a 600 °C.	57
Tabela 3- Propriedades texturais dos pós de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-} calcinados a 600 °C determinadas por adsorção-dessorção de N_2	64
Tabela 4- Propriedades texturais dos pós de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-} calcinados a 600 °C determinadas por porosimetria de Hg. Tamanho e volume de macroporos são referentes à família principal.	66
Tabela 5- Tamanhos médios de cristalito das espumas de E- TiO_2 , E- TiO_2/SO_4^{2-} -0,1 e E- TiO_2/SO_4^{2-} -1 calcinadas a 600 °C.....	75
Tabela 6- Tamanhos médios de cristalito das espumas de E- TiO_2 e E- TiO_2/SO_4^{2-} -0,1 calcinadas a 700 °C.....	77
Tabela 7- Valores de bandgap indireto para as espumas de E- TiO_2 , E- TiO_2/SO_4^{2-} -0,1 e E- TiO_2/SO_4^{2-} -1 calcinadas a 600 °C.....	79
Tabela 8- Propriedades texturais das espumas E- TiO_2 , E- TiO_2/SO_4^{2-} -0,1 e E- TiO_2/SO_4^{2-} -1, calcinadas a 600 °C, determinadas por adsorção-dessorção de N_2	83
Tabela 9- Propriedades texturais das espumas E- TiO_2/SO_4^{2-} -0,1 e E- TiO_2/SO_4^{2-} -1, calcinadas a 600 °C, determinadas por porosimetria de Hg. Tamanho e volume de macroporos são referentes à família principal.....	84
Tabela 10- Propriedades texturais das espumas E- TiO_2/SO_4^{2-} -1 e E- TiO_2/SO_4^{2-} -1-30, calcinadas a 600 °C, determinadas por porosimetria de Hg. Tamanho e volume de macroporos são referentes à família principal.....	89
Tabela 11- Parâmetros Cinéticos e equação de pseudo 1ª Ordem para reações de fotodegradação de RhB sobre os pós e espumas de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-}	99

SUMÁRIO

JUSTIFICATIVA	16
CAPÍTULO 1	18
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	18
1. INTRODUÇÃO	19
1.1. CATÁLISE HETEROGÊNEA	19
1.1.1. <i>Fotocatálise Heterogênea</i>	21
1.2. TiO ₂	26
1.2.1. <i>Modificações do TiO₂</i>	30
1.2.1.1. Titânia sulfatada	31
1.2.1.2. Titânia porosa	33
1.3. PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS POROSOS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADOS	36
1.3.1. <i>Processo sol-gel associado a moldes moles</i>	37
1.4. OBJETIVOS	39
1.4.1. OBJETIVO GERAL	39
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
CAPÍTULO 2	40
MATERIAIS E MÉTODOS	40
2.1. PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES COLOIDAIIS	41
2.2. PREPARAÇÃO DOS PÓS DE TiO ₂ E TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	41
2.3. PREPARAÇÃO DAS CERÂMICAS POROSAS DE TiO ₂ E TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ COM MOLDES DE EMULSÕES	42
2.4. NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	43
2.5. CARACTERIZAÇÃO	44
2.5.1. <i>Caracterização estrutural</i>	44
2.5.1.1. Análise térmica (TG/DTA)	44
2.5.1.2. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	44
2.5.1.3. Difração de raios X (DRX)	45
2.5.1.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho	45
2.5.1.5. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	45
2.5.2. <i>Caracterização da porosidade</i>	46
2.5.2.1. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂	46
2.5.2.2. Porosimetria de mercúrio	48
2.5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
2.5.3. <i>Atividade catalítica na desidratação do isopropanol: uma investigação da acidez</i> 49	
2.6. TESTES FOTOCATALÍTICOS	50
CAPÍTULO 3	52
PÓS DE TiO ₂ E TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	52
3.1. EFEITO DA SULFATAÇÃO	53
CAPÍTULO 4	67
EMULSÕES COMO MOLDE DE POROS	67
4.1. <i>Efeito da quantidade de sulfato</i>	68
4.2. <i>Efeito do aumento da quantidade de surfactante</i>	85

CAPÍTULO 5.....	91
ATIVIDADE CATALÍTICA	91
5.1. ATIVIDADE CATALÍTICA NA DESIDRATAÇÃO DO ISOPROPANOL: UMA INVESTIGAÇÃO DA ACIDEZ.....	92
CAPÍTULO 6.....	96
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	96
6.1. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	97
CAPÍTULO 7	102
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

A catálise vem mostrando continuamente sua importância industrial, e atualmente a grande maioria dos processos industriais de transformação química envolve pelo menos uma etapa em que um catalisador está presente. Nesse contexto, os catalisadores heterogêneos mostram-se extremamente úteis, visto que são empregados desde a indústria petroquímica até a alimentícia ¹¹. Além disso, estão presentes em processos que visam a preservação e a descontaminação do ambiente, como por exemplo, em reações de esterificação e transesterificação para produção de biodiesel e em reações de degradação fotocatalítica de contaminantes. Nesse cenário, o dióxido de titânio (TiO_2) se insere como um material promissor devido às suas excelentes propriedades catalíticas e a possibilidade de sua preparação com estrutura macro-mesoporosa e elevada área específica. Neste capítulo serão abordados os conceitos e princípios de catálise e fotocatalise heterogênea, as principais propriedades do TiO_2 , sua modificação com íons sulfato e métodos de síntese para obtenção de cerâmicas porosas.

Conclusões

Pós e espumas cerâmicas de titânia e titânia sulfatada foram obtidos utilizando o processo sol-gel. O método apresentado propõe um avanço na incorporação de grupos sulfato na titânia pela sulfatação simultânea à formação das partículas do TiO_2 , eliminando a etapa de impregnação. O processo sol-gel combinado com emulsões como molde de poros demonstrou ser um método eficiente para a obtenção de espumas de TiO_2 com estrutura hierárquica de tamanho de poros, gerando espumas cerâmicas fotoativas após secagem e calcinação.

Verificou-se que a natureza do ácido utilizado na síntese afeta as reações de hidrólise e condensação envolvidas no processo sol-gel, interferindo na forma e na estrutura dos materiais. Os resultados da caracterização dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ confirmaram a efetiva estabilização da estrutura da titânia pela modificação com espécies sulfato advindas do ácido PTSH, resultando em um material monofásico com a anatase como única fase cristalina, menor tamanho de cristalito e maior área específica, sendo os valores de tamanho médio de cristalito e área específica obtidos para as amostras não-sulfatada e sulfatada de 21 e 10 nm e 4 e 42 m^2/g , respectivamente.

As medidas de SAXS *in situ* durante o tratamento térmico permitiram avaliar o efeito do aumento da razão PTSH/Ti na estabilização das mesofases presentes no molde de emulsões. Os xerogéis das espumas E- TiO_2 e E- $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -0,1 apresentam mesofases com estrutura lamelar, as quais sofrem desestruturação em torno de 180 °C devido à eliminação da fase apolar. Com o aumento da razão PTSH/Ti observa-se a mistura de diferentes fases até elevadas temperaturas devido à uma maior interação da fase apolar-surfactante-fase aquosa na presença de maiores quantidades de sulfato. Neste caso, a desestruturação das mesofases ocorreu em aproximadamente 400 °C devido à cristalização do TiO_2 amorfo na fase anatase.

As análises por espectroscopia de absorção na região do IV mostraram que os pós e espumas de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ apresentam grupos sulfato ligados ao TiO_2 de forma uni e bidentada, confirmando a sulfatação da titania. Essas bandas também foram observadas no espectro da espuma E- TiO_2 , sugerindo que os grupos sulfato do surfactante SDS atuam na sulfatação das partículas de TiO_2 . O emprego de emulsões como molde de poros permitiu a preparação de materiais texturizados com mesoporos

presentes nas paredes que formam os macroporos. Assim, o processo sol-gel associado às emulsões é eficiente na síntese de materiais com estrutura hierárquica de poros e com área específica elevada. Sendo observado um aumento de cerca de 27x no volume de mesoporos e de 20X no valor da área específica para a titânia não-sulfatada quando esta foi obtida na forma de espuma utilizando o molde de emulsão. Verificou-se ainda que o aumento na porcentagem de surfactante favorece a formação de macroporos, evidenciando que esse parâmetro influencia diretamente na estrutura porosa e sua variação pode possibilitar o controle da porosidade do material cerâmico.

A sulfatação aumenta consideravelmente a acidez da titânia, visto que a espuma de titânia sulfatada apresentou maiores conversões de isopropanol a propeno e a não sulfatada exibiu baixa atividade na reação de desidratação do isopropanol.

Todos os materiais apresentaram valores de energia de “bandgap” na faixa considerada para semicondutores, sendo possível aplicá-los em fotocatalise. Uma maior atividade fotocatalítica na fotodegradação do corante rodamina B foi observada para as amostras na forma de espumas, devido a uma potencial combinação sinérgica entre a elevada área específica, estrutura porosa hierárquica e o efeito indutivo de elétrons causado pelos grupos SO_4^{2-} . Dessa maneira, essa abordagem pode é uma estratégia promissora para a preparação de fotocatalisadores de TiO_2 com alto desempenho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.
2. NURSAM, N. M.; WANG, X.; TAN, J. Z. Y.; CARUSO, R. A. Probing the effects of templating on the UV and visible light photocatalytic activity of porous nitrogen-modified titania monoliths for dye removal. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 27, p. 17194–17204, 2016.
3. BERANEK, R. (Photo) electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, p. 1-20, 2011.
4. WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; FANG, Y.; XIE, J.; XU, Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p. 2049–2070, 2015.
5. HUA, C.; DONG, X.; WANG, X.; XUE, M.; ZHANG, X.; MA, H. Enhanced photocatalytic activity of W-doped and W-La-codoped TiO₂ nanomaterials under simulated sunlight. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 195-205, 2014.
6. LIN, X. H.; LI, S. F. Y. Impact of the spatial distribution of sulfate species on the activities of SO₄²⁻/TiO₂ photocatalysts for the degradation of organic pollutants in reverse osmosis concentrate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170, p. 263–272, 2015.
7. JOTHIVEL, S.; VELMURUGAN, R.; SELVAM, K.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Preparation, characterization and photocatalytic activity of acidic sulfated nano titania for the degradation of Reactive Orange 4 under UV light. **Separation and purification technology**, v. 77, n. 2, p. 245–250, 2011.
8. XU, Y.-H.; WANG, L.-Y.; ZHANG, Q.; ZHENG, S.-J.; LI, X.-J.; HUANG, C. Correlation between photoreactivity and photophysics of sulfated TiO₂ photocatalyst. **Materials chemistry and physics**, v. 92, n. 2–3, p. 470–474, 2005.
9. BARRAUD, E.; BOSCH, F.; EDWARDS, D.; KELLER, N.; KELLER, V. Gas phase photocatalytic removal of toluene effluents on sulfated titania. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 2, p. 318–326, 2005.

10. COLOMBO, P.; VAKIFAHMETOGLU, C.; COSTACURTA, S. Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. **Journal of materials science**, v. 45, n. 20, p. 5425–5455, 2010.
11. ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. Handbook of heterogeneous catalysis. 2nd ed. Copyright: 2008.
12. BURWELL JR, R. L. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units—Appendix II Heterogeneous Catalysis. in *Advances in Catalysis* v. 26, p. 351–392, 1977.
13. ATKINS, P.; JONES, L. Principios de Química, 3rd ed, Bookman: Porto Alegre, 2006.
14. MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.
15. HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.
16. NODA, L. K.; DE ALMEIDA, R. M.; PROBST, L. F. D.; GONÇALVES, N. S. Characterization of sulfated TiO₂ prepared by the sol–gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, n. 1, p. 39–46, 2005.
17. SHIMURA, K.; MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; HIRATA, S. Fischer–Tropsch synthesis over TiO₂ supported cobalt catalyst: Effect of TiO₂ crystal phase and metal ion loading. **Applied Catalysis A: General**, v. 460, p. 8–14, 2013.
18. CARLUCCI, C.; DEGENNARO, L.; LUISI, R. Titanium dioxide as a catalyst in biodiesel production. **Catalysts**, v. 9, n. 1, p. 75, 2019.
19. FAJARDO, H. V.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LIBANORI, R.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V. Synthesis, characterization and catalytic properties of nanocrystalline Y₂O₃-coated TiO₂ in the ethanol dehydration reaction. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 285–290, 2012.
20. LANZIANO, C. S.; RODRIGUEZB, F.; RABELO, S. C.; GUIRARDELLO, R.; VICTOR, T.; RODELLA, C. B. Catalytic conversion of glucose using TiO₂ catalysts. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 589-594, 2014.
21. MA, Y.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X.; HAN, H.; LI, C. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. **Chemical reviews**, v. 114,

- n. 19, p. 9987–10043, 2014.
22. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface science reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.
 23. DIMOPOULOS, T. All-oxide solar cells. in *The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells* p. 439–480, 2018.
 24. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37, 1972.
 25. LI, X.; YU, J.; LOW, J.; FANG, Y.; XIAO, J.; CHEN, X. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 6, p. 2485–2534, 2015.
 26. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.
 27. DA SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; STEDILE, F. C.; DOS SANTOS, J. H. Z. The potential of chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 393, p. 125–133, 2014.
 28. CHEQUER, F. M. D.; LIZIER, T. M.; DE FELÍCIO, R.; ZANONI, M. V. B.; DEBONSI, H. M.; LOPES, N. P.; MARCOS, R.; DE OLIVEIRA, D. P. Analyses of the genotoxic and mutagenic potential of the products formed after the biotransformation of the azo dye Disperse Red 1. **Toxicology in Vitro**, v. 25, n. 8, p. 2054–2063, 2011.
 29. MONDAL, K.; SHARMA, A. Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal–metal oxide core–shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process. **RSC Advances**, v. 6, n. 87, p. 83589–83612, 2016.
 30. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.
 31. TEIXEIRA, C.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3, p. 83, 2004.
 32. PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404–417, 1983.
 33. CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium

- dioxide. **Progress in solid state chemistry**, v. 32, n. 1–2, p. 33–177, 2004.
34. IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.
 35. AHMAD, R.; AHMAD, Z.; KHAN, A. U.; MASTOI, N. R.; ASLAM, M.; KIM, J. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4143–4164, 2016.
 36. YAN, X.; LI, Y.; XIA, T. Black titanium dioxide nanomaterials in photocatalysis. **International Journal of Photoenergy**, v. 2017, p. 1-16, 2017.
 37. PERIYAT, P.; PILLAI, S. C.; MCCORMACK, D. E.; COLREAVY, J.; HINDER, S. J. Improved high-temperature stability and sun-light-driven photocatalytic activity of sulfur-doped anatase TiO₂. **The journal of physical chemistry C**, v. 112, n. 20, p. 7644–7652, 2008.
 38. GOLOBOSTANFARD, M. R.; ABDIZADEH, H. Effects of acid catalyst type on structural, morphological, and optoelectrical properties of spin-coated TiO₂ thin film. **Physica B: Condensed Matter**, v. 413, p. 40–46, 2013.
 39. NOLAN, N. T.; SEERY, M. K.; PILLAI, S. C. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol–gel-synthesized TiO₂ photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 36, p. 16151–16157, 2009.
 40. HENRIST, C.; DEWALQUE, J.; MATHIS, F.; CLOOTS, R. Control of the porosity of anatase thin films prepared by EISA: Influence of thickness and heat treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1–2, p. 292–296, 2009.
 41. SCOLAN, E.; SANCHEZ, C. Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 10, p. 3217–3223, 1998.
 42. MAHSHID, S.; ASKARI, M.; GHAMSARI, M. S. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1–3, p. 296–300, 2007.
 43. WATSON, S.; BEYDOUN, D.; SCOTT, J.; AMAL, R. Preparation of nanosized crystalline TiO₂ particles at low temperature for photocatalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 6, n. 2, p. 193–207, 2004.
 44. GOPAL, M.; CHAN, W. J. M.; DE JONGHE, L. C. Room temperature synthesis

- of crystalline metal oxides. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 22, p. 6001–6008, 1997.
45. BABIARCZUK, B.; SZCZUREK, A.; DONESZ-SIKORSKA, A.; RUTKOWSKA, I.; KRZAK, J. The influence of an acid catalyst on the morphology, wettability, adhesion and chemical structure properties of TiO₂ and ZrO₂ sol–gel thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 285, p. 134–145, 2016.
 46. YU, C.; HYODO, T.; SHIMIZU, Y.; EGASHIRA, M. Preparation of thermally stable mesoporous TiO₂ powder and its gas sensor application. **Electrochemistry**, v. 71, n. 6, p. 475–480, 2003.
 47. ROPERS, M.-H.; TERRISSE, H.; MERCIER-BONIN, M.; HUMBERT, B. Titanium Dioxide as Food Additive. **Application of Titanium Dioxide**, Intechopen, 2017.
 48. SALVADOR, A.; PASCUAL-MARTI, M. C.; ADELL, J. R.; REQUENI, A.; MARCH, J. G. 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, 2000.
 49. MIDDLEMAS, S.; FANG, Z. Z.; FAN, P. A new method for production of titanium dioxide pigment. **Hydrometallurgy**, v. 131, p. 107–113, 2013.
 50. RADTKE, A. 1D Titania Nanoarchitecture as Bioactive and Photoactive Coatings for Modern Implants: A Review. **Application of Titanium Dioxide**, p. 73-102, 2017.
 51. KIM, D. S.; HAN, S. J.; KWAK, S.-Y. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ with the surface area, crystallite size, and pore size. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 1, p. 85–91, 2007.
 52. LEE, H.-S.; WOO, C.-S.; YOUN, B.-K.; KIM, S.-Y.; OH, S.-T.; SUNG, Y.-E.; LEE, H.-I. Bandgap modulation of TiO₂ and its effect on the activity in photocatalytic oxidation of 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol. **Topics in catalysis**, v. 35, n. 3–4, p. 255–260, 2005.
 53. KAVAN, L.; GRÄTZEL, M.; GILBERT, S. E.; KLEMENZ, C.; SCHEEL, H. J. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 28, p. 6716–6723, 1996.
 54. HOU, H.; SHANG, M.; WANG, L.; LI, W.; TANG, B.; YANG, W. Efficient

- photocatalytic activities of TiO₂ hollow fibers with mixed phases and mesoporous walls. **Scientific reports**, v. 5, p. 15228, 2015.
55. MUGGLI, D. S.; DING, L. Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 32, n. 3, p. 181–194, 2001.
 56. FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620–632, 2013.
 57. GAMBHIRE, A. B.; LANDE, M. K.; ARBAD, B. R.; RATHOD, S. B.; GHOLAP, R. S.; PATIL, K. R. Degradation of methylene blue via photocatalysis of transition metal-loaded sulfated TiO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 3, p. 807–812, 2011.
 58. AMANO, F.; NAKATA, M.; YAMAMOTO, A.; TANAKA, T. Effect of Ti³⁺ ions and conduction band electrons on photocatalytic and photoelectrochemical activity of rutile titania for water oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 12, p. 6467–6474, 2016.
 59. NAKAJIMA, A.; OBATA, H.; KAMESHIMA, Y.; OKADA, K. Photocatalytic destruction of gaseous toluene by sulfated TiO₂ powder. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 11, p. 716–720, 2005.
 60. NAKAJIMA, A.; NAKAMURA, A.; ARIMITSU, N.; KAMESHIMA, Y.; OKADA, K. Processing and properties of transparent sulfated TiO₂ thin films using sol–gel method. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 18, p. 6392–6397, 2008.
 61. LEWANDOWSKI, M.; OLLIS, D. F. Effects of TiO₂ pretreatments on the photocatalytic oxidation of gas-phase aromatic contaminants. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 5, n. 1, p. 33–40, 2002.
 62. WANG, X.; YU, J. C.; HOU, Y.; FU, X. Three-Dimensionally Ordered Mesoporous Molecular-Sieve Films as Solid Superacid Photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 99–102, 2005.
 63. COLÓN, G.; HIDALGO, M. C.; NAVIO, J. A. Photocatalytic behaviour of sulphated TiO₂ for phenol degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, n. 1, p. 39–50, 2003.
 64. NISHIKIORI, H.; HAYASHIBE, M.; FUJII, T. Visible light-photocatalytic activity

- of sulfate-doped titanium dioxide prepared by the sol-gel method. **Catalysts**, v. 3, n. 2, p. 363–377, 2013.
65. JIN, T.; YAMAGUCHI, T.; TANABE, K. Mechanism of acidity generation on sulfur-promoted metal oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 20, p. 4794–4796, 1986.
66. XIE, C.; YANG, Q.; XU, Z.; DU, Y. Effect of calcination temperature on the physicochemical properties of highly active sulfated titania photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 107–113, 2014.
67. CHRISTOFORIDIS, K. C.; IGLESIAS-JUEZ, A.; FIGUEROA, S. J. A.; NEWTON, M. A.; DI MICHIEL, M.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. A structural and surface approach to size and shape control of sulfur-modified undoped and Fe-doped TiO₂ anatase nano-materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 16, p. 5628–5634, 2012.
68. LIU, Y.; CHE, R.; CHEN, G.; FAN, J.; SUN, Z.; WU, Z.; WANG, M.; LI, B.; WEI, J.; WEI, Y. Radially oriented mesoporous TiO₂ microspheres with single-crystal-like anatase walls for high-efficiency optoelectronic devices. **Science advances**, v. 1, n. 4, p. e1500166, 2015.
69. WANG, X.; YU, J. C.; HO, C.; HOU, Y.; FU, X. Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania. **Langmuir**, v. 21, n. 6, p. 2552–2559, 2005.
70. LI, X.; SUN, G.; LI, Y.; YU, J. C.; WU, J.; MA, G.-H.; NGAI, T. Porous TiO₂ materials through pickering high-internal phase emulsion templating. **Langmuir**, v. 30, n. 10, p. 2676–2683, 2014.
71. CARN, F.; COLIN, A.; ACHARD, M.-F.; DELEUZE, H.; SELLIER, E.; BIROT, M.; BACKOV, R. Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 1370–1376, 2004.
72. MARTINS, L.; ROSA, M. A. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1–2, p. 268–275, 2010.
73. YANG, X.-Y.; LI, Y.; LEMAIRE, A.; YU, J.-G.; SU, B.-L. Hierarchically structured functional materials: synthesis strategies for multimodal porous

- networks. **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, n. 12, p. 2265–2307, 2009.
74. STUART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.
75. KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **nature**, v. 359, n. 6397, p. 710, 1992.
76. BECHTOLD, I. H. Cristais Líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, p. 333–342, 2005.
77. OTTO, A.; DU PLESSIS, J.; WIECHERS, J. W. Formulation effects of topical emulsions on transdermal and dermal delivery. **International journal of cosmetic science**, v. 31, n. 1, p. 1–19, 2009.
78. IMHOF, A.; PINE, D. J. Ordered macroporous materials by emulsion templating. **Nature**, v. 389, n. 6654, p. 948, 1997.
79. ALVES-ROSA, M. A.; MARTINS, L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Design of microstructure of zirconia foams from the emulsion template properties. **Soft Matter**, v. 9, n. 2, p. 550–558, 2013.
80. ALVES-ROSA, M. A.; MARTINS, L.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Structure and catalytic properties of sulfated zirconia foams. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 72, n. 2, p. 252–259, 2014.
81. LINS, R. F.; ALVES-ROSA, M. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Formation of TiO₂ ceramic foams from the integration of the sol–gel method with surfactants assembly and emulsion. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 63, n. 2, p. 224–229, 2012.
82. ROSA, M. A. A. **Espumas cerâmicas produzidas pela conjugação dos processos sol-gel, aeração e emulsificação**. 2012. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
83. KAMINSKI, R. C. K.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MENEAU, F.; BLANCHANDIN, S.; BRIOIS, V. Thermo-reversible sol–gel transition of TiO₂ nanoparticles with surface modified by p-toluene sulfonic acid. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 2, p. 193–198, 2010.

84. ARCONADA, N.; CASTRO, Y.; DURÁN, A. Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO₂-anatase films prepared by sol-gel process. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, n. 1–2, p. 101–107, 2010.
85. NOBBS, J. H. Kubelka—Munk theory and the prediction of reflectance. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 15, n. 1, p. 66–75, 1985.
86. GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. **London: Academic Press**, p. 195–197, 1982.
87. BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
88. LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.
89. STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, n. 1–2, p. 137–146, 1998.
90. SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
91. WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **Physical review**, v. 17, n. 3, p. 273, 1921.
92. KAMINSKI, R. C.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F.; SANTILLI, C. V. Nanocrystalline anatase thin films prepared from redispersible sol-gel powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2175–2180, 2005.
93. ENRÍQUEZ, J. M. H.; LAJAS, L. A. C.; ALAMILLA, R. G.; SAN MARTÍN, E. Á.; ALAMILLA, P. G.; HANDY, E. B.; GALINDO, G. C.; SERRANO, L. A. G. Synthesis of solid acid catalysts based on TiO₂-SO₄²⁻ and Pt/TiO₂-SO₄²⁻ applied in n-hexane isomerization. **Open Journal of Metal**, v. 3, n. 03, p. 34, 2013.
94. OVODOK, E.; MALTANAVA, H.; POZNYAK, S.; IVANOVSKAYA, M.; KUDLASH, A.; SCHARNAGL, N.; TEDIM, J. Synthesis and characterization of efficient TiO₂ mesoporous photocatalysts. **Materials Today: Proceedings**, v.

- 4, n. 11, p. 11526–11533, 2017.
95. LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R.; OROS-RUIZ, S. Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors. **Catalysis today**, v. 166, n. 1, p. 159–165, 2011.
 96. FRÖSCHL, T.; HÖRMANN, U.; KUBIAK, P.; KUČEROVÁ, G.; PFANZELT, M.; WEISS, C. K.; BEHM, R. J.; HÜSING, N.; KAISER, U.; LANDFESTER, K. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 15, p. 5313–5360, 2012.
 97. CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS studies of nanostructured materials and colloidal solutions: a review. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 1–11, 2002.
 98. PASSOS, A. R.; PULCINELLI, S. H.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V. High surface area hierarchical porous Al₂O₃ prepared by the integration of sol-gel transition and phase separation. 2016.
 99. WU, C.; YUE, Y.; DENG, X.; HUA, W.; GAO, Z. Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. **Catalysis Today**, v. 93, p. 863–869, 2004.
 100. CAIUT, R. C. K. **Preparação pelo processo sol-gel de pós redispersáveis, filmes finos densos e materiais mesoporosos de óxido de titânio**. 2006. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
 101. ESTEBAN BENITO, H.; DEL ÁNGEL SÁNCHEZ, T.; GARCÍA ALAMILLA, R.; HERNÁNDEZ ENRÍQUEZ, J. M.; SANDOVAL ROBLES, G.; PARAGUAY DELGADO, F. Synthesis and physicochemical characterization of titanium oxide and sulfated titanium oxide obtained by thermal hydrolysis of titanium tetrachloride. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 737–745, 2014.
 102. PARIDA, K. M.; SAHU, N.; BISWAL, N. R.; NAIK, B.; PRADHAN, A. C. 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, 2008.
 103. YAMAGUCHI, T.; JIN, T.; TANABE, K. Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 14, p.

- 3148–3152, 1986.
104. LIN, X. H.; YIN, X. J.; LIU, J. Y.; LI, S. F. Y. Elucidation of structures of surface sulfate species on sulfated titania and mechanism of improved activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 731–739, 2017.
 105. DEVI, L. G.; ARUNAKUMARI, M. L. Synergistic effect between orthorhombic α -sulfur and TiO_2 as co-photocatalysts for efficient degradation of methylene blue: a mechanistic approach. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 391, p. 99–104, 2014.
 106. MANZO-ROBLEDO, A.; LÓPEZ, A. C.; CABALLERO, A. A. F.; CADENA, A. A. Z.; LÓPEZ, M.; VÁZQUEZ-CUCHILLO, O. Photoelectrochemical properties of sol-gel synthesized titanium dioxide nano-particles using different acids: X-ray photoelectron spectroscopy reveals the induced effect of hydrolysis precursor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 94–99, 2015.
 107. HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6–7, p. 185–297, 2011.
 108. LIN, H.; HUANG, C. P.; LI, W.; NI, C.; SHAH, S. I.; TSENG, Y.-H. Size dependency of nanocrystalline TiO_2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 1–2, p. 1–11, 2006.
 109. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, p. 171–180, 1995.
 110. LI, T.; SENESI, A. J.; LEE, B. Small angle X-ray scattering for nanoparticle research. **Chemical reviews**, v. 116, n. 18, p. 11128–11180, 2016.
 111. MURTHY, N. S.; WANG, W.; KOHN, J. Microphase separation in copolymers of hydrophilic PEG blocks and hydrophobic tyrosine-derived segments using simultaneous SAXS/WAXS/DSC. **Polymer**, v. 51, n. 17, p. 3978–3988, 2010.
 112. YAGHMUR, A.; DE CAMPO, L.; SALENTINIG, S.; SAGALOWICZ, L.; LESER, M. E.; GLATTER, O. Oil-loaded monolinolein-based particles with confined inverse discontinuous cubic structure ($\text{Fd}\bar{3}m$). **Langmuir**, v. 22, n. 2, p. 517–521, 2006.
 113. GROSSO, D.; SOLER-ILLIA, G. J. de A. A.; CREPALDI, E. L.; CAGNOL, F.; SINTUREL, C.; BOURGEOIS, A.; BRUNET-BRUNEAU, A.; AMENITSCH, H.; ALBOUY, P. A.; SANCHEZ, C. Highly porous TiO_2 anatase optical thin films

- with cubic mesostructure stabilized at 700 °C. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 24, p. 4562–4570, 2003.
114. TAMIOLAKIS, I.; LYKAKIS, I. N.; KATSOULIDIS, A. P.; ARMATAS, G. S. One-pot synthesis of highly crystalline mesoporous TiO₂ nanoparticle assemblies with enhanced photocatalytic activity. **Chemical Communications**, v. 48, n. 53, p. 6687–6689, 2012.
115. ZHAO, L.; YU, Y.; SONG, L.; RUAN, M.; HU, X.; LARBOT, A. Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, n. 2, p. 171–177, 2004.
116. LV, X.; ZHANG, S.; MA, H.; DONG, P.; MA, X.; XU, M.; TIAN, Y.; TANG, Z.; PENG, J.; CHEN, H. In situ monitoring of the structural change of microemulsions in simulated gastrointestinal conditions by SAXS and FRET. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 8, n. 4, p. 655–665, 2018.
117. SONI, S. S.; BROTONS, G.; BELLOUR, M.; NARAYANAN, T.; GIBAUD, A. Quantitative SAXS analysis of the P123/water/ethanol ternary phase diagram. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 31, p. 15157–15165, 2006.
118. MANAIA, E. B.; KAMINSKI, R. C. K.; SOARES, C. P.; MENEAU, F.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CHIAVACCI, L. A. Liquid crystalline formulations containing modified surface TiO₂ nanoparticles obtained by sol–gel process. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 63, n. 2, p. 251–257, 2012.
119. AFZAL-ALGHOM, A.; NAZARI, N. F.; BEITOLLAHI, A. Synthesis of mesoporous TiO₂ powder using nonionic surfactant and effect of heat treatment on its mesostructure and optical properties. in *Proceeding of the 4th International Conference on Nanostructure*, 2012.
120. MANRIQUEZ, M. E.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; NAVARRETE, J. Preparation of TiO₂–ZrO₂ mixed oxides with controlled acid–basic properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 220, n. 2, p. 229–237, 2004.
121. BOND, G. C.; FRODSHAM, S. J.; JUBB, P.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Compensation effect in isopropanol dehydration over heteropoly acid catalysts at a gas–solid interface. **Journal of catalysis**, v. 293, p. 158–164, 2012.
122. NIU, Y.; XING, M.; TIAN, B.; ZHANG, J. Improving the visible light

- photocatalytic activity of nano-sized titanium dioxide via the synergistic effects between sulfur doping and sulfation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115, p. 253–260, 2012.
123. LANDI JR, S.; CARNEIRO, J.; FERDOV, S.; FONSECA, A. M.; NEVES, I. C.; FERREIRA, M.; PARPOT, P.; SOARES, O. S. G. P.; PEREIRA, M. F. R. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye by cotton textile coated with SiO₂-TiO₂ and SiO₂-TiO₂-HY composites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 346, p. 60–69, 2017.
 124. WEI, X.; WANG, Y.; FENG, Y.; XIE, X.; LI, X.; YANG, S. Different adsorption-degradation behavior of methylene blue and Congo red in nanocerium/H₂O₂ system under alkaline conditions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 4964, 2019.
 125. CHEN, L.; YANG, S.; MÄDER, E.; MA, P.-C. Controlled synthesis of hierarchical TiO₂ nanoparticles on glass fibres and their photocatalytic performance. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 33, p. 12743–12753, 2014.
 126. CHEN, C.; ZHAO, W.; LI, J.; ZHAO, J.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Formation and identification of intermediates in the visible-light-assisted photodegradation of sulforhodamine-B dye in aqueous TiO₂ dispersion. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 16, p. 3604–3611, 2002.
 127. FAN, Y.; CHEN, G.; LI, D.; LUO, Y.; LOCK, N.; JENSEN, A. P.; MAMAKHEL, A.; MI, J.; IVERSEN, S. B.; MENG, Q. Highly Selective Deethylation of Rhodamine B on Prepared in Supercritical Fluids. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-7, 2012.
 128. HE, Z.; SUN, C.; YANG, S.; DING, Y.; HE, H.; WANG, Z. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: mechanism and pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 1477–1486, 2009.
 129. AI, Z.; LU, L.; LI, J.; ZHANG, L.; QIU, J.; WU, M. Fe@Fe₂O₃ core– shell nanowires as iron reagent. 1. Efficient degradation of rhodamine B by a novel sono-Fenton process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 11, p. 4087–4093, 2007.