

RENATA CRISTINA KAMINSKI CAIUT

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

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

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Araraquara  
2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FICHA CATALOGRÁFICA

C138p

Caiut, Renata Cristina Kaminski

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

128 f. : il.

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

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

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

## SÚMULA CURRICULAR

### Dados Pessoais

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

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

---

### Formação Acadêmica/Titulação

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

### **Artigos completos publicados em periódicos**

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

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

### **Trabalhos resumidos publicados em congressos**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### **Idiomas**

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

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



## AGRADECIMENTOS

À Deus por me iluminar e guiar meus passos;

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

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

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

À Fapesp pelo suporte financeiro.

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

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

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

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

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

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

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

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

## Índice geral

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

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

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

## Índice de tabelas

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

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

## Índice de figuras

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



= 0,2 e $H_2O/Ti = 4$ .....	<b>41</b>
Figura 17: Espectros de RMN $^{13}C$ das regiões deconvoluídas.....	<b>43</b>
Figura 18: Espectros de XANES das soluções não hidrolisadas e dos pós obtidos com diferentes razões Acac/Ti, PTSH/Ti= 0,2 e $H_2O/Ti= 4$ .....	<b>45</b>
Figura 19: Transformadas de Fourier dos pós com diferentes razões Acac/Ti.....	<b>46</b>
Figura 20: Espectros de Raman das suspensões com diferentes razões PTSH/Ti.....	<b>47</b>
Figura 21: Espectros de RMN $^{13}C$ dos pós preparados com diferentes razões PTSH/Ti, com razão Acac/Ti = 1 e 4 e $H_2O/Ti = 4$ .....	<b>48</b>
Figura 22: Espectros de RMN $^{13}C$ das regiões deconvoluídas. No lado esquerdo estão as deconvoluções das amostras contendo Acac/Ti=1 e no lado direito, Acac/Ti=4.....	<b>50</b>
Figura 23: Espectros de XANES das amostras com diferentes razões PTSH/Ti.....	<b>51</b>
Figura 24: Transformadas de Fourier das amostras com diferentes razões PTSH/Ti....	<b>52</b>
Figura 25: Efeito da modificação da superfície das partículas.....	<b>56</b>
Figura 26: Curvas de SAXS dos sóis preparados com diferentes razões (a) Acac/Ti, (b) PTSH/Ti e (c) $H_2O/Ti$ .....	<b>58</b>
Figura 27: Curvas de SAXS dos pós redispersados com diferentes razões PTSH/Ti e porcentagens de redispersão em volume, contendo razão Acac/Ti= 1 e $H_2O/Ti= 4$ .....	<b>61</b>
Figura 28: Curvas de SAXS dos pós redispersados com diferentes razões PTSH/Ti e porcentagens de redispersão em volume, contendo razão Acac/Ti= 4 e $H_2O/Ti = 4$ .....	<b>62</b>
Figura 29: Variação dos parâmetros nanoestruturais obtidos por SAXS com a fração em volume de sólido redispersado. Os gráficos a esquerda e a direita são referentes a redispersões dos pós preparados com razão Acac/Ti = 1 e 4, respectivamente.....	<b>66</b>
Figura 30: Difractogramas de raios X dos pós secos preparados com diferentes razões Acac/Ti e PTSH/Ti.....	<b>67</b>
Figura 31: Curvas de TG (a) e DTA (b) dos pós preparados com diferentes razões Acac/Ti, com razão PTSH/Ti= 0,2 e $H_2O/Ti= 4$ .....	<b>71</b>
Figura 32: Evolução dos difratogramas de raios X com a temperatura de tratamento térmico dos pós preparados em diferentes razões Acac/Ti, PTSH/Ti= 0,2, e $H_2O/Ti= 4$ .....	<b>71</b>
Figura 33: Evolução do tamanho de cristalito dos pós preparados com diferentes	

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

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

## GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS

- $\epsilon$  - constante dielétrica  
S(q) - fator da estrutura do conjunto  
D - distância média de correlação entre partículas vizinhas  
 $q_{\text{máx}}$  - valor da posição do máximo ()  
A - proporcional a área da interface entre as partículas e a matriz líquida  
B - contribuição das flutuações da densidade eletrônica na matriz e nas partículas  
D - dimensão fractal  
 $R_g$  - raio de giro do objeto espalhador  
G - densidade eletrônica  
B - tamanho  
P - forma dos objetos  
 $k = 8V/V_0$  - o fator de empacotamento ou compacidade  
V - volume médio disponível para cada esfera  
 $V_0$  - volume médio efetivamente ocupado por cada esfera  
 $\gamma$  - depende da distância média de correlação entre esferas  
 $v_1$  - fração de volume ocupado pelas partículas  
N - número de partículas/unidade de volume  
 $\theta$  - ângulo de incidência da radiação  
 $\lambda$  - comprimento de onda  
 $R_f$  - reflectividade de Fresnel  
 $\theta_c$  - valor do ângulo crítico  
 $\rho_1$  e  $\rho_2$  - densidades eletrônicas das diferentes fases  
L - espessura das camadas delgadas  
 $\rho_3$  - densidade do substrato  
 $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  - a rugosidade da superfície e do substrato  
 $\chi(E)$  - sinal de EXAFS  
 $\mu_0(E)$  - absorção atômica, que corresponde ao coeficiente de absorção do átomo absorvedor isolado  
 $\mu_1(E)$  - absorção antes da borda de absorção dos espectros de  $\mu(E)$   
 $E_K$  - energia da borda de absorção  
 $m_e$  - massa do elétron  
h - constante de Planck  
 $h\nu$  - energia do fóton incidente  
 $E_0$  - energia de ionização do material  
 $S_0^2$  - termo de redução devido aos efeitos multi-eletrônicos  
 $\lambda(k)$  - livre caminho médio do elétron ejetado  
 $f_i(\theta, k, r)$  - amplitude de retroespalhamento segundo a direção  $\theta$   
 $d_c$  - defasagem da função de onda do fotoelétron ao atravessar o potencial devido ao átomo central  
 $f_i$  - defasagem da função de onda do fotoelétron ao atravessar o potencial devido ao iésimo átomo retro-difusor  
 $s_i$  - fator de Debye-Waller para o iésimo vizinho  
 $r_i$  - distância entre o átomo absorvedor e um iésimo átomo vizinho  
 $N_i$  - número de vizinhos  
 $K(k)$  - espectro total  
 $\epsilon$  - estiramento  
 $\epsilon$  - deformação  
P - expoente de Porod

## **RESUMO**

Este trabalho focaliza o estudo de materiais a base de  $\text{TiO}_2$  obtidos utilizando-se do processo sol-gel. Buscou-se, através desse processo, controlar a hidrólise, o tamanho e a agregação das partículas, utilizando modificadores orgânicos nas primeiras etapas da síntese das suspensões coloidais, o que possibilitou preparar pós redispersáveis. As suspensões foram preparadas a partir da hidrólise do tetra-

## ABSTRACT

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

## **Organização da tese e objetivos**

### **Organização da tese**

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

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

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

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

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

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

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

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

## **Objetivos**

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

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



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)