



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

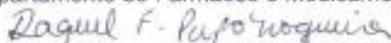
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



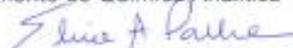
Prof.ª Dr.ª SANDRA HELENA PULCINELLI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



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 COLOIDAIS	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

JUSTIFICATIVA

A conscientização da contaminação do meio ambiente tem sido cada vez mais crescente e, atualmente, a degradação ambiental é uma das maiores preocupações da humanidade. Em consequência disto, a busca por fontes alternativas de energia tem se intensificado, bem como os investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes e descontaminação da água e do ar. Nesse cenário, a catálise e a fotocatálise heterogênea utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador tem atraído muita atenção por se apresentar como uma alternativa promissora tanto aos problemas de crise energética quanto de poluição ambiental ¹. A fotocatálise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado e vem se destacando por ser uma tecnologia limpa e eficiente, podendo degradar poluentes orgânicos, ao invés de simplesmente removê-los de fase, como geralmente ocorre nos processos convencionais de adsorção, por exemplo ².

Nos últimos anos, o TiO_2 atraiu grande interesse científico e tecnológico devido as suas excelentes propriedades e a possibilidade de empregá-lo em diferentes aplicações. Além das aplicações ambientais, como na fotocatálise para descontaminação do ambiente e produção de H_2 , esse óxido tem sido empregado com sucesso na preparação de superfícies super-hidrofílicas e anti-embaçantes, em diversas reações como catalisador heterogêneo, em sínteses orgânicas fotocatalíticas e em aplicações medicinais como uma ferramenta potencial no tratamento de câncer ³. Por ser um material relativamente barato, com baixa toxicidade, ambientalmente amigável e resistente à degradação química e fotoquímica, o TiO_2 mostra-se como um semicondutor próximo do ideal para o uso como fotocatalisador, no entanto este óxido possui certas limitações, como má absorção da radiação na região do visível, limitando o seu emprego em aplicações solares, e rápida recombinação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) fotogerados ^{4,5}. Neste sentido, algumas alternativas vêm sendo estudadas no intuito de manipular as propriedades do TiO_2 de forma a potencializar sua atividade fotocatalítica.

A sulfatação do TiO_2 tem se mostrado uma alternativa simples e eficiente para melhorar algumas propriedades e aumentar a atividade desse catalisador. Em muitos trabalhos tem sido relatado que a titania sulfatada apresentou maior atividade fotocatalítica na reação de degradação de diversos substratos quando comparada a

titania não sulfatada, como por exemplo, na reação de degradação do hexano, tricloetileno, metanol e alguns corantes ^{6, 7, 8}. Isto porque, em geral, grupos sulfato ancorados à superfície do TiO₂ propiciam uma maior estabilidade a fase anatase, a qual é citada como a fase mais fotoativa da titania, um aumento da superfície específica e da adsorção do substrato, além de favorecerem uma separação de cargas mais efetiva. A sulfatação também leva à um aumento da acidez da superfície, apresentando uma maior atividade em reações catalíticas ácidas, por exemplo, pois com a incorporação de grupos sulfato sítios ácidos fortes de Lewis e de Brønsted são criados ^{6, 9}.

Tradicionalmente, catalisadores óxidos sulfatados são preparados por impregnação dos grupos sulfato sobre os óxidos metálicos. Neste estudo, o processo proposto visa combinar a formação do TiO₂ e sua sulfatação, em uma única etapa, pelo processo sol-gel combinado com moldes moles, que é uma estratégia para produzir cerâmicas porosas com estrutura hierárquica de poros, consistindo de macro ($d > 50\text{nm}$), meso ($2 < d < 50\text{nm}$) e microporos ($d < 2\text{nm}$) ¹⁰. Para aplicações catalíticas em geral, materiais com elevada área específica e estrutura porosa acessível são preferíveis aos materiais densos. A organização hierárquica de poros é importante, visto que os macroporos podem facilitar a difusão dos reagentes e dos produtos, enquanto os mesoporos e microporos aumentam a superfície, promovendo a existência de mais sítios ativos disponíveis para as reações catalíticas.

Neste contexto, este trabalho envolve a síntese e a sulfatação do TiO₂ simultaneamente e o preparo de cerâmicas porosas de titânia sulfatada com estrutura hierárquica de poros a partir da combinação do processo sol-gel com moldes de emulsões, bem como, a investigação do efeito da adição dos grupos sulfato nas propriedades estruturais, na estrutura porosa e na atividade fotocatalítica desse óxido.

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.

1.1. Catálise Heterogênea

O termo catálise é definido no manual de símbolos e terminologia da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como um fenômeno que utiliza uma pequena quantidade de um material, que não participa da estequiometria da reação, a fim de aumentar a velocidade da reação sem que seja consumido no processo. Esse material é denominado de catalisador e sua adição ao sistema reacional proporciona um novo caminho energeticamente mais favorável, com menor energia de ativação, levando ao aumento da velocidade de reação ^{12, 13}.

De uma forma geral, a catálise é dividida em dois grandes grupos: a homogênea em que reagentes e catalisador estão dispersos em uma única fase; e a heterogênea, onde o catalisador, normalmente um sólido, constitui uma fase diferente da dos reagentes e produtos ^{12, 13}. Atualmente, pode-se dizer que há uma certa tendência em se expandir o uso da catálise heterogênea, tentando-se transformar processos catalíticos industriais homogêneos em heterogêneos. Isto porque catalisadores sólidos apresentam maior facilidade operacional, como por exemplo, maior intervalo

de temperatura, facilidade na separação de produtos e catalisadores, além de poderem ser reutilizáveis e não apresentarem muitos problemas quanto ao descarte ¹⁴. Neste sentido, diversos óxidos metálicos têm sido estudados visando sua aplicação em catálise heterogênea.

A catálise heterogênea é um fenômeno de superfície e o processo global pode ser decomposto em cinco etapas principais ¹⁵:

- I. Transferência dos reagentes na fase fluída para a interface meio/superfície do catalisador;
- II. Adsorção dos reagentes à superfície do catalisador;
- III. Reação na fase adsorvida;
- IV. Dessorção dos produtos;
- V. Remoção dos produtos da interface para o meio.

As etapas I e V são etapas de difusão, envolvem processos físicos de transferência de moléculas. As demais etapas envolvem, em sua maioria, fenômenos químicos que ocorrem na superfície do catalisador. Dessa forma, a atividade catalítica de um catalisador sólido está relacionada com suas propriedades físicas, químicas e texturais, bem como com o valor de sua área específica ¹².

Dentre os óxidos metálicos que desempenham importante papel na catálise heterogênea, pode-se destacar o dióxido de titânio. O TiO_2 tem sido muito empregado nessa área seja como fase ativa, promotor ou suporte catalítico. Catalisadores à base de titânia têm atraído interesse devido à alta atividade das nanopartículas de TiO_2 para várias reações, tais como isomerização do n-hexano ¹⁶, reação de Fischer-Tropsch ¹⁷, transesterificação para produção de biodiesel ¹⁸, desidratação de álcoois ¹⁹, isomerização da glicose em produtos de maior valor agregado ²⁰, dentre outras. Em todas essas reações, o TiO_2 mostrou alto potencial como material catalítico heterogêneo devido à sua elevada área específica, estrutura mesoporosa, forte interação metal-suporte, estabilidade química e propriedades ácido-base.

Devido às suas propriedades como não-toxicidade, baixo custo, inércia biológica, estabilidade contra a corrosão química e foto-corrosão e às suas propriedades redox, a titânia apresenta-se como um material versátil aplicado em diferentes campos ²¹. No entanto, é na área da catálise que esse material desempenha um importante papel, pois uma das suas aplicações mais significativa é

a fotocatalise heterogênea, a qual pode ser considerada como a catálise de uma reação fotoquímica sobre uma superfície sólida, geralmente de um semicondutor ²².

1.1.1. Fotocatálise Heterogênea

A poluição ambiental, acelerada pelo crescimento industrial, tem sido um dos maiores problemas da humanidade, sendo que o desenvolvimento de processos ambientalmente benignos e a gestão de resíduos gerados por operações industriais representam um grande desafio para o desenvolvimento de um mundo sustentável.

Nesse cenário, muitas pesquisas estão voltadas para o desenvolvimento de materiais semicondutores que possam potencialmente ser empregados em processos relacionados à área ambiental e de produção de energia. A catálise heterogênea enquadra-se nesta perspectiva na obtenção de biodiesel ¹⁸, células solares ²³, fotorredução do CO₂ ²¹ e a produção de H₂ ^{21, 24, 25}, dentre outros. Assim sendo, a produção de materiais semicondutores para utilização na área da fotocatalise heterogênea tem atraído muita atenção nas últimas décadas, visto que este processo se apresenta como uma alternativa promissora tanto aos problemas de crise energética quanto de poluição ambiental ⁴. Além disso, há também o destaque por ser uma tecnologia limpa e eficiente, podendo degradar poluentes orgânicos, ao invés de simplesmente removê-los de fase, como geralmente ocorre nos processos convencionais de adsorção, por exemplo ^{2, 26}. A fotocatalise pode ser realizada em diferentes meios como o gasoso, fase orgânica líquida e soluções aquosas ¹⁵. Este último meio apresenta grande importância, pois a poluição da água por corantes é uma questão preocupante do ponto de vista ambiental, além disso, o consumo e o fornecimento de água limpa e potável são requisitos principais para a manutenção da saúde da população.

Águas residuais contendo corantes representam um grande problema ambiental devido à alta toxicidade e potencial acúmulo desses corantes no meio ambiente, principalmente se tratando da família dos azo-corantes, a qual é responsável por cerca de 60 % dos corantes usados no mundo e a maioria possui efeito carcinogênico e mutagênico ^{27,28}. Como resultado da crescente conscientização ambiental, a fotocatalise heterogênea têm sido um processo muito pesquisado e desenvolvido,

mostrando-se promissor na oxidação de corantes orgânicos em matrizes ambientais, visando sua descontaminação.

A fotocatalise heterogênea é considerado um Processo Oxidativo Avançado (POA), os quais se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante capaz de reagir com uma série de compostos químicos potencialmente tóxicos, podendo convertê-los a dióxido de carbono e água ²⁶. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um sólido semiconductor com um fóton de luz ultravioleta (UV), baseando-se na sua irradiação com luz solar ou artificial. Sólidos semicondutores, que atuam como fotocatalisadores apresentam duas regiões energéticas: a banda de valência (BV), região de mais baixa energia, em que os elétrons não possuem livre movimentação e a banda de condução (BC), região de mais alta energia, onde os elétrons são livres para se movimentarem na estrutura. Entre essas duas regiões localiza-se a zona de “bandgap” ou banda proibida. A energia de “bandgap” (E_g) é a energia mínima necessária para excitar um elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia ^{21, 26, 29}. Assim, quando um semiconductor absorve energia ($h\nu$) igual ou superior à energia de seu “bandgap”, ocorre excitação eletrônica, promovendo um elétron da BV para a BC, gerando um par elétron-buraco (e^-/h^+). Dessa maneira, há a criação de sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, conforme apresentado na equação 1 ^{21, 26, 29}.



Onde SC representa a partícula do semiconductor, $h\nu$ a radiação incidente, $e^-_{(BC)}$ o elétron livre na banda de condução e $h^+_{(BV)}$ o buraco positivo na banda de valência do semiconductor. Estes buracos podem possuir potenciais suficientemente positivos para oxidar diretamente moléculas do contaminante, ou para gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/buraco, o qual resulta na liberação de calor. Assim, o oxigênio desempenha importante função, apresentando-se como um sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação do

par e^-/h^+ , dando origem ao íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) que também é um agente oxidante ^{21, 22, 26, 29, 30}.

A Figura 1 mostra uma representação esquemática de excitação de uma partícula de um semicondutor através de radiação, indicando suas bandas de condução (BC) e de valência (BV) e a formação de radicais livres, responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas.

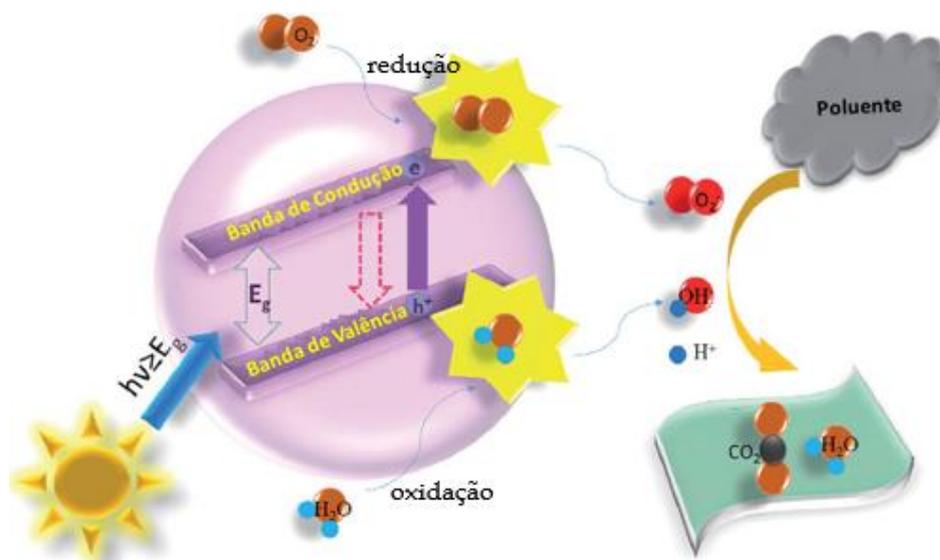


Figura 1- Esquema representativo da ativação de uma partícula de semicondutor por absorção de radiação UV-Vis gerando o par elétron/buraco (e^-/h^+). Adaptado ref. ²⁹

As reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do catalisador, dessa maneira, verifica-se que a fotocatalise heterogênea somente diferencia-se da catálise heterogênea convencional pelo modo como o catalisador é ativado, isto é, ao invés da ativação térmica ocorrida na catálise heterogênea convencional, a fotocatalise implica na ativação do catalisador sólido por meio da absorção de fótons ¹⁵.

As reações de oxidação entre o buraco da banda de valência e espécies como H_2O e OH^- na superfície da partícula do semicondutor, para gerar radicais hidroxila, são apresentadas nas equações 2 e 3 ^{26, 29-31}.



No entanto, sabe-se que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente pelo radical hidroxila gerado pelos buracos da banda de valência, mas também através de radicais hidroxila e outras espécies radicalares derivadas de oxigênio, que captura os elétrons foto gerados da banda de condução. A formação do íon radical superóxido é apresentada na equação 4 ^{26, 29-31}.



A geração do $O_2^{\bullet-}$ desencadeia uma série de reações que levam à formação de espécies com potenciais de oxidação consideráveis e que podem auxiliar na degradação dos contaminantes orgânicos, como notado nas seguintes reações ^{26, 29-31}.



Acredita-se que o interesse no processo fotocatalítico heterogêneo teve início há algumas décadas, quando em 1972 Fujishima e Honda ²⁴ publicaram um estudo sobre a dissociação fotoquímica da água em H_2 e O_2 na presença de TiO_2 em uma célula eletroquímica. Anos depois, em 1983, Pruden e Ollis ³² exploraram a possibilidade de aplicação da fotocatalise heterogênea na descontaminação de água pela mineralização de espécies orgânicas ^{15, 26, 33}. Atualmente, esse processo tem sido amplamente empregado não só na remoção de poluentes da água e do ar, mas também para obtenção de superfícies super-hidrofílicas e anti-embaçantes, em

sínteses orgânicas fotocatalíticas, bem como em aplicações medicinais anti-tumorais
3.

Diversos óxidos e alguns sulfetos de metais de transição, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZnS , CdS , WO_3 , têm sido preparados e estudados para serem empregados como fotocatalisadores em fotocatalise heterogênea. Idealmente, um fotocatalisador deve possuir, entre outras características, elevada fotoatividade, estabilidade química e à fotocorrosão, absorção de energia na faixa do visível (Vis) ou ultravioleta (UV) próximo, além de ausência de toxicidade, possibilidade de imobilização e baixo custo. A fotoatividade é principalmente determinada pela estrutura eletrônica do material, sendo que para ser eficientemente fotoativo, o semicondutor deve apresentar potencial redox do buraco na banda de valência (h^+_{BV}) suficientemente positivo para oxidar moléculas de água ou hidroxilas em OH^\bullet ; bem como potencial redox do elétron na banda de condução (e^-_{BC}) suficientemente negativo para reduzir moléculas de O_2 em $\text{O}_2^{\bullet-}$ ^{34, 35}. A Figura 2 mostra alguns semicondutores que têm sido empregados como fotocatalisadores e os potenciais redox das suas respectivas bandas de valência e condução. Como pode ser observado na Figura 2, alguns semicondutores dispõem das características básicas que um catalisador sólido necessita para ser empregado em fotocatalise heterogênea, no entanto, em sua maioria esses materiais também apresentam alguma desvantagem que limita sua utilização como fotocatalisador e impede a sua classificação como um fotocatalisador ideal ³³⁻³⁵.

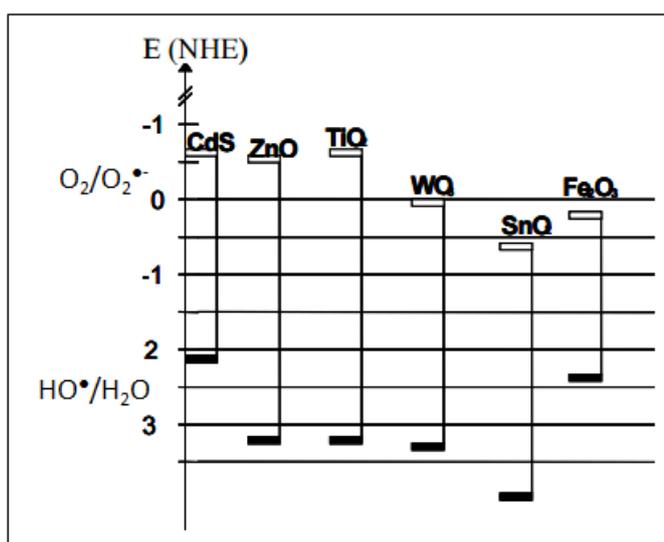


Figura 2- Posições relativas das bandas de valência e condução de alguns semicondutores com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE). Adaptado ref.³³

No caso do CdS por exemplo, apesar desse semiconductor absorver radiação em torno de 510 nm, ele é tóxico e não é suficientemente estável, pois sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre. O ZnO também sofre fotocorrosão em solução aquosa. Por outro lado, o Fe_2O_3 , assim como o WO_3 , apesar de ser abundante, de baixo custo e absorver radiação visível, sofre uma rápida recombinação de cargas^{26, 34}. Dentre esses semicondutores, o TiO_2 é considerado muito próximo de um fotocatalisador ideal, devido à sua atividade fotocatalítica relativamente alta, elevada estabilidade, baixo custo e não toxicidade^{21, 26, 36}.

1.2. TiO_2

O dióxido de titânio, TiO_2 , também conhecido como titânia, é um semiconductor sólido que apresenta as características interessantes acima citadas, é ambientalmente amigável e possui alta atividade fotocatalítica. Portanto, esse sólido tem sido amplamente investigado e empregado na área da fotocatalise visando a descontaminação ambiental.

O TiO_2 pode apresentar quatro diferentes estruturas: rutilo, anatase, broquita e $\text{TiO}_2(\text{B})$. Esses polimorfos consistem em octaedros de titânio (TiO_6) arranjados de diferentes formas e suas estruturas cristalinas estão representadas na Figura 3²¹.

O rutilo é a fase termodinamicamente mais estável, enquanto as fases anatase, broquita e $\text{TiO}_2(\text{B})$ são fases metaestáveis e transformam-se em rutilo, normalmente entre 600 e 700 °C^{21, 37}. Na estrutura broquita, os octaedros de titânio estão conectados tanto pelas arestas, quanto pelos vértices. A estrutura $\text{TiO}_2(\text{B})$ é derivada, principalmente de titanatos lamelares, a qual é composta de lamelas onduladas formadas pelos octaedros de titânio que compartilham vértice e arestas. As estruturas do tipo rutilo e anatase são, em geral, as mais estudadas e diferem entre si pela distorção dos octaedros de Ti^{+4} e pela maneira como estes estão conectados. Na fase rutilo, os octaedros TiO_6 compartilham duas arestas e se conectam em cadeias lineares paralelas ao plano (001); na fase anatase os octaedros são dispostos em cadeias do tipo zigzague ao longo do plano (221), compartilhando quatro arestas^{21, 38}.

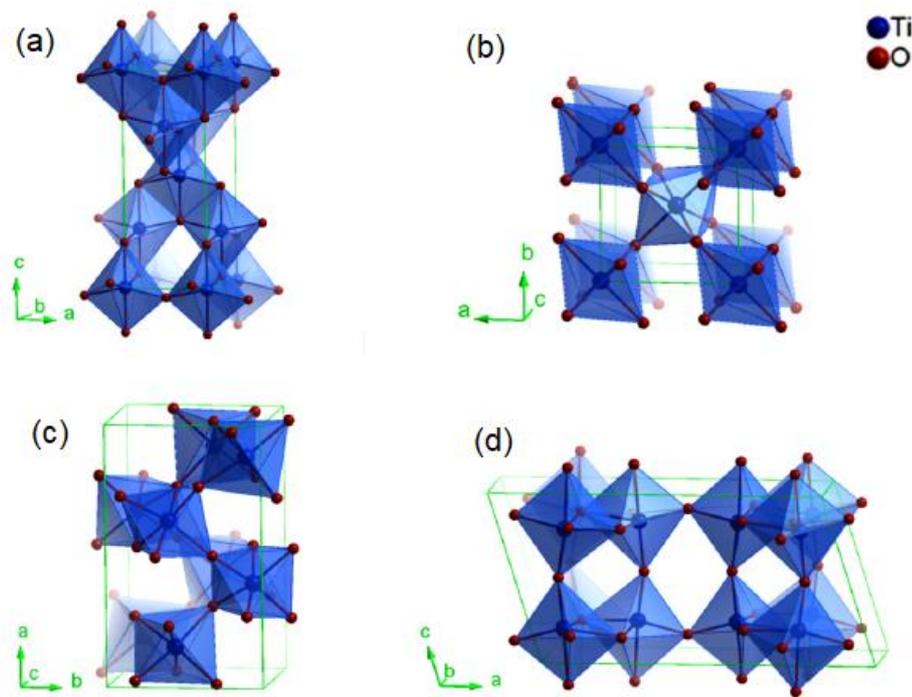
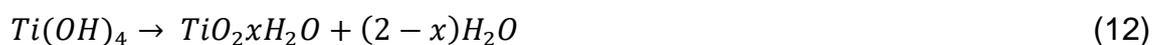


Figura 3- Estruturas cristalinas do TiO_2 em diferentes fases: (a) anatase, (b) rutilo, (c) broquita e (d) $TiO_2(B)$.

A transformação de fase no TiO_2 é dependente de vários fatores, como a concentração de defeitos na superfície, a forma e tamanho das partículas, pureza, atmosfera e condições reacionais³⁹. Dentre os diversos métodos que podem ser empregados na preparação do dióxido de titânio, destaca-se o processo sol-gel. Este método permite a manipulação e controle de parâmetros de síntese, tais como o pH, tipo de precursor, temperatura e natureza do solvente, possibilitando a obtenção de materiais com diferentes propriedades estruturais e texturais^{38, 40}.

O processo sol-gel é baseado em reações de hidrólise e condensação. Os alcóxidos de Ti são amplamente utilizados como precursores do metal, pois reagem rapidamente com a água. As reações de hidrólise e condensação envolvendo um alcóxido de Ti podem ser verificadas nas equações 11 e 12, respectivamente, onde R representa um grupo alquil^{38, 41-43}.



Dependendo dos parâmetros de síntese o TiO_2 pode adotar diferentes estruturas cristalinas. A formação dessas estruturas se dá principalmente a partir de precursores moleculares aquosos, como por exemplo a partir do dímero neutro $[Ti_2O_2(OH)_4(OH_2)_4]^0$. Quando as etapas de policondensação levam a um crescimento linear ao longo de uma das direções equivalentes no plano equatorial do dímero as cadeias de octaedros de Ti terão características da estrutura rutilo. Por outro lado, se a condensação prosseguir ao longo da direção apical, ocorrerá a formação de cadeias octaédricas distorcidas típicas da estrutura da fase anatase ⁴²⁻⁴⁴. As possíveis unidades básicas de crescimento dessas estruturas são mostradas na Figura 4.

A estrutura e a morfologia das partículas do óxido resultante dependem de parâmetros internos, como a natureza do grupo alquil e estrutura do precursor molecular; e de parâmetros externos como a razão de hidrólise, temperatura, catalisador, solvente, concentração, entre outras ^{41, 44}.

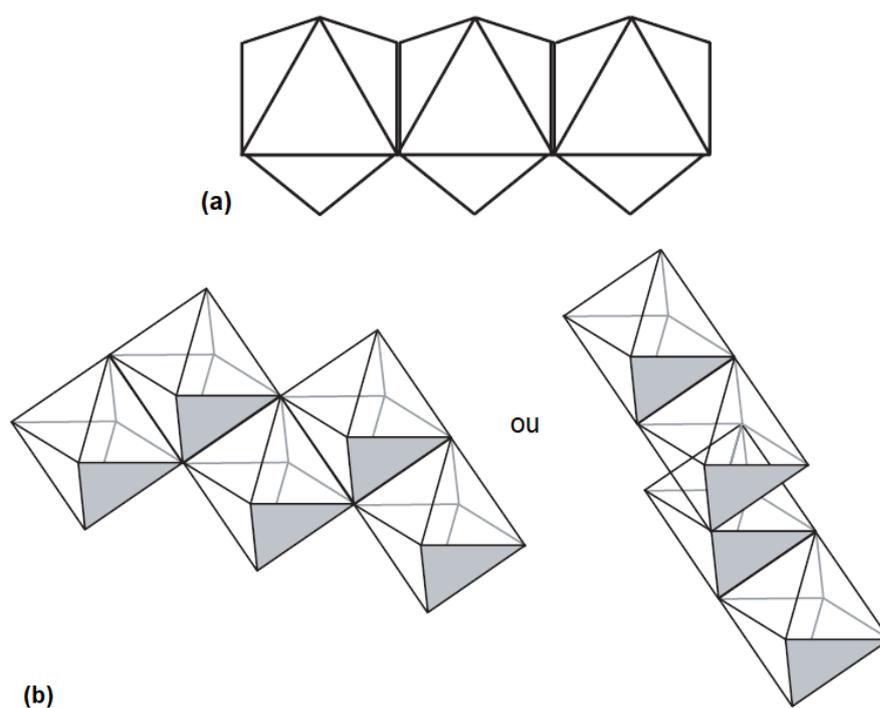


Figura 4- Unidades fundamentais que levam à formação das estruturas rutilo (a) e anatase (b) ^{41,44}.

Em geral, o uso de catalisadores na reação sol-gel aumenta a taxa de hidrólise, sendo que o tipo de catalisador determina o pH da suspensão coloidal (sol) e afeta a estrutura e a morfologia e, conseqüentemente, as propriedades dos materiais obtidos ⁴⁵. Os catalisadores ácidos contribuem de forma a aumentar a taxa da reação de

hidrólise, pois protonam os grupos alcóxidos (OR) ligados ao metal, tornando-os mais positivos, os quais são subsequentemente repelidos pelo metal, favorecendo a entrada de grupos hidroxila. Um catalisador ácido pode também levar a uma diminuição da taxa de condensação, visto que, espécies protonadas repelem umas as outras, diminuindo a sua interação ^{44,45}. A possibilidade de se controlar essas reações é muito importante, pois, como já comentado, a estrutura e a morfologia da rede resultante são extremamente dependentes da contribuição relativa de cada uma dessas reações ⁴¹.

Nos últimos anos, o óxido de titânio atraiu grande interesse científico e tecnológico devido a suas excelentes propriedades catalíticas e à possibilidade de empregá-lo em diferentes aplicações, tais como, suportes catalíticos ¹⁷, sensores de gases ⁴⁶, fotocatalisadores ^{4,24,25,27}, dispositivos fotovoltaicos e eletrônicos ²³, aditivos em alimentos ⁴⁷, produtos cosméticos e farmacêuticos ⁴⁸, pigmentos ⁴⁹, aplicações biológicas ⁵⁰, dentre outras. No entanto, a fotocatalise heterogênea tem sido uma das aplicações do TiO₂ mais estudadas. A sua atividade fotocatalítica é determinada principalmente por suas propriedades, tais como fase cristalina, tamanho de cristalito, superfície específica e a estrutura de poros ⁵¹.

As diferentes fases da titânia apresentam atividades catalíticas distintas, pois as diferenças entre a estrutura de rede nos polimorfos dão origem a diferentes estruturas de bandas eletrônicas; o valor da energia de "Bandgap" (E_g) da fase rutilo é em torno de 3,02 eV, enquanto a anatase possui uma energia próxima de 3,20 eV ^{52,53}. Entretanto, a anatase tem sido reportada como a fase mais fotoativa, mesmo apresentando maior valor de E_g, o que pode estar relacionado, com a maior área específica e separação de cargas mais eficiente ^{21,37,54}. Entre os vários tipos de TiO₂ disponíveis comercialmente, o mais utilizado em fotocatalise é o da Evonik-Degussa com nome comercial Aerosil® P25, o qual apresenta uma mistura de fases, sendo composto por 70% de anatase e 30% de rutilo, uma área específica em torno de 50 m²g⁻¹ e tamanho de cristalino de 30 nm ^{43,55,56}.

Apesar de possuir uma boa atividade fotocatalítica e ser extensivamente estudado para esse fim, o TiO₂ apresenta algumas limitações quanto ao seu emprego em fotocatalise heterogênea. Isto se deve principalmente à recombinação de cargas fotogeradas, problemas quanto à adsorção e dessorção de reagentes e produtos e transformação da fase anatase em rutilo em temperaturas próximas a 600 °C. Além

de ser um semicondutor com energia de “bandgap” relativamente alta ($E_g \sim 3,0-3,2$ eV), o TiO_2 absorve radiação na faixa do ultravioleta (UV), o que torna os processos fotocatalisados por este material limitados quanto à eficiência de conversão da radiação solar, uma vez que, apenas uma pequena parte do espectro da radiação do Sol está na região do UV e é capaz de excitar o material e, conseqüentemente, induzir a formação de portadores de carga envolvidos nas reações de oxirredução. Neste sentido, algumas alternativas vêm sendo estudadas no intuito de manipular as propriedades do TiO_2 de forma a potencializar sua atividade fotocatalítica. Essas modificações incluem, dentre outras, a adição de íons dopantes na estrutura do óxido de titânio, deposição metálica, dopagem com nitrogênio, estratégias para aumentar a superfície específica acessível e adição de espécies contendo enxofre ao TiO_2 ^{4,5,9,57}.

1.2.1. Modificações do TiO_2

Aumentar ainda mais a atividade fotocatalítica da titânia mostra-se de suma importância para a possibilidade de aplicações práticas da fotocatalise heterogênea utilizando esse semicondutor. Nesse sentido, muitos esforços têm sido focados na modificação do TiO_2 por vários métodos. As abordagens mais utilizadas para esse fim envolvem estratégias visando inibir a recombinação dos portadores de carga, aumentar a faixa de absorção do material, possibilitando seu emprego em aplicações solares, alterar a dinâmica de transferência interfacial de cargas, sintetizando materiais com heterojunções e com superfície específica elevada ^{4,36}.

É esperado que a atividade fotocatalítica do TiO_2 aumente com a diminuição da densidade de defeitos cristalinos, os quais podem atuar como sítios de recombinação do par e^-/h^+ . A diminuição da densidade de defeitos se dá pela elevação do grau de cristalinidade do material através da calcinação em alta temperatura. No entanto, com o tratamento térmico, é possível que ocorram transformações de fase indesejadas, além da obtenção de materiais com baixos valores de superfície específica ^{54,58}. Nesse cenário, a funcionalização do TiO_2 com íons sulfato tem se mostrado uma alternativa simples e eficiente para controlar o tamanho médio de cristalito do material, evitando a transformação da fase anatase em rutilo e permitindo a obtenção de materiais com elevada superfície específica. Além da cristalinidade, a estrutura porosa do TiO_2 também é um parâmetro que influencia na fotoatividade do catalisador, pois

pode melhorar a adsorção dos reagentes e, portanto, melhorar o seu desempenho fotocatalítico ^{4,9,57}. Os possíveis efeitos da sulfatação e da estrutura de poros nas propriedades da titânia são discutidos nos tópicos seguintes.

1.2.1.1. Titânia sulfatada

Os catalisadores sólidos ácidos são materiais que desempenham importante papel na área da catálise heterogênea, pois são amplamente empregados no refino de petróleo e na indústria petroquímica, em reações de conversão de hidrocarbonetos derivados do petróleo. Sílica-alumina, alumino-fosfatos, zeólitas e óxidos metálicos sulfatados são alguns exemplos desses catalisadores ¹⁶.

Os óxidos metálicos sulfatados, tais como TiO_2 e ZrO_2 , exibem propriedade de superacidez e são conhecidos como sólidos superácidos. Por esta razão, tais materiais podem ser aplicados como catalisadores em várias reações catalíticas ácidas, como isomerização, alquilação e esterificação ^{16,59}. Os óxidos metálicos sulfatados podem conter tanto sítios ácidos de Lewis quanto de Brønsted. De fato, a superacidez desses materiais tem sido relacionada à presença dos íons sulfato, os quais conferem uma força ácida mais elevada a esses sítios, principalmente devido à alta eletronegatividade do enxofre com estado de oxidação +6 que pode induzir a polarização dos grupos OH vizinhos, como mostrado na Figura 5 ^{16,59,60}.

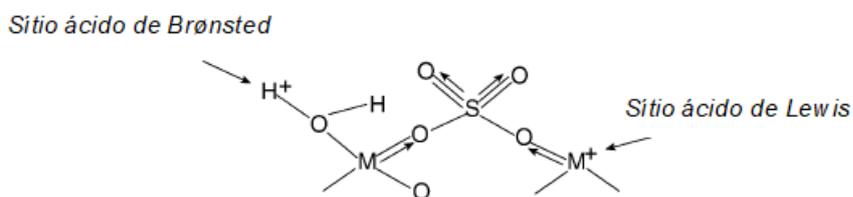


Figura 5- Mecanismo proposto para a geração de superacidez na superfície de óxidos metálicos sulfatados. Adaptado ref.¹⁶.

Em virtude do crescente interesse mundial em catálise ácida heterogênea, bem como em fotocatalise, materiais de titânia sulfatada têm sido muito investigados recentemente visando a obtenção de catalisadores multifuncionais com ambas propriedades redox e ácidas. Esse sólido ácido tem sido empregado com sucesso em diversas reações orgânicas, porém, na área da fotocatalise, alguns autores

destacaram que o papel dos grupos sulfato na eficiência fotocatalítica não é claro e tem sido controverso ⁹.

Lewandowski e Ollis ⁶¹ relataram que a titânia sulfatada exibe alta atividade na oxidação fotocatalítica do tolueno em fase gasosa. Wang *et. al.* ⁶² também demonstraram que a taxa de decomposição de CH₃Br tem um notável aumento quando utilizaram filmes mesoporosos de TiO₂/SO₄²⁻. Por outro lado, Muggli *et. al.* ⁵⁵ relataram que o uso de TiO₂ sulfatado não teve efeito benéfico na degradação do tolueno gasoso a temperatura ambiente, mas que apresentou um papel positivo a temperaturas acima de 100 °C e que a presença dos grupos SO₄²⁻ confere uma maior acidez ao material, levando a um aumento da adsorção dos poluentes orgânicos. Em contrapartida, Colón e colaboradores ⁶³ em um estudo envolvendo a decomposição de fenol sobre a titânia sulfatada, concluíram que a atividade fotocatalítica aumentada do material não está relacionada com o aumento da acidez da superfície e afirmaram que as espécies SO₄²⁻ não possuem um papel ativo durante o processo fotocatalítico. Entretanto, Barraud e colaboradores ⁹ observaram que os materiais de TiO₂ sulfatados, obtidos pela impregnação de grupos sulfato sobre o hidróxido amorfo de Ti (Ti(OH)₄) usando soluções aquosas de ácido sulfúrico com diferentes molaridades e calcinados em diferentes temperaturas, apresentaram atividades fotocatalíticas completamente diferentes na degradação do tolueno, indicando que a atividade fotocatalítica desses materiais é altamente dependente dos parâmetros de síntese, sendo necessário um controle sistemático do método de preparação. Este fato poderia explicar a grande discrepância relatada na literatura em relação ao papel das espécies SO₄²⁻ no desempenho fotocatalítico do TiO₂/SO₄²⁻.

Contudo, vários grupos de pesquisa obtiveram resultados satisfatórios ao empregar a titânia sulfatada em aplicações fotocatalíticas e relataram uma série de evidências notórias em relação às propriedades físico-químicas e ao desempenho fotocatalítico desse material. O ponto em que a grande maioria dos autores parece convergir é em relação ao efeito dos grupos SO₄²⁻ na estrutura do TiO₂. É descrito que essas espécies retardam a cristalização da titânia, possibilitando a estabilização da fase anatase em temperaturas mais elevadas com uma superfície específica relativamente alta. A maioria dos autores, admite que a sulfatação da titânia, em geral,

se apresenta como um pré-tratamento que pode interferir positivamente na atividade fotocatalítica desse material ^{7-9,37,55,60-64}.

Tradicionalmente, os catalisadores óxidos sulfatados são preparados por impregnação dos grupos SO_4^{2-} por meio da imersão dos seus óxidos ou hidróxidos correspondentes em soluções de ácido sulfúrico ou sulfato de amônio ^{8,65}. Conseqüentemente, nessa etapa, se faz necessário a utilização de materiais com elevada superfície específica e estrutura porosa para uma sulfatação efetiva. Assim sendo, alguns estudos estão sendo realizados no sentido de desenvolver um método de preparação eficiente e simples que possa eliminar a etapa de impregnação, realizando uma sulfatação interna, onde os grupos sulfato são distribuídos homogeneamente por todo o material, levando à uma modificação mais efetiva ^{6,66}.

Nesse sentido, propõe-se um processo que visa combinar a formação do TiO_2 e sua sulfatação em uma única etapa, pelo processo sol-gel e associar ao uso de moldes moles como estratégia para produzir espumas cerâmicas com estrutura hierárquica de poros, consistindo de macro ($d > 50\text{nm}$), meso ($2 < d < 50\text{nm}$) e microporos ($d < 2\text{nm}$) ¹⁰.

1.2.1.2. Titânia porosa

Muitas aplicações são beneficiadas quando os materiais à base de TiO_2 apresentam características estruturais e de superfície ajustadas. Particularmente, materiais nanoestruturados e mesoporosos com uma elevada razão superfície/volume são muito estudados e desejados para a maioria das aplicações. À vista disso, inúmeras abordagens de síntese têm sido investigadas objetivando a fabricação de TiO_2 com tamanhos de partículas primárias em escala nanométrica e estrutura de poros que introduzem uma elevada área específica e acessibilidade à superfície interna. Estas propriedades são de grande importância para o bom desempenho do material em aplicações nas áreas de catálise e fotocatalise heterogênea ^{3,67,68}.

Em particular, na fotocatalise, a transferência interfacial dos portadores de carga é uma etapa limitante do processo, pois é um passo mais lento em relação à geração e o transporte de cargas. Além disso, o acúmulo de cargas na superfície do material pode aumentar a taxa de recombinação do par e^-/h^+ . Portanto, uma elevada superfície específica é desejada para materiais à base de TiO_2 , pois uma maior quantidade de

moléculas de reagentes pode ser adsorvida, acelerando acentuadamente a transferência de carga interfacial e favorecendo um aumento da atividade fotocatalítica. Ainda, a alta área específica da titânia porosa implica em um maior número de sítios ativos que podem adsorver grupos OH^- , os quais capturam os buracos foto gerados e dão origem a radicais hidroxila que são agentes altamente oxidantes ⁶⁶.

Quando materiais à base de TiO_2 são constituídos de uma estrutura hierárquica de poros, consistindo de sistemas com macro, meso e microporos interconectados, a atividade fotocatalítica é melhorada não apenas devido à elevada superfície específica e adsorção de reagentes, mas também pela melhor eficiência da absorção de luz e transporte de reagentes e produtos no interior da estrutura (Figura 6) ⁴.

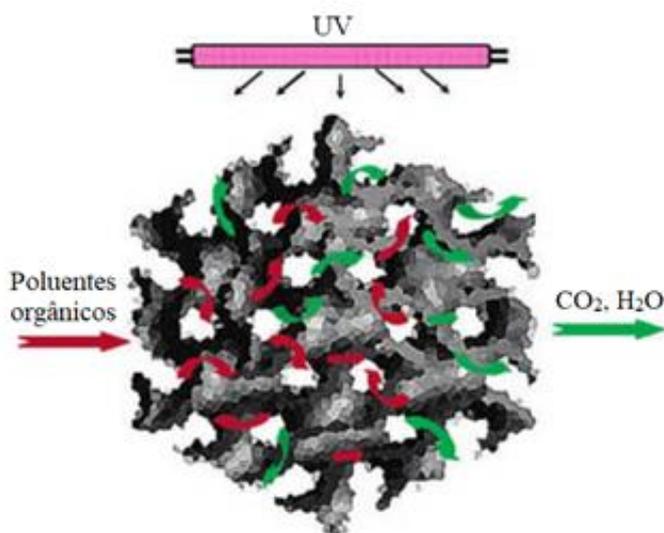


Figura 6- Esquema proposto para a arquitetura tridimensional mesoporosa em filmes nanocristalinos de TiO_2 com redes porosas contínuas que permitem o transporte de reagentes e produtos na estrutura. Adaptado ref.⁴

Fotocatalisadores de TiO_2 com estrutura porosa hierárquica podem ser obtidos por métodos que utilizam moldes para formação de poros ou estratégias de montagem orientada de nano-blocos de construção, tais como nanorods, nanotubos e nanoplacas. Diversas pesquisas têm sido realizadas nessa área e os resultados mostram propriedades fotocatalíticas superiores em materiais com poros hierarquicamente estruturados ⁴.

Um estudo publicado por Wang et. al. ⁶⁹ relata a preparação de TiO_2 macro/mesoporoso utilizando o surfactante decaoxietileno cetílico (Brij56) como

agente direcionador de estrutura. Os materiais resultantes consistiram em espumas de TiO_2 , na forma de monolitos, com rede de poros hierárquicos e exibiram atividade fotocatalítica na oxidação do etileno em fase gasosa 1,6 vezes maior quando comparado com o fotocatalisador comercial TiO_2 P25. As micrografias dos materiais obtidos por esses autores são apresentadas na Figura 7, onde pode-se observar a estrutura porosa, na qual a parede dos macroporos são compostas de pequenas partículas de TiO_2 interconectadas.

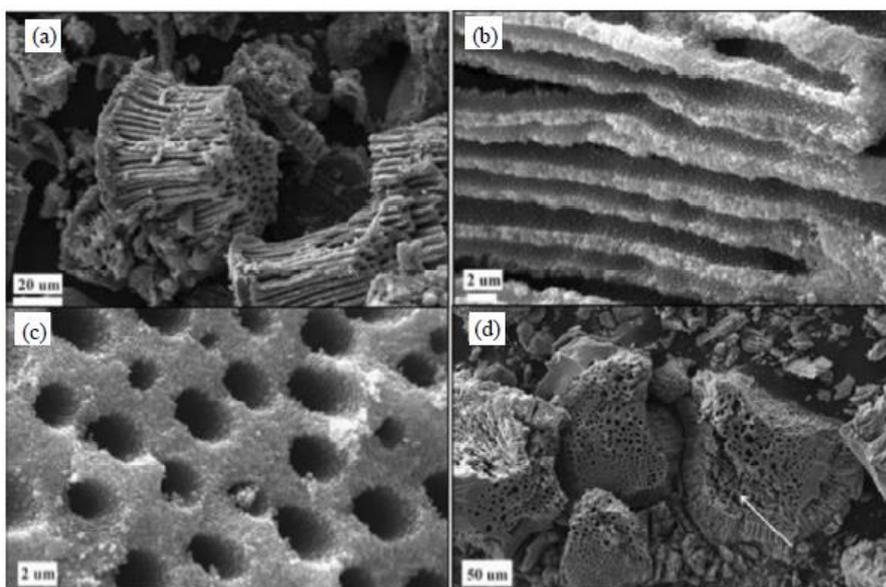


Figura 7- Micrografias de monolitos de TiO_2 calcinados a 350 °C (a-c) e 500 °C (d) ⁶⁹.

Materiais à base de TiO_2 com estrutura hierárquica de poros também podem ser empregados na degradação fotocatalítica de corantes orgânicos em solução aquosa sob irradiação UV. Li e colaboradores ⁷⁰ produziram materiais de TiO_2 com uma estrutura porosa hierarquicamente interconectada a partir do método de molde de emulsões, onde as gotículas da emulsão e as partículas estabilizadoras de microgel promoveram a formação de macroporos com diâmetros entre ~50 e ~10 μm interconectados com poros menores em torno de ~100 nm. Esses materiais foram empregados na degradação fotocatalítica do corante rodamina B em solução aquosa e apresentaram boa atividade fotocatalítica na degradação de moléculas orgânicas.

1.3. Preparação de materiais cerâmicos porosos hierarquicamente estruturados

Nos últimos anos, uma grande quantidade de pesquisa tem focado na síntese e aplicação de materiais porosos hierárquicos. Apesar da mesoestruturação de materiais inorgânicos ser um método bem estabelecido, a produção de materiais hierárquicos contendo macro-meso-microporos com tamanhos de poros individuais, estrutura porosa e funcionalidades controladas é um grande desafio. Materiais com estrutura de poros organizada hierarquicamente são bio-inspirados, uma vez que se pretende recriar as propriedades de estruturas porosas observadas em materiais biológicos na natureza ⁷¹. Várias estratégias de síntese têm sido empregadas para esse fim. Em geral, esses métodos são baseados no uso de estruturas que são utilizadas como moldes. Dentre estes métodos, pode-se citar os que envolvem a réplica de moldes poliméricos ou naturais, moldes de sacrifício e os que envolvem a formação de espumas cerâmicas utilizando moldes moles como direcionadores de estrutura (Figura 8), como por exemplo, tensoativos ou copolímeros em bloco, emulsões e espumas líquidas ^{10,71-73}.

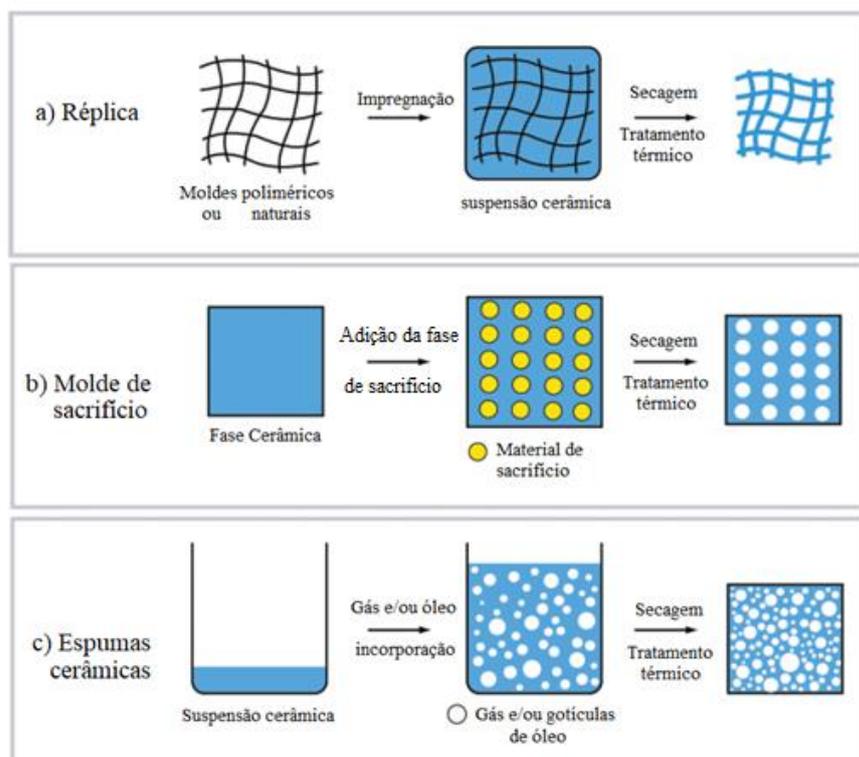


Figura 8- Esquema das possíveis rotas usadas na preparação de cerâmicas porosas. Adaptado ref.⁷⁴.

As metodologias que se baseiam na replicação de matrizes poliméricas ou naturais envolvem a impregnação da estrutura porosa com uma suspensão cerâmica ou solução precursora, a fim de produzir uma cerâmica porosa exibindo a mesma morfologia que o substrato poroso ⁷⁴. A grande desvantagem dessa técnica está relacionada com a pirólise do molde, a qual demanda longos períodos e pode causar o surgimento de trincas na matriz cerâmica produzida. O método de molde de sacrifício, por sua vez, normalmente consiste na preparação de um composto bifásico com uma matriz de partículas ou precursores cerâmicos e uma fase de sacrifício, que é inicialmente homogeneamente dispersa e posteriormente extraída para gerar os poros da microestrutura, originando réplicas negativas do molde de sacrifício ⁷⁴. Métodos que envolvem a formação direta de espumas, são baseados na incorporação de bolhas de ar em suspensão ou meio líquido. O modelo de emulsão origina a estrutura porosa a partir de gotículas de óleo (fase apolar) estabilizadas por surfactantes. Esse método tem sido muito empregado combinado com o método sol-gel ⁷⁴.

1.3.1. Processo sol-gel associado a moldes moles

A abordagem utilizando moldes moles (“soft templates”) baseados em estruturas micelares de surfactantes para preparação de materiais mesoporosos foi iniciada por pesquisadores da Mobil Corp. no início dos anos 90 ⁷⁵. Esses pesquisadores prepararam aluminossilicatos mesoporosos a partir da condensação e polimerização da fase inorgânica em torno de um molde de agregados de surfactante (mesofase). A partir deste trabalho, diversos óxidos de metais de transição, incluindo o TiO_2 , foram sintetizados empregando métodos baseados nessa tecnologia ⁷⁵.

Em misturas com moléculas de surfactantes, acima da concentração micelar crítica (CMC), formam-se aglomerados de moléculas, chamadas de micelas, que podem apresentar forma e dimensões diferentes ⁷⁶. A forma geométrica de um aglomerado molecular é determinada pela concentração dos monômeros presentes e pela estrutura da molécula. Ao se alcançar a CMC as moléculas podem se auto organizar formando uma forma esférica (micelas esféricas irão originar arranjos cúbicos). Quando a concentração dos monômeros é ainda maior elas podem adquirir forma de bastão, que formarão arranjos hexagonais. Estruturas lamelares irão ocorrer

se a concentração for ainda mais aumentada, onde a cauda hidrofóbica das moléculas do tensoativo estará voltada para dentro da lamela e a cabeça hidrofílica para fora (Figura 9) ⁷⁷.

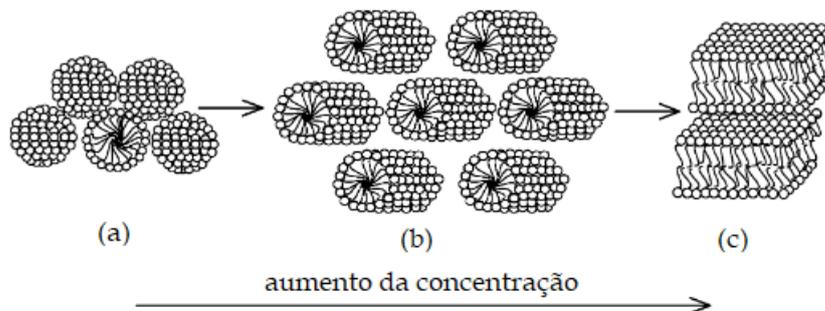


Figura 9- Ilustração esquemática dos diferentes arranjos de um cristal líquido (a) fase cúbica, (b) fase hexagonal e (c) fase lamelar ⁷⁷.

Neste âmbito, a utilização de espumas líquidas e emulsões estabilizadas por surfactantes tem atraído atenção por possibilitar a produção de diversos materiais com estrutura porosa contendo macro, meso e microporos, apresentando-se como uma estratégia simples e adaptável, onde a distribuição e as dimensões dos poros podem ser ajustadas ⁷². A ideia básica desse processo consiste no uso de dispersões uniformes de gotículas de uma fase apolar (óleo) ou de gás como molde, em torno do qual o material sólido inorgânico é condensado e, posteriormente com a secagem e tratamento térmico, dará origem a materiais com estrutura porosa. Uma variedade de técnicas pode ser utilizada para a inserção do material sólido, incluindo o processo sol-gel, bem como outras técnicas de polimerização para produção de materiais inorgânicos ^{72,74}.

Muitos óxidos metálicos, tais como alumina ⁷², sílica ^{75,78}, zircônia ⁷⁸⁻⁸⁰ e titânia ^{71,75,78,81}, têm sido produzidos empregando o processo sol-gel associado a moldes de espumas e emulsões, possibilitando a obtenção desses materiais com partículas nanométricas e estrutura macro/mesoporosa.

Um esquema genérico apresentando os principais processos envolvidos neste método é mostrado na Figura 10 ⁸². Nesse método, as micelas formadas somente por moléculas de surfactante podem dar origem a micro e mesoporos, enquanto estruturas micelares com óleo ou gás no seu interior originarão macroporos ^{72,74}. Dessa maneira, o uso de moldes moles dessa natureza pode possibilitar o controle do

tamanho de poros através de variações nos parâmetros de síntese, como a quantidade dos componentes do sistema.

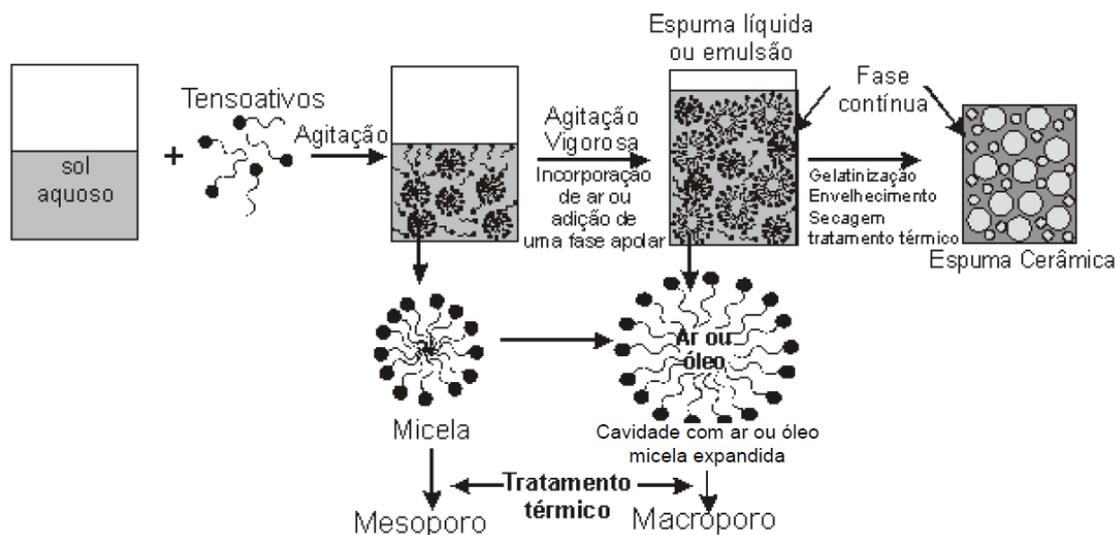


Figura 10- Processo para obtenção de materiais porosos com estrutura hierárquica de poros com moldes de emulsões e espumas líquidas ⁸².

1.4. OBJETVOS

1.4.1. Objetivo Geral

Preparar cerâmicas porosas de titânia com estrutura hierárquica a partir da combinação do processo sol-gel com moldes de emulsões para aplicações em catálise e fotocatalise heterogênea.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Preparar cerâmicas porosas de titânia sulfatada a partir de um processo que visa combinar a formação do TiO_2 e sua sulfatação em uma única etapa;
- Verificar o efeito de variações dos parâmetros que envolvem a geração de poros nas propriedades dos materiais;
- Estimar a acidez dos catalisadores preparados através da reação de desidratação de álcoois;
- Verificar a influência da adição de grupos sulfato nas propriedades estruturais e de superfície da titânia, bem como na sua atividade fotocatalítica na reação de degradação do corante rodamina B (RhB).

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1. Preparação das suspensões coloidais

As suspensões coloidais foram preparadas de acordo com a rota proposta por Kaminski *et. al.*⁸³. Para tanto, o método sol-gel via catálise ácida foi empregado, onde uma solução aquosa ácida foi adicionada gota a gota a uma solução de tetraisopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$) em isopropanol sob atmosfera inerte de N_2 e agitação magnética, de forma a obter suspensões coloidais com concentração de 2 mol.L^{-1} . A razão de hidrólise dessas suspensões ($H = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$) foi fixada em 1,5 e a razão de acidez ($A = [\text{H}^+]/[\text{Ti}]$) foi de 0,1 para as suspensões de TiO_2 e variada em 0,1 e 1 para suspensões de titânia sulfatada ($\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$), visando avaliar o efeito da quantidade de grupos SO_4^{2-} nas propriedades das cerâmicas porosas obtidas a partir dessas suspensões. O ácido nítrico (HNO_3) foi utilizado na preparação de amostras de referência de TiO_2 e o ácido p-tolueno sulfônico, chamado aqui de PTSH, na preparação das amostras de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ atuando, simultaneamente, como catalisador e agente sulfatante. O ácido p-tolueno sulfônico é um ácido orgânico, de fórmula molecular $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ e sua fórmula estrutural plana é mostrada na Figura 11.

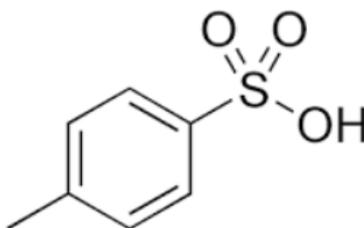


Figura 11- Fórmula estrutural plana do ácido p-tolueno sulfônico.

2.2. Preparação dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

As amostras na forma de pó foram sintetizadas a partir das suspensões coloidais, sem a adição do surfactante ou da fase apolar, com objetivo de se obter amostras de referência para comparação. Assim, após a adição gota a gota da solução do ácido, as suspensões com razão de acidez igual a 0,1 foram gelatinizadas pela adição de água, envelhecidas em frascos fechados por 5 dias, secas por 48 horas a temperatura ambiente e por 48 horas em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. O xerogel obtido após essas etapas foi submetido a um tratamento térmico com taxa de aquecimento de 5

°C/min e com três patamares de temperatura: 250 °C por 2h; 350 °C por 2h e 600 °C por 2h, objetivando uma lenta eliminação da fase orgânica e obtenção da titânia cristalina.

2.3. Preparação das cerâmicas porosas de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻ com moldes de emulsões

As cerâmicas porosas à base de titânia foram preparadas por uma metodologia utilizando emulsões como molde de poros, sendo que o surfactante empregado para estabilizar os moldes nas preparações foi o tensoativo aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) (Figura 12).

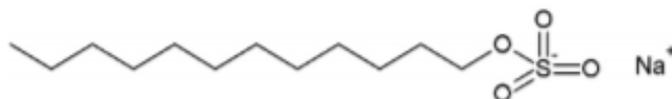


Figura 12- Fórmula estrutural plana do SDS.

Para a obtenção do molde de emulsões, adicionou-se à suspensão de titânia o surfactante sólido e miristato de isopropila (Figura 13) como fase apolar. A porcentagem em massa dessa fase foi fixada em 40%⁸¹ e a do surfactante foi variada em 20 e 30% com o intuito de analisar os efeitos da quantidade dessa espécie nas propriedades do material final. As quantidades em massa do óleo ($m_{\text{óleo}}$) e do surfactante (m_{surf}) utilizadas foram calculadas de acordo com a equação 13.

$$\%_{\text{surfactante ou óleo}} = \frac{(m_{\text{surf}} \text{ ou } m_{\text{óleo}} \times 100\%)}{(m_{\text{susp}} + m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{surf}} + m_{\text{óleo}})} \quad (13)$$

onde m_{susp} e $m_{\text{H}_2\text{O}}$ são as massas da suspensão coloidal de titânia e de água, respectivamente.

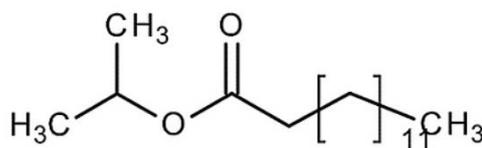


Figura 13- Fórmula estrutural plana do miristato de isopropila.

A mistura foi então agitada vigorosamente para promover a emulsificação e as emulsões foram gelatinizadas pela adição de água em proporções de acordo com Lins *et. al.*⁸¹. Os géis obtidos foram envelhecidos em frascos fechados por 5 dias a temperatura ambiente. A secagem iniciou-se com a abertura dos frascos a temperatura ambiente por 48 horas, e após, em estufa a 60 °C pelo mesmo período. As amostras parcialmente secas foram submetidas a um tratamento térmico igual ao adotado para os pós. As amostras calcinadas foram lavadas com água com o objetivo de eliminar a fase Na₂SO₄ formada a partir da molécula de SDS e então secas em estufa a 60 °C por mais 48 h.

2.4. Nomenclatura das amostras

Como foram preparadas amostras variando-se diferentes parâmetros de síntese, foi adotado o seguinte esquema de nomenclatura para as amostras (Tabela 1), onde a inicial “E” é referente aos materiais obtidos com molde de emulsões.

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.

Amostra	Ácido	H⁺/Ti	Surfactante (%)	Óleo (%)
TiO ₂	HNO ₃	0,1	–	–
TiO ₂ /SO ₄ ⁻²	PTSH	0,1	–	–
E-TiO ₂	HNO ₃	0,1	20	40
E-TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -0,1	PTSH	0,1	20	40
E-TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -1	PTSH	1	20	40
E-TiO ₂ /SO ₄ ⁻² -1-30	PTSH	1	30	40

2.5. Caracterização

Os materiais foram caracterizados por medidas de análise térmica (TG/DTA), difração de Raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e do UV-Visível, espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria de mercúrio e por análises de adsorção-dessorção de N₂.

Além disso, o caráter ácido-base de algumas amostras foi avaliado através do emprego destas na reação de desidratação do isopropanol, a qual é uma reação modelo que pode ser utilizada como técnica de caracterização para estimar qualitativamente a acidez relativa entre catalisadores.

2.5.1. Caracterização estrutural

2.5.1.1. Análise térmica (TG/DTA)

O comportamento térmico dos géis secos das amostras dos pós, das espumas líquidas e das emulsões de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻ foi investigado utilizando um equipamento SDT 600 Simultaneous DTA/TGA da TA Instruments, sendo a velocidade de aquecimento de 5 °C/min, numa faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C, em atmosfera de ar.

2.5.1.2. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os géis secos dos materiais foram caracterizados por medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), realizadas na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. Essa linha é equipada com um espelho silicon- W/B₄C para focalizar o feixe de raios X monocromático no plano do detector ($\lambda = 1,488 \text{ \AA}$), o qual foi posicionado a 1 m da amostra e um analisador multicanal para registrar a intensidade de espalhamento $I(q)$ como uma função do vetor espalhamento, $q = (4\pi/\lambda)\text{sen}\theta$, onde $\theta =$ ângulo de espalhamento. As medidas foram realizadas *in situ* durante uma mudança de temperatura programada, onde as amostras foram colocadas em um capilar de quartzo e aquecidas a partir da temperatura ambiente até 470 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min

utilizando um forno Linkan (THMS600).

2.5.1.3. Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas nas amostras calcinadas foram estudadas por difração de raios X utilizando um difratômetro Siemens D-5000 com radiação Cu K α , operando a 40 kV e 30 mA, no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com velocidade de varredura de 0,6°/min, passo de 0,02° e tempo por passo igual a 2s. O tamanho médio de cristalito foi determinado usando a equação de Scherrer ⁸⁴.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (14)$$

onde D é o tamanho médio de cristalito, k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas (k = 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$), β é a largura à meia altura corrigida do pico de difração, em que a correção do alargamento instrumental se deu com um padrão de quartzo, e θ é o ângulo correspondente à difração.

2.5.1.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho

A análise das ligações químicas dos materiais obtidos foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Bruker modelo FTIR-Vertex 70 no modo ATR e intervalo espectral de medida de 4000 – 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 scans.

2.5.1.5. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

As medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Visível dos pós e cerâmicas porosas de titânia foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo UV/Vis/NIR da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, equipado com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral de medida foi de 200-800 nm. A

calibração do equipamento foi realizada a partir das medidas de reflexão de um padrão com 99 % de reflectância e outro com 0,2 %. Os valores de energia de “bandgap” foram estimados utilizando a equação de Kubelka-Munk ^{69,85} (equação 15) para converter os dados de reflectância difusa nos coeficientes de absorção equivalentes. Este método é bastante utilizado para análise de amostras sólidas.

$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (15)$$

onde, $F(R)$ é a função Kubelka- Munk, α o coeficiente de absorção e R a reflectância observada para as diferentes energias incidentes. Posteriormente, foi utilizado a relação de Tauc ^[29]:

$$F(R)hv = \alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (16)$$

onde, hv é a energia do fóton, E_g a energia de “bandgap”, A uma constante e n assume valores iguais a 1/2 e 2 para transições direta e indireta, respectivamente, permitindo obter os valores de energia de “bandgap” direto e indireto.

2.5.2. Caracterização da porosidade

2.5.2.1. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂

As medidas de adsorção-dessorção de N₂ foram realizadas a 77K, usando o método volumétrico estático e intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998. Utilizou-se um equipamento ASAP 2010 da Micromeritics operando na versão microporos e equipado com uma bomba turbomolecular e transdutores para baixas ($P < 10$ mmHg) e altas ($10 < P < 1000$ mmHg) pressões. As amostras foram pré-tratadas a 100 °C sob vácuo por 12 horas para eliminar vapores adsorvidos na superfície. A partir dessas medidas determinou-se a área específica dos materiais, calculada utilizando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ⁸⁶, e a distribuição do tamanho de mesoporos, determinada a partir das isotermas de dessorção usando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) ⁸⁷.

A primeira informação importante sobre a superfície e porosidade obtida de um experimento de adsorção-dessorção de N_2 é a isoterma, a qual relaciona o volume de N_2 adsorvido e a pressão relativa. Sendo que, a forma da isoterma é altamente dependente da morfologia do sólido poroso^{88,89}. A IUPAC⁹⁰ classifica as isotermas em seis diferentes tipos (Figura 14(a)). A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos com superfície externa relativamente pequena. As isotermas dos tipos II e III são encontradas para materiais não porosos ou com macroporos e correspondem à adsorção em multicamadas. As isotermas dos tipos IV e V seguem caminhos correspondentes às isotermas dos tipos II e III, porém com a presença de um laço de histerese, devido à condensação capilar que ocorre nos mesoporos. Em sólidos não porosos com superfície uniforme a isoterma obtida é do tipo VI, onde representa uma adsorção em multicamadas por etapas⁸⁸⁻⁹⁰.

A histerese é uma característica importante a ser analisada em uma isoterma pois fornece informações sobre a forma dos poros. A ocorrência da histerese está associada a condensação capilar em estruturas mesoporosas, visto que, a evaporação do gás condensado geralmente ocorre em pressões menores do que a condensação capilar, levando a etapas de adsorção e dessorção com caminhos diferentes^{88,90}. Dependendo do formato dos poros, diferentes tipos de histerese podem ocorrer, na Figura 14(b) são mostrados os quatro tipos de histerese reconhecidos de acordo com a classificação da IUPAC^{88,90}.

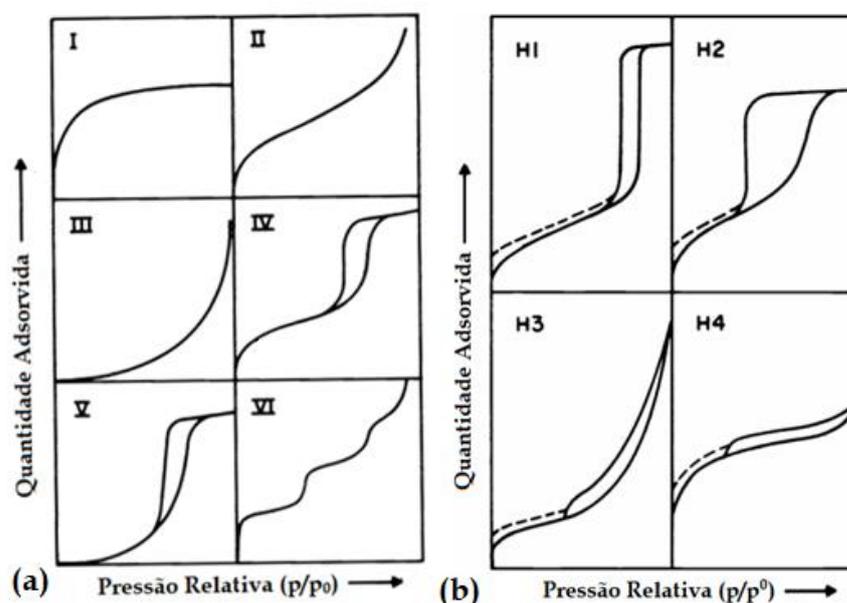


Figura 14- Representação dos (a) tipos de isotermas de adsorção e (b) tipos de histerese⁹⁰.

O laço de histerese do tipo H1 é geralmente associado a materiais com poros formados devido à presença de partículas esféricas aglomeradas ou compactadas em um arranjo quase regular, originando uma distribuição estreita de tamanho de poros. Já a histerese do tipo H2 está relacionada com materiais em que a distribuição do tamanho e o formato dos poros não é bem definida, sendo atribuída, em geral, a poros com um formato análogo à um frasco de tinta, caracterizados por um corpo muito maior do que o orifício de entrada (gargalo). Os laços de histerese dos tipos H3 e H4 são encontrados para sólidos constituídos de agregados de partículas na forma de placas ou com arestas definidas, os quais originam poros do tipo fenda. No entanto, para a histerese do tipo H3 o tamanho e a forma dos poros não são uniformes, por outro lado a histerese do tipo H4 é atribuída a materiais com microporos e uma distribuição estreita de tamanhos ^{88,90}.

2.5.2.2. Porosimetria de mercúrio

A distribuição de tamanho de macro e mesoporos dos materiais foi determinada através da técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio, utilizando o aparelho AUTOPOREIII (Micromeritics) com porta amostras (penetrômetro) para sólidos de volume 3,1473 mL e constante capacitiva de 10,790 $\mu\text{L}/\rho\text{F}$. A pressão aplicada durante os ensaios foi entre 3,45 kPa e $3,45 \times 10^5$ kPa. O diâmetro de poros foi calculado a partir da equação de Washburn (equação 17) ⁹¹.

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

que relaciona a pressão necessária (P) para que um líquido de tensão superficial (γ) penetre em poros cilíndricos de raio r, fazendo um ângulo de contato maior que 90° com a amostra.

2.5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de

campo (FEG-SEM) JEOL, JSM- 6330F. As amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono para permitir a condução de elétrons.

2.5.3. Atividade catalítica na desidratação do isopropanol: uma investigação da acidez

O efeito da adição de grupos sulfato nas propriedades ácidas foi avaliado empregando os materiais calcinados na reação de desidratação do isopropanol em fase gasosa visando, através do desempenho catalítico para esta reação, ter uma estimativa da acidez relativa dos materiais.

Os testes catalíticos foram realizados em uma linha especialmente montada no Laboratório de Catálise do IQ/UNESP, com análise de produtos em linha por cromatografia em fase gasosa. Esta unidade é composta por fontes alimentadoras de gases, um reator modular da PID Eng&Tech com sistema de aquecimento e um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo CG-2014, operado por computador através de software, o qual permite o cálculo da concentração dos produtos no gás efluente do reator em função das áreas dos picos correspondentes aos produtos nos cromatogramas. O cromatógrafo é equipado com um detector do tipo ionização em chama (FID), onde a chama foi mantida por ar sintético e hidrogênio. Utilizou-se uma coluna empacotada de dimetilpolisiloxano 100 % de 30 m e 0,53 mm de diâmetro (SH-Rtx-1) o gás de arraste utilizado foi o gás Hélio com vazão de 1,0 mL/min. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 250 °C.

A reação foi conduzida em um micro-reator de vidro alimentado por uma bomba dosadora tipo HPLC e o nitrogênio como gás de arraste; utilizou-se 100 mg de catalisador, vazão de N₂ de 30 mL/min e de isopropanol (Sigma-Aldrich, pureza 99,5 %) de 0,1 mL/min. A temperatura de reação foi variada entre 150-350 °C. A conversão de isopropanol (X%) e a seletividade para formação de determinado produto (S%) foram calculadas de acordo com as equações 18 e 19, respectivamente.

$$X\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (18)$$

onde A_0 é a área do pico do cromatograma referente ao tempo zero de reação (ou soma de todas as áreas dos picos quando houver produtos formados) e A é a área do pico referente ao isopropanol ao final da reação.

$$S\% = \frac{A_p}{\sum_{i=1}^n A_p} \times 100 \quad (19)$$

Onde A_p é a área do pico de um determinado produto e $\sum_{i=1}^n A_p$ a somatória de todos os produtos formados.

2.6. Testes Fotocatalíticos

As atividades fotocatalíticas dos pós e das espumas sólidas de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ foram avaliadas pela reação de degradação do corante rodamina B (Figura 15), utilizando um reator do tipo batelada equipado com uma lâmpada germicida de baixa potência (15 W) que emite radiação com comprimento de onda em ~ 254 nm. Foram realizados ensaios prévios de adsorção no escuro, isto é, as amostras suspensas na solução de rodamina B foram mantidas no escuro durante 60 minutos para a completa adsorção, atingindo o estado de equilíbrio antes da irradiação.

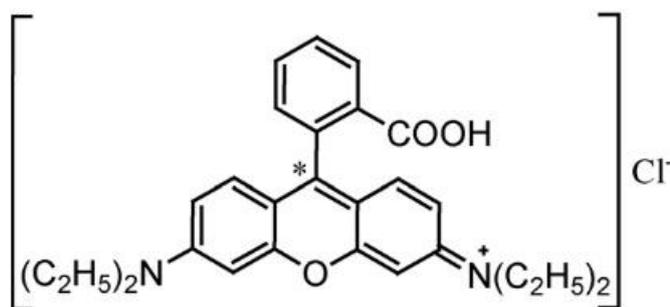


Figura 15- Estrutura da molécula do corante rodamina B.

Os testes fotocatalíticos foram realizados a temperatura ambiente, com dose de catalisador igual a 1 g.L^{-1} em 25 mL de uma solução de RhB com concentração molar igual a $5,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (25 ppm). A degradação foi avaliada pelo grau de descoloração do corante acompanhada por medidas de espectroscopia no UV-Vis no comprimento de onda de 554 nm ($\lambda_{\text{máx}}$), utilizando um espectrômetro da marca Varian, modelo Cary

500 SCAN, convertendo os dados de absorvância em concentração através de uma curva de calibração (0-30 ppm). Os parâmetros cinéticos foram determinados por meio de representação gráfica da concentração do corante em função do tempo para uma reação de pseudo-primeira ordem, de acordo com a equação 20:

$$\ln(C_0/C_t) = kt + a \quad (20)$$

onde k é a constante de velocidade aparente da reação, t é o tempo de reação, C_0 e C_t são a concentração inicial e a concentração no tempo t , respectivamente.

Capítulo 3

Pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

3.1. Efeito da sulfatação

Neste capítulo são apresentados os resultados das caracterizações estrutural e da estrutura porosa dos materiais preparados na forma de pós. Buscou-se avaliar o efeito da adição de grupos sulfato sobre as propriedades da titânia.

A estabilidade térmica dos pós de titânia foi investigada por análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA). Como mostrado na Figura 16, quatro processos principais de perda de massa foram verificados para ambos os pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, sintetizados via processo sol-gel usando como catalisador HNO_3 e PTSH, respectivamente. Para ambas as amostras é possível observar uma etapa endotérmica de perda de massa abaixo de $250\text{ }^\circ\text{C}$, com intervalos entre $25\text{-}160\text{ }^\circ\text{C}$ para o pó de TiO_2 , totalizando uma perda de massa de $\sim 19\%$; e entre $25\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ para o pó de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ somando $\sim 21\%$ de perda de massa. Esta etapa pode ser relacionada com a remoção de diferentes compostos, tais como, moléculas de água fisicamente adsorvidas e compostos orgânicos de baixo peso molecular^{92,93}. Além disso, pode-se observar na curva TG da amostra de TiO_2 que em torno de $165\text{ }^\circ\text{C}$ há uma abrupta perda de massa (4%) relacionada à um processo exotérmico na curva DTA que pode ser devido à combustão dos grupos NO_3^- advindos do ácido nítrico utilizado na síntese⁹⁴. As perdas de massa seguintes, entre $165\text{ }^\circ\text{C}$ e $450\text{ }^\circ\text{C}$ (8%), são também eventos exotérmicos e podem ser atribuídas à combustão de matéria orgânica remanescente. Ainda, nesse intervalo, o leve efeito exotérmico notado na curva DTA em $\sim 380\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser decorrente do processo de cristalização do material amorfo na fase anatase^{93,95,96}.

Por outro lado, de acordo com as curvas TG/DTA da amostra $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (Figura 16 (b)), o segundo estágio de perda de massa ocorre entre $\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$ e $450\text{ }^\circ\text{C}$ (11%) e é um processo exotérmico, com pico em torno de $380\text{ }^\circ\text{C}$, que pode ser relacionado à eliminação de moléculas do ácido PTSH não dissociadas e outros compostos orgânicos, bem como à cristalização do TiO_2 . No intervalo de 450 a $\sim 530\text{ }^\circ\text{C}$ pode-se notar uma perda de massa de 2% e a presença de um pico exotérmico na curva DTA em torno $515\text{ }^\circ\text{C}$ os quais podem ser devidos à decomposição de moléculas de PTSH ligadas ao TiO_2 ^{83,92}. A eliminação de espécies sulfato fortemente ligadas provavelmente é responsável pelo último intervalo de perda de massa compreendido entre ~ 530 e $680\text{ }^\circ\text{C}$ (5%), visto que, sob tratamento térmico, grupos SO_4^{2-} são

estáveis na estrutura do óxido até aproximadamente 600 °C^{63,93}. Tendo em vista que a quantidade de sulfato em amostras tratadas em temperaturas mais elevadas pode ser considerada quase insignificante, a temperatura de calcinação das amostras preparadas nesse trabalho foi fixada em 600 °C.

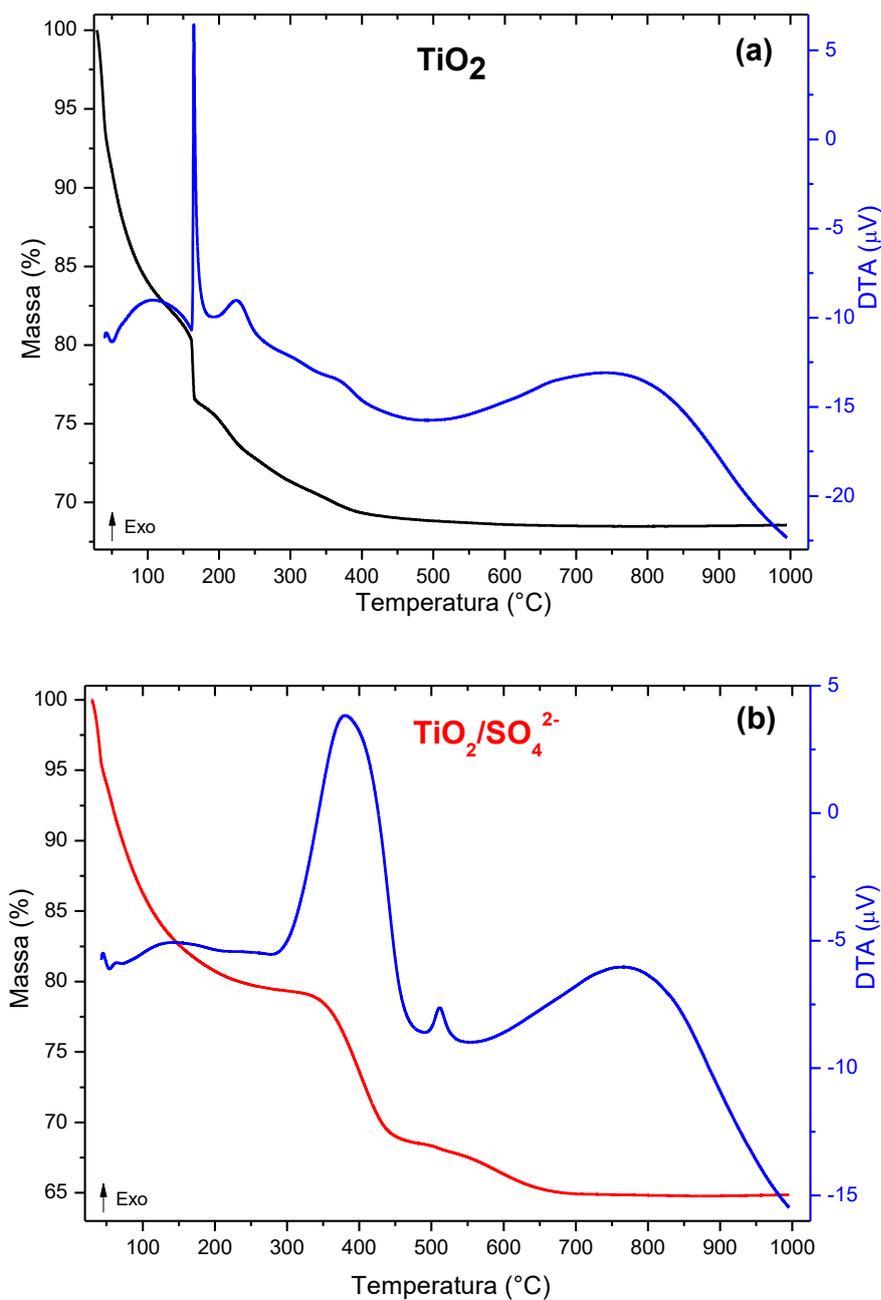


Figura 16- Curvas TG/DTA dos pós precursores de (a) TiO₂ e (b) TiO₂/SO₄²⁻.

A adição de água às suspensões coloidais de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ inicialmente obtidas levou a formação de um gel devido ao crescimento de aglomerados de partículas, formando uma rede contínua ocupando grande parte do volume da amostra. Amostras no estado gel contêm uma quantidade importante de solvente dentro da fase porosa, que com o processo de secagem e tratamento térmico é eliminado e um pó fino poroso ou monolitos porosos são obtidos (xerogel)⁹⁷. Com o intuito de analisar as características nanoestruturais dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ secos e após calcinação, realizou-se medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). As curvas obtidas para esses materiais são mostradas na Figura 17.

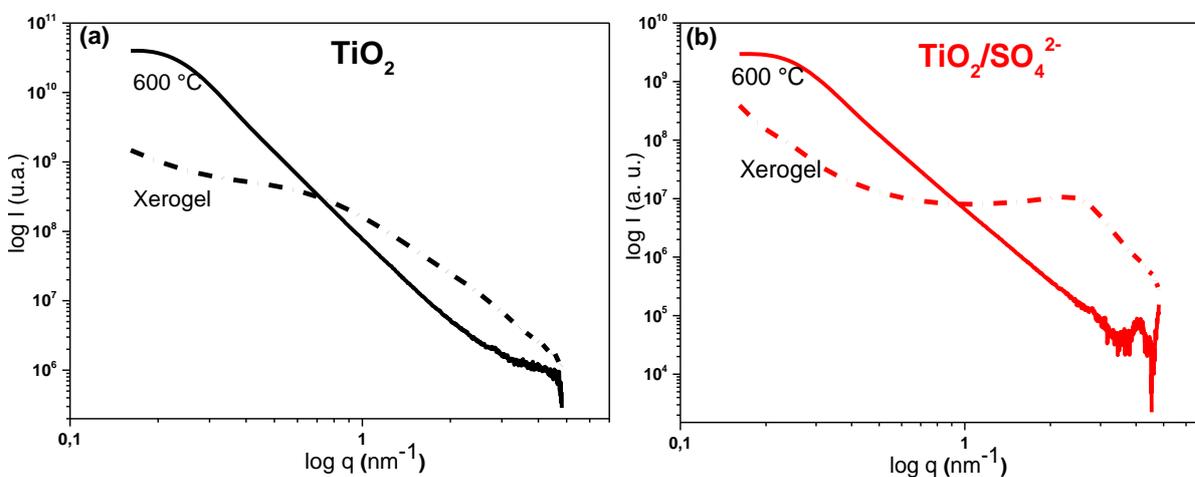


Figura 17- Curvas de SAXS dos xerogéis dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ sem tratamento térmico e calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados mostram que antes do tratamento térmico as curvas de espalhamento em escala log-log exibem um comportamento não linear, após a calcinação, no entanto, a dependência linear do logaritmo da intensidade em função de $\log q$ pode ser verificada.

Entretanto, o aspecto que mais chama atenção é o pico de correlação apresentado na curva correspondente ao gel seco de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ sem tratamento térmico. Um pico de correlação semelhante na região de altos valores de q também foi observado em estudos anteriores para xerogéis⁸³ e pós redispersáveis⁹² de TiO_2 obtidos pelo método sol-gel utilizando o ácido PTSH. Esse máximo mal definido pode ser atribuído a efeitos de interferência na amplitude de espalhamento de raios X devido à correlação espacial de partículas e poros no xerogel em pó. A baixa intensidade desse pico, porém, pode ser explicada pelo baixo contraste de densidade

eletrônica entre a rede de TiO₂ e os poros preenchidos com compostos orgânicos como o PTSH, visto que de acordo com as curvas de TG/DTA esses compostos são eliminados em temperaturas mais elevadas, acima de 300 °C. No caso da curva da amostra TiO₂ esse pico não é observado, o que se deve, muito provavelmente, ao fato dessa amostra não apresentar poros, pois grande parte dos compostos orgânicos foram eliminados com a remoção do solvente, dando origem a um material com alto grau de agregação. Com a calcinação a 600 °C há o desaparecimento do pico de correlação para a amostra TiO₂/SO₄²⁻, e ambos os materiais exibem curvas com um comportamento linear e com inclinação $\alpha \sim -4$ para altos valores de q (intervalo entre 1 e 2 nm⁻¹). Este fato é consistente com o previsto pela Lei de Porod, em que a intensidade de espalhamento é produzida por um sistema isotrópico de duas densidades eletrônicas com uma interface lisa e bem definida ($I(q) = kq^{-4}$)^{83,97,98}.

O efeito da adição de íons sulfato ao TiO₂ também pôde ser verificado através de medidas de difração de raios X. Os difratogramas dos pós de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻ são apresentados na Figura 18. Os principais picos de difração para o pó de TiO₂ podem ser indexados de acordo com a ficha JCPDS 21-1272 correspondente a fase anatase. No entanto, a presença da fase rutilo (JCPDS 21-1276) também é observada, indicando que este material é composto por uma mistura das fases anatase e rutilo. A fração da fase rutilo foi estimada usando a equação 21⁹⁹, constatando que esse material é composto por 84% de TiO₂ na fase anatase e 16% de TiO₂ na forma de rutilo.

$$X_R = 1 - [1 + 1,26(I_R/I_A)]^{-1} \quad (21)$$

onde X_R é a fração da fase rutilo, I_R e I_A são as intensidades dos picos principais de difração das fases rutilo (110) e anatase (101), respectivamente.

Por outro lado, a amostra do pó sulfatado apresenta-se como monofásica e somente picos de difração referentes à fase anatase estão presentes. Além da identificação e estimativa da quantidade das fases nos materiais, os dados de difração de raios X também permitiram determinar o tamanho médio de cristalito, utilizando a equação de Scherrer (equação 14) e selecionando os planos cristalográficos referente aos picos mais intensos (Tabela 2). Para a amostra não sulfatada o tamanho médio de cristalito encontrado foi de 21 nm, e com a adição de SO₄²⁻ obteve-se um material

com tamanho médio de cristalito ainda menor, apresentando valor em torno de 10 nm para a amostra $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.

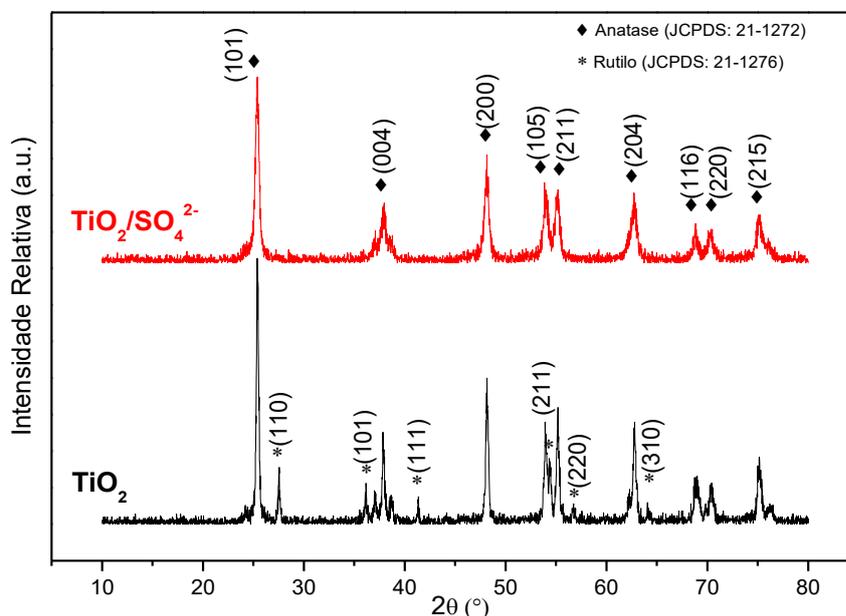


Figura 18- Difratogramas de raios X dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calcinados a 600 °C.

Tabela 2- Tamanhos médios de cristalito dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calcinados a 600 °C.

2θ	(hkl)	TiO_2	$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$
25,4	(101)	32,8	16,2
48,1	(200)	23,8	12,2
62,7	(204)	15,9	7,60
75,2	(215)	13,1	4,93
D médio (nm)		21,4	10,2

Tendo em vista que ambos os pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ foram sintetizados sob as mesmas condições, mudando somente o catalisador ácido, podemos inferir que a diferença na obtenção das diferentes fases cristalinas se deve a essas espécies. Na literatura tem sido reportado que condições de síntese mais drásticas favorecem a cristalização do TiO_2 na forma de rutilo, enquanto condições mais amenas ($\text{pH} > 3$ e temperaturas mais baixas) levam, preferencialmente, à formação do TiO_2 anatase^{42,96,100}. O pH das suspensões coloidais de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ foi medido e os valores encontrados foram de ~2,3 e ~1,0, respectivamente. Dessa forma, materiais obtidos

a partir de ambas as suspensões poderiam conter TiO_2 na fase rutilo. Entretanto, de acordo com a caracterização estrutural por DRX, a presença dessa fase só foi observada para o pó de TiO_2 utilizando HNO_3 . Através desses resultados, pode-se então verificar que além de catalisador, o ácido PTSH age como um agente modificador, favorecendo a obtenção de materiais monofásicos de TiO_2 na forma anatase.

Geralmente, a adição de grupos sulfato ao TiO_2 desempenha um importante papel na estabilização da fase anatase e controle do tamanho médio de cristalito. Isso ocorre devido aos íons sulfato ancorados às partículas do TiO_2 causarem um efeito estérico que impede o crescimento das partículas¹⁰¹. Nesse mesmo sentido, Sanchez e colaboradores⁴¹ estudaram a modificação do TiO_2 com PTSH e relacionaram o fenômeno de estabilização e controle do tamanho de cristalito à formação de uma camada de solvatação que envolve as nanopartículas por espécies baseadas em moléculas de água e PTSH. Além disso, o grupo sulfato da molécula do ácido PTSH pode ligar-se aos octaedros de titânio (TiO_6), suprimindo o crescimento de cadeias lineares ao longo das arestas e, portanto, inibindo a formação da fase rutilo e retardando o crescimento das partículas^{7,9,37,38,102}. Esses efeitos benéficos são desejáveis em materiais a base de TiO_2 , visto que a anatase é relatada como a fase mais fotoativa desse óxido e diversas propriedades são melhoradas quando o tamanho dos cristalitos é diminuído.

No TiO_2 , cada átomo de titânio está rodeado por seis átomos de oxigênio e cada átomo de O por três átomos de Ti. As ligações entre esses átomos no octaedro TiO_6 e a presença de espécies sulfato nos pós de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ foram identificadas por medidas de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. Os espectros dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ são mostrados na Figura 19. Em ambas as amostras investigadas pode-se observar bandas de baixa intensidade na região de menor número de onda ($600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) as quais são associadas às vibrações da ligação Ti-O ⁵⁷. A diferença entre os espectros do pó de titânia e de titânia sulfatada aparece principalmente na região entre 1300 e 1000 cm^{-1} . Bandas nessa região são devidas as frequências de estiramento das ligações dos grupos sulfato⁸, e não estão presentes no pó de TiO_2 obtido com HNO_3 . No *inset* da Figura 19 é apresentada uma ampliação desse intervalo. A banda característica de espécies SO_4^{2-} livre, em torno de 1105 cm^{-1} , não está presente e, portanto, não há íons sulfato livres nos materiais

⁸. As bandas em aproximadamente 1262, 1182, 1159, 1119 e 1050 cm^{-1} são atribuídas às frequências de estiramento das ligações S–O e S=O do sulfato coordenado ao Ti de modo uni e bidentado, e resultam da diminuição de simetria do SO_4^{2-} livre quando esta espécie é ligada na superfície da titânia ^{8,57,103,104}. Os diferentes tipos de estruturas identificados nessa região dos espectros de IV são mostradas na Figura 20. As bandas em torno de 1262 e 1159 cm^{-1} podem ser atribuídas ao sulfato ligado ao Ti de modo bidentado (estrutura III). As bandas em 1050, 1119, 1182 cm^{-1} podem estar associadas ao sulfato formando complexos unidentado e bidentado em ponte, sendo atribuídas às espécies do tipo I, II e IV, respectivamente ^{8,57,103,104}.

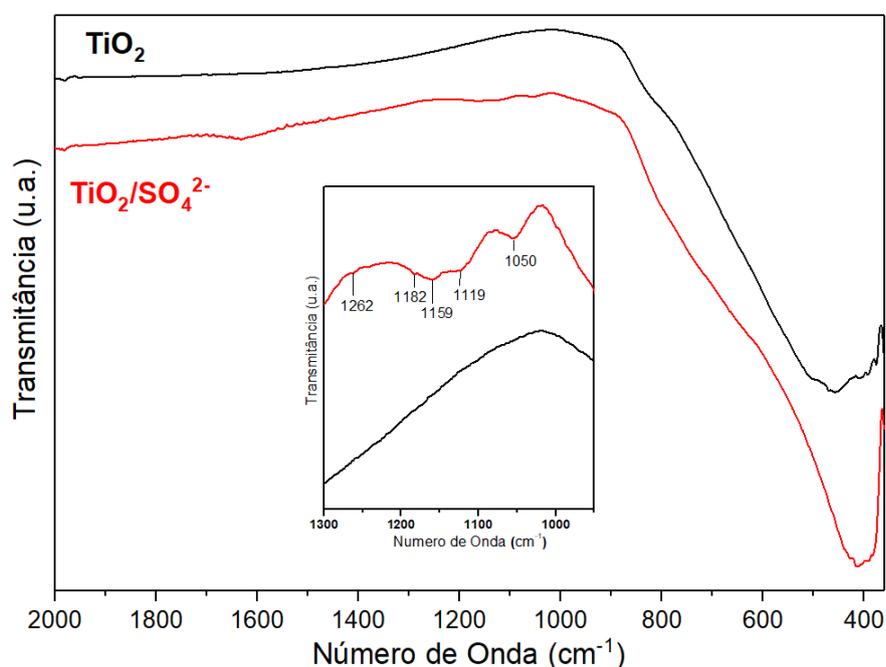


Figura 19- Espectros de absorção na região do Infravermelho dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$; inset: ampliação da região 1300-900 cm^{-1} .

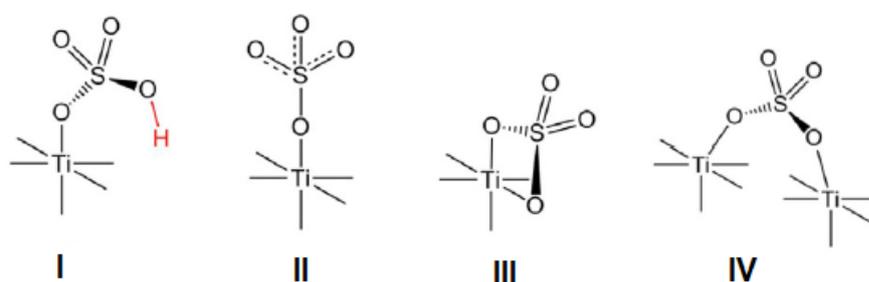


Figura 20- Possíveis estruturas formadas pela ligação de espécies SO_4^{2-} ao Ti ¹⁰⁴.

As propriedades ópticas dos pós de titânia e titânia sulfatada foram estudadas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis com reflectância difusa. Os espectros obtidos para essas amostras são apresentados na Figura 21, nos quais pode-se observar uma banda de absorção contínua na região entre 420 e 280 nm. Em geral, esta banda é associada ao processo de transferência de carga da banda de valência, formada por orbitais 2p dos ânions O^{2-} , para a banda de condução, formada principalmente por orbitais 3d dos cátions de Ti^{4+} ^{6,105}.

Nota-se ainda que para a amostra sulfatada a borda de absorção é deslocada ligeiramente para menores comprimentos de onda e a magnitude da banda de absorção é influenciada pelo ácido usado na síntese, sendo que o espectro da amostra de TiO_2 apresenta banda de absorção com menor intensidade. Essa amostra provavelmente possui mais defeitos, como espécies Ti^{3+} , devido ao pH muito baixo da suspensão inicial levar à formação de partículas de TiO_2 saturadas com íons OH^- que são eliminados durante a calcinação, levando à formação de estados Ti^{3+} . Como consequência disto, a banda de absorção é deslocada para a região do visível e sua intensidade é reduzida devido à menor quantidade de espécies absorvedoras de Ti^{4+} ^{2,106}.

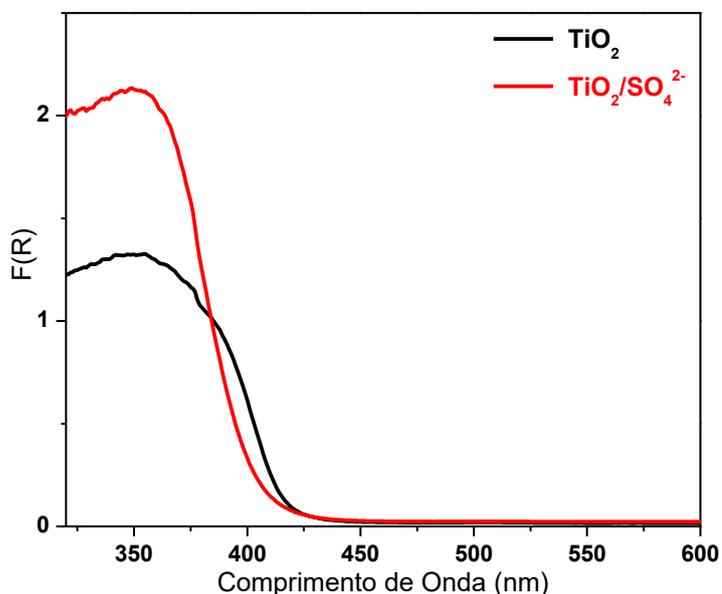


Figura 21- Espectros de absorção na região do UV-Vis em modo de reflectância difusa para os pós de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-} .

Tendo em vista que a energia de “bandgap” é um parâmetro importante na análise da atividade fotocatalítica de semicondutores, pois depende dos processos de

geração e recombinação de cargas foto geradas nas bandas de valência e de condução, os valores de E_g dos materiais foram estimados a partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis com reflectância difusa. Para tanto, aplicou-se a equação de Kubelka-Munk (equação 15) para converter os dados de reflectância nos equivalentes coeficientes de absorção e posteriormente, utilizou-se a relação de Tauc (equação 16) para obtenção do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente ($h\nu$) (Figura 22).

As atividades fotocatalíticas das diferentes formas da titânia, em geral, são bastante diferentes. As diferenças nas estruturas de rede do TiO_2 na forma anatase e do TiO_2 na forma de rutilo causam diferentes densidades e estruturas de bandas eletrônicas, levando a diferentes valores de energia de “bandgap”. A estrutura de bandas da anatase dá origem a um “bandgap” com transições indiretas, enquanto no rutilo é observado “bandgap” direto ^{52,53,107}. Devido ao fato de os pós sintetizados serem compostos majoritariamente pela fase anatase, calculou-se os valores de “bandgap” considerando somente as transições indiretas a partir da extrapolação da região linear das curvas para $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$.

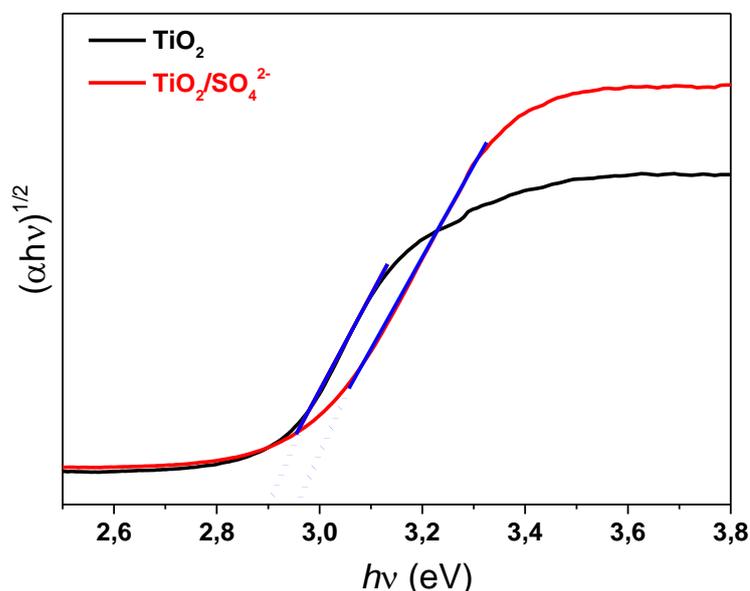


Figura 22- Gráfico de Tauc para "bandgap" indireto dos pós de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-} .

Os valores de energia de “bandgap” óptico indireto encontrados foram de 2,89 eV para o pó de TiO_2 e 2,95 para o pó de TiO_2/SO_4^{2-} , os quais são menores do que os valores reportados na literatura para a fase anatase (3,20 eV). Os estreitos valores

de E_g podem estar associados à diferentes fatores, tais como presença de defeitos, tamanho de partículas e presença da fase rutilo, no caso da amostra não sulfatada 2,51,108.

A textura e a morfologia de materiais usados como catalisadores heterogêneos são parâmetros muito importantes e podem influenciar em suas atividades catalíticas. Dessa maneira as caracterizações subsequentes foram realizadas e analisadas de forma a caracterizar as amostras em função dessas propriedades.

A microestrutura dos pós foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a partir das micrografias mostradas nas Figuras 23(a) e 23(b) pode-se perceber o efeito da adição dos grupos sulfato. Para ambas as amostras de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-} são observadas pequenas partículas primárias de forma esférica, cujo empacotamento dá origem a poros com tamanhos e forma irregulares. No entanto, as partículas do pó de TiO_2/SO_4^{2-} são menores e mais definidas do que as partículas do material não sulfatado, as quais parecem ter se aglomerado por coalescência. A partir das micrografias, as distribuições do tamanho de partícula para essas amostras foram estimadas utilizando o software "ImageJ" e um total de 200 partículas foram usadas para essa análise. Os gráficos obtidos mostrados nas Figuras 23(c) e 23(d) onde pode-se perceber que a amostra sulfatada possui uma distribuição de tamanho mais estreita e é composta por partículas com um diâmetro médio menor do que as partículas do pó não sulfatado, ~21 nm e 32 nm, respectivamente.

Portanto, os dados obtidos por MEV reforçam os aspectos evidenciados por SAXS e DRX de que os canais de fase líquida formados a partir da rede do gel dá origem à uma estrutura porosa e os grupos sulfato advindos do PTSH podem agir na estabilização estrutural e da superfície, dificultando a aglomeração das partículas e agindo contra a sinterização.

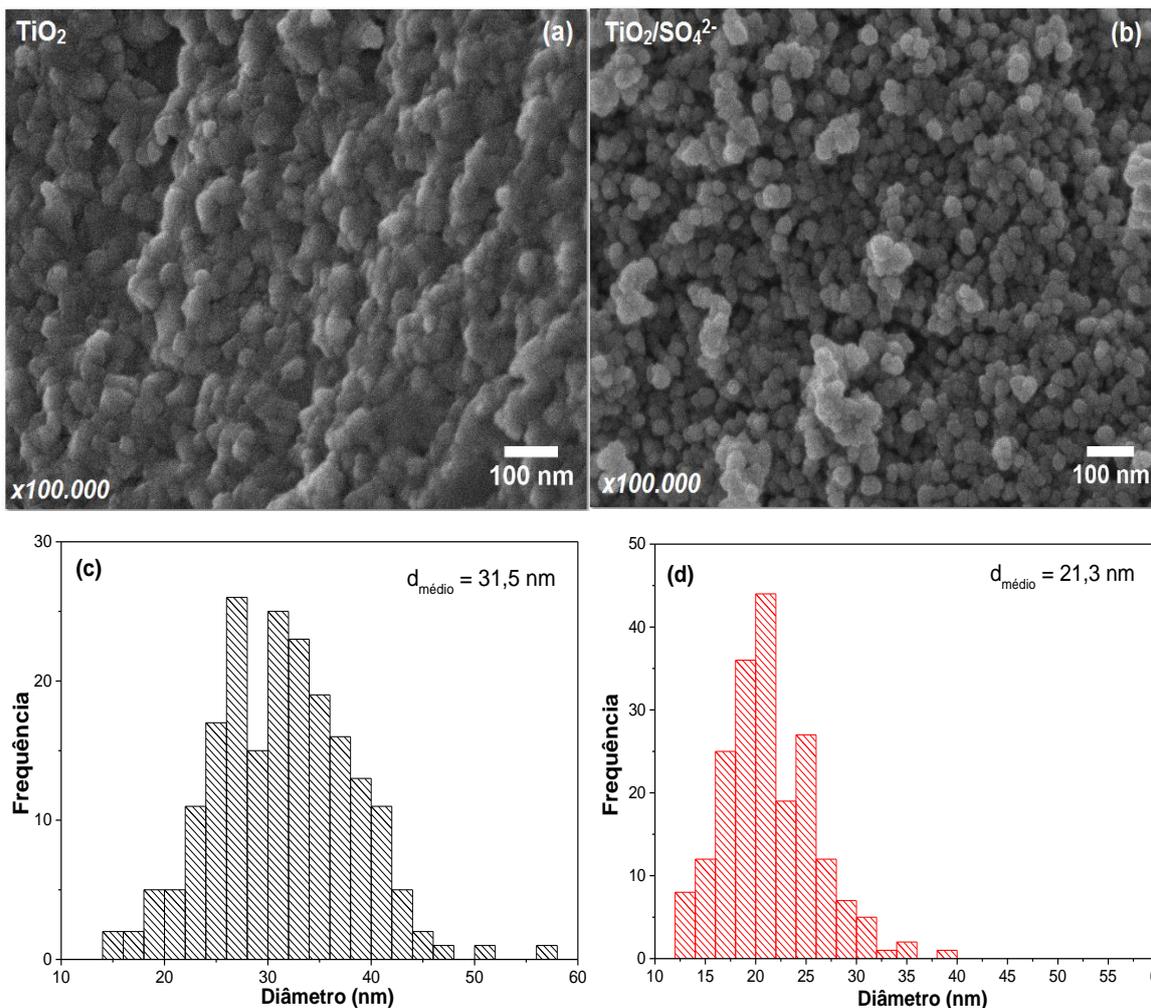


Figura 23- Micrografias e histogramas da distribuição de tamanho de partículas dos pós calcinados a 600 °C de TiO₂ (a e c) e TiO₂/SO₄²⁻ (b e d).

As mudanças nas características porosas da titânia causadas pela adição dos grupos sulfato foram analisadas por medidas de adsorção-dessorção de N₂. Essa técnica é amplamente empregada para a determinação da área específica e caracterização da estrutura porosa de materiais catalíticos ⁸⁸.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas para os pós de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻ são apresentadas na Figura 24, enquanto as distribuições de tamanho de mesoporos, calculadas a partir das isotermas de dessorção pelo método BJH ⁸⁷, são apresentadas na Figura 25. Ambas as amostras exibem isotermas com aspecto característico do tipo IV apresentando um patamar bem definido para valores de P/P₀ próximos a 1 e laços de histerese do tipo H1. Pode-se, portanto, inferir que os pós de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻ são constituídos de mesoporos originados pelo empacotamento de

aglomerados de partículas esferoidais, tal como evidenciado pelas micrografias de MEV.

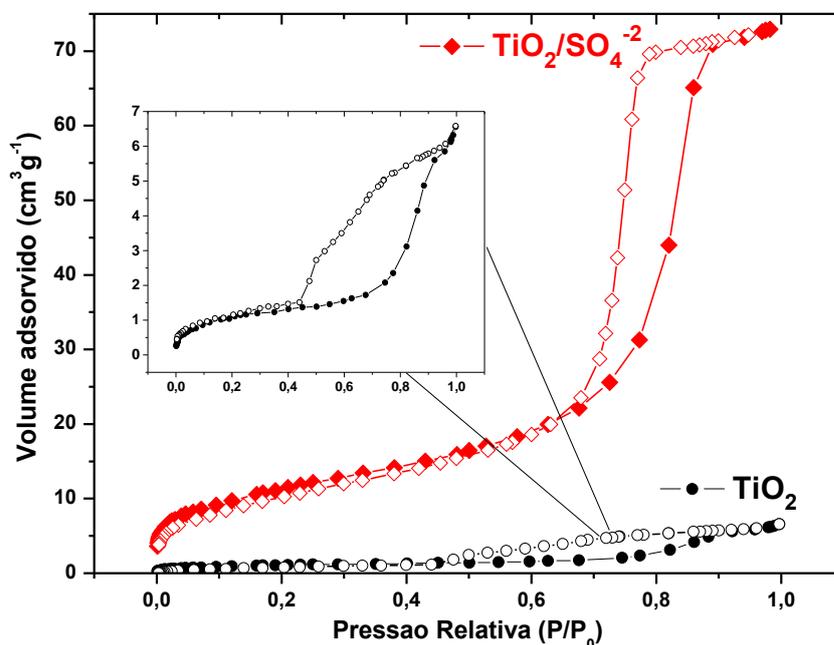


Figura 24- *Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos pós de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻ calcinados a 600 °C.*

Analisando a distribuição de tamanho de mesoporos (Figura 25) é possível observar que a amostra não sulfatada apresenta um volume de mesoporos consideravelmente menor, quando comparada com o pó de TiO₂/SO₄²⁻. Isso indica que a adição de sulfato favorece a formação de mesoporos, o que resulta em uma superfície específica maior (Tabela 3). Uma distribuição estreita de mesoporos com tamanho médio de aproximadamente 8 nm foi observada neste caso e o valor da área específica foi aumentado em 10 vezes com a adição de grupos sulfato a titânia.

Tabela 3- *Propriedades texturais dos pós de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻ calcinados a 600 °C determinadas por adsorção-dessorção de N₂.*

Amostra	Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio de mesoporos (nm)	Superfície específica (m ² g ⁻¹)
TiO ₂	0,0092	4,6	4
TiO ₂ /SO ₄ ²⁻	0,11	7,5	42

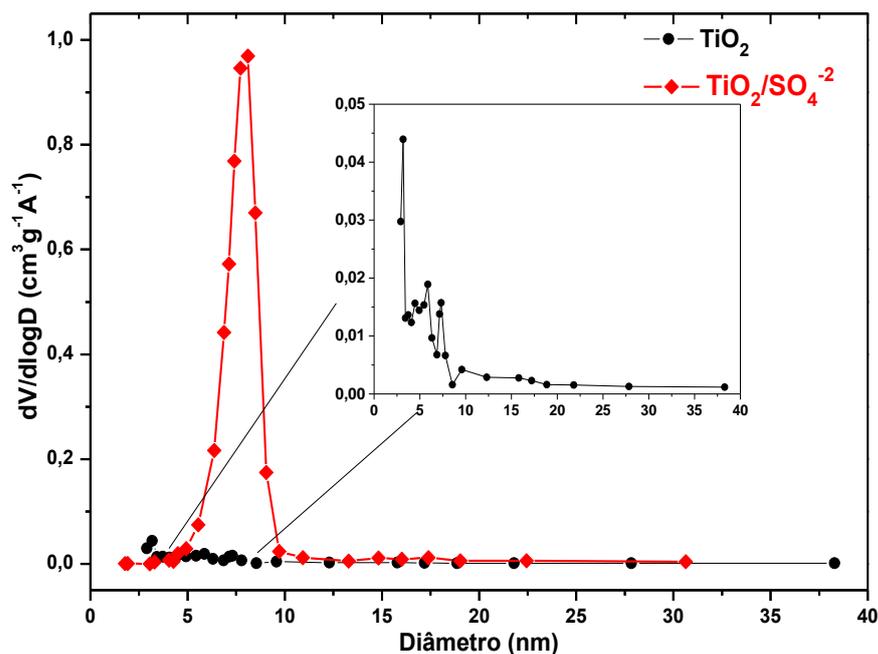


Figura 25- Distribuição de tamanho de mesoporos para os pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.

Informações quantitativas sobre a estrutura macroporosa dos materiais foram obtidas por porosimetria de mercúrio. O volume cumulativo de poros e as distribuições diferenciais de tamanho de poros dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ são mostrados na Figura 26. As propriedades texturais das amostras estudadas por essa técnica são resumidas na Tabela 4. Uma estreita distribuição de poros e um menor volume de poros podem ser observados para a amostra não sulfatada. Ambas as amostras apresentam famílias de macroporos centradas em 4 e 20 μm para o pó de TiO_2 e 2 e 12 μm para o pó sulfatado, as quais podem ser devido aos vazios entre os aglomerados de partículas da titânia. Pode-se observar também que a amostra sulfatada apresenta uma família de poros adicional na faixa dos mesoporos centrada em torno de 8 nm, a qual também foi evidenciada por adsorção-dessorção de N_2 (Figura 25). Essa família de poros pode ser uma contribuição da formação da rede do gel capaz de gerar canais de fase líquida que, após a secagem, podem formar uma estrutura tridimensional de poros^{97,109}, bem como evidenciado pelas medidas de SAXS. Esses resultados sugerem que a modificação do TiO_2 com íons sulfato pela adição do ácido PTSH durante a etapa de hidrólise contribui para a geração de materiais macro-mesoporosos com menores tamanhos de poros.

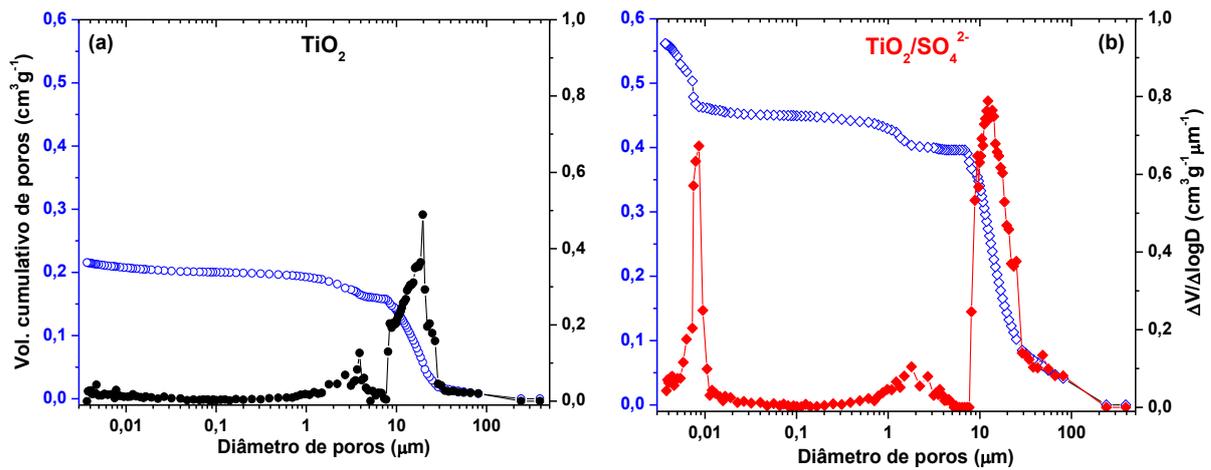


Figura 26- Volume cumulativo e distribuição diferencial de tamanho de poros dos pós de (a) TiO_2 e (b) $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.

Tabela 4- Propriedades texturais dos pós de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ determinadas por porosimetria de Hg. Tamanho e volume de macroporos são referentes à família principal.

Amostra	Volume total de poros (cm^3g^{-1})	Volume de macroporos (cm^3g^{-1})	Tamanho médio de macroporos (μm)	Porosidade (%)
TiO_2	0,24	0,19	19,6	48
$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	0,56	0,39	12,3	85

Capítulo 4

Emulsões como molde de poros

4.1. Efeito da quantidade de sulfato

Como mostrado anteriormente, a sulfatação do TiO_2 permite controlar o estado de agregação das partículas e a cristalinidade das amostras na forma de pó, mostrando-se como uma alternativa importante para a obtenção de materiais com área específica e porosidade mais elevadas. Neste sentido, buscou-se preparar espumas cerâmicas de TiO_2 pelo processo sol-gel associado a emulsões como molde de poros e avaliar a influência da adição de grupos sulfato nas características estruturais e porosas do material final. Foram preparadas cerâmicas porosas de TiO_2 (amostra de comparação) e de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ empregando emulsões como molde de poros e variando a quantidade de ácido PTSH (fonte de sulfato). Utilizou-se suspensões com razão de acidez igual a 0,1 para cerâmicas porosas de TiO_2 e 0,1 e 1 para titânia sulfatada. A quantidade de surfactante utilizada foi fixada em 20 %.

As amostras foram investigadas por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). As curvas TG/DTA das espumas de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ sintetizadas via processo sol-gel associado a moldes de emulsões são mostradas na Figura 27. Para todas as amostras foram verificadas perdas de massa desde a temperatura ambiente até aproximadamente 600 °C. O primeiro evento de perda de massa está compreendido entre ~25 °C e ~250 °C para as espumas E- TiO_2 e E- $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -0,1 e entre ~25 °C e ~285 °C para a amostra com maior quantidade nominal de grupos sulfato (E- $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -1). Esse processo está associado a um evento endotérmico na curva DTA e pode estar relacionado à eliminação de moléculas de água e outros compostos de baixo peso molecular^{83,92,93}. Além disso, o miristato de isopropila, usado como fase apolar, apresenta um ponto de ebulição em aproximadamente 180 °C, sendo eliminado em torno dessa temperatura. Para as amostras sulfatadas, nesta faixa de temperatura também há a eliminação de moléculas de PTSH não dissociadas^{41,83,92}.

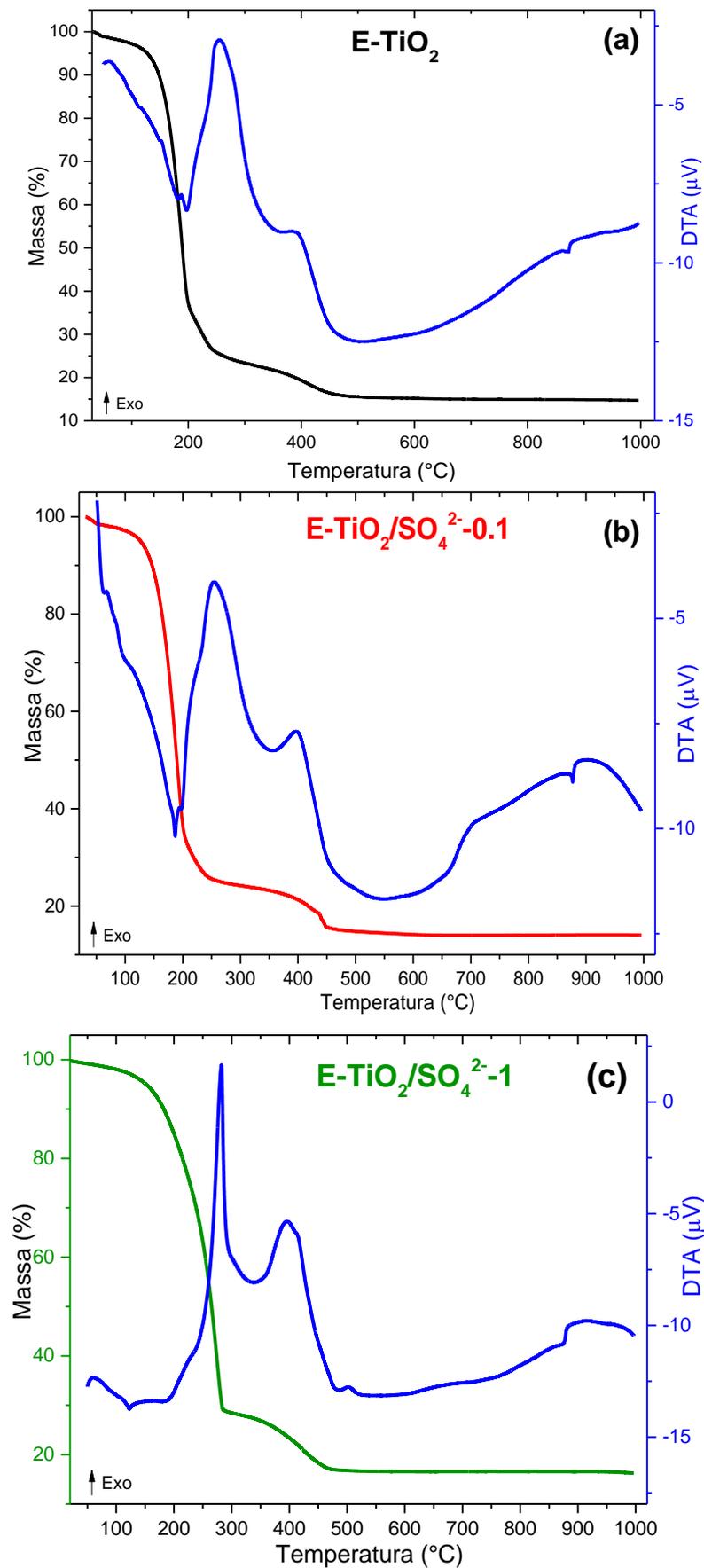


Figura 27- Curvas TG/DTA das espumas de (a) E-TiO₂, (b) E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e (c) E-TiO₂/SO₄²⁻-1.

Um segundo processo de perda de massa (250 °C – 450 °C) é observado para todas as amostras e está relacionado com um evento exotérmico, podendo ser atribuído à combustão de matéria orgânica advinda do surfactante SDS, e a combustão das moléculas de PTSH fracamente ligadas, no caso das amostras sulfatadas. Em aproximadamente 400 °C nota-se a presença de um pico exotérmico na curva DTA, o qual pode corresponder à eliminação de matéria orgânica remanescente e à cristalização da titânia^{93,95,96}. Ainda, um evento endotérmico, sem perda de massa, em torno de 875 °C é observado para todas as amostras. Este evento está relacionado à fusão da fase Na₂SO₄ formada a partir do surfactante SDS.

O efeito do aumento da quantidade de ácido PTSH pode ser verificado pelo pico de baixa intensidade observado na curva DTA da amostra E-TiO₂/SO₄²⁻-1 em torno de 505 °C (Figura 27(c)), o qual pode ser devido à combustão de moléculas de ácido PTSH fortemente ligadas e indica que o aumento da razão PTSH/Ti (razão SO₄²⁻/Ti) pode ter favorecido a interação das moléculas de PTSH com as partículas de TiO₂, ocasionando a eliminação dessas moléculas em temperatura mais elevada⁸³.

A presença e a estabilidade térmica de mesofases nas emulsões de titania foram estudadas por medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Essa técnica é um método analítico para determinar a estrutura de partículas e sistemas em termos de tamanho médio de partículas, forma e distribuição. Quando há a variação da densidade de elétrons da amostra verifica-se a geração de contraste, sendo que, uma variação espacial da densidade de elétrons na escala de nanômetros espalhará um feixe de raios X em baixos ângulos¹¹⁰. A variação da densidade de elétrons, no caso da produção de materiais porosos, pode ser originada por diferentes fontes, dentre as quais pode-se citar: suspensões de partículas coloidais, poros e arranjos periódicos de nanopartículas e de agregados de surfactante. Dessa forma, medidas de SAXS têm sido utilizadas para analisar sistemas como separação de micro-fase¹¹¹, micro-emulsões¹¹² e a formação de arranjos periódicos como ocorre nos cristais líquidos¹¹³, dentre outros.

Na Figura 28 são mostradas as curvas de SAXS obtidas durante aquecimento *in situ* do gel seco das emulsões de E-TiO₂ e E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1. Para todas as amostras observa-se a presença de picos finos e intensos, característicos de fenômenos de difração por arranjos periódicos^{114–116}, os quais exibem uma relação de periodicidade

entre si, indicando a formação de fases líquidas cristalinas, muito provavelmente devido à elevada concentração de surfactante utilizada na síntese do molde.

Para mesofases ordenadas, a estrutura cristalográfica pode ser determinada pela relação entre as posições dos picos de Bragg ($q_1/q_1:q_2/q_1:q_3/q_1\dots q_n/q_1$). Para um arranjo lamelar essa relação é de 1:2:3:4 e assim por diante. Por outro lado, para uma estrutura hexagonal, a sequência das razões entre os picos é dada por 1: $\sqrt{3}$:2: $\sqrt{7}$, etc. Diferentemente, as fases cúbicas apresentam cinco grupos de simetria e cada um é caracterizado por relações específicas entre os valores de q dos picos de Bragg ^{112,117}.

Analisando a Figura 28 pode-se perceber que o aumento da temperatura modifica a estrutura das mesofases. Ambas as emulsões E-TiO₂ e E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 são constituídas por mesofases com estrutura lamelar, identificadas pela presença de picos com razões 1:2:3. É possível perceber que em temperaturas inferiores a 100 °C há a presença de uma fase lamelar identificada como L₁, e a partir dessa temperatura dois novos picos, com razão 1:2, indicam o surgimento de outra fase lamelar (L₂).

A principal diferença entre essas fases está nas distâncias entre as lamelas, as quais foram determinadas a partir da equação 22, utilizando a posição do primeiro pico característico de cada fase ($q= 1,61 \text{ nm}^{-1}$ para L₁ e $q= 1,89 \text{ nm}^{-1}$ para L₂).

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (22)$$

Verificou-se que a fase L₁ possui uma distância interlamelar maior do que a fase L₂, sendo que os valores encontrados foram $d= 3,90 \text{ nm}$ e $d= 3,32 \text{ nm}$, respectivamente. Essa retração das bicamadas pode ser devido à eliminação de água e álcool isopropílico com o aumento da temperatura. De fato, variações na temperatura e evaporação de solventes, podem levar a uma concentração relativa dos compostos, acarretando modificações nos parâmetros estruturais das mesofases ⁷⁶. No intervalo entre 100 e 140 °C as fases com diferentes distâncias entre as lamelas coexistem, porém acima dessa temperatura a fase L₂ passa a ser predominante no sistema e permanece até ~180 °C para a emulsão E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e ~210 °C para a emulsão de titânia não sulfatada E-TiO₂. A partir dessas temperaturas não foram mais observados picos de difração nas curvas de SAXS, revelando a perda da ordem da

estrutura lamelar, muito provavelmente devido a eliminação do miristato de isopropila, que como discutido anteriormente, possui ponto de ebulição em torno de 180 °C.

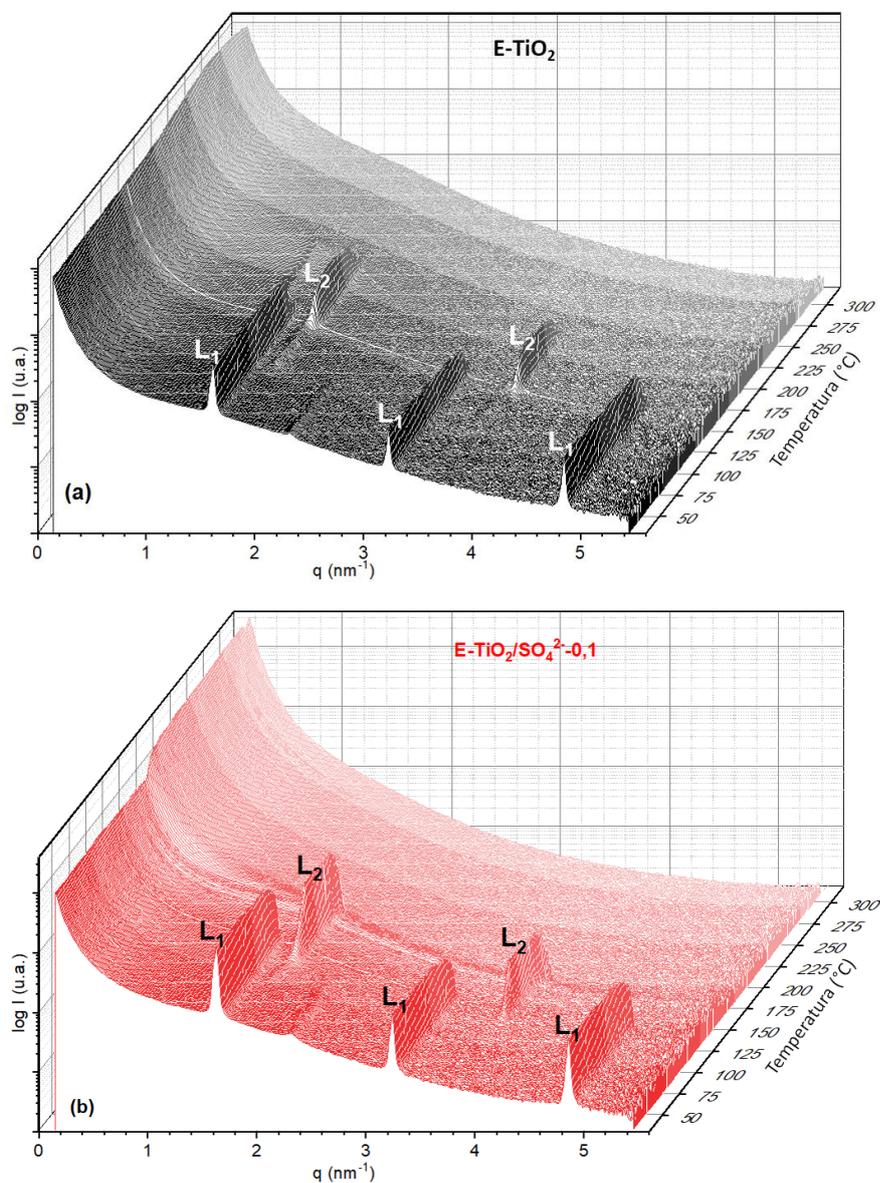


Figura 28- Curvas de SAXS dos xerogéis das emulsões (a) E-TiO₂ e (b) E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 em função da temperatura.

Apesar da adição de grupos SO₄²⁻ na razão SO₄²⁻/Ti = 0,1 não ter auxiliado na manutenção da fase lamelar em temperaturas mais elevadas, a presença de picos mais finos e intensos para essa amostra indica a formação de uma estrutura mais organizada ^{118,119}, o que pode ser explicado pelo fato do ácido PTSH poder agir como um agente estruturante das moléculas de surfactante nas lamelas ¹¹⁸.

Resultados diferentes foram obtidos aumentando-se a quantidade de ácido PTSH de 0,1 para 1. As curvas de SAXS obtidas durante aquecimento *in situ* do xerogel da emulsão E-TiO₂/SO₄²⁻-1 são apresentadas nas Figuras 29(a) e 29(b). É possível observar que o aumento da quantidade de espécie sulfato tem um efeito na estrutura e estabilidade das mesofases presentes no sistema com molde de emulsão, visto que há presença de picos de difração mesmo em temperaturas mais elevadas, indicando a presença de estruturas organizadas até temperaturas em torno de 400 °C. Verifica-se também que a distância entre os objetos espalhadores é menor para essa amostra, constatada pela presença do primeiro pico de correlação em maiores valores de q (Figura 29(a)), a qual de acordo com a equação 22 é de aproximadamente 1,80 nm, sugerindo a formação de uma estrutura mais compactada, quando comparada com as amostras não sulfatada e com razão nominal de SO₄²⁻/Ti = 0,1.

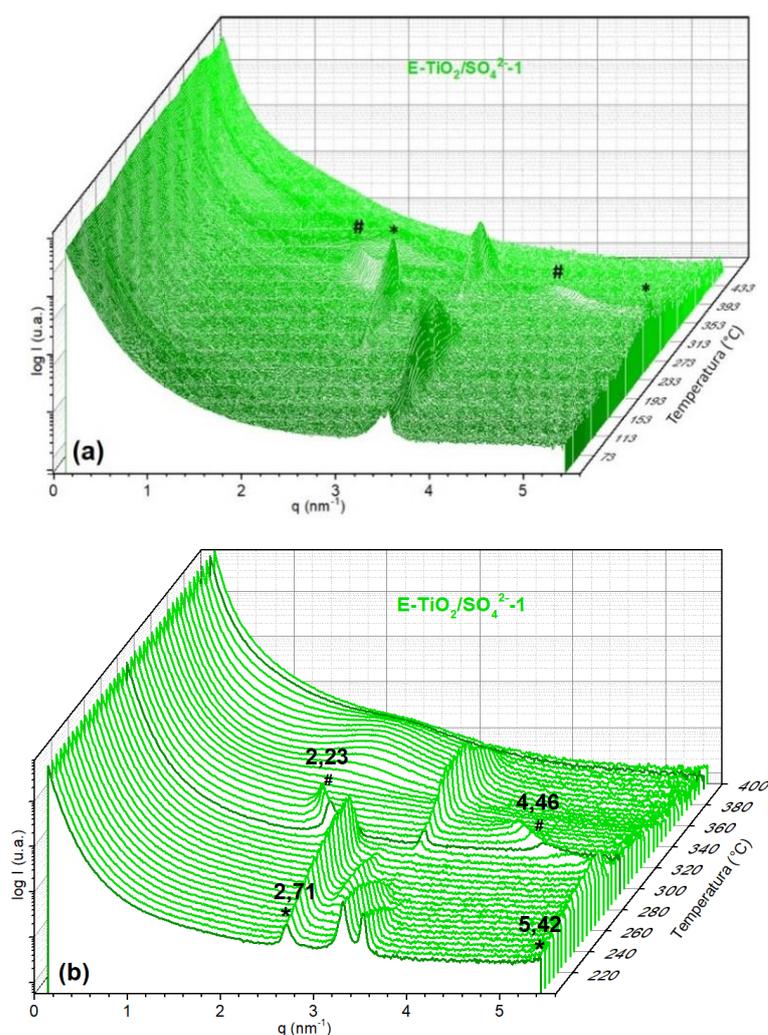


Figura 29- Curvas de SAXS do xerogel da emulsão E-TiO₂/SO₄²⁻-1 em função da temperatura: (a) 30-460 °C e (b) 200-400 °C.

Com o aumento da temperatura, pode-se notar o desaparecimento de alguns picos e o surgimento de novos. Esse comportamento pode indicar a presença de misturas e transições de diferentes fases. No entanto, em temperaturas inferiores a 200 °C não foi possível identificar as estruturas presentes na mesofase na região do vetor de espalhamento (q) escolhida para realizar as medições SAXS. Entretanto, acima de 240 °C e 280 °C (Figura 29(b)) pode-se observar a presença de picos com razões de 1: 2, os quais são característicos de mesofase com estrutura lamelar. A distância entre as bicamadas dessas fases, representadas pelos picos (*) e (#), são de 2,32 nm e 2,82 nm, respectivamente, demonstrando que ocorreu uma expansão entre as lamelas com o aumento da temperatura.

Além disso, para temperaturas próximas de 400 °C houve o desaparecimento dos picos de difração nas curvas de SAXS, o que pode indicar a desorganização da estrutura lamelar. De acordo com a caracterização dos materiais por TG/DTA, em torno dessa temperatura ocorre a eliminação do surfactante SDS e a subsequente cristalização da fase anatase. Pode-se inferir então, que a remoção das moléculas de surfactante que formam as micelas, juntamente com as tensões originadas pela cristalização e crescimento de grãos na estrutura podem ser responsáveis pelo colapso da mesoestrutura e perda de ordem. Esse fenômeno também foi relatado por Afzal-alghom *et. al.* ¹¹⁹ na síntese de pós de TiO₂ mesoporoso usando o copolímero em bloco pluronic P123 como agente direcionador de estrutura.

É interessante notar que o aumento da razão SO₄²⁻/ Ti⁴⁺ permite a preservação da mesoestrutura em temperaturas mais altas. Esse comportamento pode ser devido ao aumento da interação da fase apolar-surfactante- fase aquosa na presença de PTSH em excesso, indicando que as moléculas de PTSH na superfície das nanopartículas atuam como agente estruturante da organização das moléculas de surfactante nas paredes de titânia das mesofases ¹¹⁸.

Os difratogramas das amostras de E-TiO₂, E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1 calcinadas a 600 °C são apresentados na Figura 30. De acordo com a caracterização estrutural por DRX das espumas, o uso do ácido PTSH e o aumento de sua quantidade não influenciam diretamente nas fases cristalinas da titânia, pois para todos os materiais observa-se a anatase (ficha JCPDS 21-1272) como única fase cristalina. Diferentemente do pó de TiO₂, a espuma E-TiO₂ calcinada a 600 °C não apresenta o rutilo como fase adicional e possui tamanho médio de cristalito inferior até

mesmo quando comparada às espumas sulfatadas (Tabela 5). Este resultado indica que o SDS atua de alguma maneira na estabilização da fase anatase, isto é, os grupos sulfato que compõem a parte polar da molécula de SDS podem ligar-se ao TiO_2 estabilizando suas partículas.

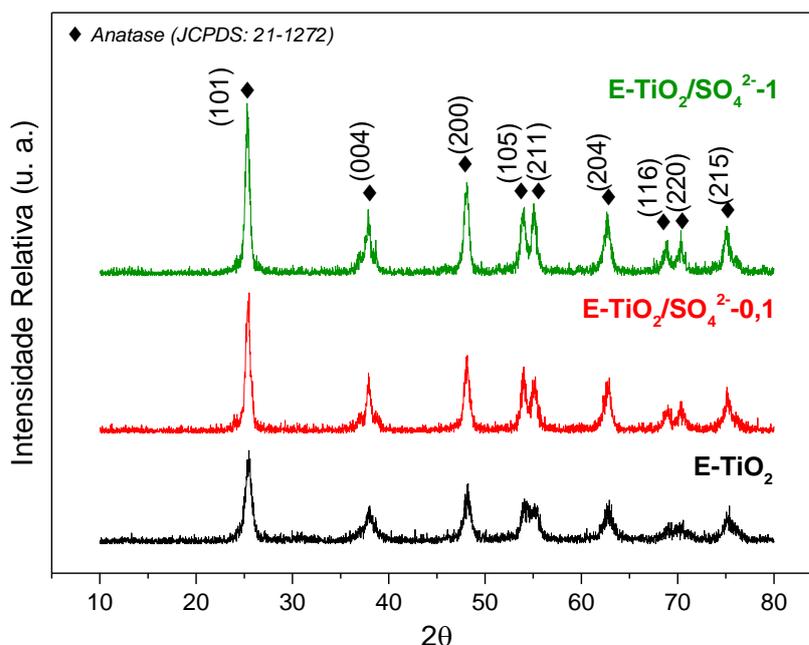


Figura 30- Difratomogramas de raios X das espumas de E-TiO_2 , $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$ e $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-1$ calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 5- Tamanhos médios de cristalito das espumas de E-TiO_2 , $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$ e $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-1$ calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$

2θ	(hkl)	E-TiO_2	$\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$	$\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-1$
25,4	(101)	9,4	13,1	14,5
48,1	(200)	8,7	11,2	12,2
62,7	(204)	5,7	7,8	9,5
75,2	(215)	4,3	8,1	10,0
D médio (nm)		7,0	10,0	11,5

Com o intuito de avaliar o efeito da presença dos grupos sulfato advindos do ácido PTSH, na estabilidade da fase anatase, as espumas de titânia e titânia sulfatada foram calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Os difratogramas de raios X das espumas E-TiO_2 e $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$ calcinadas nessa temperatura são apresentados na Figura 31, em que se observa a espuma sulfatada como um material monofásico, com a anatase como

única fase cristalina, mesmo quando calcinada em temperatura mais elevada. Por outro lado, a espuma não sulfatada apresenta uma mistura de fases, com a fase anatase como majoritária e uma pequena fração da fase rutilo (8 %). Pode-se perceber que o tratamento térmico a 700 °C levou a um estreitamento dos picos de difração devido ao aumento do tamanho médio de cristalito e da cristalinidade dos materiais. Como pode ser visto na Tabela 6, um maior tamanho médio de cristalito foi obtido para as espumas calcinadas a 700 °C, sendo que a amostra E-TiO₂ apresentou tamanho médio de cristalito menor do que a amostra sulfatada, em contrapartida à mistura das fases anatase e rutilo. No entanto, para a amostra sulfatada pode-se verificar que o crescimento dos cristalitos não desencadeou a transformação da anatase em rutilo. Nesse sentido, diversos estudos têm mostrado que a sulfatação do TiO₂ pode inibir a conversão da estrutura anatase em rutilo em temperaturas em torno de 700-750 °C

9,37,63

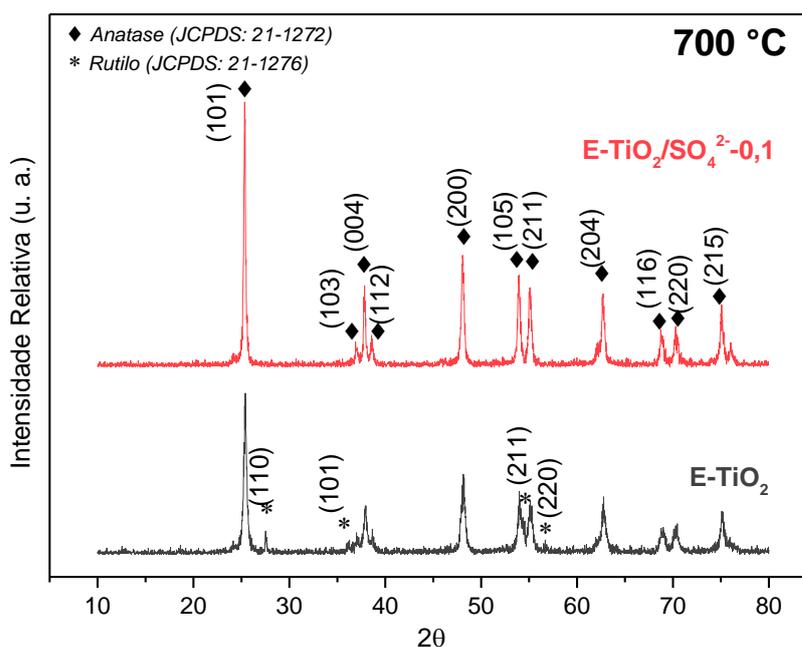


Figura 31- Difratogramas de raios X das espumas de E-TiO₂ e E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 calcinadas a 700 °C.

Tabela 6- Tamanhos médios de cristalito das espumas de E-TiO₂ e E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 calcinadas a 700 °C.

2θ	(hkl)	E-TiO₂-700 °C	E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1-700 °C
25,4	(101)	19,2	38,4
48,1	(200)	13,7	22,4
62,7	(204)	11,5	20,2
75,2	(215)	14,4	15,8
D médio (nm)		14,7	24,2

A presença de espécies SO₄²⁻ nas espumas à base de TiO₂ foi investigada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e os espectros são mostrados na Figura 32. Todas as amostras apresentaram bandas no intervalo de 600 e 400 cm⁻¹ que são associadas às vibrações das ligações Ti–O do octaedro de TiO₆⁵⁷. Como discutido anteriormente na seção 3.1., as bandas presentes na região de 1250-1000 cm⁻¹ podem ser atribuídas as frequências de estiramento das ligações S–O e S=O do sulfato coordenado ao Ti de modo uni e bidentado^{8,104}. Uma ampliação desse intervalo é mostrada no *inset* da Figura 32. Como esperado, pode-se notar bandas nessa região nos espectros das amostras E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1. Diferentemente do pó de TiO₂, no espectro da espuma E-TiO₂ também pode-se observar a presença dessas bandas, indicando que a molécula de SDS também pode atuar como um agente sulfatante, modificando a superfície do material. Ademais, a mudança na razão de acidez não causou efeito na maneira com que as espécies sulfato estão ligadas nas espumas.

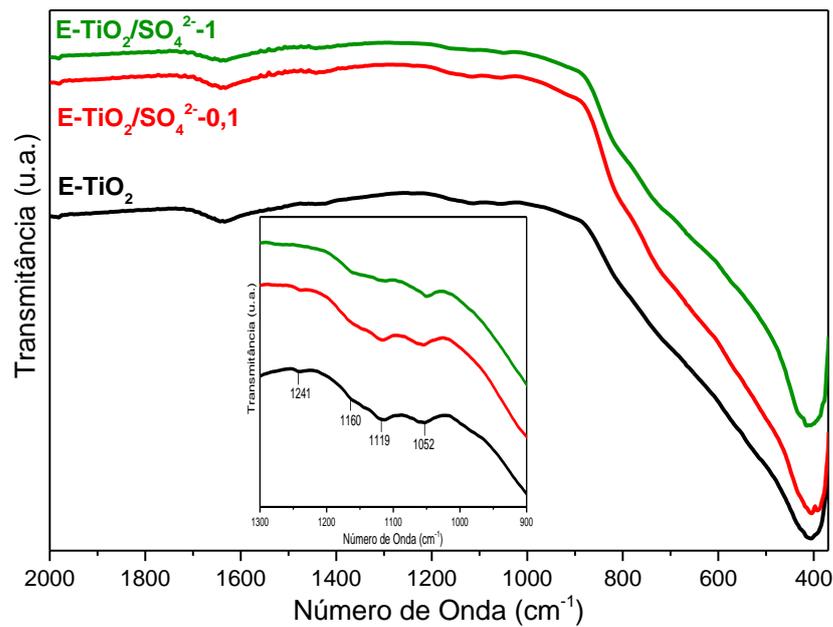


Figura 32- Espectros de absorção na região do Infravermelho das espumas de E-TiO₂, E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1 calcinadas a 600 °C; inset: ampliação da região 1300-900 cm⁻¹.

Medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foram realizadas para analisar a influência dos grupos sulfato nas propriedades ópticas das espumas sintetizadas. Os espectros de absorção e o gráfico de Tauc utilizado para determinar os valores de “bandgap” das espumas E-TiO₂, E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1 são mostrados na Figura 33 e no *inset* dessa figura, respectivamente. Todos os espectros exibem uma ampla e intensa banda de absorção em torno de 390 e 300 nm, devido ao fenômeno de transferência de carga da banda de valência, formada por orbitais 2p dos átomos de oxigênio, para a banda de condução, principalmente formada pelos orbitais 3d t_{2g} dos cátions de Ti⁴⁺ ^{6,105}. Na Tabela 7 podem ser verificados os valores de “bandgap” indireto para as espumas de titânia e titânia sulfatada. Todas as amostras apresentaram valores de E_g muito próximos ao relatado na literatura para materiais à base de TiO₂ com a anatase como fase cristalina ^{107,108}.

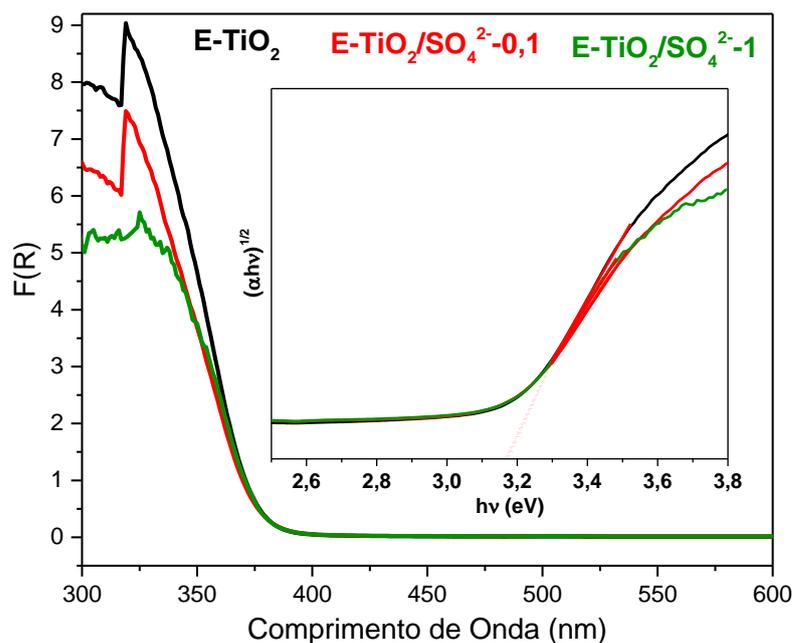


Figura 33- Espectros de absorção na região do UV-Vis em modo de reflectância difusa para as espumas de E-TiO₂, E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1 calcinadas a 600 °C; inset: gráfico de Tauc. para "bandgap" indireto.

Tabela 7- Valores de bandgap indireto para as espumas de E-TiO₂, E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1 calcinadas a 600 °C.

Amostra	E _g (eV)
E-TiO ₂	3,18
E-TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ -0,1	3,17
E-TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ -1	3,17

As micrografias mostradas na Figura 34 permitem a visualização da microestrutura das espumas de titânia e titânia sulfatada. Para todas as amostras, pode-se perceber que há a presença de aglomerados altamente texturizados, com macroporos com formas e tamanhos irregulares formando cavidades no material. As paredes desses macroporos são formadas por partículas esféricas de TiO₂, e o empacotamento dessas partículas leva a formação de mesoporos. Dessa maneira, pode-se dizer que os materiais obtidos possuem uma estrutura hierárquica de tamanho de poros.

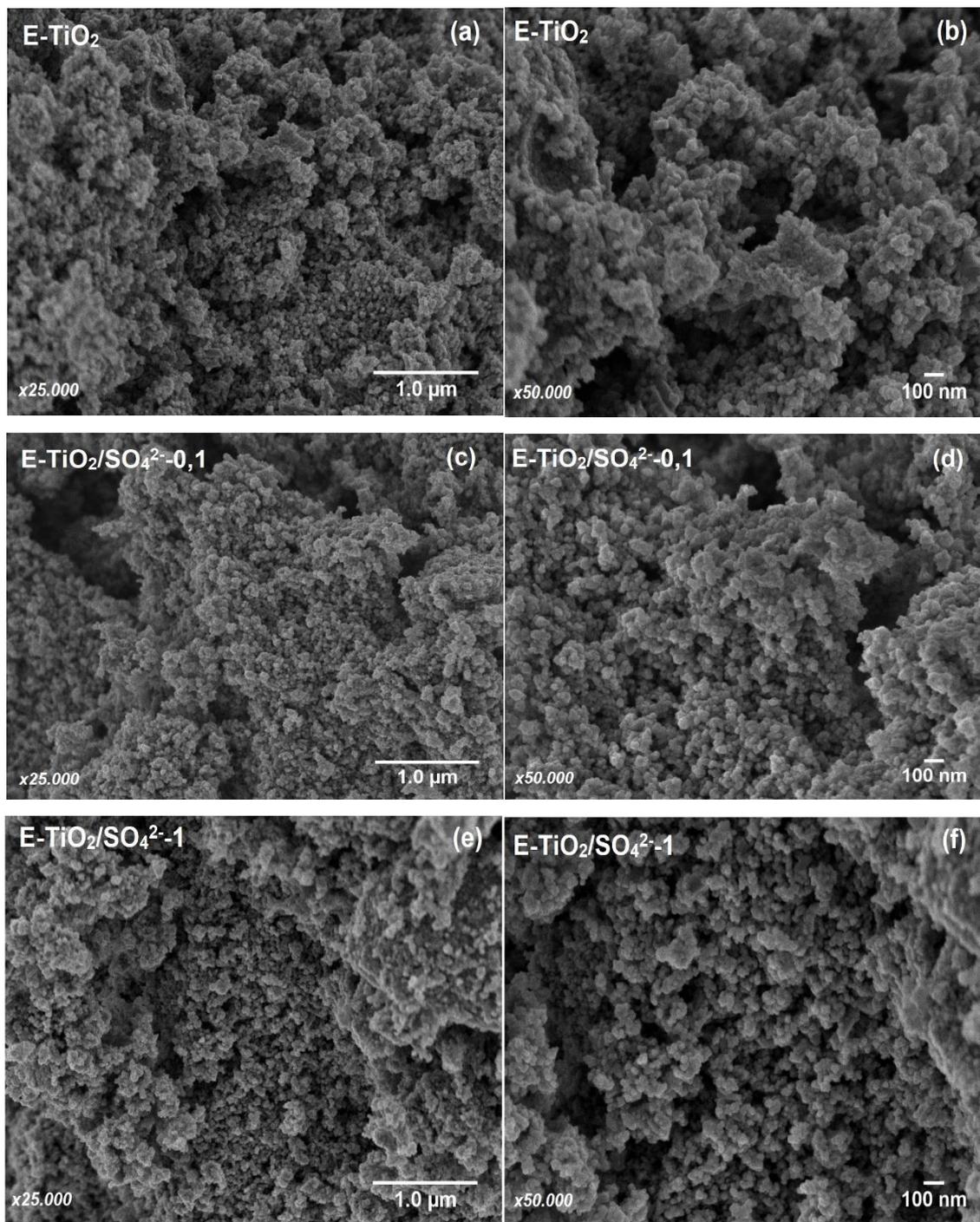


Figura 34- Micrografias das espumas de E-TiO₂ (a-b), E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 (c-d) e E-TiO₂/SO₄²⁻-1 (e-f) calcinadas a 600 °C.

Comparando as micrografias das espumas de titânia e titânia sulfatada, nota-se que o uso do ácido PTSH pode ter influenciado no grau de empacotamento das partículas de TiO₂, sendo que as amostras de E-TiO₂ (Figura 34 a-b) e E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 (Figura 34 c-d) parecem ser formadas por poros com paredes mais densas. Por outro lado, a espuma obtida com maior quantidade de ácido PTSH apresenta

partículas menos empacotadas, originando paredes de poros mais indefinidas e altamente porosas. Em relação ao tamanho médio de partículas (Figura 35), verificou-se que as amostras são constituídas por partículas com diâmetro médio muito semelhante, sendo uma distribuição mais estreita verificada para a espuma E-TiO₂/SO₄²⁻-1.

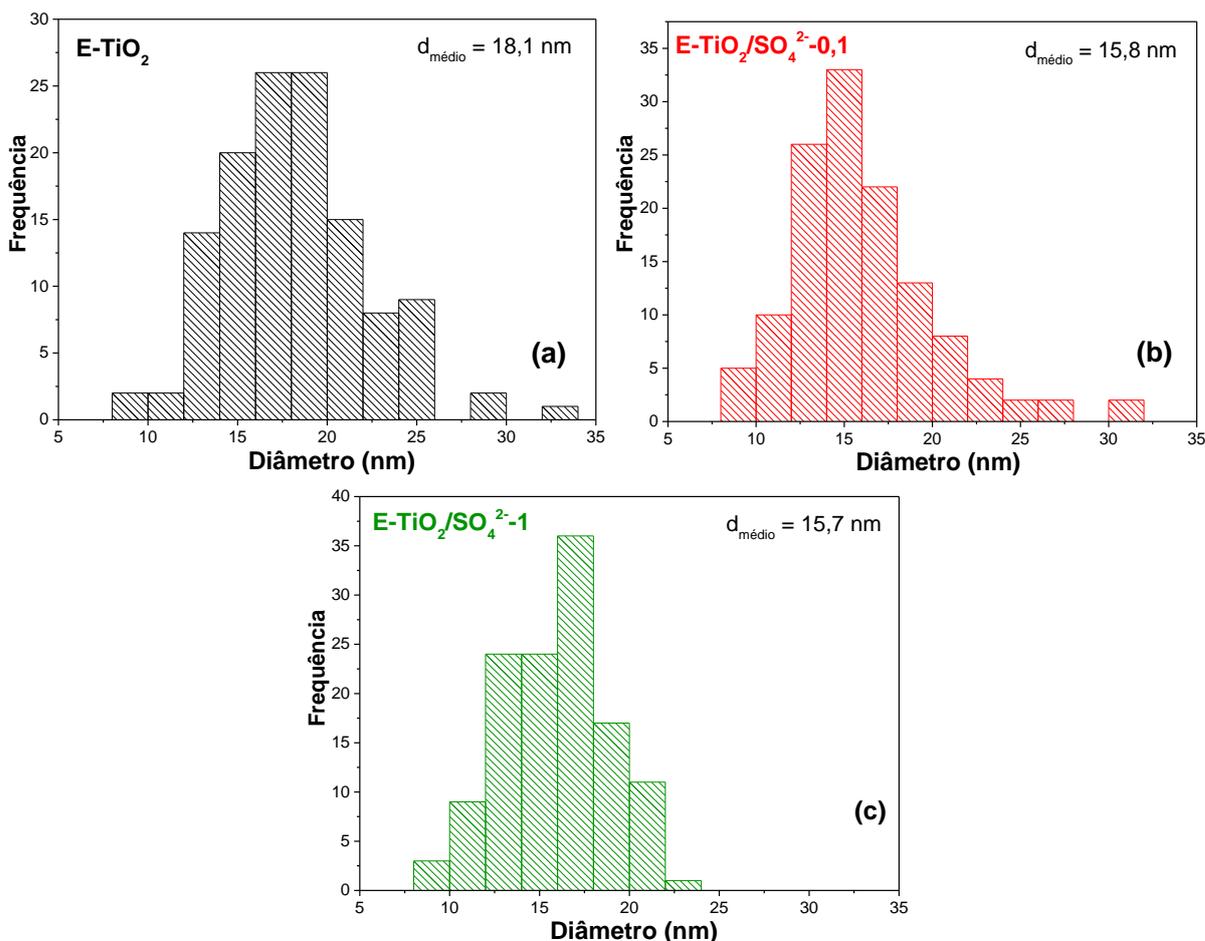


Figura 35- Histogramas da distribuição de tamanho de partículas das espumas de E-TiO₂ (a), E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 (b) e E-TiO₂/SO₄²⁻-1 (c) calcinadas a 600 °C.

O efeito do uso de emulsões como molde de poros na estrutura porosa dos materiais foi analisado por análises de adsorção-dessorção de N₂. A isoterma de adsorção de N₂ obtida para a espuma E-TiO₂ é mostrada na Figura 36(a), enquanto as isotermas obtidas para as espumas sulfatadas são mostradas na Figura 36(b).

Todas as amostras apresentam isotermas de adsorção similares, que por apresentarem uma inflexão em valores de baixa pressão relativa e ausência de um patamar bem definido em valores de P/P₀ próximos de 1 são classificadas como isotermas do tipo II, típicas de materiais macroporosos. O formato das curvas de

histerese das isotermas desses materiais possui características dos tipos H2 e H3, indicando uma mistura de formatos de poros do tipo garrafa e fenda, provenientes da agregação das partículas⁸⁸⁻⁹⁰.

A distribuição de tamanho de mesoporos, mostrada na Figura 37, apresenta-se bem diferente dependendo do ácido empregado na síntese e da razão PTSH/Ti. Observa-se uma larga distribuição de tamanho de mesoporos a espuma E-TiO₂. Por outro lado, uma estreita distribuição com tamanho de poros muito menores, em torno de 3 nm, foi evidenciada para a amostra sulfatada com razão PTSH/Ti = 0,1, no entanto, quando essa razão foi aumentada para PTSH/Ti = 1, uma distribuição mais larga, com tamanho médio de poros em torno de 8 nm, foi observada.

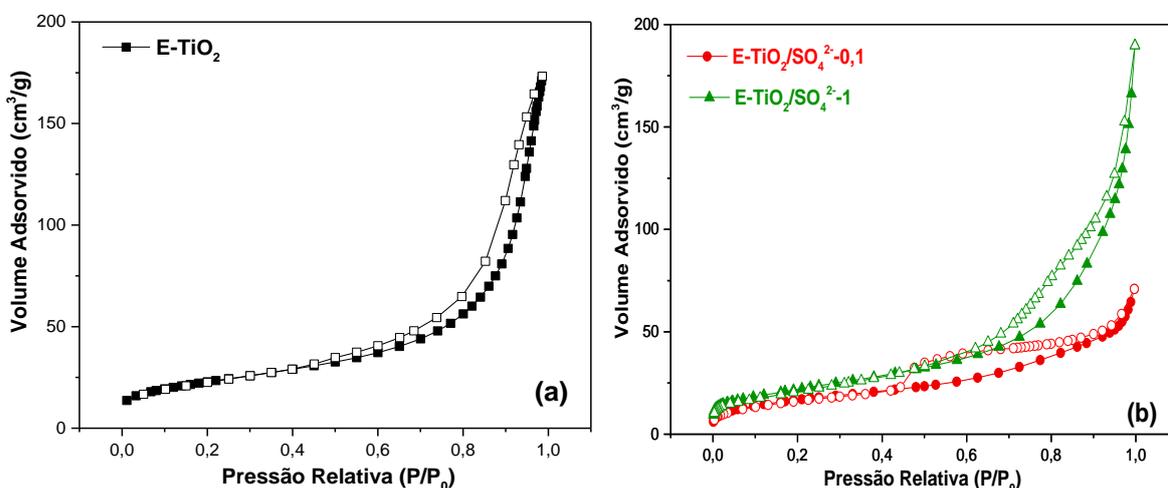


Figura 36- *Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das espumas calcinadas a 600 °C; (a) E-TiO₂ e (b) E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1.*

Os valores de área específica, determinados utilizando a equação de BET, também foram influenciados pela razão PTSH/Ti empregada na síntese dos materiais. Pode-se verificar na Tabela 8 que a espuma E-TiO₂ exibiu uma área específica relativamente elevada (80 m²g⁻¹), inclusive maior do que a apresentada pela espuma sulfatada E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 (62 m²g⁻¹). Também pode-se observar um aumento da área específica de 62 para 80 m²g⁻¹ à medida que a razão PTSH/Ti foi aumentada de 0,1 para 1. Esses valores são muito maiores que os obtidos para os pós de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻, evidenciando que o molde de emulsão atuou na formação de poros, promovendo o aumento da área específica. Esse efeito também se deve à contribuição dos grupos sulfato, advindos do surfactante SDS e/ou do ácido PTSH, na estabilização das nanopartículas de TiO₂, evitando a aglomeração e favorecendo a

formação de materiais com maior área específica. Além disso, a rede de gel das suspensões de titânia gera canais de fase líquida, que podem formar uma estrutura tridimensional de poros no material cerâmico e, assim, influenciar as propriedades texturais em função da estabilidade do gel durante as etapas de secagem e calcinação

97,109

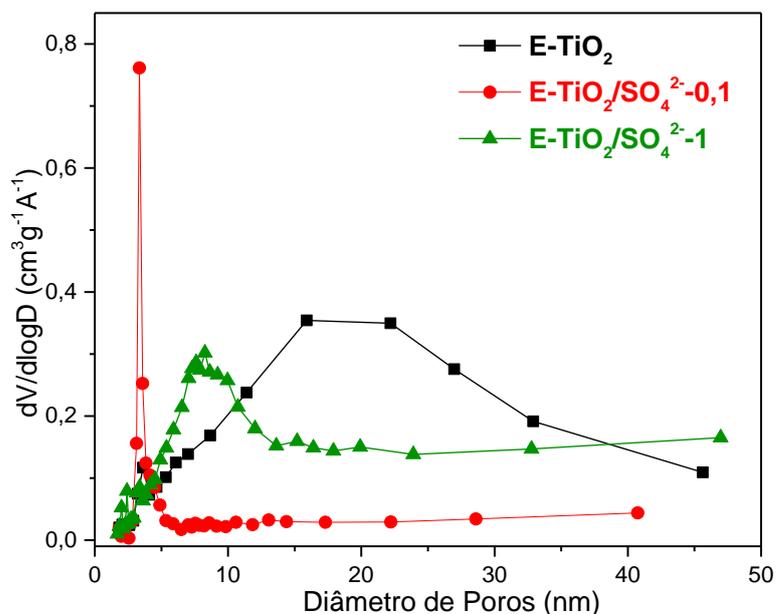


Figura 37- Distribuição de tamanho de mesoporos para as espumas E-TiO₂, E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1, calcinadas a 600 °C.

Tabela 8- Propriedades texturais das espumas E-TiO₂, E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1, calcinadas a 600 °C, determinadas por adsorção-dessorção de N₂.

Amostra	Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio de mesoporos (nm)	Superfície específica (m ² g ⁻¹)
E-TiO ₂	0,25	19,3	80
E-TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ -0,1	0,086	3,3	62
E-TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ -1	0,23	8,4	80

Para avaliar o efeito do aumento da quantidade de espécies sulfato advindas do ácido PTSH (aumento da razão PTSH/Ti) na estrutura macroporosa das espumas, empregou-se a técnica de porosimetria de Hg para determinar o volume e a distribuição de tamanho dos macroporos. Os gráficos de volume cumulativo de poros e a distribuição diferencial de tamanho de poros obtidos por essa técnica para as espumas de titânia sulfatada E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1 são apresentados na Figura 38(a) e 38(b), respectivamente. As propriedades texturais dessas amostras são

sumarizadas na Tabela 9. Os resultados mostram uma ampla distribuição de tamanho de poros composta por três famílias de poros: duas famílias de macroporos, a primeira em torno de 50 μm e a segunda em torno de 2 μm ; e uma família de mesoporos com tamanho de poros em torno de 30 nm. Como pode ser visto na Tabela 9, o molde de emulsão aumentou significativamente o volume de poros. Sendo que o volume encontrado para a espuma $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$ foi muito superior, cerca de 2,7x, ao obtido para a amostra correspondente na forma de pó ($0,56 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ - Tabela 4). Esses resultados evidenciaram o efeito positivo do molde na geração de porosidade, favorecendo, principalmente um maior volume de macroporos (cerca de 3,6x maior).

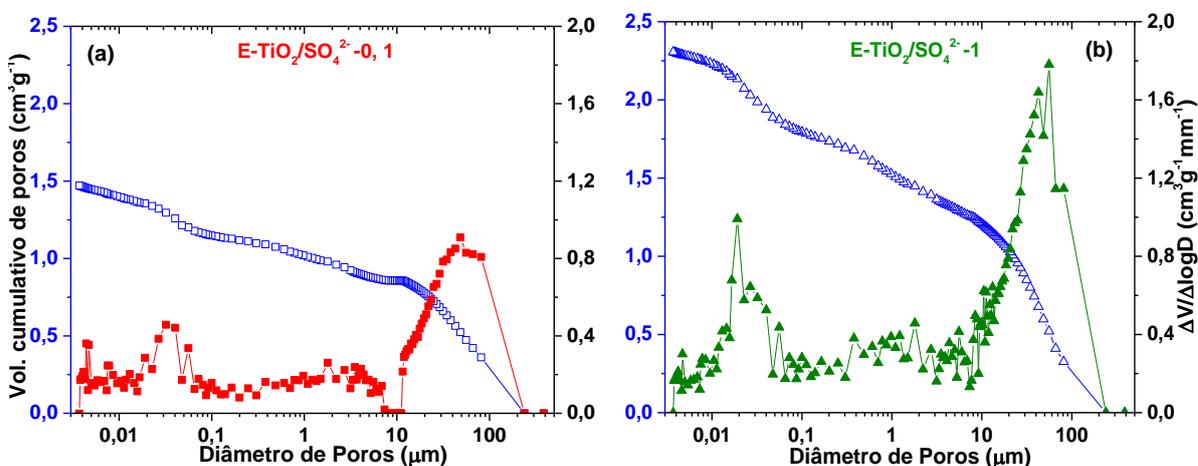


Figura 38- Distribuição cumulativa e diferencial de tamanho de poros das espumas (a) $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$ e (b) $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-1$, calcinadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 9- Propriedades texturais das espumas $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$ e $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-1$, calcinadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, determinadas por porosimetria de Hg. Tamanho e volume de macroporos são referentes à família principal.

Amostra	Volume total de poros (cm^3g^{-1})	Volume de macroporos (cm^3g^{-1})	Tamanho médio de macroporos (μm)	Porosidade (%)
$\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$	1,5	1,2	49,1	90
$\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-1$	2,3	1,8	55,7	93

Além disso, o aumento da razão PTSH/Ti de 0,1 para 1 possibilitou a obtenção de materiais com volume de poros ainda maior ($2,31 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), indicando uma dependência da abundância de poros nas espumas em função da quantidade de grupos sulfato na suspensão coloidal precursora. A maior estabilidade da emulsão e

consequente estabilização da estrutura macro-mesoporosa da titânia, bem como a maior quantidade de poros decorrentes da queima de uma maior quantidade de compostos orgânicos a partir do ácido PTSH podem ter favorecido a produção de materiais com características porosas superiores.

4.2. Efeito do aumento da quantidade de surfactante

As propriedades das espumas cerâmicas são altamente dependentes do método e dos parâmetros de preparação. Na literatura, tem sido relatado que a quantidade de surfactante influencia significativamente nas características estruturais e porosas de espumas a base de óxidos obtidas a partir do processo sol-gel associado a emulsões como molde de poros^{80,81}. Neste sentido, preparou-se uma amostra de titania sulfatada pelo processo sol-gel associado a emulsão como molde mole, empregando as mesmas condições e parâmetros de síntese que a amostra E-TiO₂/SO₄²⁻-1, no entanto, a quantidade de surfactante SDS foi aumentada para 30%.

De acordo com as caracterizações estruturais por DRX e espectroscopia de absorção na região do IV e óptica por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis (Figura 39), o aumento da quantidade de surfactante de 20% para 30% não influenciou significativamente nessas propriedades. De acordo com a Figura 39(a), essa amostra apresenta-se monofásica, com a anatase como única fase cristalina. O espectro de absorção na região do IV (Figura 39(b)) revela que nessa amostra há ligações Ti-O do octaedro de Ti e ligações S-O e S=O devido a presença de grupos sulfato ligados ao TiO₂, além disso, pode-se verificar no espectro de absorção na região do UV, uma intensa banda de absorção a partir de 380 nm que é associada ao processo de transferência de carga da banda de valência para a banda de condução do TiO₂ (Figura 39(c)). Ainda, no *inset* dessa figura pode-se notar que essa amostra apresenta um valor de “bandgap” indireto em torno de 3,2 eV, condizente com os valores encontrados para os outros materiais na forma de espuma e ao valor relatado para o TiO₂ na fase anatase.

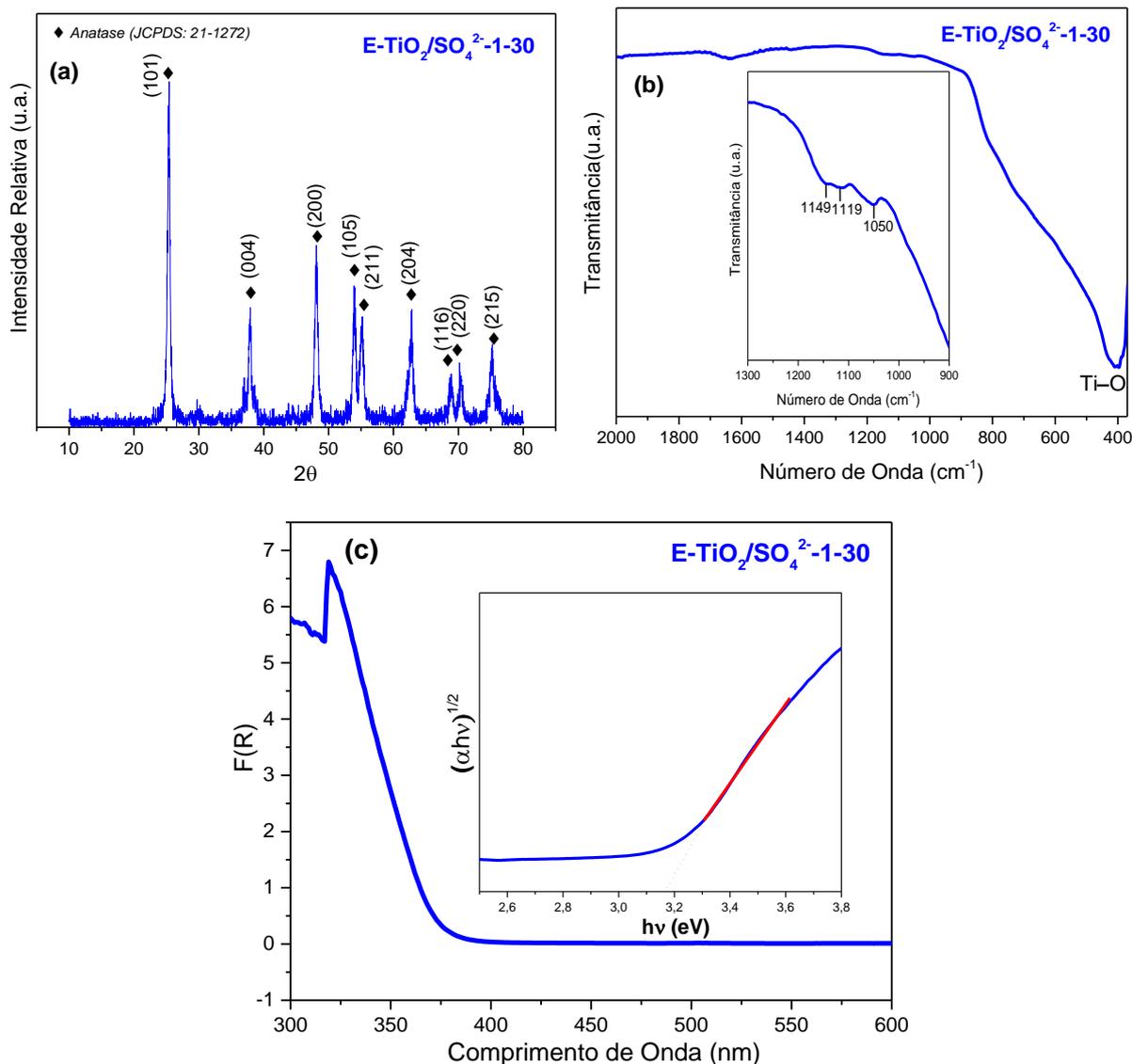


Figura 39- Caracterização estrutural e óptica da espuma E-TiO₂/SO₄²⁻-1-30: (a) Difratoograma de raios X, Espectros de absorção na região do Infravermelho (b) e na região do UV-Vis (c).

Por outro lado, algumas diferenças foram observadas na estabilidade térmica do material com o aumento da quantidade de surfactante. Nas Figuras 40 e 41 são apresentadas, respectivamente, as curvas TG/DTA e as curvas de SAXS obtidas durante aquecimento *in situ* para a espuma E-TiO₂/SO₄²⁻-1-30.

Analisando a Figura 40 verifica-se que essa amostra apresenta intervalos de perda de massa semelhantes aos verificados para a amostra com menor quantidade de surfactante. No entanto, pode-se observar na curva DTA que o pico exotérmico referente à eliminação de matéria orgânica e à cristalização do TiO₂ na fase anatase é deslocado para temperaturas mais elevadas (~460 °C), sugerindo uma interação mais forte das moléculas de PTSH e SDS com a titânia.

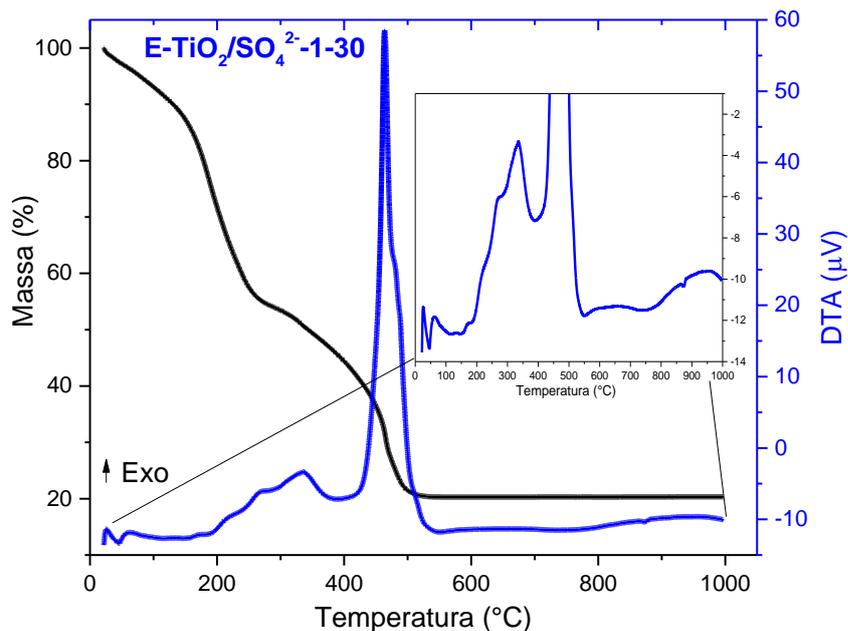


Figura 40- Curvas TG/DTA da espuma $E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1-30}$ calcinada a 600 °C.

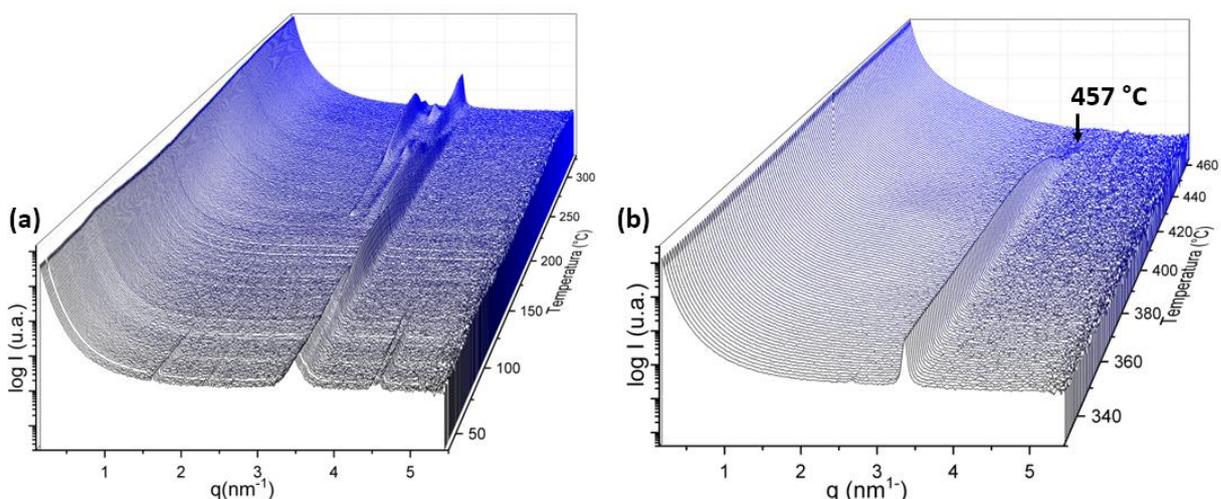


Figura 41- Curvas de SAXS do xerogel da emulsão $E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1-30}$ em função da temperatura: (a) 30-330 °C e (b) 330-465 °C.

A partir das curvas de SAXS obtidas durante o aquecimento do xerogel da espuma $E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1-30}$ observa-se que o aumento da quantidade de surfactante alterou a estrutura das mesofases, pois houve o surgimento de picos não observados anteriormente, conseqüentemente, ocorreu uma alteração na estrutura porosa, na forma, tamanho e volume de poros. Nota-se diferentes padrões, mas com uma evolução térmica muito semelhante aos obtidos para a espuma $E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1}$ preparada com 20% de SDS (Figura 29), onde observa-se o desaparecimento e o surgimento de certos picos de difração com o aumento da temperatura, sugerindo que

diferentes fases podem coexistir no sistema à medida que a temperatura aumenta. O primeiro pico de difração encontra-se em torno de $q = 3,47 \text{ nm}^{-1}$, identificando uma distância entre os objetos espalhadores de aproximadamente 1,81 nm. No entanto, em função do aquecimento ocorre a expansão da estrutura, a qual pode ser observada pelo surgimento de um pico em torno de $q = 2,73 \text{ nm}^{-1}$ em temperaturas acima de 200 °C, caracterizando uma distância de ~2,30 nm entre os objetos.

A principal diferença observada com o aumento da quantidade de surfactante no sistema foi a temperatura em que houve a desorganização das mesofases. Para a amostra E-TiO₂/SO₄²⁻-1-30 verifica-se a presença de picos de difração em temperaturas superiores às observadas para as amostras contendo 20% de SDS (Figura 29). A desestruturação das mesofases é evidenciada pelo desaparecimento do pico de difração em $q = 3,37 \text{ nm}^{-1}$ em torno de ~457 °C (Figura 41(b)), indicando que, assim como mostrado nas curvas de TG/DTA, com a eliminação do surfactante e a cristalização do TiO₂ em torno dessa temperatura ocorre o colapso da estrutura. Dessa maneira, possivelmente, o aumento da quantidade de SDS favorece a estruturação das mesofases, permitindo sua manutenção em temperaturas mais elevadas, quando comparada com a amostra contendo 20% de SDS (400 °C).

Algumas diferenças também foram notadas na estrutura porosa do material quando a proporção de surfactante foi aumentada para 30%. As Figuras 42(a) e 42(b) mostram as micrografias das espumas E-TiO₂/SO₄²⁻-1 obtidas com 20% e 30% de surfactante, respectivamente. Comparando as imagens nota-se que um material com maior quantidade de macroporos foi obtido quando a porcentagem de SDS foi aumentada para 30%.

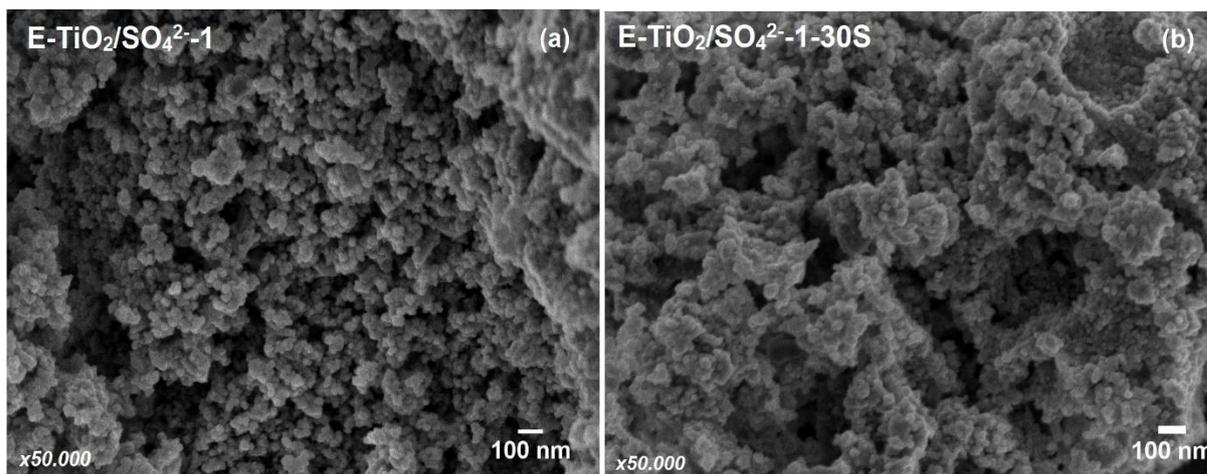


Figura 42- Micrografias das espumas de $E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1}$ contendo (a) 20% e (b) 30%, calcinadas a 600 °C.

Uma maior presença de macroporos para a amostra $E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1-30}$ também foi verificada pelas técnicas de adsorção-dessorção de N_2 e porosimetria de mercúrio. As isotermas e a distribuição de tamanho de mesoporos estão mostradas nas Figuras 43(a) e 43(b), respectivamente. A espuma preparada com 30% de surfactante apresenta isoterma do tipo II, característica de materiais não porosos ou macroporosos. Além disso, observa-se uma ausência de histerese, indicando que a amostra é constituída basicamente por macroporos. O comportamento da distribuição de tamanho de mesoporos da espuma preparada com 30% de SDS sugere a presença de poros maiores em comparação com a amostra preparada com 20% de SDS. Este fator afeta o valor de área específica para essa espuma, sendo que com o aumento da proporção de surfactante de 20% para 30% a área específica diminui de $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabela 10). Assim, o aumento da quantidade de surfactante favorece a formação de materiais macroporosos com menor valor de área específica.

Tabela 10- Propriedades texturais das espumas $E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1}$ e $E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1-30}$, calcinadas a 600 °C, determinadas por porosimetria de Hg. Tamanho e volume de macroporos são referentes à família principal.

Amostra	Volume total de poros (cm^3g^{-1})	Volume de macroporos (cm^3g^{-1})	Superfície específica (m^2g^{-1})
$E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1}$	2,3	1,8	80
$E\text{-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}\text{-1-30}$	1,4	1,2	51

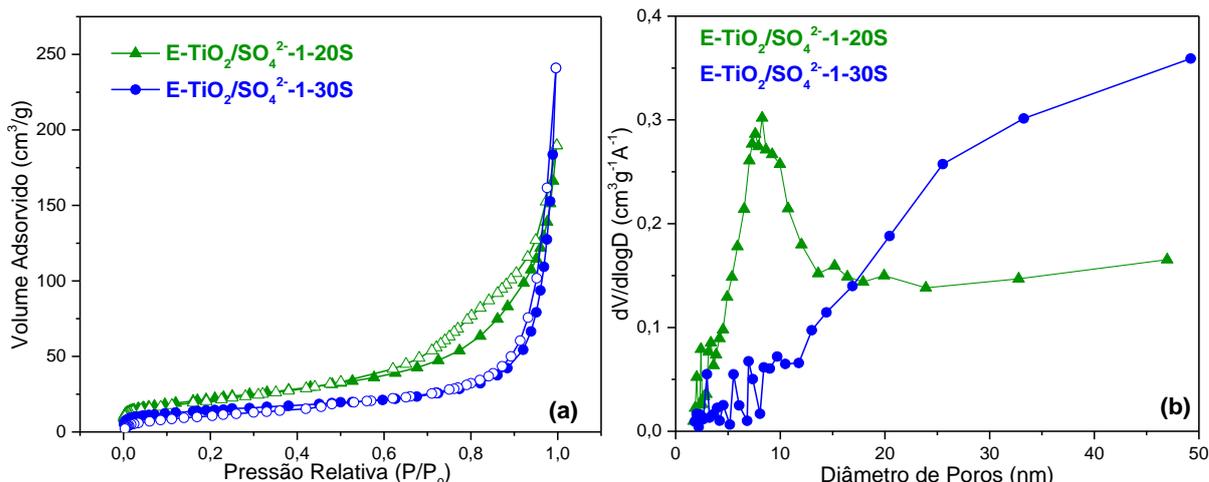


Figura 43- (a) Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ e (b) distribuição de mesoporos das espumas E-TiO₂/SO₄²⁻-1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1-30, calcinadas a 600 °C.

Os resultados de porosimetria de mercúrio na Figura 44 mostram que a espuma E-TiO₂/SO₄²⁻-1-30S exibe um volume total de poros menor (Tabela 10), com predominância de macroporos com tamanho médio em torno de 4 μm. Verificou-se então que o aumento desse parâmetro pode prejudicar a obtenção de materiais com porosidade hierárquica, sendo necessário um estudo sistemático para determinar a proporção ótima de surfactante, visando à preparação de materiais com estrutura porosa e área específica aprimoradas.

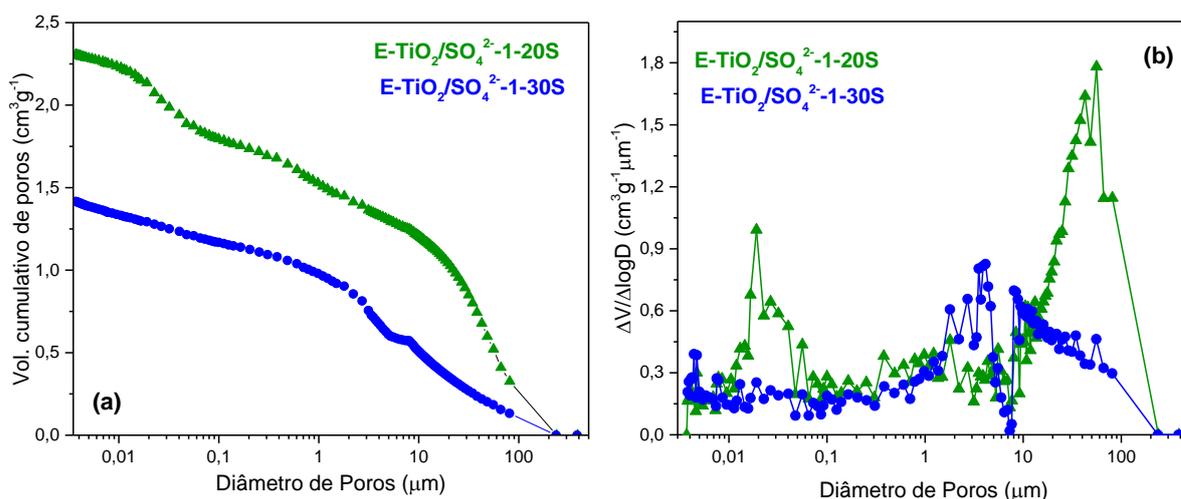


Figura 44- Distribuição cumulativa (a) e diferencial (b) de tamanho de poros das espumas E-TiO₂/SO₄²⁻-1 e E-TiO₂/SO₄²⁻-1-30, calcinadas a 600 °C

Tendo em vista esses resultados, prosseguiu-se o estudo das propriedades ácidas e fotocatalíticas dos pós de titânia e titânia sulfatada e das espumas com proporção de SDS de 20%.

Capítulo 5

Atividade Catalítica

5.1. Atividade catalítica na desidratação do isopropanol: uma investigação da acidez

A desidratação de álcoois é uma reação muito importante, pois por meio dela pode-se obter compostos como etileno e propileno, que substituem derivados de petróleo. Estes compostos são formados a partir da desidratação do etanol e propanol, respectivamente, e podem ser empregados na fabricação de polietileno, polipropileno e outros produtos. Além disso, a desidratação de álcoois, como o isopropanol, é uma reação modelo para determinar a natureza ácido-base dos materiais catalíticos e pode servir como uma técnica de caracterização para avaliar a acidez relativa entre catalisadores ^{93,120}.

Como já descrito anteriormente (Seção 1.2.1.1.), a sulfatação de óxidos metálicos pode originar um aumento da acidez do material, levando ao surgimento da propriedade de superacidez, a qual é desejada para o emprego do material em várias reações catalíticas, e está associada à presença dos íons sulfato, que favorece a formação de ambos os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted devido ao efeito indutor de elétrons pela presença do enxofre com estado de oxidação +6 ^{16,59,60}.

Dessa maneira, o efeito da adição dos grupos sulfato na acidez dos pós e espumas de titânia foi avaliado em função das suas atividades catalíticas na reação modelo de desidratação de isopropanol. Essa reação pode seguir três rotas possíveis: desidratação intramolecular, produzindo propeno; desidratação intermolecular que gera éter diisopropílico e desidrogenação que produz acetona. Em geral, assume-se que sob atmosfera inerte, as reações de desidratação de álcoois ocorrem em sítios ácidos, enquanto a reação de desidrogenação é catalisada por sítios básicos ^{19,93}. No entanto, os mecanismos propostos sugerem a combinação de sítios ácidos e básicos para promover essas reações ^{120,121}. Na Figura 45 são mostrados esses mecanismos, onde A e B representam sítios ácidos e básicos, respectivamente.

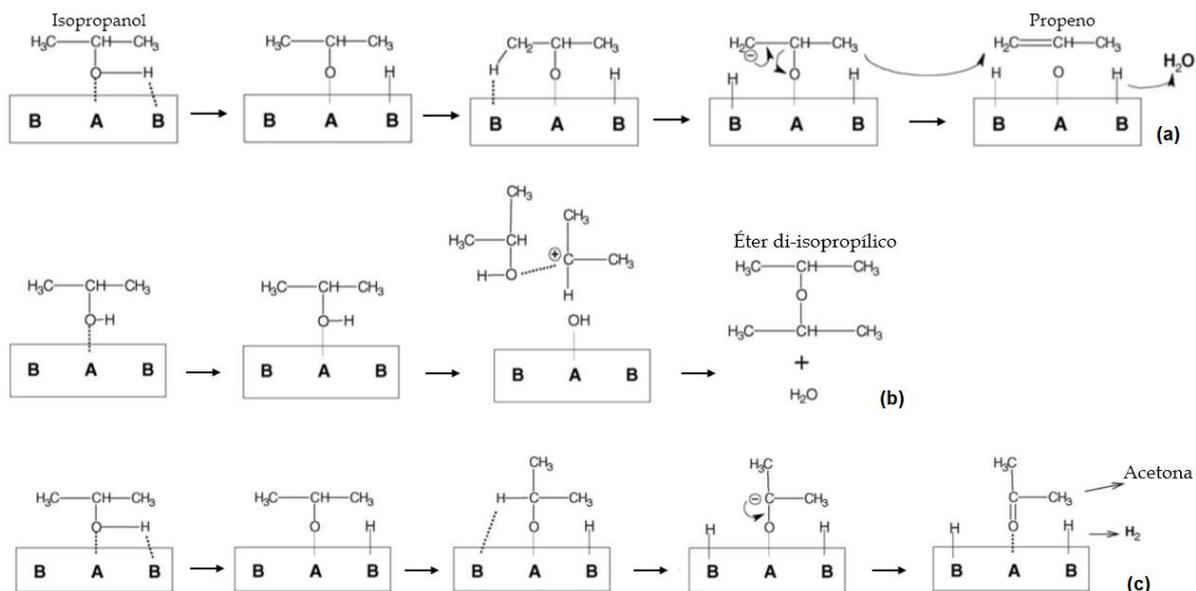


Figura 45- Mecanismos propostos para as reações de desidratação (a e b) e desidrogenação (c) do isopropanol. Adaptado ref. ¹²⁰.

No mecanismo mostrado na Figura 45(a) sítios ácidos fortes e sítios básicos fracos estão envolvidos e o propeno é obtido como produto da reação. No caso da formação do éter di-etílico apenas sítios ácidos de força moderada estão atuando (Figura 45(b)). Por outro lado, são necessários sítios ácidos com força moderada e sítios básicos fortes para que a reação de desidrogenação aconteça (Figura 45 (c)) ^{80,120}. Dessa forma, a seletividade do catalisador para esse tipo de reação é uma medida relativa de sua acidez. Os resultados dos testes catalíticos para os pós e espumas de titânia e titânia sulfatada em função da temperatura são apresentados na Figura 46.

Pode-se verificar que as amostras não sulfatadas, tanto na forma de pó como espuma (amostras de referência), exibiram nenhuma ou muito baixa conversão. O pó de TiO₂ não exibiu atividade catalítica em nenhuma das temperaturas em que a reação foi realizada e a espuma E-TiO₂ apresentou uma pequena conversão em 350 °C (~ 11%). Por outro lado, as amostras sulfatadas, apresentaram atividade catalítica a partir de 300 °C com aumento da conversão em maiores temperaturas. O pó TiO₂/SO₄²⁻ apresentou taxa de conversão em torno de 41% em 350 °C, enquanto uma taxa de conversão de cerca de 68% foi obtida, para a espuma E-TiO₂/SO₄²⁻-0,1. Outro fator a se analisar é a seletividade para formação de produtos sobre esses catalisadores (Figura 47). Para os materiais sulfatados a seletividade foi de aproximadamente 100% para a produção de propeno. Em contrapartida, a espuma E-

TiO₂ apresentou uma seletividade maior para conversão do isopropanol a éter isopropílico (94,1%).

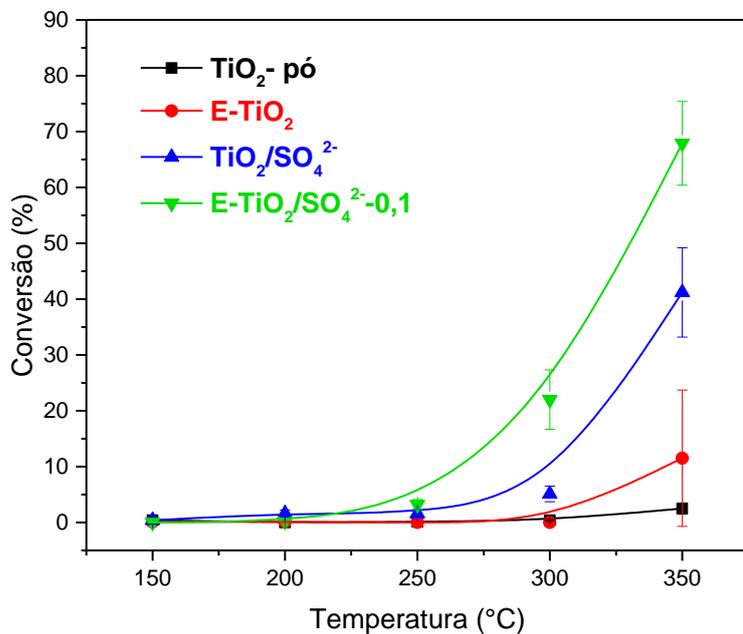


Figura 46- Conversão do isopropanol em função da temperatura sobre pós e espumas de titânia e titânia sulfatada.

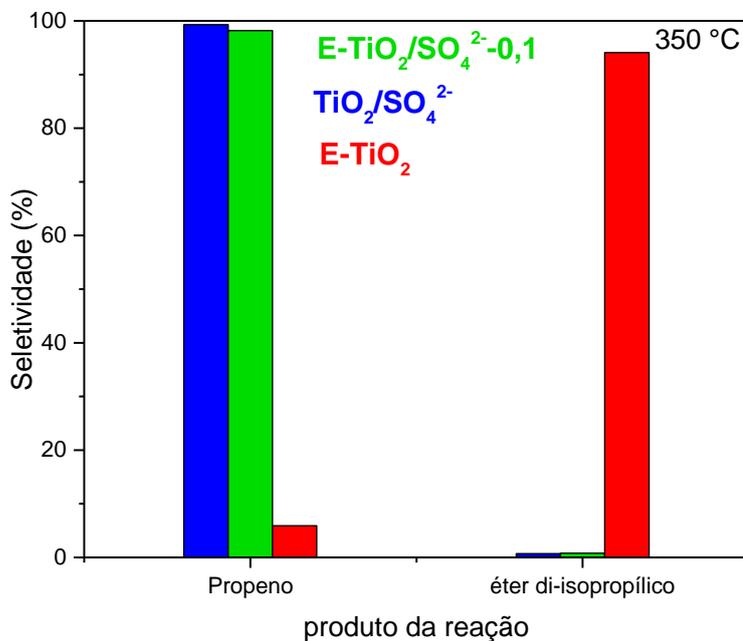


Figura 47- Seletividade da reação de desidratação do isopropanol na produção de propeno e éter di-isopropílico sobre pós e espumas de titânia a 350 °C

A partir dos resultados da reação de desidratação do isopropanol pode-se concluir que apesar da espuma E-TiO₂ possuir uma área específica mais elevada,

esse material apresentou baixa atividade catalítica e uma seletividade maior para a formação do éter isopropílico, indicando a presença de sítios ácidos de força moderada. A predominância de sítios ácidos fortes nas amostras sulfatadas ficou evidente, uma vez que apresentaram atividade catalítica superior às amostras não sulfatadas, convertendo o isopropanol em propeno. Adicionalmente, o efeito benéfico do molde de emulsão pôde ser verificado, o qual ocasionou um aumento de ~27% na taxa de conversão do isopropanol devido às suas propriedades porosas melhoradas.

Capítulo 6

Atividade Fotocatalítica

6.1. Atividade Fotocatalítica

Muitos estudos relatam que a atividade fotocatalítica da titânia foi melhorada com a adição de grupos sulfato ao material, principalmente devido aos efeitos benéficos nas propriedades estruturais e texturais do TiO_2 conferidos por essas espécies^{7,62,63,122}. No entanto, a grande maioria dos autores exploram a sulfatação como um pós-tratamento, com os grupos sulfato sendo adicionados ao TiO_2 após a sua formação. Em adição à estrutura cristalina, a estrutura porosa dos fotocatalisadores pode aumentar a adsorção dos reagentes, e assim melhorar significativamente a eficiência fotocatalítica.

Dessa maneira, buscou-se avaliar o efeito da adição de grupos SO_4^{2-} simultaneamente à formação do óxido, bem como o efeito do molde de poros na atividade fotocatalítica da titânia. As atividades fotocatalíticas dos pós e espumas de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ foram investigadas em termos da degradação do corante rodamina B sob irradiação com luz ultravioleta.

4.1.1. Fotodegradação da rodamina B sobre os pós e espumas de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

As atividades fotocatalíticas na reação de degradação da rodamina B das diferentes amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ sintetizadas nesse trabalho são apresentadas na Figura 48. Para comparação, foi realizado um ensaio de fotodegradação da rodamina B na ausência de catalisador e a curva obtida também está incluída nessa figura. Nota-se que a molécula do corante rodamina B é relativamente estável sob luz UV, pois a taxa de degradação durante a fotólise foi somente de ~20% em 120 min de irradiação. Durante a etapa no escuro, sem irradiação de luz UV, pôde-se observar que a concentração da solução do corante diminuiu, sendo essa diminuição mais acentuada na presença dos materiais na forma de espuma e indica a quantidade de corante adsorvido sobre os materiais. O grau de adsorção do corante RhB sobre as amostras, durante 60 min de experimento, seguiu a seguinte ordem: TiO_2 (0%) < $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (4%) < E- TiO_2 (8%) < E- $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -0,1 (12%) < E- $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -1 (15%). A maior capacidade de adsorção observada para as espumas sulfatadas pode estar associada à elevada área específica e à presença de

sítios ácidos na superfície do material, que favorece a adsorção do corante por atração eletrostática^{8,123,124}.

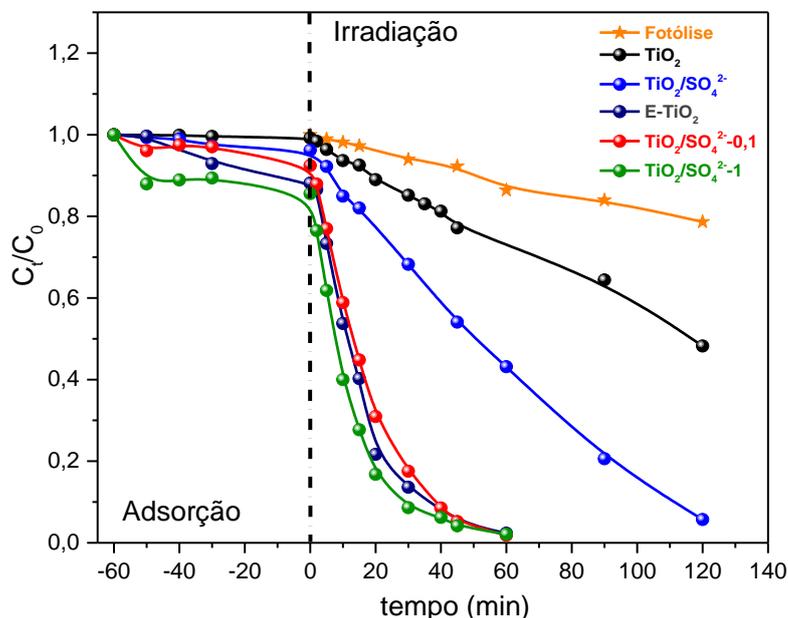


Figura 48- Degradação fotocatalítica da RhB sobre pós e espumas de TiO_2 e TiO_2/SO_4^{2-} em função do tempo.

Ao final de 60 min praticamente todo o corante foi degradado quando se utilizou as espumas E-TiO₂, E-TiO₂/SO₄^{2--0,1} e E-TiO₂/SO₄²⁻⁻¹. No entanto, 52% e 94% de RhB foi degradado ao final de 120 min de reação, empregando as amostras TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻, respectivamente. A cinética de fotodegradação sobre os materiais preparados foi estudada considerando uma reação de pseudo-primeira ordem. A regressão linear dos dados cinéticos é mostrada na Figura 49 e os parâmetros cinéticos como a constante aparente de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem (k), equação cinética, tempo de meia vida e coeficiente de correlação linear, são sumarizados na Tabela 11.

A boa linearidade das curvas, verificada pelos valores do coeficiente de correlação linear, confirma que a cinética de fotodegradação da RhB sobre as amostras segue um mecanismo de pseudo-primeira ordem^{8,125}. Quanto maior o valor de k, maior é a atividade fotocatalítica das amostras. Dessa maneira, verifica-se que todas as espumas exibiram atividades fotocatalíticas semelhantes (Tabela 11), indicando que o aumento da razão PTSH/Ti não afetou significativamente a atividade da titânia. Por outro lado, os valores de k obtidos para as amostras na forma de

espuma são muito maiores do que os obtidos para as amostras TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ na forma de pó.

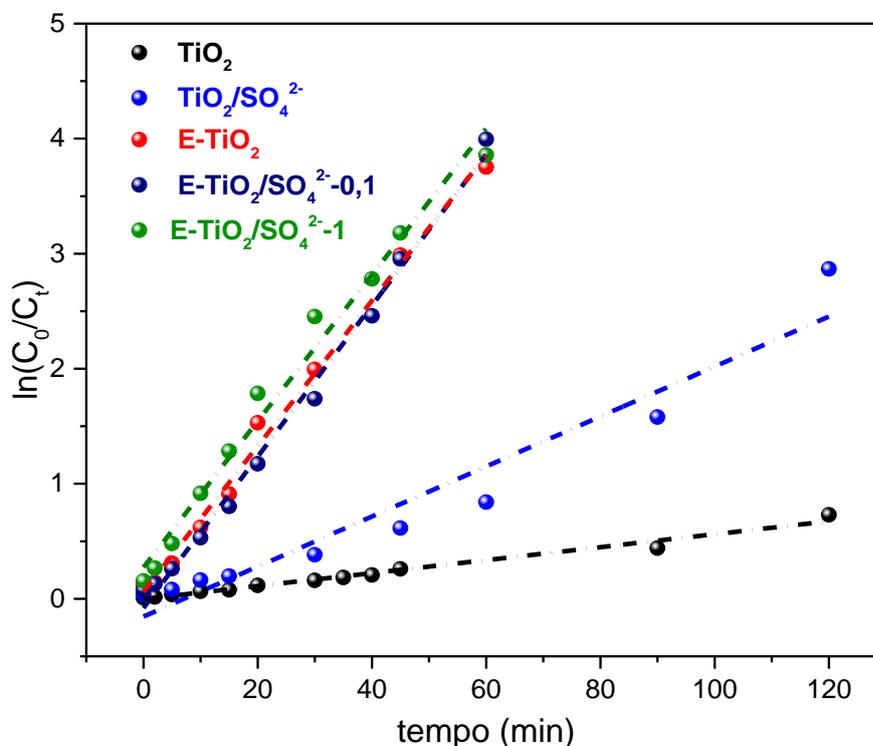


Figura 49- Regressão linear dos dados cinéticos para reação de fotodegradação da RhB sobre pós e espumas de TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.

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 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$.

Fotocatalisador	Eq. pseudo 1ª Ordem	k (min ⁻¹)	R ²	t _{0,5} /min
TiO_2	$\ln(C_0/C_t) = 0,0057t - 0,042$	0,0057	0,9776	122
$\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	$\ln(C_0/C_t) = 0,013t + 0,016$	0,013	0,9949	53
E- TiO_2	$\ln(C_0/C_t) = 0,063t + 0,061$	0,063	0,9937	11
E- $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-0,1$	$\ln(C_0/C_t) = 0,066t - 0,080$	0,066	0,9937	11
E- $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}-1$	$\ln(C_0/C_t) = 0,064t + 0,27$	0,064	0,9846	11

Esse melhoramento na atividade fotocatalítica da titânia pode ser associado à estrutura porosa e à maior área específica obtidas para os materiais preparados com

molde de emulsões, bem como a presença de grupos sulfato advindo tanto do ácido PTSH como do surfactante SDS. A estrutura porosa constituída de macroporos e mesoporos interconectados confere uma elevada área específica que pode favorecer a adsorção do contaminante, a difusão de reagentes e produtos na estrutura do material, além da difusão e separação dos transportadores de cargas fotoexcitados. Além disso, os grupos sulfato podem causar um efeito indutivo de elétrons, gerando uma separação de cargas mais eficaz e favorecendo uma maior geração de espécies oxidantes reativas, como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e íon radical superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$)^{6,8,66,125}. Assim, a estrutura hierárquica de poros juntamente com uma área específica mais elevada, associadas às espécies sulfato, podem atuar de maneira sinérgica e melhorar a eficiência fotocatalítica dos materiais a base de TiO_2 .

A evolução dos espectros de absorção na região do UV-Vis da solução de rodamina B durante a fotólise e a fotodegradação sobre a espuma $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -1 é apresentada nas Figuras 50(a) e 50(b), respectivamente. Os espectros revelam banda de absorção máxima em torno de 554 nm durante a fotólise e nos momentos iniciais da fotodegradação utilizando a espuma $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -1 como fotocatalisador. Fica evidente que na presença do fotocatalisador a descoloração da solução do corante foi mais efetiva, ocorrendo significativa remoção de cor em tempos curtos de reação. Verifica-se também que ocorreu um ligeiro deslocamento do comprimento de onda máximo de absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) para valores inferiores a 554 nm com o avanço do experimento de fotodegradação.

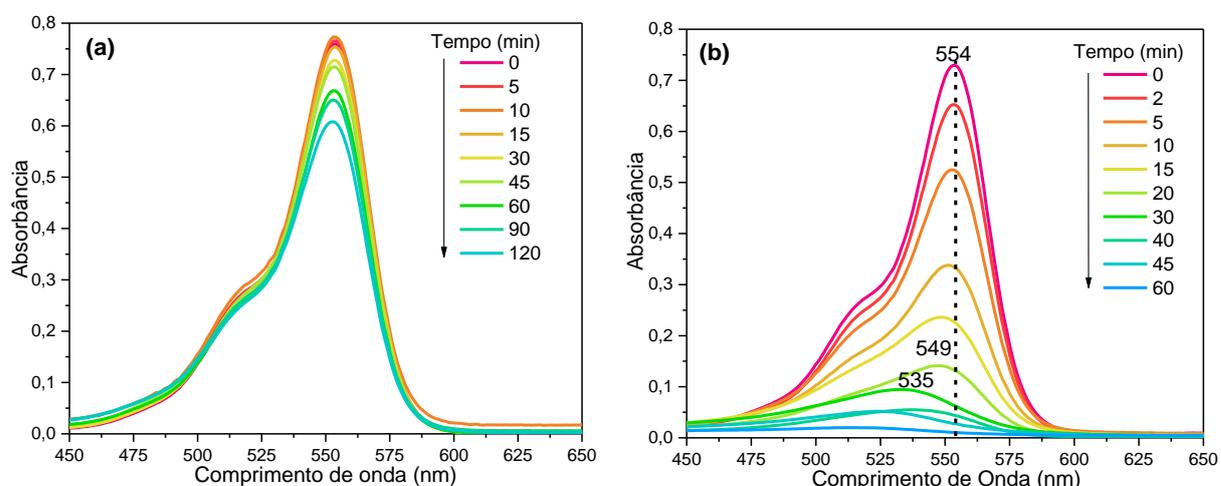


Figura 50- Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução de rodamina B durante a fotólise (a) e a fotodegradação sobre a espuma $\text{E-TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ -1.

Através desses dados, pode-se supor de que maneira ocorre a degradação do corante RhB sobre os materiais estudados. A literatura sugere dois caminhos possíveis para a degradação da rodamina B que competem entre si. Um é através da desalquilação dos grupos amino presentes na molécula da RhB e o outro é a ruptura da estrutura conjugada do grupo cromóforo. A diminuição da banda de absorção máxima do espectro da RhB corresponde à decomposição do anel conjugado do grupo cromóforo e por outro lado, o deslocamento da banda em $\lambda_{\text{máx}}$ para menores comprimentos de onda, sugere a formação de intermediários devido à deetilação da molécula de RhB ¹²⁶⁻¹²⁹.

Dessa maneira, pode-se inferir que a descoloração proveniente da degradação do corante, devido às espécies reativas geradas na presença das espumas de TiO₂ e TiO₂/SO₄²⁻ irradiadas por luz UV, ocorre devido à clivagem da estrutura do grupo cromóforo, observada pela diminuição da intensidade da banda em 554 nm, simultaneamente à formação de intermediários pela N-deetilação da molécula de RhB, verificada pelo deslocamento gradual da banda de absorção para região do azul (apesar desse deslocamento, utilizou-se os valores de absorbância das bandas de máxima absorção para os cálculos de concentração, visto que foi considerado que as moléculas contendo o grupo cromóforo eram correspondentes à molécula do corante RhB).

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas futuras

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.

Perspectivas Futuras

A combinação do processo sol-gel com moldes moles apresenta-se como um sistema complexo, porém vasto e produtivo a ser explorado visando à preparação de cerâmicas porosas com propriedades estruturais, porosas e catalíticas aprimoradas. A variação dos diferentes parâmetros de síntese confere diferentes características aos materiais, possibilitando a manipulação destes de forma a otimizar a síntese para obtenção de materiais com propriedades desejadas. Neste sentido, sugere-se a investigação do uso de moldes de espumas líquidas e de surfactantes de diferentes naturezas, bem como a variação da proporção dessa espécie, visando a avaliação desses parâmetros de síntese nas propriedades dos materiais e a preparação de espumas cerâmicas com porosidade hierárquica e área específica ainda mais elevada.

Com relação ao efeito dos íons sulfato, se faz necessário a identificação e determinação da quantidade desses grupos presente nos materiais por análise elementar (CHNS) e espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS), objetivando correlacionar o efeito da incorporação e a distribuição de sulfato nas partículas da titânia com suas propriedades catalíticas. Além disso, a influência dos grupos sulfato durante as várias fases da síntese sol-gel (suspensão, gel, secagem e calcinação), a ordem local em torno do Ti e as transições de fases cristalinas podem ser estudados por técnicas de absorção de raios X (EXAFS e XANES).

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 ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). **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.