
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP



Instituto de Química



Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES

Carla Veríssimo



1150060826



IQ

T/UNICAMP V588o

**OBTENÇÃO DE MATRIZES INORGÂNICAS
MACROPOROSAS VIA CRISTAIS COLOIDAIIS E SUA
POSTERIOR APLICAÇÃO NA PREPARAÇÃO DE
COMPÓSITOS**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do
título de Doutor em Química (Área de Concentração:
Química Inorgânica).

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas, SP

Agosto/2003

DADE	ICH
CHAMADA	T/M/04
V5880	
EX	
MBO, BC/	60826
OC.	16 127-04
C	☐
D	☒
REÇO	11/12/04
DATA	18.12.04
1ª CPD	

31b 24 332270

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

V5880

Veríssimo, Carla.

Obtenção de matrizes inorgânicas
macroporosas via cristais coloidais e sua posterior
aplicação na preparação de compósitos / Carla
Veríssimo. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves

Tese (Doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Template. 2. Óxidos macroporosos.
3. Cristais coloidais. 4. Compósitos. I. Alves,
Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de
Campinas. III. Título.

Eu dedico esta Tese...

***...aos meus pais, Walter e Célia,
meus irmãos, Vítor e Nádia,
meus avós, Olívio e Corina,
e ao meu marido, Fábio,
pelo amor e constante apoio,
sem os quais este trabalho não teria sido possível.***

A todos vocês meu eterno amor e gratidão.

Agradecimentos

- Ao meu orientador Professor Oswaldo Luiz Alves, pelas oportunidades, pelo apoio, entusiasmo e dedicação, além de sua amizade;
- Aos amigos do Instituto de Química, em especial aos do LQES: Alexilda, Amadeu, André, Ângela, Bugio (Ricardo), Célia, Daltamir, Iara, Italo, Larissa, Ledjane, Lincoln, Marcela, Marco, Noêmia, Odair, Paulo, Pedro, Pompeu, Ralpho, Zaine e Zezé, pela amizade, pelos bons momentos de descontração, pela ajuda no trabalho e pelas valiosas discussões;
- Ao Dr. Carlos Alberto Leite, pela obtenção de micrografias eletrônicas de varredura e ensinamentos;
- Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP, em especial as Professoras Dalva Lúcia A. De Faria e Márcia L. A. Temperini, pela receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman;
- Ao Professor Watson Loh, pelo auxílio no início deste trabalho e pelas medidas de tensão superficial;
- Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, em especial André, Cláudia, Daniel, Fabiana, Fontana, Isabel, Lúcia, Márcia, Marco, Paula e Raquel;
- À CAPES e FAPESP, pelas bolsas concedidas, à FUNCAMP pelo auxílio para viagem ao exterior, e à FAEP pelo auxílio-ponte.

Curriculum Vitae

I. Dados Pessoais

Nome: Carla Veríssimo

Filiação: Walter Veríssimo e Célia Maria Benati Veríssimo

Nascimento: 18/06/1974

Naturalidade: Catanduva – SP

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Casada

II. Formação Acadêmica

- ***Bacharelado em Química*** (03/1992-12/1995)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

- ***Licenciatura em Química*** (03/1992-12/1997)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

- ***Mestrado em Química*** (03/1996-09/1998)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Título: “Preparação e caracterização de nanocompósitos organo-inorgânicos envolvendo fosfatos de metais tetravalentes e polímeros condutores: Fosfato de Cério (IV) / Polipirrol”

Área: Inorgânica Apoio: FAPESP Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

- ***Doutorado em Ciências*** (03/1999-08/2003)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Título: “Obtenção de matrizes inorgânicas macroporosas via cristais coloidais e sua posterior aplicação na preparação de compósitos”

Área: Inorgânica Apoio: FAPESP Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

III. Produção Científica

III.1. Participação em Reuniões e Congressos Nacionais

Verissimo, C., Garrido, F. M. S., Alves, O. L.; “Utilização de fases lamelares na preparação de materiais com estrutura tipo NASICON: influência do íon sódio”; 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1995, Caxambu - MG

Verissimo, C., Garrido, F. M. S., Alves, O. L.; “Reatividade do γ -fosfato de zircônio (IV) intercalado com sódio frente ao Nb_2O_5 visando a obtenção de materiais com estrutura tipo NASICON”; 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 1996, Poços de Caldas - MG.

Verissimo, C., Abreu Filho, P. P., Alves, O. L.; “Obtenção de folhas auto-suportadas de fosfato de cério (IV) fibroso”; 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 1997, Poços de Caldas - MG.

Verissimo, C., Alves, O. L.; “Estudo do comportamento térmico de fosfato de cério (IV) preparados a partir de diferentes precursores de fósforo”; 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 1998, Poços de Caldas - MG.

Verissimo, C., Alves, O. L.; “Obtenção de nanocompósitos organo-inorgânicos: hidrogenofosfato de cério (IV) fibroso / polipirrol”; 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 1999, Poços de Caldas - MG.

Participação na X Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2000, Campinas – SP.

Participação na XI Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2001, Campinas – SP.

Verissimo, C., Alves, O. L.; “Matrizes inorgânicas macroporosas obtidas via *emulsion templating*”; 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2001, Poços de Caldas - MG.

Verissimo, C., Alves, O. L.; “Efeito da concentração do pirrol na obtenção de nanocompósitos organo-inorgânicos hidrogenofosfato de cério (IV) fibroso / polipirrol”; 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2001, Poços de Caldas - MG.

Participação na XII Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2002, Campinas – SP.

Veríssimo, C., Alves, O. L.; “Microstructural control of inorganic materials via latex spheres and emulsion templates: preparation of macroporous TiO_2/CdS nanoparticles nanocomposites”; I Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2002, Rio de Janeiro - RJ.

Veríssimo, C., Alves, O. L.; “Controle microestrutural de materiais inorgânicos via *templates*: Caso do TiO_2 moldado a partir de emulsão e partículas esféricas de látex”; 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, 2002, Poços de Caldas - MG.

Participação no “I Workshop em Química dos Materiais”, 2002, Poços de Caldas, MG.

Veríssimo, C., Alves, O. L., Romano, R.; “Controle microestrutural de materiais inorgânicos: caso do SiO_2 macroporoso moldado a partir de esferas de látex ou emulsão e posterior obtenção de compósitos SiO_2/CdS ”; XV CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal - RN.

III.2. Participação em Congresso Internacional

Verissimo, C., Alves, O. L.; “Effect of the PO_4/Ce ratio on the formation of fibrous cerium (IV) phosphate self supported sheets”; IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 1998, Angra dos Reis - RJ. Trabalho premiado na sessão de painéis.

Verissimo, C., Alves, O. L.; “Microstructural control of inorganic materials via latex spheres and emulsion templating and preparation of macroporous inorganic materials/semiconductor composites”; MD5: Porous Materials and Molecular Intercalation - RSC Conference, 2002, Madri - Espanha. Premiado como melhor trabalho apresentado na sessão de painéis.

III.3. Patente

Patente depositada ao INPI em nome da Universidade Estadual de Campinas (autores: Alves, O. L., Veríssimo, C., De Moraes, S. G., Duran Caballero, N. E.): “Processo de imobilização de dióxido de titânio sobre peças de vidro utilizando novo método adaptado da técnica de modelamento por emulsão” (300.785-5, 24 de fevereiro de 2003)

III.4. Artigos completos publicados e submetidos para periódicos indexados

Verissimo, C., Martinez-Juarez, A., Garrido, F. M. S., Rojo, J. M., Iglesias, J. E., Alves, O. L., Calle, P.; "Ionic conductivity and structural characterization of $\text{Na}_{1.5}\text{Nb}_{0.3}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ with NASICON-type structure"; *Solid State Ionics*, v.100, p.127-134, 1997.

Verissimo, C., Alves, O. L.; "Preparation of the conducting nanocomposites using molded inorganic matrix: Fibrous cerium(IV) hydrogenphosphate as a self-supported pyrrole polymerization agent"; *Journal of Materials Chemistry*, v.13, p.1378-1383, 2003

IV. Cursos e Estágios

Bolsista de iniciação científica da FAPESP, junto ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, no período de 01/1994-12/1995, sob a orientação do Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves. Título do projeto: "Reatividade de fosfatos lamelares de zircônio (IV) intercalado com metais alcalinos frente a óxidos do tipo M_2O_5 e M_2O_3 ".

Participação no mini-curso Fundamentos e Aplicações da Espectroscopia de Absorção de Raios X, realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), 2001, Campinas – SP.

Participação no Programa de Estágio Docente na Atividade Supervisionada de Capacitação Docente (Grupo I, Docência Plena) junto à disciplina de graduação QA-581 (Métodos em Química Analítica Instrumental), do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, no primeiro semestre de 2002.

Participação no mini-curso Materiais Nanoestruturados, realizado no XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – XV CBECIMAT, 2002, Natal – RN.

Participação no mini-curso Análise Microestrutural de Materiais, realizado no XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – XV CBECIMAT, 2002, Natal – RN.

Resumo

OBTENÇÃO DE MATRIZES INORGÂNICAS MACROPOROSAS VIA CRISTAIS COLOIDAIIS E SUA POSTERIOR APLICAÇÃO NA PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS

Este trabalho reporta a obtenção de materiais inorgânicos macroporosos. Dadas tais perspectivas, dois métodos de preparação envolvendo cristais coloidais foram estudados. O primeiro, denominado modelagem *via* emulsão, lança mão de gotículas de um líquido, possuindo estreita distribuição de tamanho, suspensas em um outro líquido imiscível, como molde na obtenção dos poros, de modo que o sólido desejado é obtido através de um processo sol-gel. O segundo, denominado modelagem *via* látex, emprega esferas de látex como molde da macroporosidade, também associado ao processo sol-gel para a obtenção da matriz inorgânica de interesse.

A partir de ambos os métodos foram preparados diferentes óxidos metálicos (TiO_2 , SiO_2 e ZrO_2) e após tratamento térmico adequado foram obtidos sólidos macroporosos, cujos macroporos refletiram a auto-organização tanto das gotículas da emulsão quanto das esferas de látex.

O trabalho envolveu também a obtenção de compósitos constituídos a partir da formação de partículas semicondutoras de CdS sobre as matrizes inorgânicas macroporosas através de diferentes rotas experimentais.

Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopias infravermelho com transformada de Fourier, Raman e UV-Vis, microscopias óptica e eletrônica de varredura, entre outras.

Abstract

MACROPOROUS INORGANIC MATRICES OBTAINED VIA COLLOIDAL CRYSTALS AND FURTHER APPLICATION IN COMPOSITES PREPARATION

This work reports the preparation of macroporous inorganic materials by different methods involving colloidal crystals. The emulsion templating method employs emulsion droplets as porous templates around which the oxide precursor is deposited through a sol-gel process. In the latex templating method, latex spheres are employed as porous templates, also associated to a sol-gel process to obtain the final inorganic matrix.

Using both methods, different oxides (TiO_2 , SiO_2 e ZrO_2) were prepared, and after the appropriate thermal treatment, the final macroporous solids were formed. These macroporous solids reflected the self-organization of the original colloidal crystal templates – emulsion droplets and latex spheres.

The preparation of composites obtained from CdS semiconductor particles formed on the macroporous inorganic matrices through different methods was also studied.

All materials were characterized using X-ray diffraction, FT-IR, Raman and UV-Vis spectroscopies, optical and scanning electron microscopies, and thermal analysis.

Índice

Lista de Figuras	xxiii
Lista de Tabelas.....	xxxii
Abreviaturas, siglas e símbolos	xxxiii
 Capítulo 1- Introdução	 1
1.1- Preliminares	1
1.2- Aspectos Gerais Sobre Materiais Porosos	2
1.3- Materiais Macroporosos.....	4
1.4- Cristais Coloidais.....	6
1.5- Materiais Macroporosos via Cristais Coloidais	8
1.6- Processo Sol-Gel	12
1.7- Emulsões.....	13
1.8- Materiais Inorgânicos de Interesse	23
1.8.1- Óxido de Titânio.....	23
1.8.2- Óxido de Silício.....	25
1.8.3- Óxido de Zircônio	26
1.9- Compósitos	27
Capítulo 2- Objetivos	31
2.1- Objetivos Gerais do Trabalho.....	31
2.2- Objetivos Específicos do Trabalho.....	32
Capítulo 3- Parte Experimental.....	33
3.1- Emulsões.....	33
3.1.1- Descrição Geral da Preparação das Emulsões.....	33
3.1.2- Descrição do Procedimento de Fracionamento das Emulsões	34

3.1.3- Descrição da Preparação e do Fracionamento das Emulsões Estudadas	35
3.1.3.1- Emulsão Não-Aquosa A	35
3.1.3.2- Emulsão Não-Aquosa B	36
3.1.3.3- Emulsão Aquosa A	36
3.1.3.4- Emulsão Aquosa B	38
3.1.3.5- Emulsão Aquosa C	39
3.1.4- Emulsões Aquosas com Diferentes Quantidades do Óleo de Silicone Adicionadas ao Isoctano	43
3.1.5- Procedimento de Lavagem da Emulsão Aquosa com Formamida	43
3.2- Preparação das Matrizes Macroporosas por Modelagem <i>via</i> Emulsão	44
3.2.1- Tratamento do Tetraisopropóxido de Titânio (IV)	44
3.2.2- Preparação do TiO_2 Macroporoso em Meio Não-Aquoso ...	44
3.2.3- Preparação do TiO_2 Macroporoso em Meio Aquoso	45
3.2.4- Preparação do SiO_2 Macroporoso em Meio Não-Aquoso ...	46
3.2.5- Preparação do SiO_2 Macroporoso em Meio Aquoso	47
3.3- Preparação das Matrizes Macroporosas por Modelagem <i>via</i> Látex	48
3.3.1- Preparação do Macrocrystal de Látex	48
3.3.2- Preparação do TiO_2 Macroporoso	48
3.3.3- Preparação do SiO_2 Macroporoso	49
3.3.4- Preparação do ZrO_2 Macroporoso	50
3.4- Preparação dos Compósitos Matriz Inorgânica/Sulfeto de Cádmio	50
3.4.1- $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ e $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$	50
3.4.2- $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$	50
3.4.3- $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ e $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	51

3.4.4- TiO ₂ /CdS-200 e SiO ₂ /CdS-200	51
3.5- Métodos de Caracterização.....	51
3.5.1- Medida da Tensão Superficial (γ)	51
3.5.2- Microscopia Óptica	52
3.5.3- Difractometria de Raios X.....	52
3.5.4- Espectroscopia Infravermelho	52
3.5.5- Espectroscopia Raman.....	53
3.5.6- Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X.....	53
3.5.7- Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis	54
3.5.8- Termogravimetria	54
3.5.9- Análise Térmica Diferencial.....	54
Capítulo 4- Resultados e Discussão	55
4.1- Estudo das Variáveis Envolvidas na Obtenção de Emulsões com Diâmetro de Gotícula Controlado.....	55
4.1.1 – Estudos Realizados com Emulsões Não-Aquosas	55
4.1.1.1- Preparação da Emulsão Não-Aquosa A e seu Posterior Fracionamento	58
4.1.1.2- Estudo da Influência da Velocidade de Agitação do Meio Reacional Sobre o Diâmetro das Gotículas....	62
4.1.2 – Estudos Realizados com Emulsões Aquosas	64
4.2- Obtenção de Matrizes Inorgânicas Macroporosas pelo Método de Modelagem <i>via</i> Emulsão.....	79
4.2.1- Óxido de Titânio.....	79
4.2.1.1- Obtenção do TiO ₂ Macroporoso em Meio Não- Aquoso.....	80
4.2.1.1.1- Difractometria de Raios X.....	82

4.2.1.1.2- Espectroscopia Raman	86
4.2.1.1.3- Microscopia Eletrônica de Varredura	90
4.2.1.2- Obtenção do TiO ₂ Macroporoso Em Meio Aquoso..	92
4.2.1.2.1- Difratometria de Raios X.....	92
4.2.1.2.2- Espectroscopia Raman.....	94
4.2.1.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura	97
4.2.2- Sílica.....	99
4.2.2.1- Obtenção do SiO ₂ Macroporoso em Meio Não-Aquoso	99
4.2.2.1.1- Difratometria de Raios X.....	99
4.2.2.1.2- Espectroscopia Infravermelho	100
4.2.2.1.3- Microscopia Eletrônica de Varredura	103
4.2.2.2- Obtenção do SiO ₂ Macroporoso em Meio Aquoso ..	104
4.2.2.2.1- Difratometria de Raios X.....	104
4.2.2.2.2- Espectroscopia Infravermelho	105
4.2.2.2.3- Microscopia Eletrônica de Varredura.....	107
4.3- Obtenção de Matrizes Inorgânicas Macroporosas pelo Método de	
Modelagem via Látex	108
4.3.1- Obtenção do Macrocristal de Látex.....	108
4.3.2- Obtenção do Compósito Precursor Inorgânico/Látex.....	111
4.3.3- Óxido de Titânio	115
4.3.3.1- Comparação Entre os Resultados Obtidos a Partir	
da Utilização de Ambos os Moldes: Emulsão e	
Esferas de Látex	129
4.3.4- Sílica	130
4.3.5- Óxido de Zircônio	132
4.4- Preparação dos Compósitos Matriz Inorgânica/Sulfeto de Cádmio	137
4.4.1- Preparação dos Compósitos TiO ₂ /CdS-H ₂ S e SiO ₂ /CdS-H ₂ S	137

4.4.1.1- $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$	137
4.4.1.2- $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$	141
4.4.2- Preparação do Compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S/CdCl}_2$	145
4.4.3- Preparação dos Compósitos $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ e $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	150
4.4.3.1- $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	150
4.4.3.2- $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	153
4.4.4- Preparação dos Compósitos $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$ e $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$	157
4.4.4.1- $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$	157
4.4.4.2- $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$	159
4.4.5- Observações Gerais	161
Capítulo 5- Conclusões	165
Capítulo 6- Trabalhos Futuros	167
Capítulo 7- Referências Bibliográficas	169

Lista de Figuras

Figura 1.4.1- Representação de um cristal coloidal gerado por computador (A) e micrografia eletrônica de varredura de um cristal coloidal constituído por partículas coloidais esféricas de sílica (B).....	7
Figura 1.5.1- Representação esquemática do procedimento experimental capaz de gerar materiais porosos tridimensionais utilizando arranjos cristalinos de esferas coloidais	9
Figura 1.5.2- Representação esquemática do processo de modelagem via látex.....	10
Figura 1.5.3- Representação esquemática do processo de modelagem via emulsão	11
Figura 1.7.1- Representação esquemática do processo de floculação: (A) antes da floculação, com baixa concentração do polímero não adsorvido e (B) estado floculado, com elevada concentração do polímero não adsorvido	18
Figura 1.7.2- Representação esquemática do mecanismo de depleção entre gotículas de diâmetro σ , num sistema onde o diâmetro das micelas formadas pelo surfactante (σ_m) é maior que a distância de separação entre as gotículas (h).....	19
Figura 3.1.1- Representação esquemática das amostras obtidas durante o processo de fracionamento (cremes em vermelho e fases diluídas em azul).....	39
Figura 3.1.2- Representação esquemática das amostras obtidas durante o processo de fracionamento (cremes em vermelho e fases diluídas em azul).....	41
Figura 3.1.3- Representação esquemática das amostras obtidas durante o processo de fracionamento (cremes em vermelho e fases diluídas em azul).....	42

Figura 4.1.1- Gráfico da medida de tensão superficial (γ) para soluções de PEG20-PPG70-PEG20 em formamida, em função do $\ln$ da concentração do surfactante (C_s)	57
Figura 4.1.2- Representação esquemática das frações obtidas durante o processo de fracionamento da emulsão não-aquosa	60
Figura 4.1.3- Imagens de microscopia óptica para as amostras (A) DCC e (B) C ⁷ DC	61
Figura 4.1.4- Imagens de microscopia óptica para a emulsão não-aquosa B (A) após agitação magnética moderada e (B) agitação vigorosa num agitador mecânico	63
Figura 4.1.5- Imagem de microscopia óptica para a emulsão não-aquosa B após ser passada pela membrana de filtração	64
Figura 4.1.6- Imagens de microscopia óptica para emulsão aquosa A (A) logo após sua preparação, (B) após ser agitada por mais 1 hora, (C) após 1 hora de agitação em uma velocidade maior, (D) após 1 hora e (E) 3 horas de agitação em uma velocidade mais elevada	67
Figura 4.1.7- Representação esquemática das frações obtidas durante o processo de fracionamento da emulsão aquosa A	69
Figura 4.1.8- Imagens de microscopia óptica para as frações obtidas a partir do fracionamento da emulsão aquosa A: (A) creme C, (B) creme DCCCC e (C) creme DCDC	70
Figura 4.1.9- Imagens de microscopia óptica para a emulsão contendo 0,5 % de óleo de silicone: (A) logo após ter sido preparada, (B) após 24 horas de repouso e (C) após 12 dias	71
Figura 4.1.10- Imagens de microscopia óptica para a emulsão contendo 1 % de óleo de silicone: (A) logo após ter sido preparada, (B) após 24 horas de repouso e (C) após 12 dias	72
Figura 4.1.11- Imagens de microscopia óptica para a emulsão contendo 2,5 % de óleo de silicone: (A) logo após ter sido preparada, (B) após 24 horas de repouso e (C) após 12 dias	73

Figura 4.1.12- Imagens de microscopia óptica para a emulsão contendo 5 % de óleo de silicone: (A) e (B) logo após ter sido preparada, (C) após 24 horas de repouso e (D) após 12 dias	74
Figura 4.1.13- Imagem obtida num microscópio óptico para a emulsão inicial, homogeneizada por 2 horas a 22.000 rpm	76
Figura 4.1.14- Imagem obtida num microscópio óptico para as fases diluídas D e DD, além do creme DC	77
Figura 4.1.15- Imagens obtidas num microscópio óptico para o creme DDC e a fase diluída DDD	78
Figura 4.2.1- Imagens de microscopia óptica dos cremes (A) DCCC e (B) CCCDCCDC (Figuras 3.1.2 e 3.1.3, respectivamente)	79
Figura 4.2.2- Ilustração das diferentes formas cristalográficas do óxido de titânio	83
Figura 4.2.3- Difrátogramas de raios X das amostras de TiO_2 submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 450, 600 e 800 °C. (A=Fase Anatásio / B=Fase Brucita)	83
Figura 4.2.4- Espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso. (Os espalhamentos Raman identificados em vermelho referem-se à fase anatásio e em azul à fase brucita. Foi empregado um laser de He-Ne: $\lambda = 632,8 \text{ nm.}$)	89
Figura 4.2.5- Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso. A identificação das amostras é dada na própria foto	91
Figura 4.2.6- Difrátogramas de raios X das amostras de TiO_2 preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 120, 450, 600, 800 e 1000 °C. (A = Fase Anatásio / R = Fase Rutilo)	93
Figura 4.2.7- Espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 450, 600, 800 e 1000 °C. (Os espalhamentos Raman	

identificados em vermelho referem-se à fase anatásio, em azul à fase brucita, e em preto a uma fase não identificada.)	96
Figura 4.2.8- Curvas termogravimétricas do reagente precursor do óxido de titânio e da amostra Ti/F/NH ₃ /50/450	96
Figura 4.2.9- Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de TiO ₂ . A identificação das amostras é dada na própria foto	97
Figura 2.4.10- Difrátogramas de raios X das amostras de SiO ₂ preparadas em meio não-aquoso e em diferentes condições reacionais	100
Figura 4.2.11- Espectros infravermelho das amostras de SiO ₂ preparadas em meio não-aquoso a partir de diferentes condições reacionais	101
Figura 4.2.12- Micrografias eletrônicas de varredura da amostra Si/F/Ar/50, com amplificação de (A) 3.500 e (B) 15.000 vezes	103
Figura 4.2.13- Difrátogramas de raios X das amostras de SiO ₂ preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 450 e 800 °C.....	104
Figura 4.2.14- Espectros infravermelho das amostras de SiO ₂ preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 450 e 800 °C.....	105
Figura 4.2.15- Micrografias eletrônicas de varredura (A) da peça obtida após secagem a 50 °C e (B) da amostra Si/A/450.....	107
Figura 4.3.1- Micrografias eletrônicas de varredura de um macrocristal de látex: (A) superfície; (B) fratura com os planos (111) e (100) da estrutura cúbica de face centrada indicados; (C) presença de vários domínios ordenados e (D) ocorrência de empacotamento hexagonal (H) e tetragonal (T) (esferas com diâmetro de ~ 0,38 µm)	109
Figura 4.3.2- Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos (A) precursor de TiO ₂ /látex*, (B) precursor de SiO ₂ /látex e (C) precursor de ZrO ₂ /látex. (* Precursor ii do item 3.3.2).....	112

- Figura 4.3.3-** Curvas termogravimétricas e a primeira derivada (DTG) obtidas para o macrocristal de esferas de poliestireno (látex); para os precursores dos óxidos de titânio, silício e zircônio; e para os compósitos precursor da fase inorgânica/látex..... 114
- Figura 4.3.4-** Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de TiO_2 preparadas a partir do tetraisopropóxido de titânio puro. A identificação das amostras é dada na própria foto..... 117
- Figura 4.3.5-** Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de TiO_2 preparada a partir do tetraisopropóxido de titânio tratado com acetilacetona (Ti/L/3/600)..... 117
- Figura 4.3.6-** Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de TiO_2 preparada a partir do tetraisopropóxido de titânio tratado com acetilacetona (Ti/L/3/600) apresentando ausência de uma estrutura porosa ordenada 118
- Figura 4.3.7-** Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de TiO_2 onde não foi alcançado um elevado controle microestrutural (Ti/L/3/600) 119
- Figura 4.3.8-** Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de TiO_2 apresentando estrutura porosa ordenada (Ti/L/3/600)..... 120
- Figura 4.3.9-** Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/3/800 mostrando o colapso da microestrutura macroporosa com o aumento da temperatura do tratamento térmico de 600 para 800 °C. As setas no interior das micrografias ampliadas indicam o início da formação de esferas de TiO_2 , bem como a ruptura das paredes do material que constituíam os poros..... 121
- Figura 4.3.10-** Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/3/800 mostrando uma microestrutura na forma de partículas esféricas 122
- Figura 4.3.11-** Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/3/800 mostrando a sinterização das esferas do óxido de titânio 122
- Figura 4.3.12-** Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/3/1000 mostrando sua microestrutura na forma de partículas com diferentes formatos e tamanhos 123

Figura 4.3.13- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/7/600 124

Figura 4.3.14- Espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas usando-se esferas de látex como molde (380 nm de diâmetro) e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 600, 800 e 1000 °C. (Os espalhamentos Raman identificados em vermelho referem-se à fase anatásio e em verde à fase rutilo.) 125

Figura 4.3.15- Espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas usando-se esferas de látex como molde (780 nm de diâmetro) e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 600, 800 e 1000 °C. (Os espalhamentos Raman identificados em vermelho referem-se à fase anatásio e em verde à fase rutilo.) 126

Figura 4.3.16- Micrografia eletrônica de varredura para a amostra de sílica obtida pelo método de modelagem *via* látex..... 131

Figura 4.3.17- Espectro infravermelho da amostra de sílica preparada pelo método de modelagem *via* látex (Si/L/38)..... 131

Figura 4.3.18- Micrografias eletrônicas de varredura para a amostra de Zr/600 apresentando poros ordenados num arranjo hexagonal e com estreita distribuição de tamanho 132

Figura 4.3.19- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Zr/800 mostrando o colapso da microestrutura macroporosa com o aumento da temperatura do tratamento térmico de 600 para 800 °C, conforme indicado pelas setas (ruptura das paredes constituintes dos poros) (A), o início da formação de esferas de ZrO_2 (B), bem como a formação de aglomerados (C) 133

Figura 4.3.20- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Zr/1000 mostrando sua microestrutura particulada 134

Figura 4.3.21- Espectros Raman para as amostras macroporosas de ZrO_2 (As setas pretas indicam as frequências relacionadas aos modos vibracionais da fase monoclinica, enquanto as setas pontilhadas indicam as frequências relacionadas à fase tetragonal, do ZrO_2) 135

Figura 4.4.1- Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de TiO_2 e do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ 138

Figura 4.4.2- Espectros Raman para (A) a matriz de TiO_2 e (B) o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$. Em C tem-se o espectro B cuja linha base foi tratada para evidenciar as bandas existentes	139
Figura 4.4.3- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$	140
Figura 4.4.4- Microscopia óptica do creme DDC	141
Figura 4.4.5- Micrografias eletrônicas de varredura para (A) a amostra de SiO_2 e (B, C, D) diferentes regiões do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$	142
Figura 4.4.6- Espectros Raman para (A) CdCl_2 , (B) a matriz de SiO_2 , (C) a matriz de SiO_2 após ter sido imersa em CdCl_2 , (D) a região branca do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$, (E) espectro D com linha base corrigida, (F) a região amarela do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ e (G) espectro F com linha base corrigida (* banda relacionada aos modos de vibração do CdS).....	143
Figura 4.4.7- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$	144
Figura 4.4.8- Microscopia óptica do creme DCCDCC.....	145
Figura 4.4.9- Micrografias eletrônicas de varredura para a amostra de TiO_2	146
Figura 4.4.10- Micrografias eletrônicas de varredura para o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$: (A) imagem abrangendo a matriz macroporosa, bem como as novas partículas formadas de diferentes tamanhos; (B) imagem de uma das partículas formadas com microestrutura tipo “rosa”	146
Figura 4.4.11- Espectros Raman para (A) CdCl_2 , (B) a matriz de TiO_2 , (C) a região branca do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$ e (D) para as esferas de cor laranja dispersas sobre a matriz macroporosa (* bandas relacionadas aos modos vibracionais do CdS).....	148
Figura 4.4.12- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$	149
Figura 4.4.13- Difractogramas de raios X (A) da matriz de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$ (As setas indicam as reflexões referentes ao CdS)	149

Figura 4.4.14- Micrografias eletrônicas de varredura para a matriz de TiO_2 pura (A) e para as diferentes regiões do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ (B e C)	151
Figura 4.4.15- Espectros Raman para (A) a matriz de TiO_2 , (B) a região branca do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ e (C) para as regiões de coloração amarela/laranja dispersas sobre a matriz macroporosa (* banda relacionada aos modos de vibração do CdS)	152
Figura 4.4.16- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	152
Figura 4.4.17- Micrografias eletrônicas de varredura para a matriz de SiO_2 pura (A) e para diferentes regiões do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ (B e C)	154
Figura 4.4.18- Espectros Raman para (A) a matriz de SiO_2 , (B) a região branca do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ e (C) para as regiões de coloração laranja dispersas sobre a matriz macroporosa (* banda relacionada ao CdS)	155
Figura 4.4.19- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	156
Figura 4.4.20- Difractogramas de raios X (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	156
Figura 4.4.21- Micrografias eletrônicas de varredura para (A) a amostra de TiO_2 e (B) o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$	157
Figura 4.4.22- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$	158
Figura 4.4.23- Micrografias eletrônicas de varredura para (A) a amostra de SiO_2 e (B) o compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$	159
Figura 4.4.24- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$	160
Figura 4.4.25- Difractogramas de raios X (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$	161

Lista de Tabelas

Tabela 3.2.1- Nomenclatura das amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso, diferentes condições reacionais de temperatura e atmosfera, bem como a temperatura do tratamento térmico final	45
Tabela 3.2.2- Nomenclatura das amostras de TiO_2 preparadas em meio aquoso e as diferentes temperaturas do tratamento térmico final.....	46
Tabela 3.2.3- Nomenclatura das amostras de SiO_2 preparadas em meio não-aquoso e as diferentes condições reacionais de temperatura e atmosfera.....	47
Tabela 3.2.4- Nomenclatura das amostras de SiO_2 preparadas em meio aquoso e as diferentes temperaturas do tratamento térmico final.....	48
Tabela 3.3.1- Nomenclatura das amostras de TiO_2 obtidas por modelagem via látex, precursor do TiO_2 empregado, diâmetro das esferas de látex e as diferentes temperaturas do tratamento térmico final.....	49
Tabela 4.2.1- Amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso e as diferentes condições reacionais de temperatura e atmosfera, bem como a temperatura do tratamento térmico final.....	81
Tabela 4.2.2- Amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso, diferentes condições reacionais de temperatura e atmosfera, bem como temperatura do tratamento térmico final.....	82
Tabela 4.2.3- Posição das reflexões de Bragg (2θ) e intensidades relativas dos picos das fases anatásio, brucita e rutilo do TiO_2 , ¹¹⁰ bem como das amostras preparadas	84
Tabela 4.2.4- Espectros Raman (cm^{-1}) e atribuição das espécies de simetria para os picos de espalhamento Raman da fase anatásio do TiO_2 , ^{58-61,63,71} bem como das amostras preparadas	88
Tabela 4.3.1- Espectros Raman (cm^{-1}) e atribuição das espécies de simetria para os picos de espalhamento Raman da fase rutilo do TiO_2 , ⁵⁸⁻⁶³ bem como das amostras preparadas.....	127

Tabela 4.4.1- Bordas de absorção apresentadas pelos compósitos preparados em elétron-Volts (eV) e comprimento de onda (nm)	162
---	-----

Abreviaturas, siglas e símbolos

Å = Ângström, unidade equivalente a 10^{-10} metros

Φ = fração de volume de óleo

δ = deformação

ν = estiramento

γ = tensão superficial

λ = comprimento de onda

2θ = dobro do ângulo definido por raios X difratados por planos cristalinos

$^{\circ}\text{C}$ = graus Celsius

cm = centímetro (10^{-2} metros)

cm^{-1} = número de onda

CMC = concentração micelar crítica

col. = colaboradores

DTG = primeira derivada da curva termogravimétrica

eV = elétron-Volts

FT-IR = infravermelho com transformada de Fourier

JCPDS = sigla de joint committee on powder diffraction standards

K_{α} = linha de emissão de radiação monocromática na região de raios X

L = litro

min = minuto

mL = mililitro

mm = milímetro (10^{-3} metros)

μm = micrometro (10^{-6} metros)

nm = nanometro (10^{-9} metros)

p.a. = para análise

rpm = rotações por minuto

u.a. = unidades arbitrárias

UV-Vis = radiação eletromagnética na região do ultra-violeta e visível

Capítulo 1

Introdução

1.1- PRELIMINARES

A descoberta das excelentes propriedades de adsorção dos zeólitos naturais, na década de 40, incentivou o desenvolvimento de rotas de síntese para a obtenção de materiais porosos ordenados.¹

Inicialmente, os pesquisadores reproduziram as condições reacionais observadas na natureza. Em seguida, empregaram agentes direcionadores da estrutura visando a obtenção de novas estruturas, que foram alcançadas para sistemas micro e mesoporosos, pelo uso de pequenas moléculas orgânicas e surfactantes.^{1,2}

Nesta direção, o aumento do tamanho dos poros, de modo a se obter um material com um arranjo ordenado de macroporos e com uma estreita distribuição de diâmetro, tem sido um desafio. Somente na década de 90, estudos envolvendo o desenvolvimento de novas técnicas de preparação começaram a apresentar resultados promissores quanto a tal controle estrutural dos materiais macroporosos.

Dentro desta temática, o presente trabalho propõe a obtenção de materiais inorgânicos macroporosos empregando cristais coloidais auto-organizados como molde da porosidade desejada.

Neste capítulo, serão abordados os diferentes aspectos envolvidos no desenvolvimento desta Tese, divididos em nove tópicos principais. Inicialmente, introduziremos os aspectos gerais dos materiais porosos. Em seguida, trataremos dos sistemas coloidais e como estes vêm sendo empregados em sua nova abordagem que visa o controle microestrutural da macroporosidade. Por fim, descreveremos os sistemas de interesse estudados neste trabalho: matrizes inorgânicas e os compósitos obtidos entre estas e um semicondutor da família II-VI, o CdS.

1.2- ASPECTOS GERAIS SOBRE MATERIAIS POROSOS

Os materiais porosos podem ser divididos em três diferentes classes, de acordo com os diâmetros dos poros apresentados: os **microporosos**, cujos diâmetros são inferiores a 2 nm; os **mesoporosos**, com poros entre 2 e 50 nm; e os **macroporosos**, que possuem poros com diâmetros superiores a 50 nm.³ Vários autores têm reiterado que tais limites de tamanho são, até certo ponto, artificiais, dado resultarem dos limites das técnicas de caracterização. A despeito disto, têm sido aceitos e empregados dentro da perspectiva da aplicação.

Os materiais porosos podem ser obtidos por diferentes processos.³ Num primeiro exemplo, têm-se aqueles onde a porosidade é uma característica inerente da estrutura cristalina, tais como: zeólitos e algumas argilas minerais. Tais poros intracristalinos são geralmente de dimensões moleculares, e formam segmentos altamente regulares.

A segunda classe de materiais porosos é formada por agregação e subsequente aglomeração de pequenas partículas como ocorre com alguns géis inorgânicos e cerâmicas. Estes processos são “constitutivos”, onde a estrutura

final depende principalmente do arranjo original e do tamanho das partículas iniciais.

Uma terceira rota de preparação é descrita como “subtrativa”, na qual certos elementos de uma estrutura original são seletivamente removidos para criar os poros. Como exemplos temos a formação de óxidos porosos de metais por decomposição térmica de hidróxidos, carbonatos, nitratos, etc. e a obtenção de vidros porosos por lixiviação química (*chemical etching*) de composições multifásicas.

De modo geral, diferentes materiais podem ser empregados na preparação de sistemas porosos, variando desde os cerâmicos – estáveis a altas temperaturas, resistentes à corrosão e com elevada resistência mecânica – até os plásticos, como a poliacrilamida.⁴

No que diz respeito aos poros, quando estes são abertos, permitem a inclusão de gases e líquidos em seu interior, de acordo com seus tamanhos. Há, ainda, uma outra característica importante dos materiais porosos que se refere à natureza da superfície do poro, que pode determinar as funções do material, sejam elas de armazenamento ou catalíticas.

Diante das características colocadas acima, pode-se concluir que o controle da porosidade impõe-se como uma questão crucial nas preparações e aplicações dos materiais porosos em diversas tecnologias importantes e emergentes. Dentre elas pode-se destacar: i) membranas de separação de gases de alta eficiência; ii) membranas catalisadoras para processos químicos; iii) substratos porosos para eletrônica de alta velocidade; iv) precursores para realização de dispositivos para comunicações; v) isolantes térmicos de alta eficiência; vi) eletrodos para baterias; vii) materiais para estocagem de combustíveis, entre eles gás natural e hidrogênio e, viii) adsorventes seletivos para limpeza (remediação) de meio ambiente, entre outros.⁵

1.3- MATERIAIS MACROPOROSOS

Nos últimos anos tem sido dada uma atenção especial para a preparação e caracterização de materiais macroporosos ordenados, os quais podem apresentar propriedades únicas e grande potencial de aplicação em dispositivos ópticos, principalmente quando usados como cristais fotônicos.^{1,4,6-16}

Estudos realizados na última década têm mostrado que estruturas tridimensionais com variação periódica na constante dielétrica podem influenciar a natureza dos modos fotônicos de um material, possibilitando o controle dos fótons através de um mecanismo baseado no conceito de um *band gap* fotônico.¹⁷

Assim, a capacidade de controlar a estrutura de materiais macroporosos, de modo a obter-se matrizes dielétricas periódicas, é de grande interesse científico e tecnológico. Além disso, o tamanho e a forma dos poros estão diretamente correlacionados com a capacidade de um material poroso desempenhar uma determinada função, de modo que o controle da microestrutura porosa é de grande importância em diversas aplicações, tais como em sistemas absorventes, filtros, materiais catalíticos, materiais para suporte cromatográfico, sensores optoeletrônicos e eletroquímicos, etc.^{4,6,18,19,20}

O interesse na obtenção de sólidos com tais características tem levado ao estudo de um grande número de métodos de preparação, uma vez que, até muito recentemente, as técnicas disponíveis para preparação de materiais macroporosos não possibilitavam um controle eficaz do tamanho, da forma e da distribuição tridimensional dos poros. Inicialmente, tais técnicas levavam a uma distribuição extremamente larga dos tamanhos dos poros. Além disso, a habilidade destas técnicas no controle da porosidade total dos materiais era bastante limitada.⁴

Técnicas modernas tais como *micromachining* (microfabricação) e litografia encontram-se disponíveis e são capazes de fazer estruturas complexas com tamanhos inferiores a 1 μm . Entretanto, tais técnicas são, em geral, limitadas para estruturas de superfície. Em princípio, estruturas tridimensionais podem ser “construídas” a partir de modelos bidimensionais, mas tais processos são complicados e financeiramente dispendiosos, além de incapazes de produzir mais que umas poucas camadas na terceira dimensão.⁴

Nesse sentido, vêm sendo desenvolvidos novos métodos baseados no uso de cristais coloidais auto-organizados como molde da macroporosidade, os quais surgem como uma rota alternativa na preparação de microestruturas macroporosas. Isto ocorre uma vez que a auto-organização dos cristais coloidais traz a vantagem de produzir estruturas intrinsecamente tridimensionais.^{1,2,4,6-16,18-24}

Os métodos em questão podem ser denominados **modelagem coloidal** (*colloidal templating*) e envolvem, inicialmente, a formação de um molde a partir de partículas coloidais ordenadas tridimensionalmente para a obtenção dos macroporos. Uma vez que o molde preparado apresenta espaço livre entre as partículas coloidais, o passo seguinte envolve o preenchimento destes interstícios com a infiltração de um precursor do material de interesse e posterior formação do sólido desejado. O molde é removido, por extração ou calcinação, e uma réplica inversa da microestrutura do molde é o resultado final.^{1,2,4,6-16,18-24}

1.4- CRISTAIS COLOIDAIS

O domínio da ciência dos colóides abrange uma faixa extremamente ampla de sistemas químicos. De modo geral, a característica comum está no fato destes sistemas serem constituídos por objetos de dimensões muito pequenas, que variam de 1 nm a 1 μm , e denominam-se **partículas coloidais**. Partículas com tais características são empregadas em diversos segmentos industriais, dentre eles: alimentícia, tintas, recobrimento, papéis, cosméticos, filmes fotográficos, entre outros.^{21,22}

Alguns exemplos de sistemas coloidais incluem: argilas, minerais, aerossóis, macromoléculas (como os dendrímeros), agregados de moléculas surfactantes, emulsões, sóis de ouro ou prata, nanocristalitos semicondutores, colóides à base de partículas esféricas de sílica, látex, etc. Dentre tais exemplos, látex e colóides de sílica encontram-se entre os materiais coloidais mais bem estudados.²¹

Diversos fatores, como a disponibilidade de esferas coloidais com tamanho controlado, propriedades superficiais bem definidas e a capacidade de auto-organização – levando a arranjos tridimensionais bem ordenados e com estruturas bem definidas – tornam possível a aplicação dos sistemas coloidais nas mais diferentes áreas, o que vem atraindo a atenção dos pesquisadores.^{1,2,4,6-16,18-24}

No que diz respeito à auto-organização, é conhecido que diversos sistemas coloidais apresentam ordenamento, originando os denominados **cristais coloidais**, que podem ser definidos como estruturas periódicas tridimensionais formadas a partir de partículas coloidais suspensas em uma solução. Desta forma, microesferas monodispersas suspensas em um líquido ou gotículas monodispersas em uma emulsão ordenam-se espontaneamente,

podendo formar arranjos cúbicos de face centrada (fcc), de corpo centrado (bcc), etc.^{4,6,21,25-31} A Figura 1.4.1 (A) mostra a representação tridimensional de um domínio cristalino de um cristal coloidal gerado por computador onde as partículas coloidais encontram-se em um empacotamento cúbico de face centrada. Quanto à Figura 1.4.1 (B), esta apresenta a micrografia eletrônica de varredura de um cristal coloidal constituído por partículas coloidais esféricas de sílica. Em ambos os casos, fica evidente o ordenamento tridimensional das partículas coloidais que caracteriza os cristais coloidais.

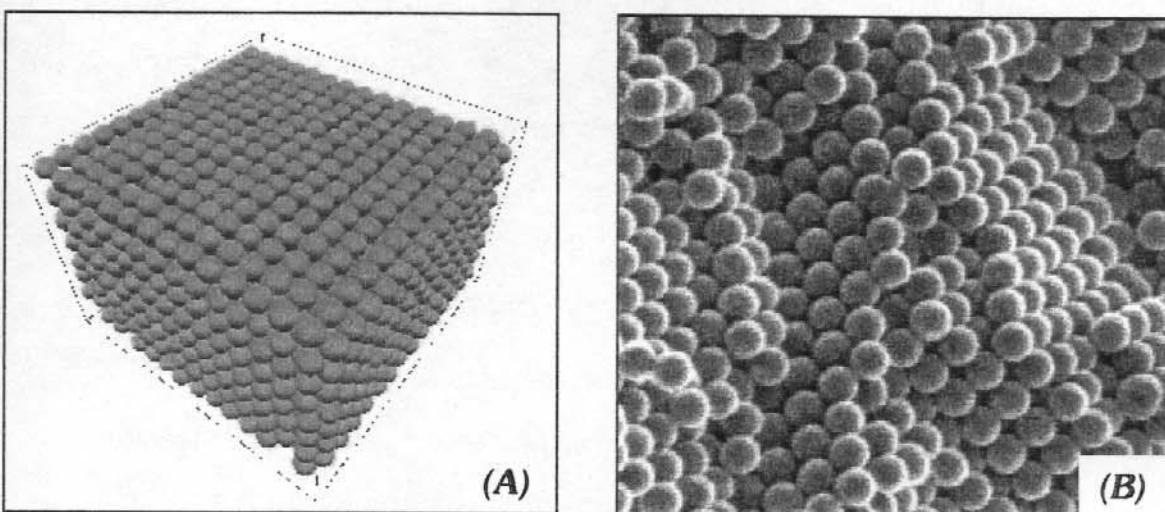


Figura 1.4.1- Representação de um cristal coloidal gerado por computador (A) e micrografia eletrônica de varredura de um cristal coloidal constituído por partículas coloidais esféricas de sílica (B).^{25A,25F}

Neste contexto, é importante ressaltar que partículas coloidais esféricas podem representar a forma mais simples de “blocos de construção” que poderiam ser prontamente auto-organizados em estruturas tridimensionais ordenadas – tal como ocorre nos cristais coloidais ou opalas sintéticas – de modo a serem empregados como molde de microestruturas macroporosas de materiais inorgânicos, com elevado controle da porosidade.

1.5- MATERIAIS MACROPOROSOS VIA CRISTAIS COLOIDAI

Em 1997, Velez e col.^{24A} publicaram o primeiro trabalho descrevendo o uso de cristais coloidais como molde para a obtenção de sólidos com microestrutura macroporosa. Neste, suspensões de partículas coloidais esféricas de poliestireno (látex) foram empregadas na formação de cristais coloidais que serviram como “molde” na preparação de sílica macroporosa. Desde então, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos nesta área.^{1,2,7,9-13,15,16,18-24}

Dentre os sistemas coloidais passíveis de serem empregados na obtenção de moldes para a preparação de materiais macroporosos, as suspensões de partículas coloidais esféricas de sílica e de diferentes polímeros como poliestireno, poli(metil-meta-acrilato), entre outros látexes, vêm sendo aplicadas com grande êxito.^{1,2,7,9-13,15,16,18-24}

Através de diferentes técnicas de empacotamento, tais como sedimentação gravitacional, centrifugação e filtração, têm-se a formação dos cristais coloidais a partir das suspensões de partículas coloidais.^{1,2,7,9-13,15,16,18-31} A partir da secagem de tais sistemas ordenados, espaços vazios surgem entre as esferas coloidais, gerando os denominados moldes da macroporosidade.

Uma vez formados os moldes, seus interstícios são preenchidos por precursores do material de interesse, de tal forma que o sólido final preserve a microestrutura auto-organizada dos cristais coloidais e apresente macroporos esféricos com estreita distribuição de tamanho e altamente ordenados tridimensionalmente. Para tal, é importante que as partículas coloidais constituintes do molde sejam removidas, a fim de gerar os poros, o que pode ser alcançado por diferentes metodologias, tais como ataque químico, extração com solventes ou calcinação.^{1,2,7,9-13,15,16,18-24}

A Figura 1.5.1 traz uma representação esquemática do processo de modelagem *via* cristais coloidais obtidos a partir de suspensões de partículas coloidais esféricas de sílica ou látex.

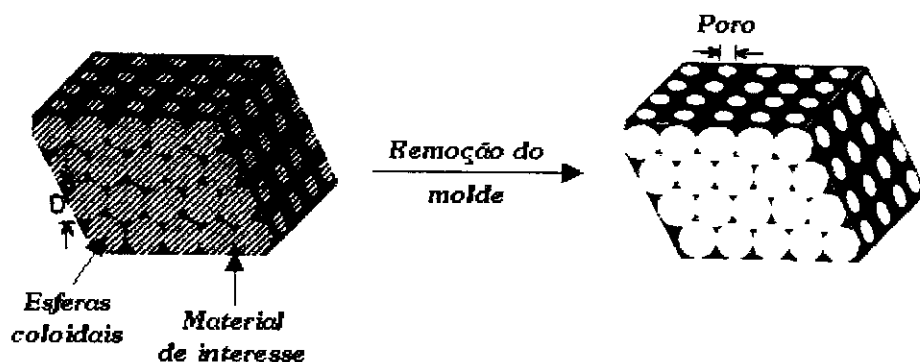


Figura 1.5.1- Representação esquemática do procedimento experimental capaz de gerar materiais porosos tridimensionais utilizando arranjos cristalinos de esferas coloidais.²¹

A presente abordagem tem demonstrado ser conveniente e versátil para a geração de materiais macroporosos incluindo óxidos metálicos, metais, calcogenetos metálicos, polímeros, etc. É importante ressaltar que os sistemas coloidais usados como molde, assim como os reagentes precursores empregados, são escolhidos de acordo com o material macroporoso de interesse.^{1,2,4,6-16,18-24}

Quando o interesse é voltado para a obtenção de óxidos, o sistema coloidal mais usado é o látex, em geral suspensões de partículas esféricas de poliestireno com diâmetros entre 200-1000 nm. Dentre os possíveis precursores de óxidos, o mais empregado neste método é o alcóxido metálico, que sofre policondensação hidrolítica levando à formação do óxido de interesse que, após remoção das esferas poliméricas, assumirá a estrutura do cristal coloidal invertida. A representação esquemática da Figura 1.5.2 detalha o procedimento

descrito anteriormente, que pode ser denominado de **modelagem via látex** (*latex templating*)

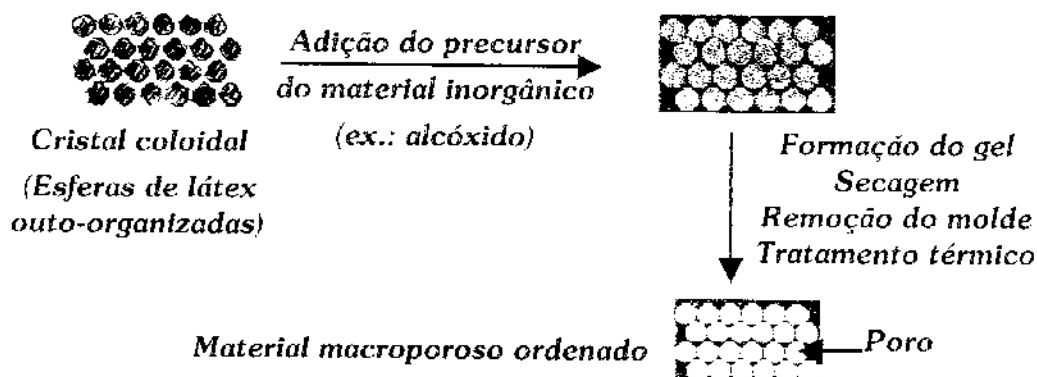


Figura 1.5.2- Representação esquemática do processo de modelagem via látex

Uma alternativa do processo de modelagem coloidal é o uso de um sistema coloidal diferente como molde da macroporosidade. Nesta direção, Imhof e Pine,⁶ em 1997, publicaram o primeiro trabalho sobre a técnica denominada **modelagem via emulsão** (*emulsion templating*) descrevendo o uso de gotículas coloidais como molde da macroporosidade de materiais óxidos. A idéia básica foi ordenar tridimensionalmente gotículas de um líquido suspensas em um outro (imiscível) e estabilizadas por um surfactante – o que leva a uma emulsão – resultando na formação de um cristal coloidal que pode ser usado como molde na preparação de sólidos macroporosos. O precursor do material de interesse é depositado ao redor das gotículas, sendo o sólido formado na fase contínua da emulsão. A estrutura macroporosa final é contruída pela eliminação do material constituinte das gotículas. Deste modo, os poros formados refletiriam a estrutura auto-organizada das gotículas monodispersas da emulsão, em um arranjo aproximadamente cristalino.^{4,6,8,32}

Atualmente, encontram-se disponíveis várias técnicas que levam ao crescimento de materiais sólidos, sendo o processo sol-gel o mais amplamente empregado nestes estudos, principalmente quando visam a obtenção de óxidos metálicos, dada a possibilidade dos alcóxidos metálicos serem empregados como reagentes precursores.^{4,6,8,32} A figura 1.5.3 traz uma representação esquemática do processo denominado modelagem *via* emulsão.

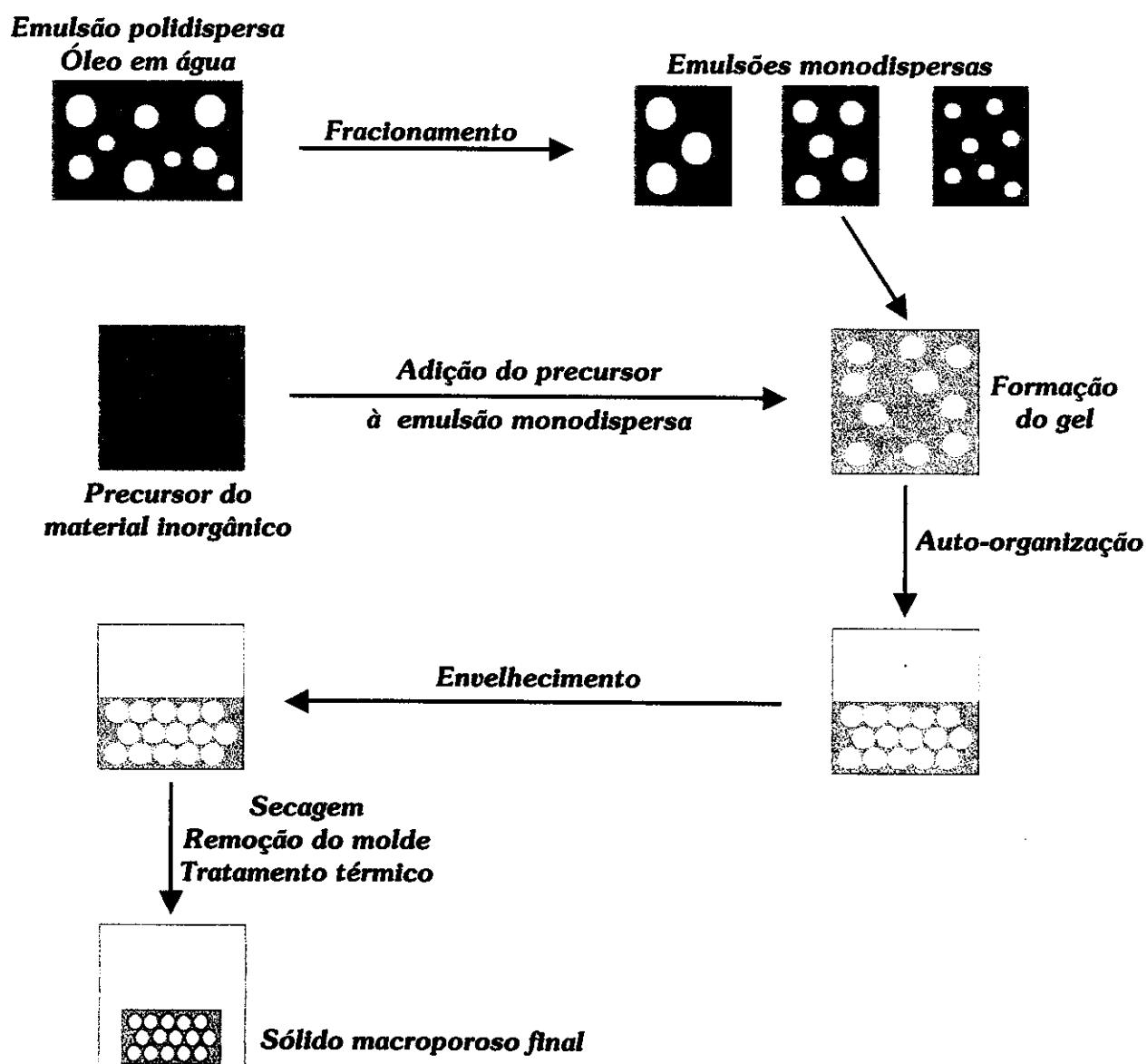


Figura 1.5.3- Representação esquemática do processo de modelagem *via* emulsão.⁴

Com base nas informações existentes na literatura, decidiu-se estudar a utilização destes sistemas coloidais auto-organizados como molde de materiais inorgânicos macroporosos. Para tal, a presente Tese visa associar à modelagem coloidal o processo sol-gel.

1.6- PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel pode ser entendido como a síntese de uma rede inorgânica, a baixas temperaturas, a partir de uma reação química em solução caracterizada por uma transição líquido-sólido.³³

Dentre os precursores mais empregados na obtenção de óxidos metálicos estão os alcóxidos metálicos, dissolvidos em solventes orgânicos. De modo geral, os alcóxidos são dissolvidos em álcoois e hidrolisados pela adição controlada de água. Os álcoois são muito utilizados como solvente porque possuem uma polaridade intermediária entre o alcóxido e a água. Na etapa da hidrólise, tem-se a produção de um sol de partículas com tamanhos nanométricos do correspondente óxido metálico. Em seguida, este sol é deixado envelhecer sob condições adequadas de pH e temperatura, o que resulta no crescimento e na agregação das partículas, levando à formação de um gel, o que caracteriza a transição líquido-sólido do processo sol-gel. Após secagem e tratamento térmico adequado do gel, chega-se ao óxido metálico de interesse.³³

É importante ressaltar que a maioria dos óxidos metálicos obtidos pela técnica de modelagem *via* emulsão não pode ser preparada através do processo sol-gel convencional associado a emulsões aquosas. A principal dificuldade está no fato de muitos alcóxidos metálicos apresentarem uma elevada reatividade frente à água, o que os torna incompatíveis com emulsões aquosas. Outro

problema está na presença de grandes quantidades de álcool no meio reacional, o qual tem a tendência de desestabilizar as emulsões. Por conseguinte, duas dificuldades precisam ser superadas. A primeira está relacionada com a velocidade de hidrólise dos alcóxidos frente à água, que deve ser contornada através da quelação destes com reagentes apropriados ou encontrando-se uma emulsão estável onde a água seja substituída por um outro líquido polar. A segunda, é encontrar um modo de realizar o processo sol-gel neste líquido polar, sem a presença de um álcool como solvente.

Consequentemente, a obtenção de matrizes inorgânicas macroporosas utilizando a técnica de modelagem *via* emulsão associada a um método sol-gel inicia-se pelo estudo das emulsões que serão empregadas como molde para a microestrutura macroporosa.

1.7- EMULSÕES

Emulsões são sistemas multicomponentes que podem ser descritos como gotículas de um líquido suspensas em um outro, imiscível, e estabilizadas por um surfactante.³⁴⁻³⁸

Do ponto de vista industrial, as emulsões são de extrema importância, uma vez que são amplamente empregadas em uma grande variedade de indústrias, tais como as de cosméticos, alimentícia, de lubrificação, de tintas, entre outras.³⁴⁻³⁶

Nas emulsões, as gotículas não se formam espontaneamente quando os reagentes são misturados, uma vez que a formação destas leva a uma maior área interfacial, o que resulta em um aumento da energia interfacial. Assim, é necessário fornecer energia ao sistema. Na maioria dos casos, esta energia é mecânica e fornecida através de vigorosos processos de agitação. Assim, as

emulsões são sistemas metaestáveis do ponto de vista termodinâmico, que tendem a minimizar sua energia interfacial através da diminuição da área interfacial que, no limite, resulta na total separação das duas fases constituintes do sistema. O tempo necessário para que ocorra esta separação é fortemente dependente do método de preparação da emulsão, das propriedades das fases constituintes e do surfactante. Às vezes, esse tempo pode ser extremamente longo, chegando a anos, o que torna a emulsão cineticamente estável.^{34,35,38-41}

A minimização da área interfacial, que leva à desestabilização das emulsões, pode ser alcançada através de diversos mecanismos: coalescência, *ripening* de Ostwald e floculação (*creaming* ou sedimentação) estão entre os mais estudados.³⁹⁻⁴¹

A coalescência é descrita como um processo irreversível, onde as gotículas fundem-se, levando a um aumento do diâmetro. Isso pode ocorrer quando as gotículas tornam-se muito próximas, sendo separadas por um filme fino da fase contínua. Devido às várias forças que atuam sobre este filme, tais como cinética e gravitacional, eles secam e rompem-se, resultando na coalescência. No limite, chega-se na separação completa das fases constituintes da emulsão.^{35,42,43}

Por outro lado, o *ripening* de Ostwald é o processo pelo qual as partículas maiores – ou gotículas no caso de emulsões – crescem às custas das menores. Isso é devido à maior solubilidade das partículas menores (efeito Kelvin) em relação às maiores e à difusão molecular da fase dispersa através da fase contínua, ou seja: o *ripening* de Ostwald se dá pelo transporte das moléculas da fase dispersa a partir das gotículas menores em direção às maiores, através da fase contínua.^{40,41,44}

É conhecido que a pressão de vapor de um líquido depende da curvatura de sua superfície e que a equação de Kelvin descreve a pressão de vapor p de um líquido quando este encontra-se disperso como gotículas de raio r :

$$p = p^* e^{2\gamma m/RT\tau} \quad (\text{equação 1})$$

onde, p^* é a pressão de vapor normal, γ é a tensão superficial, V_m é o volume molar, R é a constante dos gases e T é a temperatura.⁴⁵ Portanto, tem-se que, segundo a teoria desenvolvida por Kelvin, a pressão de vapor da fase dispersa deve aumentar com a diminuição do raio da gotícula, tornando-a mais solúvel no meio de dispersão.

Consequentemente, em um sistema polidisperso, existe uma maior concentração de moléculas da fase dispersa dissolvida na vizinhança das gotículas menores que ao redor das maiores. Como resultado deste gradiente de concentração, existe um movimento das moléculas da fase dispersa a partir das gotículas menores em direção às maiores, resultando no crescimento destas últimas. Assim, a força motriz para o processo de *ripening* está no aumento da solubilidade da fase dispersa no meio de dispersão que ocorre quando a curvatura da gotícula diminui, isto é, quanto menor o seu diâmetro.^{40,41,44}

Segundo estudos reportados na literatura, o *ripening* de Ostwald é particularmente importante em emulsões onde a fase dispersa apresenta uma apreciável solubilidade na fase contínua como, por exemplo, óleos hidrocarbonetos com baixo peso molecular em emulsões aquosas.⁴¹ A descrição teórica deste processo para sistemas bifásicos mostrou que o aumento do tamanho médio das gotículas é determinado principalmente pela solubilidade da fase dispersa no meio de dispersão.⁴⁶ Ou seja: o fator determinante da velocidade do *ripening* de Ostwald é o transporte por difusão de moléculas simples do óleo pelo meio de dispersão.^{40,41,44} Tal fato tem sido verificado em diversos estudos experimentais de emulsões de alcanos em água, estabilizadas contra a coalescência pela adição de surfactantes.⁴⁰ Assim, a estrutura molecular da fase dispersa tem grande influência sobre a cinética do *ripening*, uma vez que a velocidade deste processo diminui exponencialmente com o aumento do

volume molar dos óleos. Como o logaritmo da solubilidade dos n-alcanos diminui linearmente com o volume molar, a velocidade do *ripening* de Ostwald é proporcional à solubilidade dos óleos.⁴¹

Outros estudos têm mostrado que esta forma de desestabilização das emulsões pode ser prevenida misturando-se à fase dispersa uma substância cuja solubilidade no meio de dispersão seja muito pequena. Ainda assim, a solubilidade das gotículas menores será maior, em comparação às gotículas maiores e, para o sistema alcançar o equilíbrio, as moléculas de óleo – constituintes da fase dispersa – deixarão as gotículas menores irem em direção às maiores. Tal perda de óleo resulta num aumento da quantidade da substância adicionada com baixa solubilidade no interior das gotículas, o que leva à diminuição da solubilidade destas, interrompendo o *ripening* de Ostwald.^{37,44}

Quanto à floculação, esta pode ser descrita como o processo pelo qual duas ou mais gotículas mantêm-se próximas, sem a ocorrência de coalescência, de modo a formar agregados que posteriormente se separarão do *bulk* pela ação da gravidade.^{35,42,43} Esta separação está relacionada com as diferentes densidades dos compostos que formam a emulsão: dependendo da densidade das gotículas e da fase contínua, a floculação leva ou à sedimentação dos agregados ou ao *creaming* (formação de um “creme” – ou *cream* – no topo da emulsão). Por exemplo, no caso onde a densidade das gotículas é menor que a da fase contínua (sistemas óleo em água), é observada a ocorrência do *creaming*.³⁰ Apesar de reversível, a floculação prejudica a estabilidade das emulsões, uma vez que aumenta o tamanho efetivo das partículas e, assim, acelera a velocidade tanto de sedimentação quanto de formação do creme. Além disso, também aumenta a probabilidade de coalescência devido à proximidade entre as gotículas.⁴³

Estudos relatados na literatura mostram que tanto a floculação quanto a coalescência são instabilidades sensíveis à concentração do surfactante. Acima de um valor crítico na concentração do surfactante, um destes processos é acelerado dramaticamente: a floculação predomina quando o surfactante é substancialmente solúvel no meio de dispersão, enquanto a coalescência predomina quando o surfactante possui uma solubilidade limitada. O efeito da concentração do surfactante sobre a coalescência aparentemente está relacionado à formação de uma fase de surfactante. No que diz respeito à floculação, a concentração do surfactante relaciona-se com o denominado “efeito de depleção”, por analogia ao efeito dos polímeros não adsorvidos em sistemas coloidais.⁴²

A capacidade de polímeros não adsorvidos promoverem floculação em dispersões coloidais tem sido documentada desde 1925.⁴⁷ Desde então, diversos estudos têm sido desenvolvidos nesta área, frequentemente chamando a atenção para o denominado “efeito de depleção”. Atualmente, aceita-se uma explicação introduzida na década de 50, a qual propõe que forças atrativas entre partículas coloidais em uma solução de macromoléculas não adsorvidas originam-se do efeito de pressão osmótica, devido à exclusão das macromoléculas da região entre as partículas.⁴⁸ Isso ocorre quando o diâmetro efetivo das macromoléculas excede a distância entre as partículas coloidais, de modo a serem excluídas da região entre estas, uma vez que a sua inserção neste espaço resultaria em uma perda da entropia configuracional e consequente aumento da energia livre do sistema. A Figura 1.7.1 mostra uma representação esquemática das macromoléculas sendo excluídas do espaço entre as partículas coloidais – como látex, por exemplo – e levando, assim, o sistema a um estado floculado.^{35,49,50}

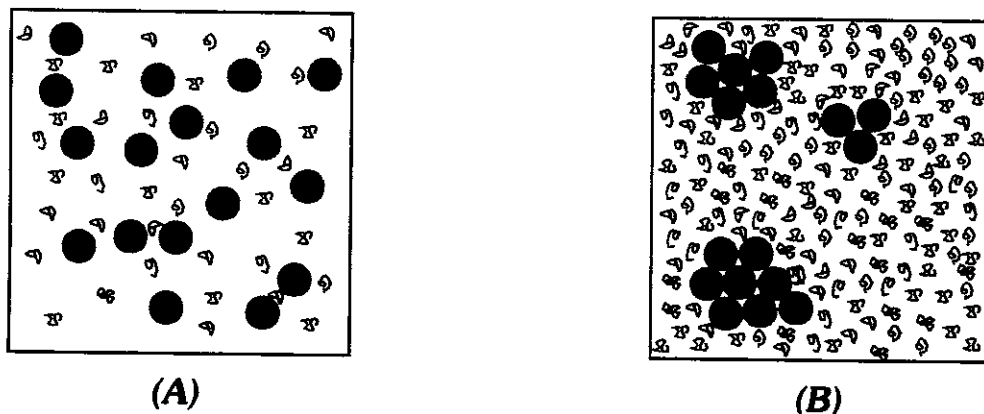


Figura 1.7.1- Representação esquemática do processo de floculação: (A) antes da floculação, com baixa concentração do polímero não adsorvido e (B) estado floculado, com elevada concentração do polímero não adsorvido.⁵⁰

Para o caso das emulsões, os estudos têm mostrado que a analogia aos sistemas coloidais é adequada, uma vez que também levam à proposição de que a força motriz para a floculação, induzida pela concentração de surfactante, origina-se a partir da exclusão das micelas do espaço entre as gotículas, cuja distância de separação é menor que o diâmetro micelar. Desta forma, quando as gotículas de uma emulsão aproximam-se de uma distância inferior ao diâmetro micelar, as micelas são expelidas deste espaço, resultando em uma variação local da pressão osmótica, devido à presença de micelas “do lado de fora” dos agregados exercendo uma pressão igual a $n_m kT$ (onde n_m é a concentração micelar) enquanto no interior dos agregados – ou seja, na ausência de micelas – a pressão exercida é igual a zero. A partir do surgimento desta pressão descompensada, originam-se as interações de atração entre as gotículas.^{35,42,51} A Figura 1.7.2 apresenta o modelo idealizado para o mecanismo de depleção, que resulta na floculação das gotículas da emulsão.

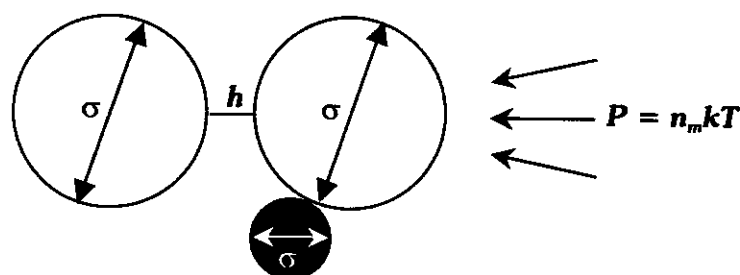


Figura 1.7.2- Representação esquemática do mecanismo de depleção entre gotículas de diâmetro σ , num sistema onde o diâmetro das micelas formadas pelo surfactante (σ_m) é maior que a distância de separação entre as gotículas (h).³⁵

O processo pelo qual um líquido imiscível é dispersado em outro, levando à formação de uma emulsão, é denominado emulsificação.⁵² Apesar de algumas técnicas permitirem um certo controle sobre a faixa de diâmetro das gotículas,⁴² de modo geral as emulsões são obtidas polidispersas, com uma larga distribuição no tamanho das gotículas.⁵²

Na busca da monodispersividade, Bibette^{53,54} desenvolveu uma técnica de fracionamento capaz de separar uma emulsão polidispersa em várias monodispersas – ou seja, com estreita distribuição de tamanho das gotículas. Tal método baseia-se na separação da emulsão em duas fases: uma denominada fase líquida – onde as gotículas encontram-se livres – e outra chamada fase sólida – onde as gotículas apresentam-se associadas, ou seja, num estado floculado. Quando a emulsão sofre este processo de separação, diz-se que ocorreu uma transição de fase líquido-sólido, a qual é induzida por interações de depleção atrativas, que podem ser geradas pelas micelas do surfactante.^{35,37,51,53,54}

Conforme descrito anteriormente, acima de um valor crítico na concentração do surfactante, as gotículas da emulsão agregam-se, formando um creme. Esta fase sólida se separa do restante da emulsão por efeito da

gravidade, seguindo em direção ao topo da emulsão, e passa a coexistir com a fase diluída. Consequentemente, esta técnica envolve um ajuste da concentração do surfactante, que deve ser constantemente aumentada, de modo a gerar micelas livres no sistema e, assim, induzir o efeito de depleção atrativo.^{35,37,51,53,54}

Este efeito foi proposto por Asakura e Oosawa⁴⁸ em 1954, sendo retomado novamente por vários autores, como Vrij⁵⁵ e Joanny e col.,⁴⁶ o que levou à formulação de expressões analíticas para o par potencial de depleção entre duas partículas coloidais. Este par potencial de contato entre gotículas segue as hipóteses de Vrij, podendo ser descrito como:

$$u_c = -(3/2)kT\Phi_m(\sigma/\sigma_m) \quad (\text{equação 2})$$

onde Φ_m é a fração de volume micelar, σ é o diâmetro da gotícula, σ_m é o diâmetro micelar efetivo e kT é a energia térmica. Uma vez que a intensidade do potencial de depleção aumenta linearmente com o diâmetro da gotícula, a transição líquido-sólido pode ser usada para fracionar emulsões polidispersas em monodispersas, seguindo um esquema de fracionamento.^{53,54} Ou seja: a transição de fase líquido-sólido é sensível ao tamanho das gotículas, sendo as maiores aprisionadas preferencialmente nos agregados obtidos pela floculação, induzida pelas interações de depleção atrativas.

Para uma amostra monodispersa, a equação que descreve o contorno de fase líquido-sólido é dada por:

$$\Phi_m = (\sigma_m / 9\sigma) (-\ln\Phi + \Delta\mu_0 - w) \quad (\text{equação 3})$$

onde Φ é a fração de volume de óleo, $\Delta\mu_0$ é a diferença entre os dois potenciais químicos de referencia na fase sólida e na fase líquida e w é a contribuição das interações de van der Waals ao par potencial total de contato que estabiliza a fase sólida. Esta equação proporciona um comportamento logarítmico para o

contorno de fase no plano (Φ_m, Φ), onde Φ_m relaciona-se à concentração de surfactante C pela equação:

$$\Phi_m = 10^3 (\Pi N / 6 \nu) \sigma_m^3 (C - \text{CMC}) \quad (\text{equação 4})$$

onde ν é o número de agregação micelar, N é o número de Avogrado e CMC é a concentração micelar crítica do surfactante, sendo C e CMC expressas em mol L⁻¹. Por conseguinte, a transição de fase ocorre para valores de concentração de surfactante maiores com a diminuição do diâmetro das gotículas, o que é o ponto chave deste método.^{53,54}

As emulsões podem ser preparadas a partir de uma grande variedade de substâncias. As únicas exigências são que os líquidos constituintes das fases contínua e dispersa sejam imiscíveis e que um surfactante adequado seja encontrado para estabilizar as gotículas. A escolha dos líquidos pode ser adaptada para que a emulsão seja empregada em contextos específicos. Na grande maioria das pesquisas envolvendo emulsões, são encontrados sistemas onde uma das fases é a água. Contudo, emulsões não-aquosas podem ser utilizadas quando a presença da água é indesejada. Por exemplo, na limpeza de sistemas sensíveis à formação de ferrugem, ou no processo sol-gel envolvendo alcóxidos metálicos hidrolisáveis.³⁷ O relato de obtenção de matrizes macroporosas de TiO₂, utilizando o tetraisopropóxido de titânio (IV) – que é um alcóxido extremamente reativo frente à água – pode ser citado como exemplo, uma vez que uma emulsão não-aquosa de isoctano em formamida foi empregada na formação do cristal coloidal usado como molde da macroporosidade.⁶ Todavia, estudos relacionados com o desenvolvimento de emulsões não-aquosas ainda são muito poucos na literatura.³⁷

A busca por emulsões não-aquosas, relativamente estáveis, leva em conta diversos aspectos, tais como: i) o tipo de surfactante a ser empregado, o qual deve possuir partes seletivamente solúveis nos líquidos constituintes da

emulsão e ii) a escolha de um líquido polar adequado para substituir a água. Este último deve apresentar polaridade suficientemente elevada, de modo a ser imiscível com a fase apolar da emulsão.³⁷ Nesta direção, Imhof e Pine³⁷ apresentaram um estudo sobre a estabilidade de emulsões não-aquosas, onde diversos líquidos polares e surfactantes foram investigados. De acordo com tais autores, emulsões não-aquosas estáveis de óleo em formamida podem ser preparadas utilizando surfactantes não-iônicos. Dentre os surfactantes investigados, os copolímeros tribloco simétricos poli(oxietileno)-poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) (PEO-PPO-PEO) foram os mais efetivos contra a desestabilização das emulsões.

Esta classe de surfactantes, envolvendo moléculas relativamente grandes, age através do fenômeno de estabilização estéreaica, de modo a limitar a aproximação entre as gotículas. Tratam-se de compostos anfifílicos, sendo um dos comônômeros insolúvel no meio de dispersão, ao contrário do outro, que é constituído por um polímero solúvel na fase contínua.⁵⁷

No caso dos PEO-PPO-PEO, o poli(oxipropileno) (PPO) é o seguimento relativamente hidrofóbico e deve aderir à superfície das gotículas apolares, funcionando como uma “âncora”. Isto permite às unidades do poli(oxietileno) (PEO), que é hidrofílico e, portanto, solúvel no meio de dispersão polar, estenderem-se em direção à solução causando, assim, a estabilização estéreaica das gotículas. Inicialmente, os copolímeros tribloco anfifílicos do tipo PEO-PPO-PEO existem como unidades monomoleculares, as quais consistem de um seguimento interno de PPO enrolado, rodeado pelos seguimentos PEO mais estendidos. A agregação ou auto-organização das unidades destes surfactantes, isto é, a formação de micelas, é direcionada pela tendência das unidades PPO removerem-se do meio aquoso (ou polar) de modo a formar estruturas ou agregados onde as unidades PEO tenham acesso à água – ou líquido polar.⁵⁷

Além disso, no trabalho desenvolvido por Imhof e Pine³⁷ também constatou-se a ocorrência do *ripening* de Ostwald no sistema isoctano em formamida, que se comporta de modo muito semelhante às emulsões de óleos hidrocarbonetos com baixo peso molecular em água.⁴¹ Para prevenir este processo de desestabilização, foi adicionado pelo menos 0,5 % em peso de óleo de silicone ao isoctano, uma vez que o óleo de silicone é insolúvel no meio polar.^{4,6,37}

Devido à natureza do presente trabalho, que busca a preparação de matrizes inorgânicas macroporosas, através da técnica de modelagem *via* emulsão, os estudos iniciais realizados basearam-se nos trabalhos desenvolvidos no final da década de 90 por Imhof e Pine.^{4,6,37}

1.8- MATERIAIS INORGÂNICOS DE INTERESSE

Dentre os materiais inorgânicos passíveis de serem obtidos com microestrutura macroporosa *via* modelagem coloidal, esta Tese visou estudar os óxidos de titânio, silício e zircônio. A seguir, será apresentada uma breve introdução sobre os referidos materiais.

1.8.1- ÓXIDO DE TITÂNIO

O óxido de titânio – ou titânia – surge na natureza sob três formas cristalográficas diferentes: o anatásio (tetragonal), a brucita (ortorrômbica) e o rutilo (tetragonal). Ambas as fases, anatásio e brucita, são formas metaestáveis e podem ser irreversivelmente convertidas em rutilo quando submetidas a tratamentos térmicos. Vários estudos têm mostrado que a forma rutilo, por sua

vez, pode sofrer transformações estruturais para as denominadas fases de alta pressão TiO_2 -II e TiO_2 -III.⁵⁸⁻⁶²

O TiO_2 é um material largamente usado na indústria, em ambas as formas anatásio e rutilo, na produção de tintas, pigmentos, cosméticos, etc.⁶¹⁻⁶⁶ Além disso, a forma anatásio do TiO_2 é um importante suporte catalítico. Existem, também, crescentes aplicações como semicondutor em células fotoelétricas conversoras de energia solar e fotocatalisador no tratamento de descontaminação de efluentes industriais.^{58,59,61,62,64-66} Outros exemplos de aplicação são: materiais dielétricos, cerâmicas eletrônicas, membranas cerâmicas, varistores cerâmicos, sensores para gás, eletrodos, etc.⁶⁴⁻⁷⁰ Recentemente, a aplicação do TiO_2 na preparação de cristais fotônicos tem chamado a atenção e sua potencialidade neste campo é devida ao seu índice de refração entre 2,6-2,8 para comprimentos de onda na região do visível, com absorção desprezível acima de 400 nm.⁹⁻¹²

A extensa aplicabilidade permitida pelo óxido de titânio deve-se, entre outros fatores, às elevadas estabilidades química e térmica, bem como às propriedades elétricas, ópticas e mecânicas apresentadas por este material.^{67,68}

Alguns estudos têm mostrado que as propriedades físico-químicas do TiO_2 são fortemente dependentes do método de preparação empregado, bem como das condições de processamento, os quais influenciam a estrutura cristalina, área superficial, distribuição do tamanho das partículas, porosidade, *band gap*, densidade de hidroxilas superficiais, entre outros.^{61,65,66,71}

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para a preparação de TiO_2 nanocristalino, tais como sol-gel, condensação gasosa, etc.^{64-66,69,71} No que diz respeito ao processo sol-gel, este permite a preparação de nanopartículas do óxido de interesse a partir da solução de um alcóxido metálico precursor. Uma das vantagens apresentada é a obtenção do material de interesse com um alto nível de pureza química.⁶⁵

A preparação deste óxido poroso, com tamanho de poro controlado e elevada área superficial, também tem sido de grande interesse, uma vez que pode ser empregado como filtro, material absorvente, catalisador e suporte catalítico, entre outros.^{65,72}

Tendo em vista a breve descrição deste material, que aponta para sua importância científica e tecnológica, o trabalho descrito nesta Tese visou associar os métodos de modelagem coloidal, descritos anteriormente, ao processo sol-gel para a obtenção do óxido de titânio com microestrutura macroporosa.

1.8.2- ÓXIDO DE SILÍCIO

A sílica – ou óxido de silício – pode ser considerada um polímero inorgânico onde os tetraedros $[\text{SiO}_4]$ são análogos às unidades monoméricas. Cada tetraedro $[\text{SiO}_4]$ é conectado a mais quatro, de modo a formar uma rede onde cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois átomos de silício, sendo denominados átomos de oxigênio “em ponte”. O resultado final leva a redes constituídas pelos tetraedros $[\text{SiO}_4]$ apresentando diferentes geometrias para diferentes polimorfos de sílica.⁷³

A formação de anéis de diferentes tamanhos na rede da sílica é uma das características dos seus polimorfos. Por exemplo, as formas tridimita e cristobalita do SiO_2 apresentam exclusivamente anéis de seis membros com diferentes formatos, enquanto o quartzo possui anéis de seis e oito membros.⁷³

O estado sólido da matéria pode, em princípio, ser constituído por dois grupos de sólidos: os cristalinos e os não-cristalinos. Se átomos, íons ou moléculas formam um arranjo ordenado a longa distância, tem-se um sólido cristalino. Portanto, do ponto de vista estrutural, a principal diferença entre estas possibilidades está nas dimensões (tamanho) da ordem estrutural.⁷³

No caso da sílica, esta pode ser encontrada tanto na forma de seus polimorfos cristalinos, quanto numa forma não-cristalina.

Recentemente, tem aumentado o interesse tanto científico quanto tecnológico por materiais, como a sílica, apresentando morfologia porosa. Materiais passíveis de controle microestrutural são particularmente importantes em aplicações onde o reconhecimento molecular é requerido, como em catálise seletiva de forma, sensores químicos, adsorção seletiva, entre outros.^{74,75}

Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos para a produção de sílica porosa microestruturada vem crescendo devido à potencialidade apresentada para aplicações práticas: catálise, separação, engenharia ambiental, recobrimentos, dispositivos microeletrônicos e óptico-eletrônicos, etc.^{24,75}

No entanto, técnicas experimentais capazes de promover o controle sobre o tamanho, a forma e a distribuição dos poros permanecem um desafio e, nos últimos dez anos vêm sendo investigadas extensivamente.^{24,75}

Importantes avanços foram alcançados com o desenvolvimento das técnicas que empregam moldes na forma de cristais coloidais, associadas ao processo sol-gel, visando a obtenção do controle da porosidade dos materiais.^{4,6,9,21,24}

Nesta direção, considerou-se a sílica um importante material a ser estudado dentro da perspectiva dos sólidos macroporosos ordenados.

1.8.3- ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

O óxido de zircônio – ou zircônia – apresenta três polimorfos bem conhecidos: a fase monoclinica, estável até 1100 °C; a fase tetragonal, a qual surge no caso de tratamentos térmicos próximos de 1200 °C; e a fase cúbica, quando tratado termicamente a aproximadamente 2370 °C. Quando preparado via sol-gel, é obtida a fase amorfa do ZrO_2 .⁷⁶

O ZrO_2 desempenha um importante papel como catalisador industrial, assim como suporte catalítico, devido à sua acidez moderada e capacidade oxidante, além de suas propriedades como trocador iônico.^{77,78}

Por muito tempo, filmes de ZrO_2 vêm sendo estudados devido às interessantes propriedades mecânicas, térmicas e anti-corrosivas. Considerando seu alto índice de refração (2,17), aplicações ópticas também têm sido pesquisadas. Um exemplo a ser citado é sua aplicação em recobrimentos anti-refletivos. O óxido de zircônio também vem sendo empregado na preparação de dispositivos sensores de oxigênio. Recentemente, um grande número de trabalhos envolvendo a preparação de filmes de óxido de zircônio vem sendo desenvolvido, buscando a obtenção de guias de onda. Outro campo de pesquisa envolvendo o óxido de zircônio baseia-se na obtenção de estruturas mesoporosas, visando aplicações na área de catálise.⁷⁷⁻⁸⁰

No que diz respeito ao controle estrutural deste material, um dos objetivos tem sido aumentar o tamanho dos poros, para os sistemas que apresentam uma elevada organização tridimensional de poros.^{1,9,75}

Dadas tais considerações, o trabalho desenvolvido nesta Tese estudou a obtenção do óxido de zircônio macroporoso a partir do uso de sistemas coloidais como molde da macroporosidade.

1.9- COMPÓSITOS

A busca por materiais que apresentam novas propriedades, sejam elas ópticas, eletrônicas, magnéticas, etc., sempre despertou muito interesse. Neste sentido surgiram os denominados compósitos, que podem ser formados por fases orgânicas, inorgânicas, ou pela combinação de fases orgânicas e inorgânicas. Tais sistemas constituem uma classe de materiais onde duas ou

mais substâncias combinam-se e passam a exibir propriedades únicas, as quais não são possíveis de serem obtidas a partir dos seus componentes individuais.

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo a preparação de compósitos, onde uma das fases é constituída por partículas de dimensões nanométricas, têm despertado interesse em vários campos da ciência.⁸¹⁻⁸³

Pesquisas realizadas na última década no campo das nanopartículas têm mostrado que os nanocristais, da ordem de 10 a 200 Å de diâmetro, estão em um estado de transição, apresentando propriedades intermediárias entre a molécula e o retículo cristalino estendido característico de substâncias sólidas (*bulk*). Tais nanopartículas já possuem a geometria interna do sólido estendido (mesma unidade de cela e comprimentos de ligação), mas apresentam propriedades ópticas e eletrônicas muito diferentes. Às variações destas características ópticas e eletrônicas em metais e semicondutores, quando estes encontram-se em dimensões nanométricas, dá-se o nome de efeito de confinamento quântico ou efeito quântico de tamanho.⁸⁴⁻⁸⁸

Assim, como consequência do tamanho finito das nanopartículas, novas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas, de transporte, fotoquímicas, eletroquímicas e catalíticas são esperadas para os nanossistemas, ou seja, as propriedades químicas e físicas de um nanomaterial diferem drasticamente do mesmo enquanto sólido estendido (*bulk*), possibilitando novas aplicações em vários campos tecnológicos.⁸⁴⁻⁸⁹

A literatura reporta várias rotas para a preparação de compósitos e nanopartículas,^{81,82,90} todavia, um método alternativo tem sido o uso de matrizes inorgânicas porosas, como vidros e cerâmicas.^{83,91-94} Nestes sistemas o tamanho e o tipo do microcristalito formado serão determinados pela morfologia, dimensões, textura e natureza química dos poros.

Dentre os materiais passíveis de serem preparados em escala nanométrica, os semicondutores mostram-se de grande interesse. Um exemplo

são os semicondutores da família II-VI, como o CdS, que possuem excelentes propriedades ópticas, sendo um dos grupos mais importantes dentre os materiais óptico-eletrônicos.^{81,95}

Uma vez que o sulfeto de cádmio apresenta o efeito de confinamento quântico, quando em dimensões nanométricas, tem-se a possibilidade de “sintonizar” a energia do *band gap* a partir do controle do tamanho das partículas, atribuindo ao sistema um grande potencial de aplicação. Alguns exemplos: dispositivos para microondas, células fotoquímicas, diodos emissores de luz, janelas transparentes à radiação infravermelha, fotocondutores, sensores, etc.^{81,95-98}

É interessante ressaltar que o valor da energia do *band gap* para o sulfeto de cádmio quando sólido estendido (*bulk*) é próximo de 2,40 eV, podendo variar até 2,99 eV conforme o tamanho de partícula diminui.^{96,98,99} Tal característica é de grande importância uma vez que a região mais intensa do espectro solar encontra-se em aproximadamente 2,6 eV, o que torna o sulfeto de cádmio um material muito atrativo na busca de fotosistemas que possam ser excitados utilizando a região visível do espectro.^{82,83}

De modo geral, as técnicas de síntese mais empregadas na preparação de compósitos contendo nanopartículas semicondutoras de CdS baseiam-se na impregnação de uma matriz hospedeira por sais de cádmio, seguindo-se da passagem do gás H₂S ou imersão em solução de Na₂S.^{83,91,92} Outra metodologia que pode ser citada é a impregnação por um precursor molecular seguido de pirólise.^{81,85,86,99,100}

O estudo de compósitos obtidos a partir de nanopartículas de CdS encapsuladas por zeólitas ou polímeros tem mostrado resultados interessantes como a melhora da fotocondutividade do sistema químico final, bem como o controle das propriedades ópticas de acordo com a concentração e o tamanho das partículas do semicondutor presentes na matriz hospedeira.^{85,86,91} Por

exemplo, o TiO_2 , que vem sendo empregado como semicondutor em células fotoelétricas conversoras de energia solar, apresenta a desvantagem da energia do *band gap* ($\sim 3,2$ eV) estar consideravelmente distante da região mais intensa do espectro solar ($\sim 2,6$ eV), resultando na diminuição da eficiência do sistema.⁸² Visando superar tal problema, comum a diversos óxidos semicondutores de *band gap* largo, pesquisas envolvendo a sensibilização do TiO_2 vêm sendo desenvolvidas. Inicialmente, o TiO_2 constituinte de células solares fotoeletroquímicas foi sensibilizado com monocamadas de corantes capazes de transferir elétrons fotoinduzidos para a banda de condução do óxido; uma nova abordagem envolve a formação de compósitos entre o óxido e *quantum dots* de semicondutores como CdS, PbS, Ag_2S , entre outros, apresentando a vantagem da borda de absorção do material final poder ser ajustada controlando o tamanho dos *quantum dots*.¹⁰¹⁻¹⁰³

A incorporação de sulfeto de cádmio em matrizes de sílica também vem sendo objeto de grande interesse, visando à obtenção de fotocatalisadores, além de materiais para aplicação em óptica e optoeletrônica, tais como materiais luminescentes.^{83,104-106}

Desta forma, estudos envolvendo a preparação e a caracterização de compósitos entre óxidos inorgânicos e semicondutores são de grande relevância e têm atraído muita atenção.

No que diz respeito ao trabalho desenvolvido nesta Tese, os materiais inorgânicos macroporosos foram empregados como matrizes hospedeiras na obtenção de partículas semicondutoras de CdS, visando a avaliação da preparação de compósitos.

Capítulo 2

Objetivos

2.1- OBJETIVOS GERAIS DO TRABALHO

Desde 1985, o Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES, do Instituto de Química da UNICAMP, vem se dedicando aos mais diferentes aspectos da Química do Estado Sólido e Materiais dentro da perspectiva da síntese, caracterização e estudo das propriedades físico-químicas.

No que se refere à temática geral deste trabalho, esta está inserida em diferentes linhas de pesquisa desenvolvidas no LQES, as quais compreendem o controle estrutural e morfológico de matrizes inorgânicas, o uso do processo sol-gel na obtenção de materiais, a interação de matrizes porosas com diferentes classes de materiais, a obtenção de compósitos a partir da geração de partículas suportadas em matrizes inorgânicas, entre outras.

Assim, o trabalho descrito nesta Tese visou complementar, bem como aprofundar, o nível de compreensão e a experiência nos aspectos relacionados às referidas linhas de pesquisa que encontram-se presentes neste trabalho.

2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO TRABALHO

O objetivo do trabalho desenvolvido nesta Tese foi obter matrizes inorgânicas macroporosas, tais como TiO_2 , SiO_2 e ZrO_2 , com elevado controle do tamanho, da forma e da distribuição tridimensional dos poros, através do uso de cristais coloidais, formados a partir de emulsões e látex, como molde da macroporosidade.

O desenvolvimento deste projeto foi dividido nos estudos:

- i) da preparação de emulsões aquosas e não-aquosas;
- ii) da formação de cristais coloidais a partir de emulsões e suspensões de microesferas de poliestireno;
- iii) do uso de ambos os sistemas – emulsões e látex – como molde para a obtenção de matrizes inorgânicas macroporosas;
- iv) das condições de síntese dos diferentes sistemas inorgânicos macroporosos.

Esta Tese também objetivou o estudo da obtenção de compósitos a partir da geração de partículas de CdS sobre as matrizes inorgânicas macroporosas produzidas neste trabalho.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1- EMULSÕES

3.1.1- DESCRIÇÃO GERAL DA PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES

As emulsões foram preparadas a partir de água ou formamida (Nuclear, p.a.) como líquido polar – fase contínua – e isoctano (Aldrich, >99,7%) como líquido apolar – fase dispersa. Antes da emulsificação, o isoctano foi misturado com óleo de silicone (Aldrich) (1-10% em massa). Para estabilizar tais emulsões, utilizou-se um surfactante não-iônico, o copolímero tribloco simétrico poli(etilenoglicol)₂₀-poli(propilenoglicol)₇₀-poli(etilenoglicol)₂₀ com peso molecular relativo igual a 5800 e contendo 30% em massa do monômero etilenoglicol (PEG20-PPG70-PEG20) (Aldrich). A emulsificação foi feita utilizando-se agitador magnético, agitador mecânico (marca Fisatom, modelo 713) e homogeneizador (marca Marconi, modelo MA-102).

3.1.2- DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO DE FRACIONAMENTO DAS EMULSÕES

Após preparada, a emulsão é deixada repousar até ocorrer uma separação de fases caracterizada pela formação de um creme C no topo da emulsão.

Este creme C deve ser separado do restante da emulsão, ou seja, da fase diluída D. Uma vez que o creme C é rico em gotículas de isoctano, apresentando uma fração de volume de óleo Φ de aproximadamente 60%, este deve ser diluído pela adição da fase contínua ao sistema, até atingir uma Φ entre 10 e 20%. Após a diluição, deve-se adicionar o agente floculante, que pode ser tanto o próprio surfactante utilizado na estabilização da emulsão quanto um outro surfactante, para induzir o efeito de depleção atrativo, resultando na formação de um novo creme CC. Todos os cremes obtidos deverão passar por este procedimento até atingirem uma iridescência, característica da monodispersividade das gotículas do sistema, ou até alcançarem um volume insuficiente para a continuação do processo (~ 2 mL).

Quanto à fase diluída D, deve-se adicionar o agente floculante e permitir que repouse até a formação de um novo creme DC e uma nova fase diluída DD, que serão separados e submetidos às mesmas etapas descritas anteriormente.

3.1.3- DESCRIÇÃO DA PREPARAÇÃO E DO FRACIONAMENTO DAS EMULSÕES ESTUDADAS

3.1.3.1- EMULSÃO NÃO-AQUOSA A

O surfactante PEG20-PPG70-PEG20 foi dissolvido em 900 mL de formamida. Em seguida, 100 mL de isoctano contendo 1% em massa de óleo de silicone foram adicionados à solução de formamida, sob agitação magnética. Esta agitação, responsável pela dispersão do isoctano na formamida, foi mantida por um período de 30 minutos. Após este procedimento, obteve-se uma emulsão de coloração branca, com concentração final do PEG20-PPG70-PEG20 de aproximadamente $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\Phi = 10\%$.

Em seguida, deu-se início ao processo de fracionamento, deixando-se a emulsão repousar por 24 horas. Foram separados 84 mL de creme C com uma Φ de aproximadamente 60%. Fez-se a diluição deste adicionando formamida até atingir-se uma Φ de aproximadamente 10% e aumentou-se a concentração do surfactante PEG20-PPG70-PEG (C_s) da ordem de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, uma vez que este foi usado como agente floculante. Deixou-se repousar por 24 horas.

Quanto à fase diluída D gerada inicialmente, esta também repousou por 24 horas após ter sua concentração de PEG20-PPG70-PEG (C_s) aumentada da ordem de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Cada creme formado foi diluído com formamida, sendo sua C_s aumentada da ordem de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, até que o volume de creme obtido fosse insuficiente para continuar. Da mesma forma procedeu-se com as fases diluídas, cuja C_s foi sendo aumentada, até que não fossem mais gerados novos cremes.

3.1.3.2- EMULSÃO NÃO-AQUOSA B

O surfactante PEG20-PPG70-PEG20 foi dissolvido em 85 mL de formamida. Em seguida, 15 mL de isoctano contendo 1% em massa de óleo de silicone foram adicionados à solução de formamida, sob agitação magnética, que foi mantida por um período de 30 minutos. Após este procedimento, obteve-se uma emulsão de coloração branca, com concentração final do PEG20-PPG70-PEG20 de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\Phi = 15\%$. Depois, esta emulsão foi submetida a 30 minutos de agitação vigorosa, com o auxílio do agitador mecânico.

Por fim, a emulsão foi colocada em um recipiente acoplado a um funil contendo uma membrana de filtração com tamanho de poro igual a $1,6 \mu\text{m}$ (Advantec MFS, Inc – GA55). Neste recipiente, foi introduzido N_2 de modo a “conduzir” a emulsão através da membrana.

3.1.3.3- EMULSÃO AQUOSA A

O surfactante PEG20-PPG70-PEG20 foi dissolvido em 90 mL de água. Em seguida, adicionaram-se 150 mL de isoctano contendo 1% em massa de óleo de silicone. Com o auxílio do agitador mecânico Fisatom, deixou-se sob forte agitação por um período de 90 minutos. Posteriormente, a emulsão foi submetida a mais duas etapas de agitação pelo período de 1 hora. Por fim, foi submetida a uma última etapa de agitação pelo período de 3 horas.

Em seguida, foi dado início ao processo de fracionamento diluindo-se a emulsão para 1 litro, com 760 mL de água contendo dodecil sulfato de sódio (SDS) (Synth, >90%) dissolvido. A concentração do agente flocculante adicionado foi de aproximadamente $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Após o sistema ter sido diluído, deixou-se repousar por 1 hora e isolou-se o creme C da fase diluída D. Aumentou-se a concentração de SDS da fase diluída D em aproximadamente $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e, 24 horas depois, separou-se o creme DC da fase diluída DD.

A concentração de SDS da fase DD foi aumentada em $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e deixou-se repousar por 24 horas. Após esse período não houve formação de creme. Então, adicionou-se mais $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS e deixou-se repousar por mais 24 horas. Entretanto, a amostra permaneceu inalterada. A concentração de SDS foi novamente aumentada em $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, mas a fase DD não apresentou separação de fases.

O creme DC foi diluído com água até uma Φ próxima de 15% e sua concentração de SDS foi aumentada da ordem de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Uma hora depois, isolou-se o creme DCC (22,5 mL) da fase diluída DCD (61 mL).

A concentração de SDS da fase diluída DCD foi aumentada da ordem de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e, após 24 horas de repouso, separou-se uma fase diluída DCDD (59 mL) e um creme DCDC (2 mL) – este último não foi mais processado devido ao volume obtido.

À fase DCDD foram acrescentados $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS e, após 24 horas de repouso, não se observou separação de fases. Então, aumentou-se a concentração de SDS em $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto, não houve a formação de creme a partir desta fase diluída.

O creme DCC foi diluído com água até uma Φ próxima de 15% e a concentração de SDS foi aumentada da ordem de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Deixou-se repousar por 24 horas e, então, isolou-se o creme DCCC (19 mL) da fase diluída DCCD (58 mL) que, mesmo após aumentada a concentração de SDS da ordem de $6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ não apresentou mais a formação de creme.

O creme DCCC foi diluído com água até uma Φ de 15%, sendo a concentração de SDS aumentada de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Cerca de 24 horas depois obteve-se o creme DCCCC e uma fase diluída que não levou a uma nova separação de fases.

3.1.3.4- EMULSÃO AQUOSA B

O surfactante PEG20-PPG70-PEG20 foi dissolvido em 100 mL de água. Em seguida, 200 mL de isoctano contendo 5% em massa de óleo de silicone foram adicionados à solução de aquosa. As soluções foram emulsificadas com o auxílio do homogeneizador a 22.000 rpm por 2 horas. Após este procedimento, os 300 mL da emulsão foram diluídos para 1 litro, resultando em uma emulsão de coloração branca, com concentração de PEG20-PPG70-PEG20 próxima de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e fração de volume de óleo (Φ) igual a 20%.

Em seguida, iniciou-se o processo de fracionamento, deixando-se a emulsão repousar até ocorrer uma separação de fases caracterizada pela formação de um creme C no topo da emulsão. Este creme C foi separado do restante da emulsão – a então denominada “fase diluída D” – e descartado.

À fase diluída D foram adicionados cerca de $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dodecilsulfato de sódio (SDS), aqui empregado como agente floculante para induzir o efeito de depleção atrativo, levando a uma nova separação de fases. Deixou-se repousar até a formação de um novo creme DC, que foi separado da fase diluída DD. Cada fase diluída formada teve sua concentração de SDS aumentada da ordem de $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ até que novos cremes não fossem mais gerados.

Quanto aos cremes obtidos, estes foram diluídos com uma solução aquosa $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PEG20-PPG70-PEG20 para uma Φ próxima de 20%,

sendo a concentração do agente flocculante SDS aumentada da ordem de $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, até a obtenção do creme desejado ou até que o volume obtido fosse insuficiente para continuar o processo de fracionamento.

As amostras geradas pelo processo de fracionamento são apresentadas no esquema da Figura 3.1.1.



Figura 3.1.1- Representação esquemática das amostras obtidas durante o processo de fracionamento (cremes em vermelho e fases diluídas em azul).

3.1.3.5- EMULSÃO AQUOSA C

O surfactante PEG20-PPG70-PEG20 foi dissolvido em 150 mL de água. Em seguida, 200 mL de isoctano contendo 10% em massa de óleo de silicone foram adicionados à solução aquosa. As soluções foram emulsificadas com o auxílio de um homogeneizador Marconi modelo MA-102 a 22.000 rpm por 2 horas. Após este procedimento, os 350 mL da emulsão foram diluídos para 1 litro, resultando em uma emulsão de coloração branca, com concentração de PEG20-PPG70-PEG20 próxima de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e fração de volume de óleo (Φ) igual a 20%.

Em seguida, iniciou-se o processo de fracionamento, deixando-se a emulsão repousar até ocorrer uma separação de fases caracterizada pela

formação de um creme C no topo da emulsão. Este creme C foi separado do restante da emulsão, a então denominada “fase diluída D”.

À fase diluída D foram adicionados cerca de $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de dodecil sulfato de sódio (SDS) e deixou-se repousar até a formação de um novo creme DC, que foi separado da fase diluída DD. Cada fase diluída formada teve sua concentração de SDS aumentada da ordem de $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ até que novos cremes não fossem mais gerados.

Quanto aos cremes obtidos, apresentando uma fração de volume de óleo (Φ) de aproximadamente 60 %, estes foram diluídos com uma solução aquosa $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PEG20-PPG70-PEG20 para uma Φ próxima de 20 %, sendo a concentração de SDS aumentada da ordem de $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, até a obtenção do creme desejado ou até que o volume obtido fosse insuficiente para continuar o processo de fracionamento.

As amostras geradas por dois processos de fracionamento executados são apresentadas nos esquemas das Figuras 3.1.2 e 3.1.3.

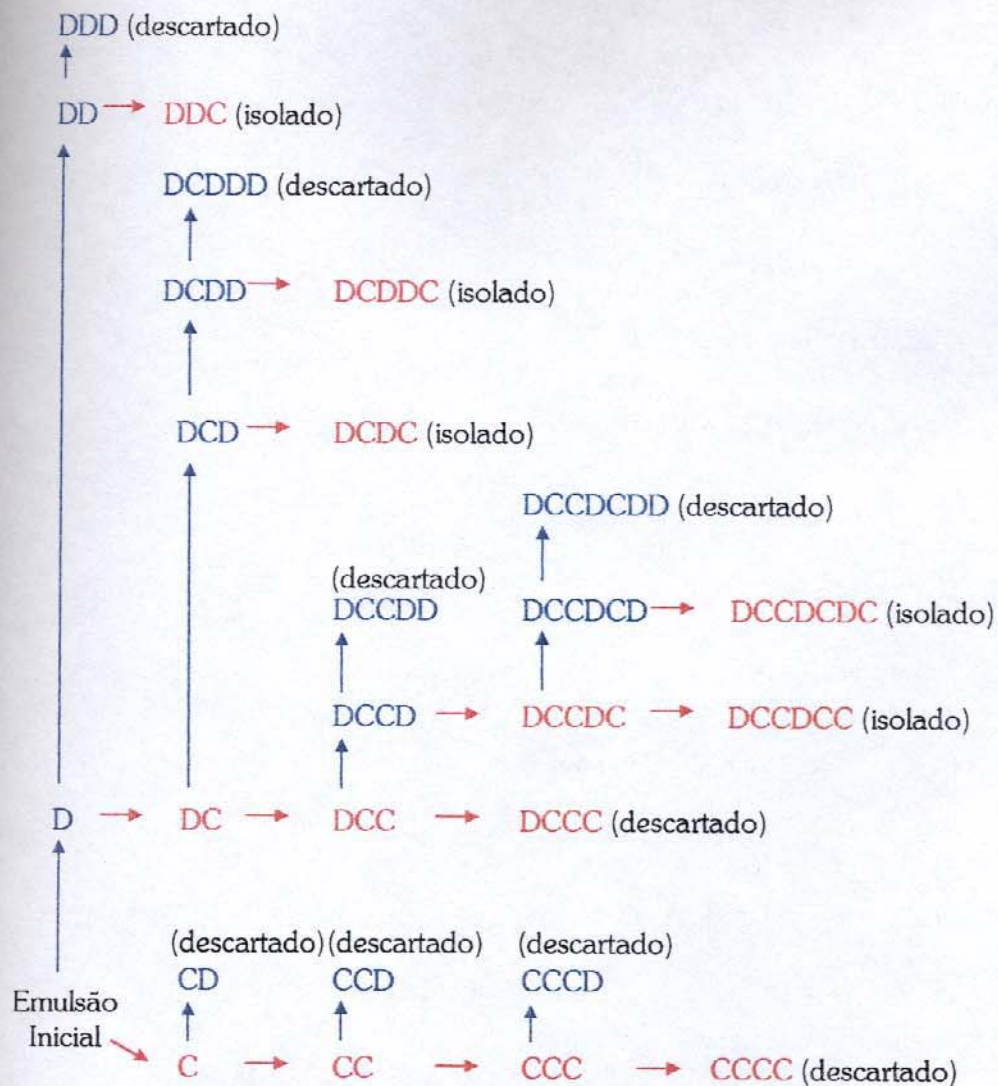


Figura 3.1.2- Representação esquemática das amostras obtidas durante o processo de fracionamento (cremes em vermelho e fases diluídas em azul).

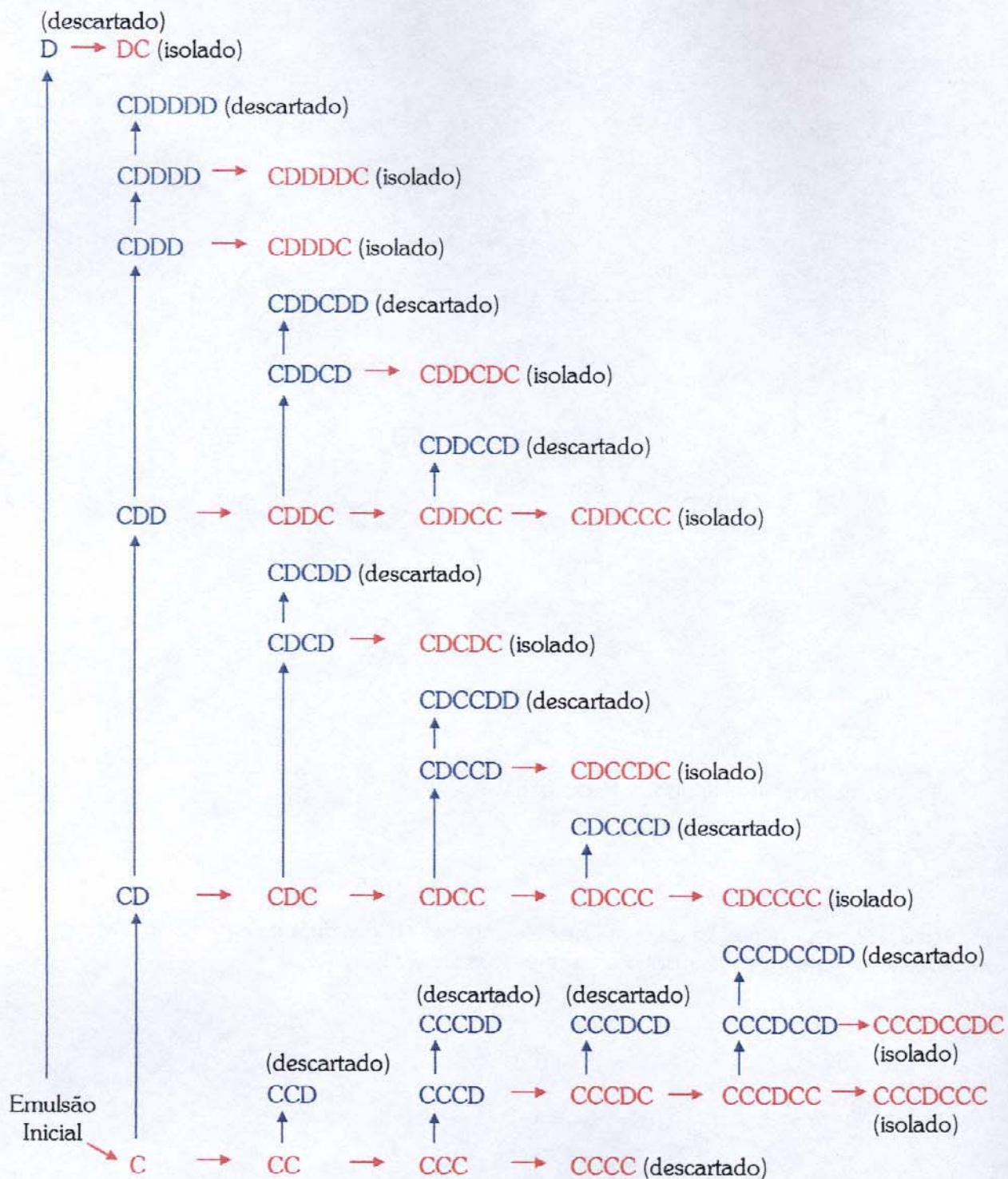


Figura 3.1.3- Representação esquemática das amostras obtidas durante o processo de fracionamento (cremes em vermelho e fases diluídas em azul).

3.1.4- EMULSÕES AQUOSAS COM DIFERENTES QUANTIDADES DO ÓLEO DE SILICONE ADICIONADAS AO ISOCTANO

Foram preparadas emulsões de isoctano em água onde a porcentagem em massa do óleo de silicone adicionado ao isoctano apresentou os seguintes valores: 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 %.

Para isso, massas adequadas do óleo de silicone foram pesadas e misturadas a 15 mL de isoctano, com o auxílio de agitação magnética. Em seguida, este isoctano foi adicionado a 85 mL de uma solução aquosa contendo aproximadamente 1×10^{-3} mol L⁻¹ do surfactante PEG20-PPG70-PEG20. Com o auxílio do agitador mecânico Fisatom esta mistura foi emulsificada por 30 minutos.

3.1.5- PROCEDIMENTO DE LAVAGEM DA EMULSÃO AQUOSA COM FORMAMIDA

Aproximadamente 2 mL do creme de interesse, preparado conforme descrito nos itens 3.1.3.3, 3.1.3.4 e 3.1.3.5, foram colocados em tubos de centrífuga. Em seguida, foram adicionados 2 mL de uma solução 1×10^{-3} mol L⁻¹ de PEG20-PPG70-PEG20 em formamida. A mistura foi agitada manualmente, centrifugada por 20 minutos a 2.500 rpm, sendo o líquido restante no fundo dos tubos após a centrifugação retirado com o auxílio de uma seringa e descartado. Este procedimento foi repetido, mais uma vez, no creme que permaneceu nos tubos de centrífuga.

3.2- PREPARAÇÃO DAS MATRIZES MACROPOROSAS POR MODELAGEM VIA EMULSÃO

3.2.1- TRATAMENTO DO TETRAISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO (IV)

O tetraisopropóxido de titânio (IV) – $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ – (Aldrich, 97%) foi tratado com um agente quelante, a acetilacetona (acac) (Merck, >99,5%) segundo a reação:



Em seguida, a solução obtida foi destilada sob vácuo, com aquecimento brando ($\sim 45^\circ\text{C}$), para remover o isopropanol (Pr^iOH) formado no meio reacional.

3.2.2- PREPARAÇÃO DO TiO_2 MACROPOROSO EM MEIO NÃO-AQUOSO

Cerca de 0,1 mL do tetraisopropóxido de titânio (IV), tratado com acetilacetona e destilado, foram adicionados em tubos de centrífuga contendo o creme de interesse lavado com formamida (conforme descrito no item 3.1.5). Estes tubos foram agitados manualmente e centrifugados por 20 minutos a 2.500 rpm, sendo o líquido existente no fundo dos tubos após a centrifugação retirado com o auxílio de uma seringa e descartado. Em seguida, os tubos de centrífuga contendo o creme misturado ao precursor do TiO_2 foram submetidos a diferentes condições reacionais, por 24 horas, conforme mostra a Tabela 3.2.1. Por fim, as amostras foram secas a $\sim 50^\circ\text{C}$ e submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, em cadinhos de alumina e fornos tipo mufla, pelo período de 8 horas.

Tabela 3.2.1- Nomenclatura das amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso, diferentes condições reacionais de temperatura e atmosfera, bem como a temperatura do tratamento térmico final

Nome das amostras	Condições reacionais		Tratamento térmico
	Atmosfera	Temperatura	
Ti/F/Ar/27/600	ar	27 °C	600 °C
Ti/F/Ar/50/600	ar	50 °C	600 °C
Ti/F/ NH_3 /27/600	NH_3	27 °C	600 °C
Ti/F/ NH_3 /50/600	NH_3	50 °C	600 °C
Ti/F/ NH_3 /50/450	NH_3	50 °C	450 °C
Ti/F/ NH_3 /50/800	NH_3	50 °C	800 °C

3.2.3- PREPARAÇÃO DO TiO_2 MACROPOROSO EM MEIO AQUOSO

Aproximadamente 2 mL do creme de interesse foram centrifugados por 15 minutos a 2.700 rpm, sendo o excesso de água presente no fundo dos tubos retirado com o auxílio de uma seringa e descartado no final desta etapa. Ao creme centrifugado foram adicionados cerca de 0,1 mL do tetraisopropóxido de titânio (IV), tratado com acetilacetona e destilado. Estes tubos foram agitados manualmente, centrifugados por 15 minutos a 2.700 rpm, sendo o líquido existente no fundo dos tubos após a centrifugação retirado com o auxílio de uma seringa e descartado. Em seguida, as amostras foram mantidas sob atmosfera de NH_3 , à temperatura de 50 °C, pelo período de 24 horas. Por fim, foram secas a ~50 °C e submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, em cadinhos de alumina e fornos tipo mufla, pelo período de 8 horas (Tabela 3.2.2).

Tabela 3.2.2- Nomenclatura das amostras de TiO_2 preparadas em meio aquoso e as diferentes temperaturas do tratamento térmico final

Nome das amostras	Tratamento térmico
Ti/A/ NH_3 /50/120	120 °C
Ti/A/ NH_3 /50/450	450 °C
Ti/A/ NH_3 /50/600	600 °C
Ti/A/ NH_3 /50/800	800 °C
Ti/A/ NH_3 /50/1000*	1000 °C

* O tratamento térmico desta amostra foi realizado pelo período de 2 horas.

3.2.4- PREPARAÇÃO DO SiO_2 MACROPOROSO EM MEIO NÃO-AQUOSO

Cerca de 0,1 mL de tetrametilortosilicato (TMOS) (Aldrich, >99%) foram adicionados em tubos de centrífuga contendo o creme de interesse lavado com formamida (conforme descrito no item 3.1.5). Estes tubos foram agitados manualmente e centrifugados por 20 minutos a 2.500 rpm, sendo o líquido restante no fundo dos tubos após a centrifugação retirado com o auxílio de uma seringa e descartado. Em seguida, os tubos de centrífuga, contendo o creme misturado ao precursor do SiO_2 , foram submetidos a diferentes condições reacionais, por 24 horas, conforme mostra a Tabela 3.2.3. Por fim, as amostras foram secas a ~ 50 °C e submetidas a tratamento térmico na temperatura de 600 °C, em cadinhos de alumina e fornos tipo mufla, pelo período de 8 horas.

Tabela 3.2.3- Nomenclatura das amostras de SiO_2 preparadas em meio não-aquoso e as diferentes condições reacionais de temperatura e atmosfera

Nome das amostras	Condições reacionais	
	Atmosfera	Temperatura
Si/F/Ar/27	ar	27 °C
Si/F/Ar/50	ar	50 °C
Si/F/ NH_3 /27	NH_3	27 °C
Si/F/ NH_3 /50	NH_3	50 °C

3.2.5- PREPARAÇÃO DO SiO_2 MACROPOROSO EM MEIO AQUOSO

Aproximadamente 2 mL do creme de interesse foram centrifugados por 15 minutos a 2.700 rpm, sendo o excesso de água presente no fundo dos tubos retirado com o auxílio de uma seringa e descartado ao final desta etapa. Ao creme centrifugado foram adicionados cerca de 0,1 mL do tetrametilortosilicato. Estes tubos foram agitados manualmente, centrifugados por 15 minutos a 2.700 rpm, sendo o líquido restante no fundo dos tubos após a centrifugação retirado com o auxílio de uma seringa e descartado. Em seguida, as amostras foram mantidas sob atmosfera de NH_3 , à temperatura de 50 °C, pelo período de 24 horas. Por fim, foram secas a ~50 °C e submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, em cadinhos de alumina e fornos tipo mufla, pelo período de 8 horas (Tabela 3.2.4).

Tabela 3.2.4- Nomenclatura das amostras de SiO_2 preparadas em meio aquoso e as diferentes temperaturas do tratamento térmico final

Nome das amostras	Tratamento térmico
Si/A/450	450 °C
Si/A/800	800 °C

3.3- PREPARAÇÃO DAS MATRIZES MACROPOROSAS POR MODELAGEM VIA LÁTEX

3.3.1- PREPARAÇÃO DO MACROCRISTAL DE LÁTEX

As suspensões aquosas contendo microesferas de poliestireno foram adquiridas da Bangs Laboratories, INC. (EUA), com diâmetros de 0,38 e 0,78 μm , apresentando 10% em massa do sólido.

Inicialmente, 300 μL da suspensão coloidal de poliestireno foram colocados em tubos de vidro com 5 cm de altura e diâmetro interno igual a 5 mm. Em seguida, centrifugou-se por 3 horas a 3.000 rpm e, então, as esferas de látex empacotadas foram submetidas à secagem sob pressão reduzida por 3-5 horas.

3.3.2- PREPARAÇÃO DO TiO_2 MACROPOROSO

As amostras de TiO_2 foram preparadas a partir dos seguintes precursores:

- i) tetraisopropóxido de titânio (IV) puro;
- ii) tetraisopropóxido de titânio (IV) tratado com acetilacetona em uma razão molar de Ti/acac igual a 1:2, seguido de diluição com isopropanol 1:1 v/v.

Com o auxílio de uma seringa ou pipeta automática, o precursor do TiO_2 foi adicionado às esferas de látex empacotadas e secas. Deixou-se ao ar por 24 horas. Por fim, foi realizado o tratamento térmico a diferentes temperaturas por 8 horas (Tabela 3.3.1).

Tabela 3.3.1- Nomenclatura das amostras de TiO_2 obtidas por modelagem via látex, precursor do TiO_2 empregado, diâmetro das esferas de látex e as diferentes temperaturas do tratamento térmico final

Nome das amostras	Precursor usado	Diâmetro do látex (μm)	Tratamento térmico ($^{\circ}\text{C}$)
Ti/L/P/3/600	(i)	0,38	600
Ti/L/P/7/600	(i)	0,78	600
Ti/L/3/600	(ii)	0,38	600
Ti/L/3/800*	(ii)	0,38	800
Ti/L/3/1000*	(ii)	0,38	1000
Ti/L/7/600	(ii)	0,78	600
Ti/L/7/800	(ii)	0,78	800
Ti/L/7/1000**	(ii)	0,78	1000

* O tratamento térmico destas amostras foi realizado pelo período de 1 hora.

** O tratamento térmico desta amostra foi realizado pelo período de 2 horas.

3.3.3- PREPARAÇÃO DO SiO_2 MACROPOROSO

Com o auxílio de uma seringa ou pipeta automática, o tetrametilortossilicato diluído com isopropanol numa razão de 1:1 v/v foi adicionado às esferas de látex empacotadas e secas (diâmetro de 0,38 μm). Deixou-se ao ar por 24 horas. Por fim, foi realizado o tratamento térmico a 600 $^{\circ}\text{C}$ por 8 horas. A amostra foi denominada Si/L/38.

3.3.4- PREPARAÇÃO DO ZrO_2 MACROPOROSO

Com o auxílio de uma seringa ou pipeta automática, o n-propóxido de zircônio (Strem, 23-28% de álcool livre) diluído com isopropanol numa razão de 1:1 v/v foi adicionado às esferas de látex empacotadas e secas (diâmetro de 0,38 μm). Deixou-se ao ar por 24 horas. Por fim, foi realizado o tratamento térmico a 600 °C por 8 horas, a 800 e 1000 °C por 1 hora. As amostras foram denominadas Zr/600, Zr/800 e Zr/1000, respectivamente.

3.4- PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS MATRIZ INORGÂNICA/SULFETO DE CÁDMIO

3.4.1- $TiO_2/CdS-H_2S$ E $SiO_2/CdS-H_2S$

Inicialmente, amostras dos óxidos de titânio e de silício, obtidas por modelagem *via* emulsão, foram imersas em solução aquosa de cloreto de cádmio 0,05 mol L⁻¹ por 12 horas e secas sob vácuo por 5 horas. Em seguida, estas foram expostas a H₂S gasoso pelo período de 2 horas.

3.4.2- $TiO_2/CdS-H_2S/CdCl_2$

Inicialmente, a amostra de óxido de titânio, obtida por modelagem *via* emulsão, foi imersa em solução aquosa de cloreto de cádmio 0,05 mol L⁻¹ por 12 horas. Em seguida, passou-se H₂S gasoso por 2 horas pelo sistema contendo a amostra de TiO₂ mergulhada na solução de CdCl₂. Por fim, secou-se sob vácuo por 5 horas.

3.4.3- $\text{TiO}_2/\text{CdS}-\text{Na}_2\text{S}$ E $\text{SiO}_2/\text{CdS}-\text{Na}_2\text{S}$

Inicialmente, amostras dos óxido de titânio e de silício, obtidas por modelagem *via* emulsão, foram imersas em solução aquosa de cloreto de cádmio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ por 12 horas e secas sob vácuo por 5 horas. Em seguida, estas foram imersas em solução aquosa de sulfeto de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ por 15 minutos e secas sob vácuo por 5 horas.

3.4.4- $\text{TiO}_2/\text{CdS}-200$ E $\text{SiO}_2/\text{CdS}-200$

Amostras dos óxido de titânio e de silício, obtidas por modelagem *via* emulsão, foram imersas em uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de um precursor molecular para CdS, o ditiocarbamato de cádmio $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2$, dissolvido em piridina, pelo período de 18 horas. Em seguida, secou-se sob vácuo por 5 horas e submeteu-se a tratamento térmico a 200°C por 2 horas.

3.5- MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1- MEDIDA DA TENSÃO SUPERFICIAL (γ)

Foram preparadas soluções com concentrações entre 6×10^{-3} e $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do surfactante PEG20-PPG70-PEG20 em formamida. Estas soluções foram mantidas em um banho a 25°C e as medidas de tensão superficial foram feitas em um tensiômetro KSV Sigma 701, acoplado a um computador para a aquisição de dados.

3.5.2- MICROSCOPIA ÓPTICA

As amostras foram gotejadas sobre uma lâmina de microscópio e recobertas por uma lamínula. As imagens foram obtidas usando um microscópio óptico da marca Nikon, modelo Eclipse E 800, acoplado a um monitor e uma *color video printer* Sony.

3.5.3- DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X foram obtidos num difratômetro marca Shimadzu, modelo XRD-6000, operando em modo varredura com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), gerada a 40 kV e com corrente de 30 mA. Utilizou-se, também, um difratômetro marca Rigaku – RINT 2000. A calibração do ângulo de varredura (2θ) foi feita usando-se silício policristalino. Os difratogramas foram obtidos para as amostras na forma de pó, empregando-se um porta-amostra de vidro.

3.5.4- ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros infravermelho foram obtidos num espectrômetro com transformada de Fourier marca Bomem MB-Series, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações, a partir dos sólidos amostrados sob a forma de pastilhas de KBr.

3.5.5- ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrofotômetro marca Renishaw, modelo System 3000 com resolução de $0,2 \text{ cm}^{-1}$, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de $1 \text{ }\mu\text{m}$. Utilizou-se um laser de He-Ne, emitindo em $632,8 \text{ nm}$, com potência de incidência na amostra igual a 8 mW . Os espectros foram obtidos para amostras tanto na forma de pó como de pequenos monolitos, com acumulações espectrais variando de 3 a 30 .

3.5.6- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM T-300, com um analisador de raios X acoplado (X-Ray Analyzer Series II-Noran Instruments). Utilizou-se, também, microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM 6360LV e um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo marca Jeol, modelo JSM 6340F.

As amostragens para microscopia foram preparadas a partir de um fragmento das amostras fixado sobre o porta-amostra com uma fita adesiva de carbono (Ted Pella, Inc.) e cola de prata. Após a fixação as amostras foram cobertas com uma camada de carbono, seguida por outra de ouro obtida pela técnica de “sputtering”, utilizando o equipamento Bal-Tec MED 020.

3.5.7- ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-VIS

Os espectros de reflectância difusa foram adquiridos para as amostras na forma de pó, em uma cela constituída por duas lâminas de quartzo, utilizando BaSO₄ como referência, na região de 200 a 800 nm, em um equipamento Varian UV-Vis-NIR Spectrophotometer Cary 5G.

3.5.8- TERMOGRAVIMETRIA

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento TA Instruments, modelo TGA 2050, em porta-amostra de alumina, com taxa de aquecimento de 10° min⁻¹, sob fluxo de argônio com vazão de 50 mL min⁻¹.

3.5.9- ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

As medidas de análise térmica diferencial foram realizadas em um equipamento marca TA Instruments, modelo 1600 DTA, em porta-amostra de platina, com taxa de aquecimento de 10° min⁻¹, sob fluxo de argônio com vazão de 50 mL min⁻¹.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1- ESTUDO DAS VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA OBTENÇÃO DE EMULSÕES COM DIÂMETRO DE GOTÍCULA CONTROLADO

4.1.1 – ESTUDOS REALIZADOS COM EMULSÕES NÃO-AQUOSAS

A água tem sido empregada como uma das fases líquidas na grande maioria dos estudos envolvendo emulsões. Nos casos em que a presença da água é indesejável, esta tem sido substituída por outros compostos polares, resultando em emulsões não-aquosas.

No trabalho descrito nesta Tese, emulsões não-aquosas foram preparadas com formamida como líquido polar (fase contínua) e isoctano como o óleo constituinte da fase dispersa. Antes da emulsificação, o isoctano foi misturado com aproximadamente 1% em massa de óleo de silicone. Este procedimento tem a finalidade de prevenir o *ripening* de Ostwald, como explicado anteriormente (item 1.7), uma vez que o óleo de silicone não é solúvel em meios polares como a formamida. O surfactante empregado foi o copolímero tribloco simétrico PEG20-PPG70-PEG20, que é capaz de estabilizar esta emulsão contra a coalescência por tempo indeterminado.³⁷

Os trabalhos de Imhof e Pine,^{4,6,8,37} nos quais esta etapa do projeto foi baseada, não relatam as condições de obtenção da emulsão de isoctano em

formamida, tais como: concentração do surfactante, quantidade dos reagentes, ordem e velocidade de adição, tempo e velocidade de agitação, etc. Assim, os experimentos aqui realizados também foram baseados em informações contidas em trabalhos que tratam do processo de fracionamento de emulsões.^{35,36,51,53,54}

A primeira informação de interesse, obtida a partir dos trabalhos de fracionamento, é a concentração inicial do surfactante, que deve ser superior à concentração micelar crítica (CMC). Assim, o primeiro passo foi encontrar o valor da CMC para o PEG20-PPG70-PEG20 em formamida.

Para isso, fez-se a medida da tensão superficial (γ) de soluções do surfactante em formamida, para diferentes concentrações do PEG20-PPG70-PEG20 (C_s). Em seguida, construiu-se um gráfico da γ em função do $\ln(C_s)$ e traçou-se duas retas: uma que passa pelos pontos do gráfico onde a γ permanece constante frente à variação da C_s , e outra pelos pontos onde γ varia em função da C_s . A concentração de surfactante onde ocorre o encontro destas retas constitui a CMC.⁴⁰ A Figura 4.1.1 apresenta o gráfico da γ versus $\ln(C_s)$, sendo a CMC próxima de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Frente a tal resultado, optou-se por utilizar uma concentração inicial de PEG20-PPG70-PEG20 igual a $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na preparação das emulsões.

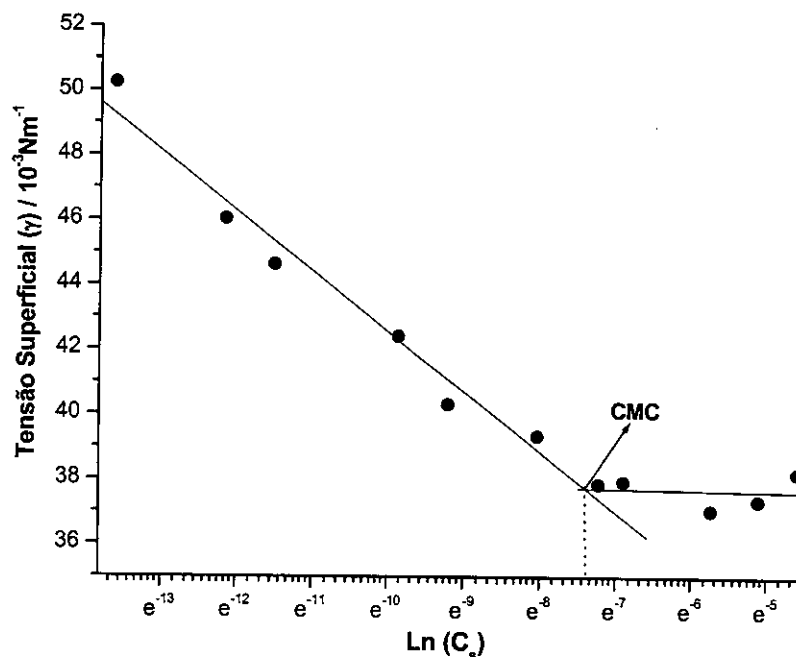


Figura 4.1.1- Gráfico da medida de tensão superficial (γ) para soluções de PEG20-PPG70-PEG20 em formamida, em função do $\ln$ da concentração do surfactante (C_s).

A segunda informação de interesse, presente nos artigos que descrevem a técnica de fracionamento, refere-se à fração de volume de óleo (Φ) adicionada inicialmente na emulsão. Esta fração de volume de óleo é a porcentagem, em volume, do óleo ou fase dispersa que é adicionado na emulsão. Na maioria das vezes, é definida como $\Phi = V_i / (V_i + V_e)$, onde V_i é o volume da fase interna (ou dispersa) e V_e é o volume da fase externa (ou contínua).¹⁰⁷ Segundo Bibette,⁵⁴ a porcentagem da fase dispersa pode variar de 1 a 40% em massa, todavia deve permanecer, preferencialmente, entre 4 e 15%. Por isso, a fração de volume de óleo empregada na preparação das emulsões permaneceu entre 10 e 15% durante a realização destes experimentos.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos a partir dos estudos realizados com as emulsões não-aquosas.

4.1.1.1- PREPARAÇÃO DA EMULSÃO NÃO-AQUOSA A E SEU POSTERIOR FRACIONAMENTO

Depois de ser preparada (item 3.1.3.1), a emulsão não-aquosa A foi deixada repousar para que houvesse uma separação de fases resultando na formação de um creme. Este deveria surgir devido ao mecanismo de depleção já discutido (item 1.7), que leva à ocorrência de agregados constituídos preferencialmente por gotículas de isoctano maiores, que separam-se do restante da emulsão devido à ação da gravidade. Este creme é denominado fase sólida, e é rico em isoctano (~60%). A fase pobre em isoctano é denominada fase diluída ou *bottom phase* – a fase do fundo.

Observou-se que, em menos de 15 minutos, um creme se separou do restante da emulsão. Assim mesmo permitiu-se que o sistema repousasse aproximadamente 24 horas, como sugerido pela literatura.⁵³ É importante ressaltar que experimentos variando o período de repouso das amostras, de 1 até 24 hora, também foram feitos. Entretanto, nenhuma mudança significativa foi observada nestes experimentos.

Em seguida, deu-se início ao processo de fracionamento da emulsão que consiste, inicialmente, na separação da fase diluída D do creme C formado. Após a separação, a fase diluída D teve a sua concentração do surfactante aumentada, de modo a induzir a floculação das gotículas de isoctano que permaneceram nesta fase, levando à formação de um novo creme DC e uma nova fase diluída DD. Com a nova fase diluída DD aplicou-se o mesmo procedimento realizado anteriormente com a fase D e, assim, procedeu-se com todas as fases diluídas obtidas, até que estas não mais gerassem cremes com o aumento da C_s .

Quanto ao creme C, com uma fração de volume de óleo de aproximadamente 60%, conforme descrito na literatura,⁶ este foi diluído com

formamida até uma Φ próxima de 10%. Em seguida, sua concentração de surfactante também foi elevada para induzir o efeito de depleção atrativo, levando à formação de um novo creme CC e uma nova fase diluída CD. O procedimento realizado com a fase diluída CD foi o mesmo descrito no parágrafo anterior, enquanto que, com o novo creme CC procedeu-se exatamente como descrito para o creme C. Tal procedimento foi aplicado aos cremes gerados até que estes atingiram um volume insuficiente para dar continuidade ao fracionamento.

Na Figura 4.1.2 é apresentado um esquema contendo as amostras obtidas neste processo. Observa-se que, da emulsão inicial, foram separadas as fases D e C. A fase diluída D gerou novas fases, a diluída DD e o creme DC, mas a fase DD não levou à formação de um novo creme após aumentar-se a C_s , como desejado. Provavelmente, este comportamento tenha sido resultado da baixa concentração de gotículas de isoctano ainda presentes nesta fase diluída.

Ainda segundo Bibette,⁵³ espera-se formação de creme até na fase DDDD, de modo que as gotículas maiores sejam retiradas preferencialmente e o fracionamento ocorra a cada nova separação de fases. A interrupção sofrida neste processo indica que a separação das gotículas de acordo com seus diâmetros não está acontecendo conforme sugerido pelo autor.

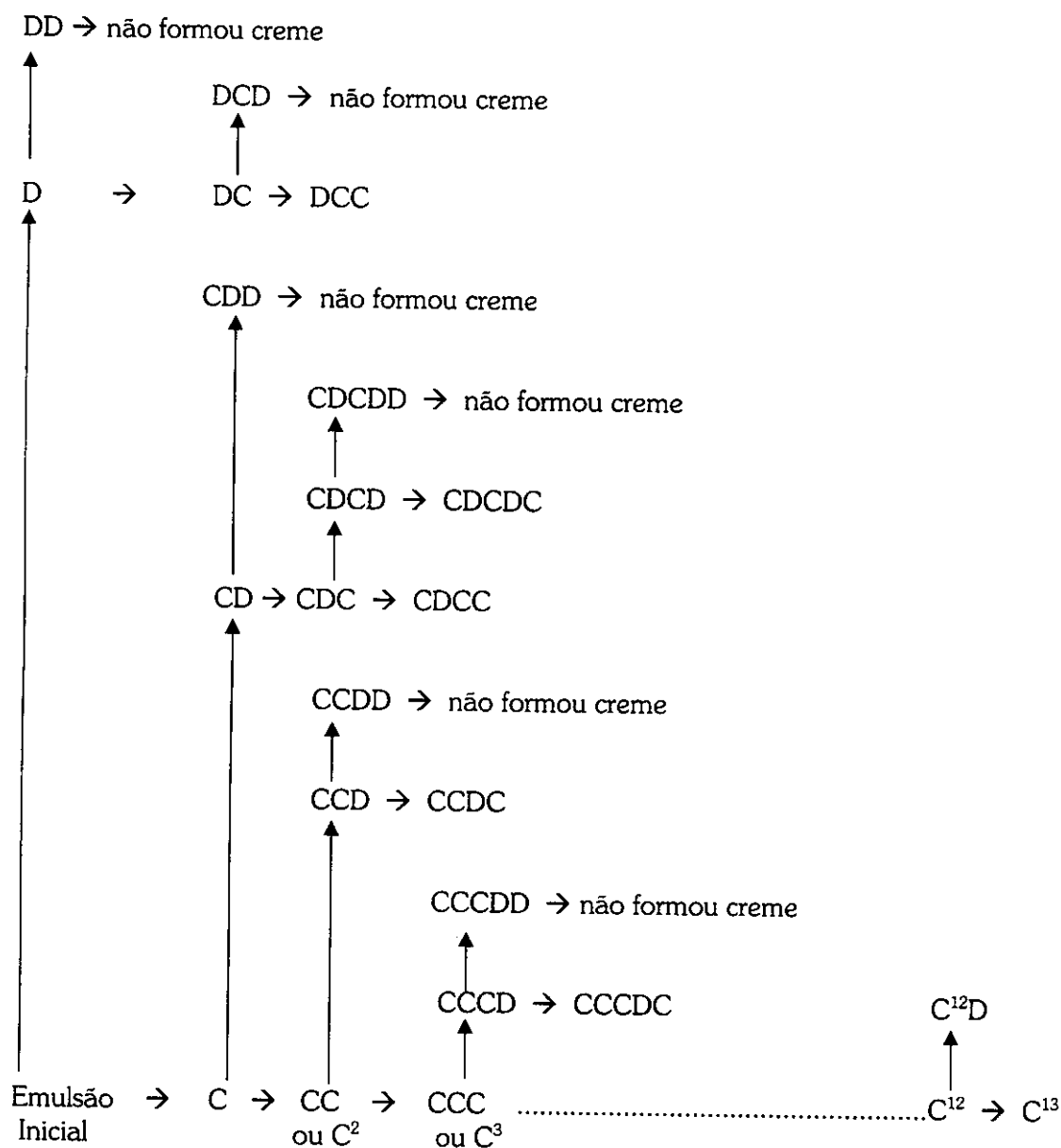


Figura 4.1.2- Representação esquemática das frações obtidas durante o processo de fracionamento da emulsão não-aquosa.

Durante as etapas do fracionamento, as amostras foram observadas em um microscópio óptico e a Figura 4.1.3 mostra algumas das imagens obtidas. A primeira informação de interesse é a larga distribuição do tamanho das gotículas, que varia de 2 até 70 μm . Além disso, uma vez que as gotículas maiores devem ser agrupadas preferencialmente nos cremes formados,

esperava-se que a amostra DCC (Figura 4.1.3 A) – proveniente da fase diluída D – apresentasse diâmetros menores que a amostra C⁷DC – obtida a partir do creme C. Contudo, a amostra DCC apresenta gotículas cujos diâmetros alcançam 70 μm , enquanto na amostra C⁷DC não são observados diâmetros superiores a 25 μm . Quanto à amostra C⁷DC, também esperava-se uma certa monodispersividade, devido às etapas de fracionamento já executadas a esta fração da emulsão. A imagem obtida por microscopia óptica, porém, mostra uma larga faixa de tamanhos para as gotículas (Figura 4.1.3 B).

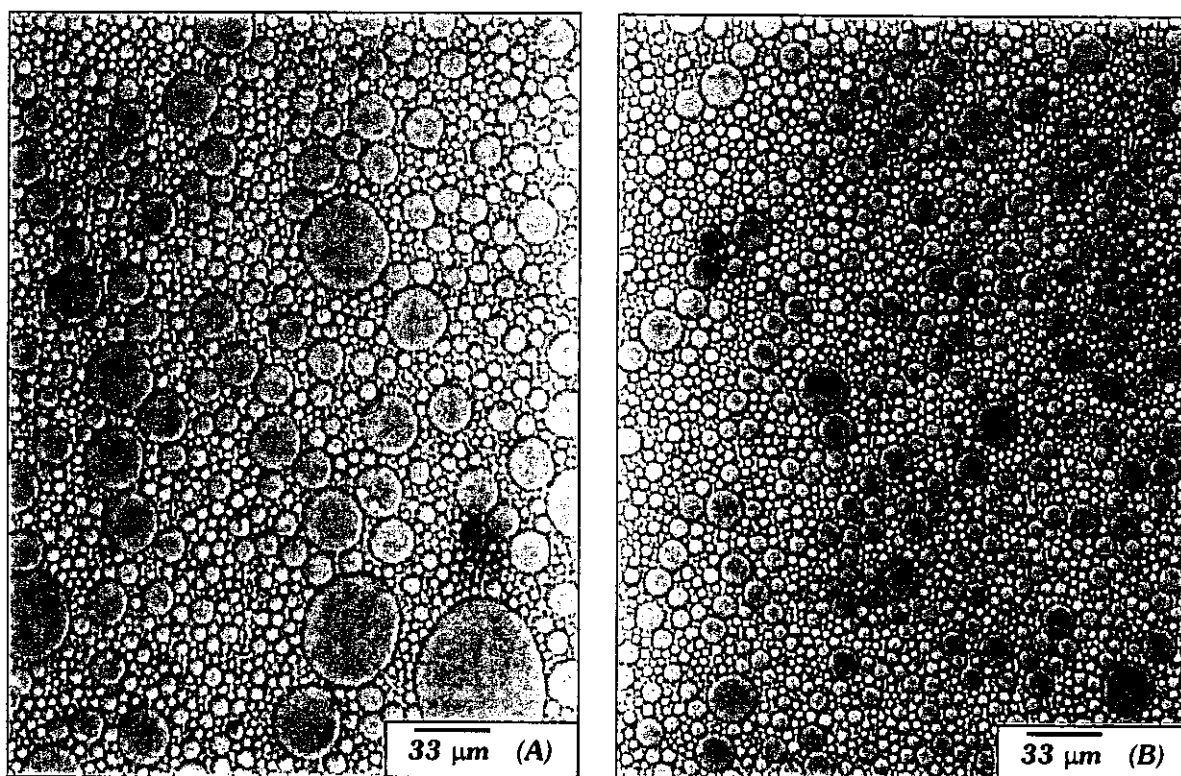


Figura 4.1.3- Imagens de microscopia óptica das amostras (A) DCC e (B) C⁷DC.

Uma vez que o diâmetro das gotículas é um fator limitante neste processo de fracionamento, cuja eficiência máxima é atingida para gotículas entre 2 e 0,1 μm , sugere-se que o processo foi interrompido prematuramente na fase diluída

DD porque o diâmetro das gotículas estava muito acima do adequado para a utilização desta técnica. Com isso, as gotículas foram removidas rapidamente das fases diluídas D e DD, sem que o fracionamento apresentasse os resultados desejados.

Consequentemente, foi preciso diminuir o diâmetro das gotículas nas emulsões preparadas para que a técnica de fracionamento, desenvolvida por Bibette, pudesse ser aplicada com êxito.

Nos processos de emulsificação, gotículas maiores podem se romper formando outras menores devido ao fluxo de cisalhamento que, quando grande o suficiente, supera a tensão interfacial entre os dois líquidos, deformando e quebrando as gotículas.⁵² Além disso, é conhecido na literatura que a velocidade de rotação do meio reacional, durante a preparação de partículas de látex, é responsável pela faixa de distribuição de tamanho das esferas.¹

Desta forma, buscou-se diminuir o diâmetro das gotículas das emulsões preparadas aumentando-se a velocidade de agitação do meio reacional através do uso de um agitador mecânico. Assim, foi possível avaliar a influência da velocidade de agitação sobre a faixa de distribuição do tamanho das gotículas.

4.1.1.2- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO DO MEIO REACIONAL SOBRE O DIÂMETRO DAS GOTÍCULAS

Foram realizados experimentos onde uma emulsão não-aquosa B (item 3.1.3.2) foi preparada através de uma agitação magnética moderada. A microscopia óptica permitiu observar a presença de gotículas com diâmetros entre 100 e 3 μm , conforme mostrado na Figura 4.1.4 A. Em seguida, esta amostra foi agitada vigorosamente num agitador mecânico e pode-se observar uma considerável diminuição no tamanho das gotículas, cujos diâmetros encontram-se numa faixa entre 7 e 2 μm (Figura 4.1.4 B). Apesar de não ter

sido alcançada a faixa de diâmetros ideal para a aplicação da técnica de fracionamento (os quais devem ser inferiores a $2\ \mu\text{m}$), pôde-se observar a influência da velocidade de agitação do meio reacional sobre o tamanho das gotículas da emulsão.

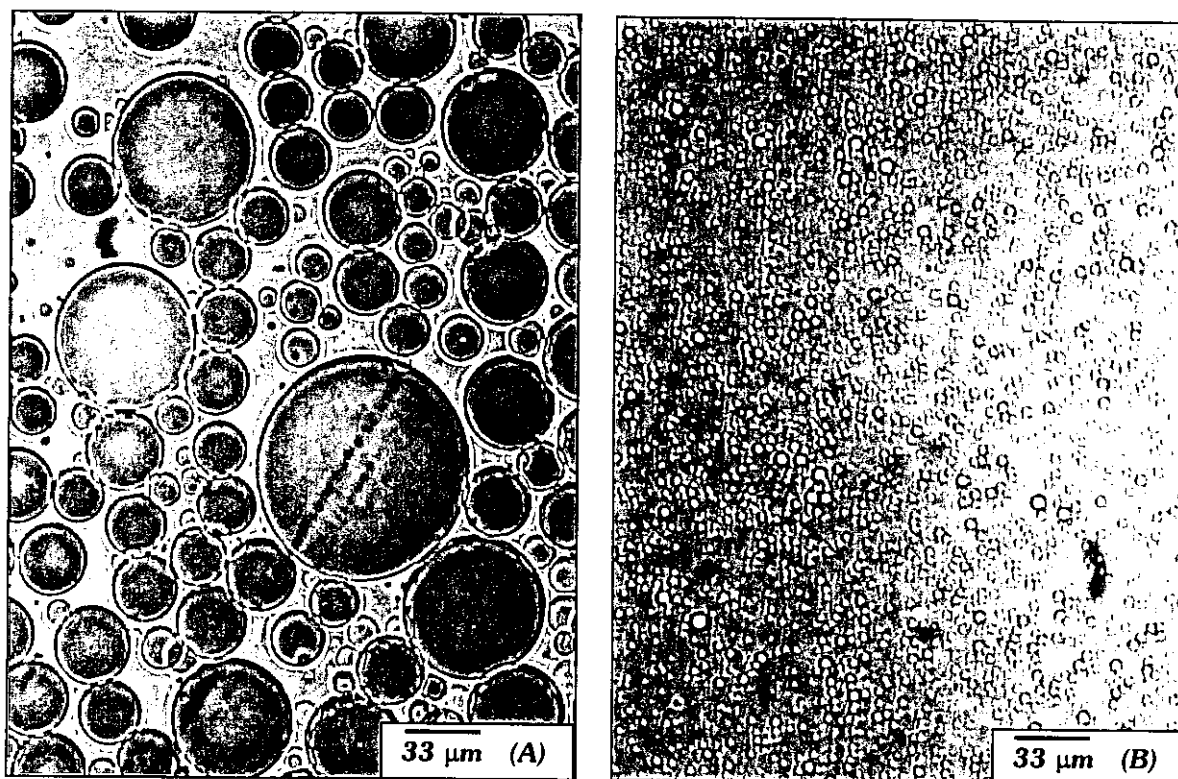


Figura 4.1.4- Imagens de microscopia óptica da emulsão não-aquosa B (A) após agitação magnética moderada e (B) após agitação vigorosa num agitador mecânico.

Na busca de diâmetros inferiores a $2\ \mu\text{m}$, novos experimentos foram feitos com a emulsão B. Nestes, a emulsão foi passada por uma membrana com tamanho de poro controlado e igual a $1,6\ \mu\text{m}$, com o auxílio de uma pressão positiva de nitrogênio. Entretanto, como pode ser observado na Figura 4.1.5, não ocorreu nenhuma alteração no tamanho das gotículas, que permaneceram entre 8 e $1\ \mu\text{m}$.

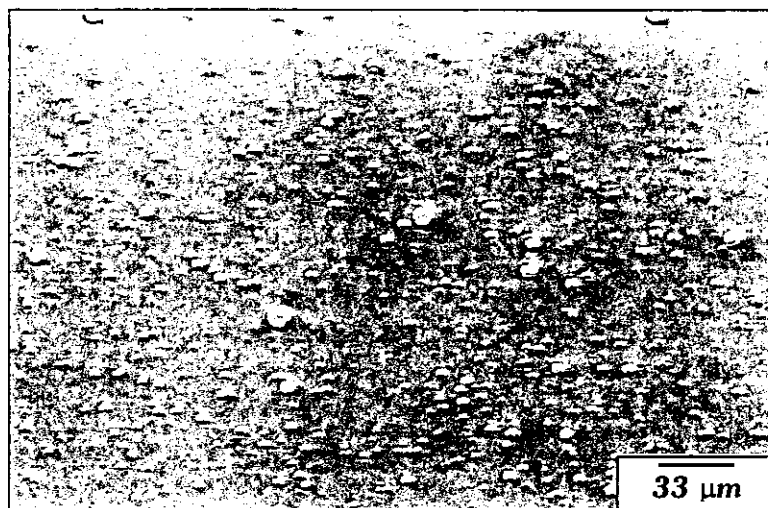


Figura 4.1.5- Imagem de microscopia óptica da emulsão não-aquosa B após ser passada pela membrana de filtração.

É possível que as gotículas tenham sofrido deformações ao passarem pela membrana de filtração, de modo a não se romperem em gotículas menores. Além disso, a passagem da emulsão também pode estar causando a ruptura dos poros da membrana. Por consequência, esta técnica de filtração não apresentou os resultados desejados, não levando à diminuição do tamanho das gotículas.

4.1.2 – ESTUDOS REALIZADOS COM EMULSÕES AQUOSAS

Nesta etapa, foram realizados estudos com emulsões utilizando a água como meio de dispersão. Para posterior aplicação no processo sol-gel, quando os cremes já apresentarem estreita faixa de distribuição do tamanho das gotículas, estes serão empregados tanto sob a forma de emulsão aquosa quanto após serem submetidos a lavagens com soluções de formamida e PEG20-PPG70-PEG20, até completa substituição da água pela formamida.

Inicialmente, o surfactante PEG20-PPG70-PEG20 foi substituído pelo doceíl sulfato de sódio (SDS) na preparação das emulsões aquosas. Isto deveu-se ao fato de que o PEG20-PPG70-PEG20 apresenta-se na forma de uma pasta à temperatura ambiente, enquanto o SDS é um pó, o que facilita seu manuseio em comparação com o PEG20-PPG70-PEG20. Esta substituição somente foi possível uma vez que o dodecíl sulfato de sódio possui a mesma capacidade de estabilizar a emulsão contra a coalescência, quando em meio aquoso.^{4,32,53}

Todavia, após a realização de alguns experimentos, observou-se que a presença de SDS levava à formação de uma grande quantidade de espuma durante a etapa de emulsificação por agitação mecânica. Esta ocorrência tornou-se prejudicial à execução dos trabalhos e, assim, fez-se uma nova alteração experimental. Segundo a literatura,^{32,53} o surfactante empregado como agente floculante pode ser diferente do surfactante adicionado para estabilizar a emulsão. Desta forma, a estratégia foi manter o PEG20-PPG70-PEG20 como o surfactante responsável pela estabilização das emulsões aquosas e o SDS como agente floculante durante as etapas do fracionamento.

Experimentos semelhantes aos das emulsões não-aquosas foram realizados para as emulsões aquosas e os resultados obtidos foram similares, nunca atingindo diâmetros de gotícula inferiores a 2 μm . Assim, na busca da diminuição do tamanho das gotículas, estudou-se a influência de mais um parâmetro experimental: o volume inicial da emulsão submetido à agitação.

Nesse sentido, foi preparada a emulsão aquosa A (item 3.1.3.3), onde apenas 240 mL – com Φ igual a 60% – foram emulsificados por 30 minutos com o auxílio do agitador mecânico Fisatom. A observação desta amostra no microscópio óptico mostrou a presença de gotículas com diâmetros inferiores a 3 μm (Figura 4.1.6). Até então, as emulsões preparadas a partir da agitação de

um sistema onde a fração de volume de óleo (Φ) já encontra-se ajustada entre 10 e 15 %, apresentaram gotículas com diâmetros que alcançaram 7 μm .

Dando continuidade ao experimento, esta emulsão foi submetida novamente a agitação, pelo período de 1 hora, na mesma velocidade aplicada anteriormente. Posteriormente, observou-se que tal procedimento não levou a alterações nos diâmetros das gotículas (Figura 4.1.6 B). Então, decidiu-se aumentar a velocidade de agitação e, após uma hora, observou-se que o tamanho das gotículas permaneceu inalterado (Figura 4.1.6 C). O mesmo resultado foi obtido após 1 ou 3 horas de agitação em velocidades maiores do agitador mecânico Fisatom (Figuras 4.1.6 D e E, respectivamente). Depois desta sequência de experimentos, onde foram investigadas diferentes velocidades de agitação, bem como a influência do tempo de agitação, sobre o tamanho das gotículas, concluiu-se que o equipamento utilizado na emulsificação atingiu o limite de cisalhamento das gotículas. Tal resultado sugeriu que, para romper estas gotículas e, assim, atingir diâmetros inferiores a 2 μm , seria necessário um equipamento que alcançasse velocidades mais elevadas de agitação.

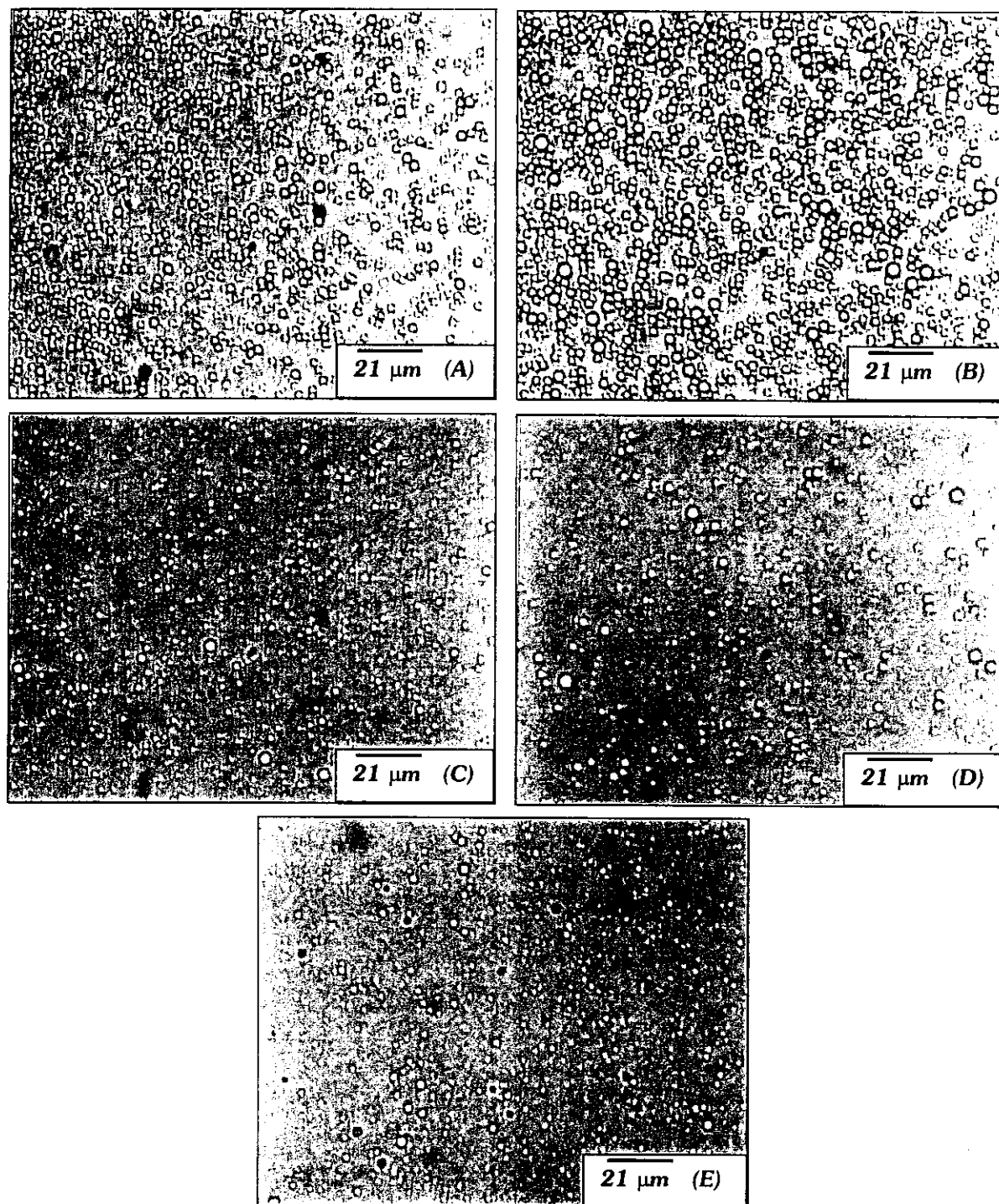


Figura 4.1.6- Imagens de microscopia óptica da emulsão aquosa A (A) logo após sua preparação, (B) após ser agitada por mais 1 hora, (C) após 1 hora de agitação em uma velocidade maior, (D) após 1 hora e (E) 3 horas de agitação em uma velocidade mais elevada.

Apesar do tamanho das gotículas não estar na faixa de eficiência máxima do processo de fracionamento, este foi aplicado à emulsão aquosa A. Assim, a emulsão A foi diluída para um litro, com uma solução aquosa do agente flocculante SDS, de modo a atingir uma Φ próxima de 15%. O creme C foi separado da fase diluída D e descartado, uma vez que as maiores gotículas devam estar aprisionadas neste. A partir da fase diluída D deu-se prosseguimento ao processo de fracionamento, gerando as fases creme DC e diluída DD. A fase DD não gerou novo creme mesmo após diversas adições de agente flocculante. Quanto ao creme DC, este formou as fases creme DCC e diluída DCD. Esta última, gerou a fase diluída DCDD – a partir da qual não se observou separação de fases após a adição de agente flocculante – e o creme DCDC em quantidade insuficiente para dar-se continuidade ao fracionamento.

O creme DCC foi diluído com água e a concentração de SDS foi aumentada da ordem de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Deixou-se repousar e após 24 horas separou-se o creme DCCC da fase diluída DCCD, a qual não levou à formação de um creme mesmo após aumentar-se a concentração de SDS da ordem de $6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O creme DCCC foi diluído com água e 24 horas depois obteve-se o creme DCCCC, e uma fase diluída a partir da qual não ocorreu nova separação de fases.

Na Figura 4.1.7 é apresentado um esquema contendo as frações obtidas neste processo de fracionamento. Este conjunto de frações foi investigado por microscopia óptica e as imagens obtidas são mostradas na Figura 4.1.8. Pode-se observar que os diâmetros das gotículas do creme C encontram-se entre 13 e 1 μm (Figura 4.1.8 A). A mesma faixa de diâmetros é observada para o creme DCCCC, indicando que as gotículas maiores não foram totalmente retiradas da fase diluída D pelo processo de floculação (Figura 4.1.8 B). No caso da amostra DCDC (Figura 4.1.8 C) são observadas gotículas cujos tamanhos são inferiores

a 10 μm . O que chama a atenção nestes resultados é que a emulsão de partida apresentava gotículas inferiores a 3 μm . Tal observação sugere que a emulsão pode estar sofrendo alguma forma de desestabilização, como a coalescência ou o *ripening* de Ostwald, o que leva a um aumento do tamanho das gotículas. O fato das demais emulsões estudadas terem apresentado diâmetros sempre muito maiores que esta emulsão aquosa A pode ter mascarado a observação deste comportamento.

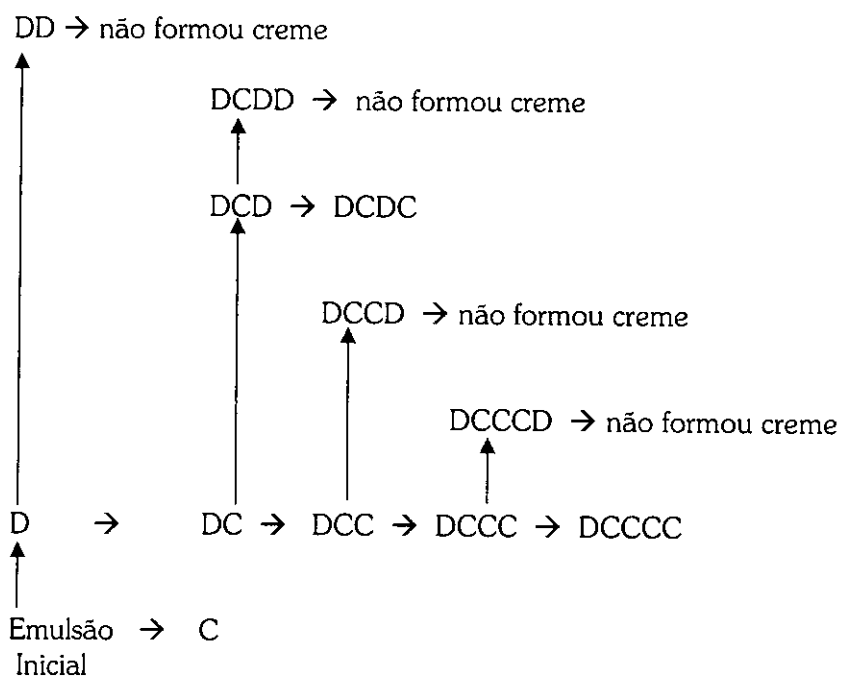


Figura 4.1.7- Representação esquemática das frações obtidas durante o processo de fracionamento da emulsão aquosa A.

Segundo a literatura, emulsões do tipo isoctano em formamida,³⁷ assim como outras emulsões de hidrocarbonetos com baixo peso molecular em água,^{41,44} apresentam o *ripening* de Ostwald quando estabilizadas contra a coalescência por surfactantes como o PEG20-PPG70-PEG20 e o SDS. Estudos têm mostrado que o *ripening* pode ser contido pela adição de um

composto – com baixa solubilidade na fase contínua, como é o caso do óleo de silicone em meio polar – no óleo usado como fase dispersa (item 1.7). Contudo, apesar deste procedimento ter sido aplicado para todas as emulsões preparadas, observou-se o crescimento das gotículas com o tempo. Então, devido à suspeita de que o óleo de silicone adicionado ao isoctano não estaria sendo suficiente para prevenir o *ripening* de Ostwald, fez-se um experimento onde a quantidade deste óleo foi investigada. Para isso, foram preparadas emulsões com as seguintes porcentagens em massa do óleo de silicone adicionado ao isoctano: 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 %.

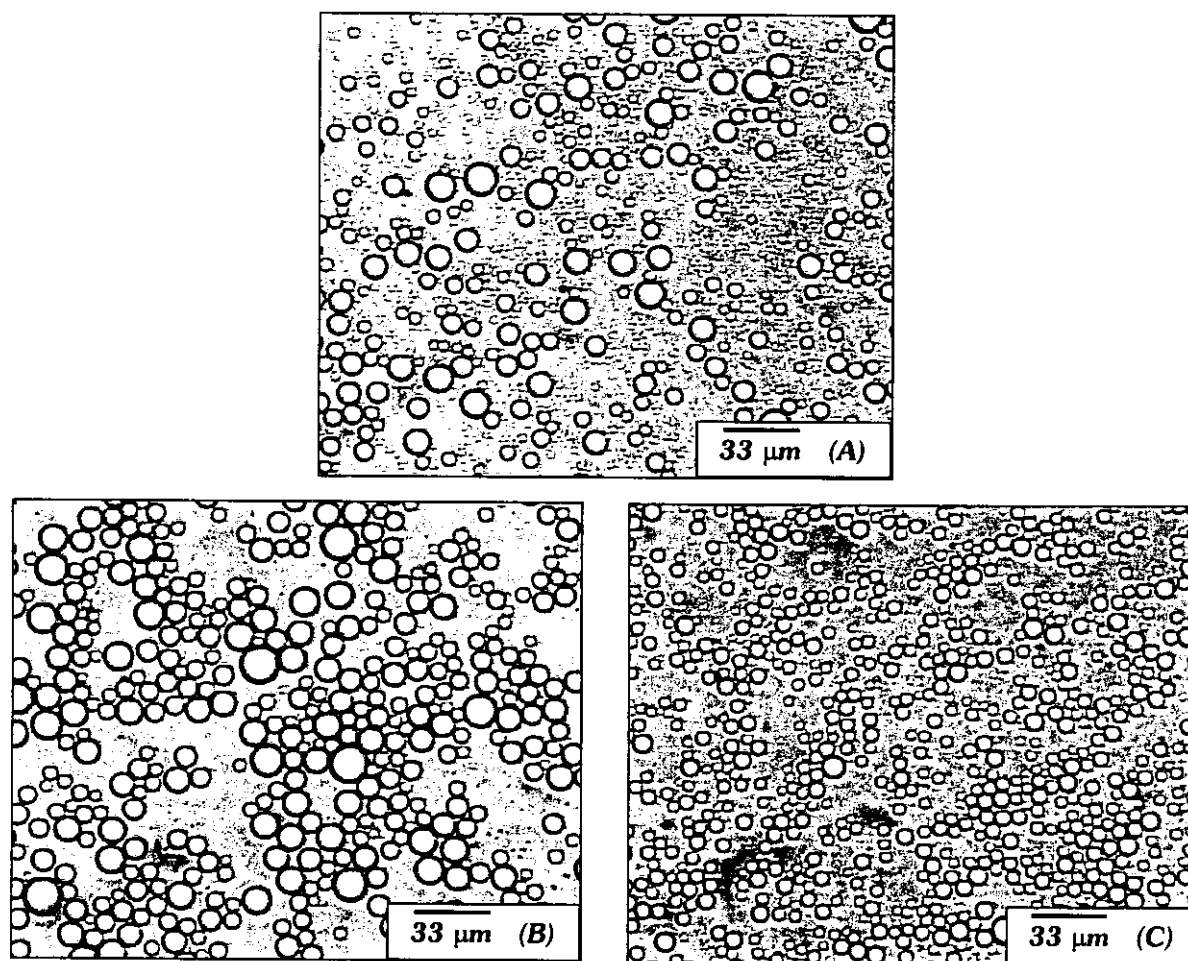


Figura 4.1.8- Imagens de microscopia óptica das frações obtidas a partir do fracionamento da emulsão aquosa A: (A) creme C, (B) creme DCCCC e (C) creme DCDC.

A amostra com 0,5 % de óleo de silicone foi observada ao microscópio óptico logo após sua preparação. Neste momento, a emulsão apresentou gotículas cujos diâmetros atingiram máximos de 7 μm (Figura 4.1.9 A). Cerca de 24 horas depois, foi constatado o crescimento das gotículas desta amostra, uma vez que os diâmetros alcançaram 14 μm (Figura 4.1.9 B). A Figura 4.1.9 C mostra a mesma amostra após 12 dias sob repouso e verifica-se que nenhuma alteração ocorreu no tamanho das gotículas após esse período.

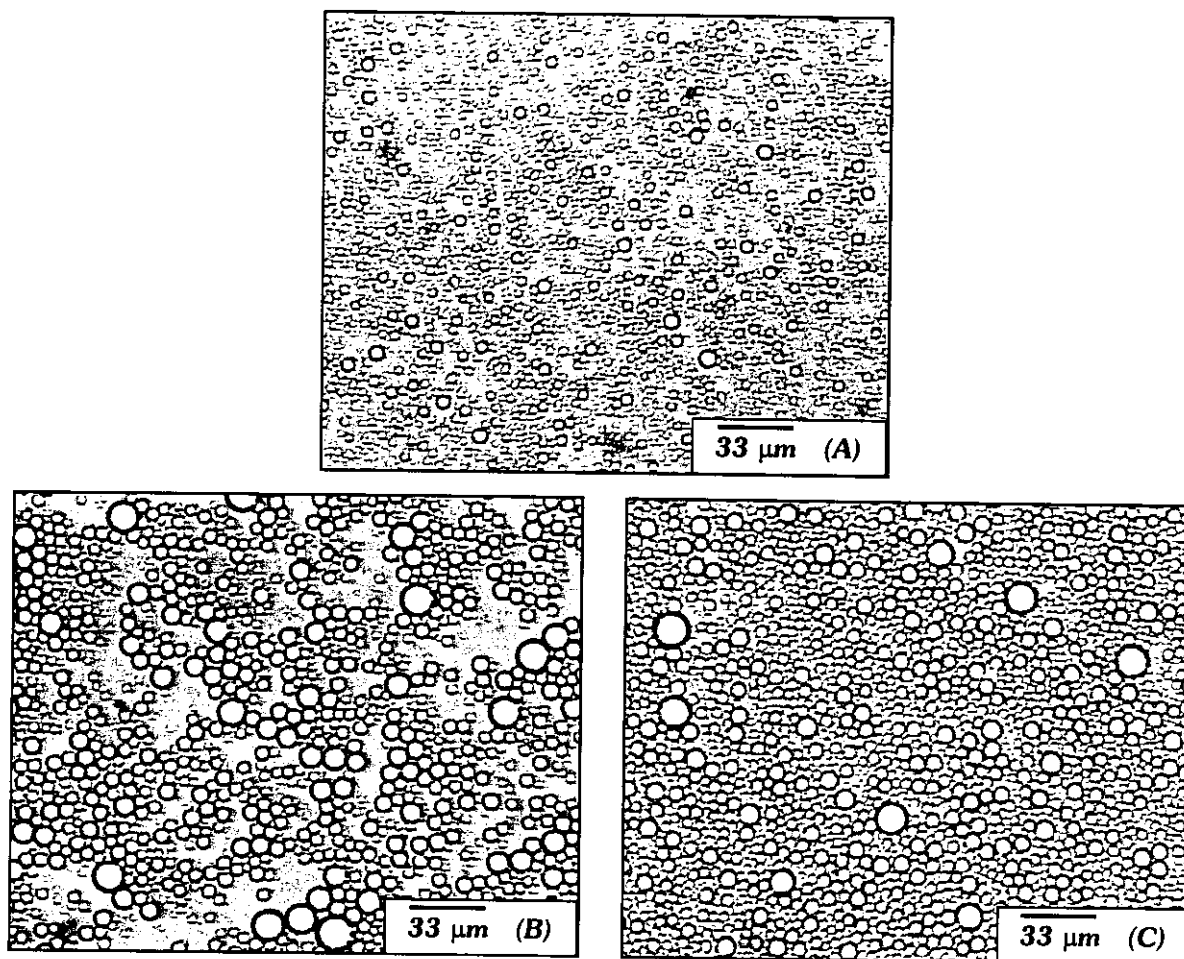


Figura 4.1.9- Imagens de microscopia óptica da emulsão contendo 0,5 % de óleo de silicone: (A) logo após ter sido preparada, (B) após 24 horas de repouso e (C) após 12 dias.

No caso da amostra contendo 1 % de óleo de silicone, foram observadas gotículas com diâmetros máximos de 10 μm logo após sua preparação (Figura 4.1.10 A). Depois de 24 horas sob repouso, observou-se o crescimento das gotículas, que atingiram 13 μm de diâmetro, além de um aumento na quantidade das gotículas maiores (Figura 4.1.10 B). Quanto à Figura 4.1.10 C, esta apresenta a amostra após 12 dias, e não são verificadas alterações significativas no tamanho das gotículas.

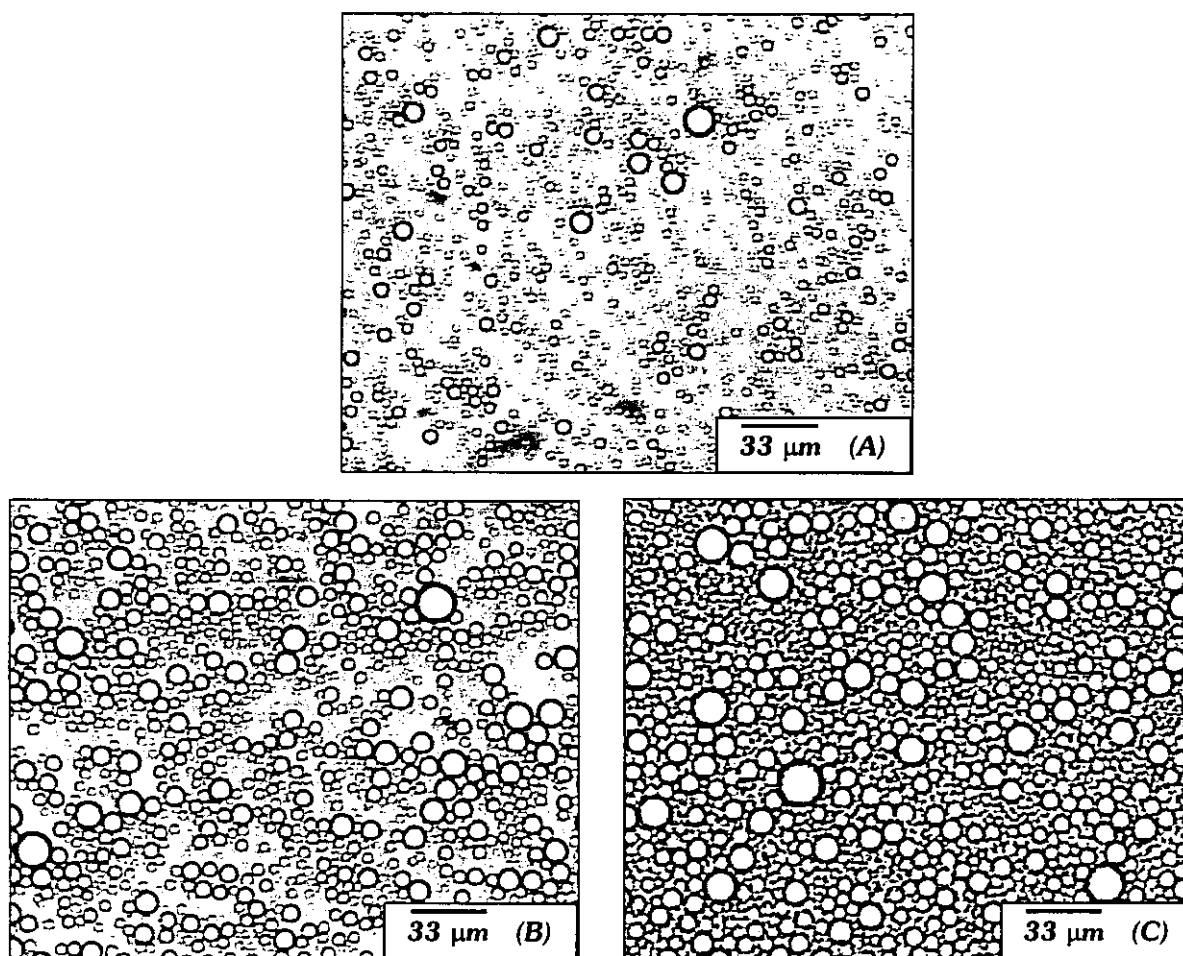


Figura 4.1.10- Imagens de microscopia óptica da emulsão contendo 1 % de óleo de silicone: (A) logo após ter sido preparada, (B) após 24 horas de repouso e (C) após 12 dias.

Os resultados obtidos para a amostra contendo 2,5 % de óleo de silicone são semelhantes aos das amostras descritas anteriormente, sendo o diâmetro máximo das gotículas igual a 5 μm logo após a emulsão ter sido preparada (Figura 4.1.11 A). Depois de 24 horas, os diâmetros alcançaram 14 μm , além da quantidade das gotículas de maior tamanho ter aumentado consideravelmente (Figura 4.1.11 B). Após 12 dias sob repouso, a emulsão apresentou gotículas de até 17 μm , não sendo constatadas maiores alterações no sistema (Figura 4.1.11 C).

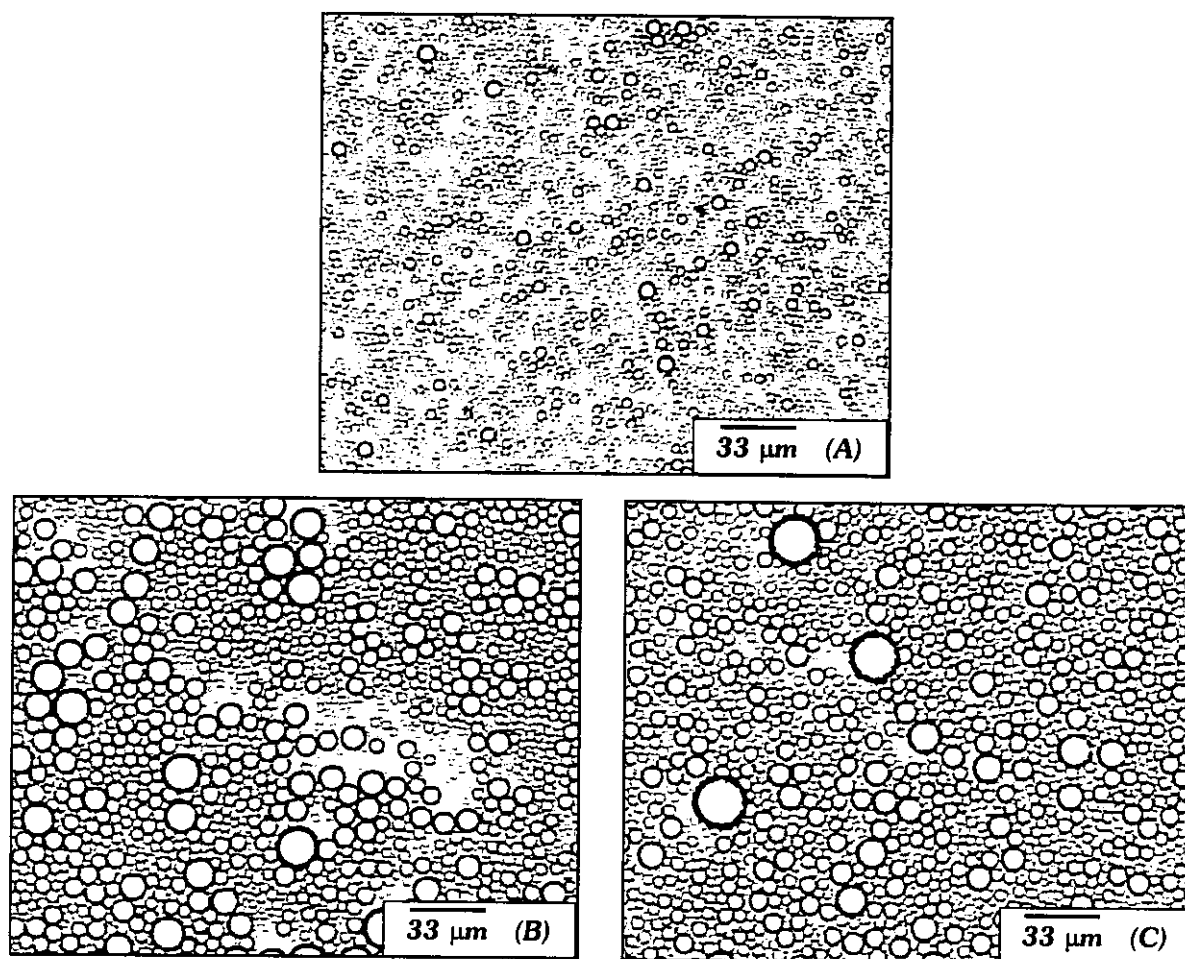


Figura 4.1.11- Imagens de microscopia óptica da emulsão contendo 2,5 % de óleo de silicone: (A) logo após ter sido preparada, (B) após 24 horas de repouso e (C) após 12 dias.

Para a amostra contendo 5 % do óleo de silicone observa-se uma grande quantidade de gotículas com diâmetros próximos de 2 μm . Porém, as gotículas chegam a atingir 14 μm de diâmetro nesta emulsão (Figura 4.1.12 A e B). Quando analisada tanto 24 horas quanto 12 dias depois de preparada, não apresentou mudanças no tamanho das gotículas, nem aumento na quantidade das gotículas de maior tamanho, sugerindo que o *ripening* de Ostwald não atuou sobre esta emulsão (Figura 4.1.12 C). Este resultado mostra a necessidade de uma quantidade de óleo de silicone muito maior que a sugerida pela literatura para prevenir o *ripening* de Ostwald na emulsão.^{6,37}

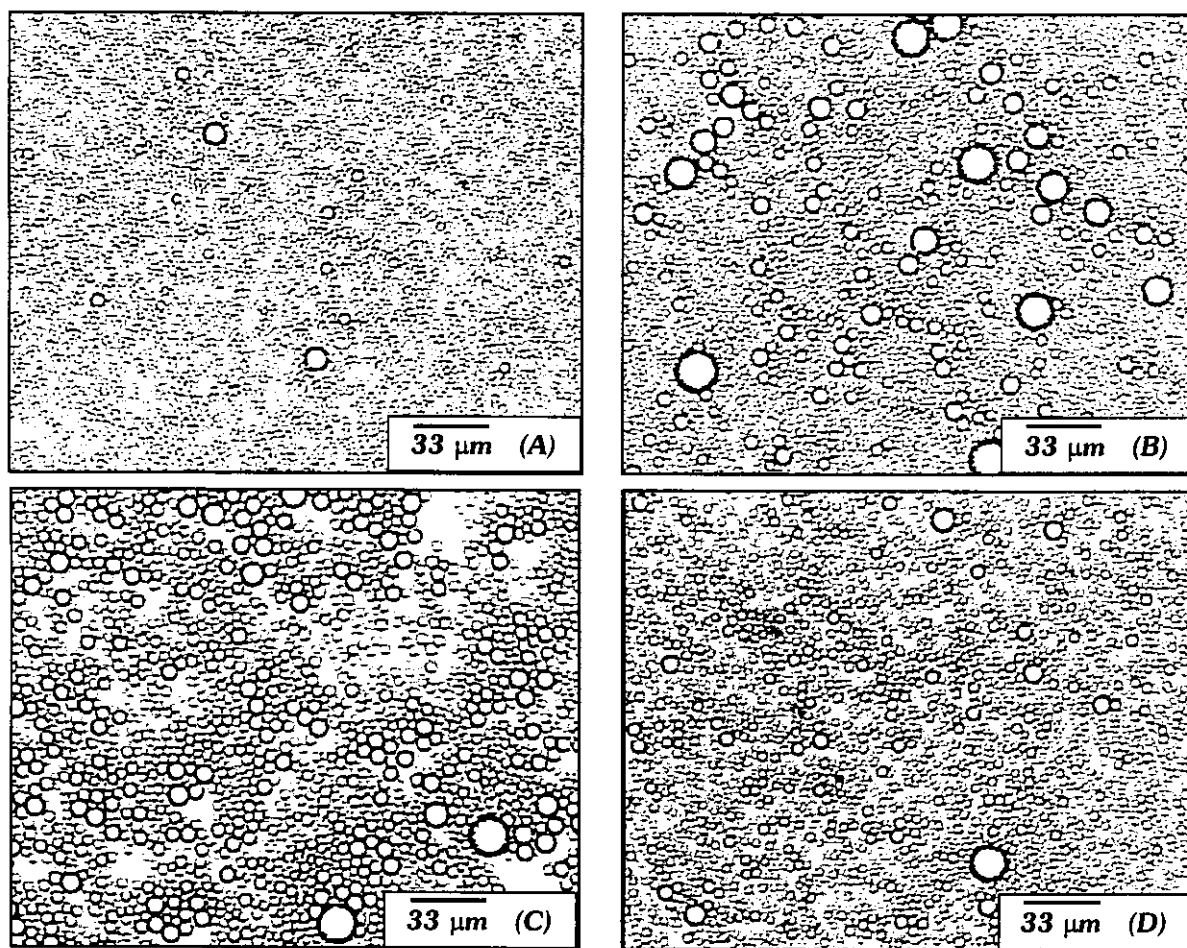


Figura 4.1.12- Imagens de microscopia óptica da emulsão contendo 5 % de óleo de silicone: (A) e (B) logo após ter sido preparada, (C) após 24 horas de repouso e (D) após 12 dias.

É possível que a porcentagem do óleo de silicone necessária para prevenir o *ripening* de Ostwald seja influenciada pelo tamanho das gotículas formadas na emulsão. No caso da literatura,^{6,37} os diâmetros das gotículas apresentavam valores inferiores a 1 μm . Por outro lado, nos experimentos aqui realizados, as emulsões apresentavam diâmetros muito acima de 1 μm . Tal diferença pode resultar na necessidade de diferentes quantidades do óleo de silicone: uma maior porcentagem pode ser necessária para estabilizar as emulsões contra o *ripening* de Ostwald quando os diâmetros das gotículas são maiores, de modo que não seja necessário que a gotícula perca muito isoctano antes de ser devidamente enriquecida pelo composto adicionado e, assim, tenha sua solubilidade diminuída o suficiente para interromper o processo de desestabilização (item 1.7).

Para as amostras contendo 0,5; 1,0 e 2,5 % de óleo de silicone, também foi observado que após as primeiras 24 horas o crescimento das gotículas é interrompido. Isso se deve ao fato de que o *ripening* de Ostwald somente ocorre num sistema enquanto as gotículas menores não atingem tamanhos grandes o suficiente para anular o efeito Kelvin.⁴⁴

Visando obter emulsões mais adequadas para serem submetidas ao processo de fracionamento, empregou-se um novo equipamento capaz de promover agitações muito mais vigorosas que o agitador mecânico Fisatom utilizado até então, conforme descrito nos itens 3.1.3.4 e 3.1.3.5. Trata-se de um homogeneizador/microtritador/dispersor da marca Marconi, modelo MA-102, cuja rotação varia de 9.000 a 23.600 rpm.

A utilização deste novo equipamento na preparação de emulsões foi estudada através da realização de um grande número de experimentos, variando a rotação do homogeneizador entre 12.000-22.000 rpm e o tempo de

emulsificação de 15 minutos a 5 horas. Os melhores resultados foram alcançados para as maiores velocidades de rotação do homogeneizador.

A Figura 4.1.13 mostra a imagem obtida no microscópio óptico para a emulsão inicial preparada conforme descrito no item 3.1.3.4. Observa-se que os tamanhos das gotículas de isoctano variam desde 6 μm até diâmetros inferiores a 2 μm . Apesar desta faixa de diâmetros estar próxima dos melhores resultados obtidos anteriormente com o agitador mecânico, chama a atenção a grande quantidade de gotículas com tamanhos inferiores a 2 μm que foram produzidas com a utilização do homogeneizador a 22.000 rpm.

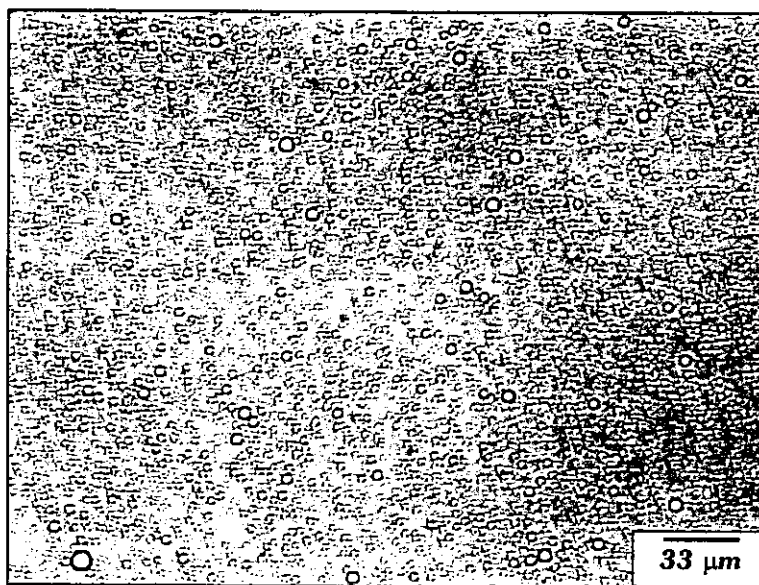


Figura 4.1.13- Imagem obtida num microscópio óptico da emulsão inicial, homogeneizada por 2 horas a 22.000 rpm.

Após o início do fracionamento desta emulsão, houve a primeira separação de fases, levando à formação do creme C e da fase diluída D. O creme C foi descartado devido à presença de gotículas com diâmetros muito superiores aos desejados para este procedimento. Quanto à fase diluída D, esta apresentou gotículas de isooctano com diâmetros inferiores a 2,1 μm que foram

observadas em um microscópio óptico (Figura 4.1.14). Em seguida, esta fase diluída D foi submetida a uma nova etapa do processo de fracionamento, dando origem ao creme DC e à fase diluída DD. A Figura 4.1.14 apresenta as imagens da microscopia óptica para estas frações, sendo possível observar que a fase diluída DD é constituída pelas gotículas menores.

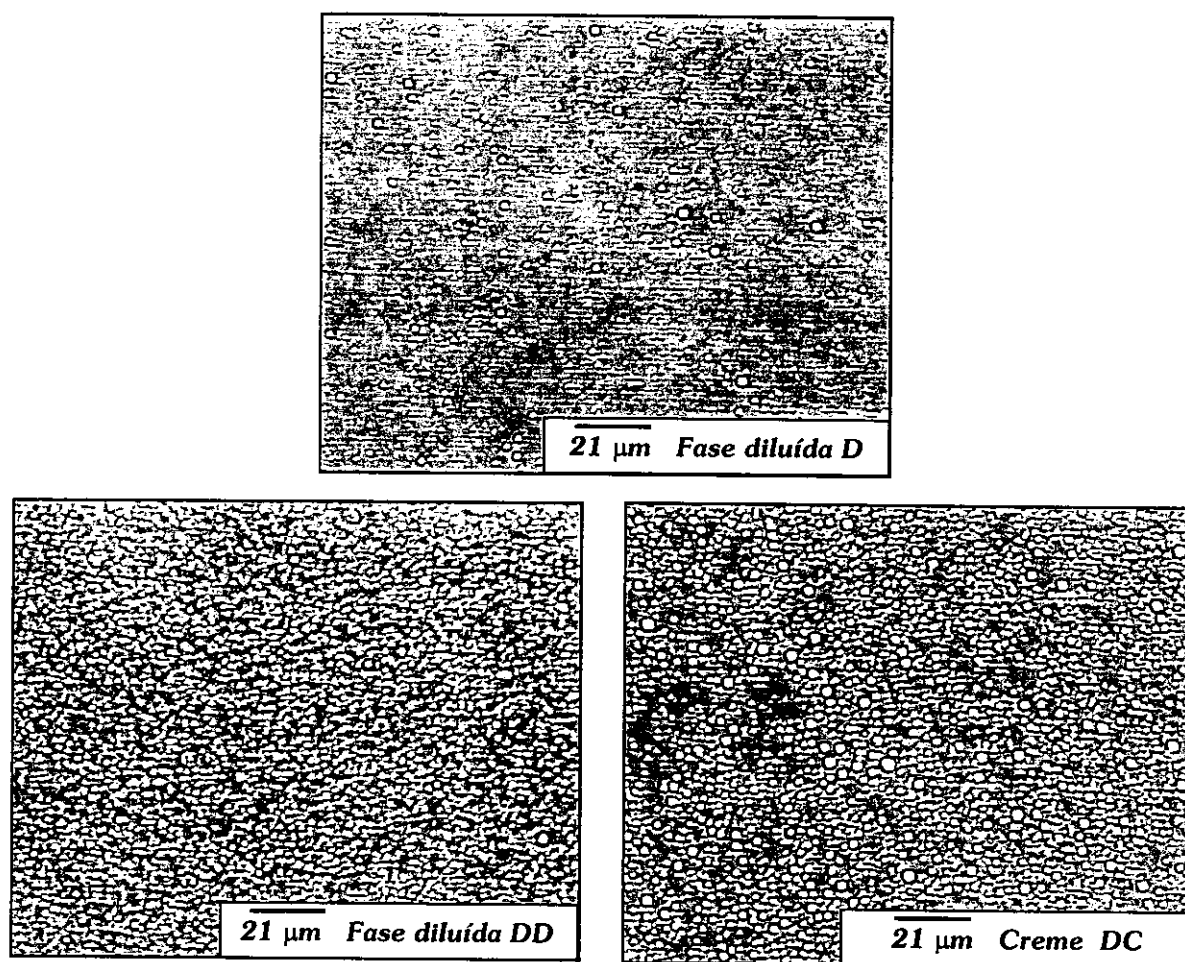


Figura 4.1.14- Imagem obtida num microscópio óptico das fases diluídas D e DD, além do creme DC.

Uma vez que a fase diluída DD apresentou as menores gotículas, esta foi submetida a uma nova etapa de fracionamento, originando o creme DDC e a fase diluída DDD. As imagens da microscopia óptica para estas amostras são mostradas na Figura 4.1.15.

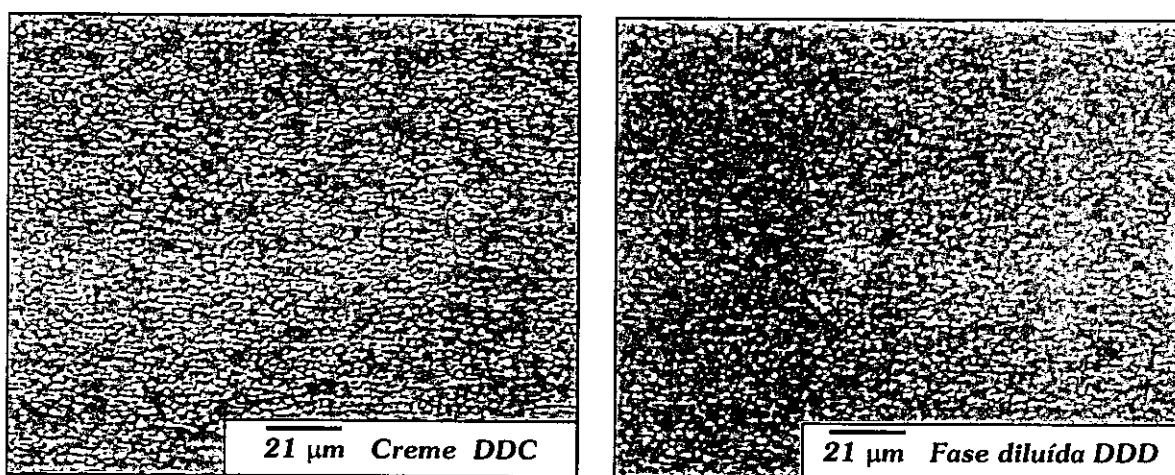


Figura 4.1.15- Imagens obtidas num microscópio óptico do creme DDC e a fase diluída DDD.

Pode-se observar que a maioria das gotículas presentes no creme DDC apresenta diâmetros da ordem de 1 μm , enquanto que já não é mais possível fazer a medição dos diâmetros das gotículas da fase diluída DDD, devido ao tamanho reduzido destas.

Assim, tais resultados evidenciam que a emulsão preparada a partir da associação de elevada velocidade de homogeneização, maior quantidade de óleo de silicone e elevada fração de volume de óleo no momento da emulsificação apresenta características que permitem um fracionamento mais eficiente e dentro da escala de tamanho desejada.

4.2- OBTENÇÃO DE MATRIZES INORGÂNICAS MACROPOROSAS PELO MÉTODO DE MODELAGEM VIA EMULSÃO

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos nos estudos envolvidos na preparação de TiO_2 e SiO_2 com macroporosidade resultante da utilização de emulsões como molde.

Na Figura 4.2.1 são apresentadas imagens obtidas por microscopia óptica de cremes originados a partir de diferentes emulsões que possibilitam visualizar as gotículas de isooctano organizadas em um arranjo hexagonal.

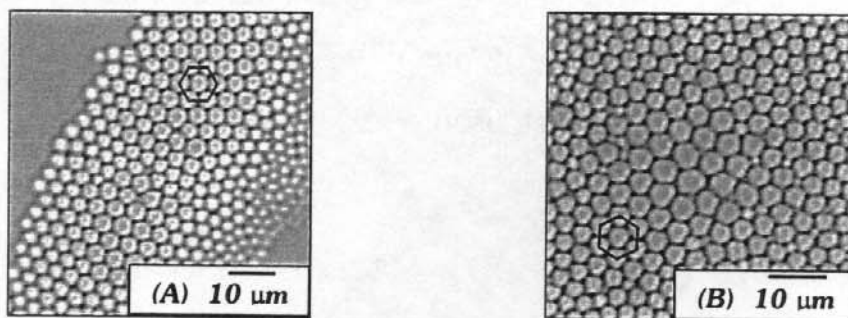
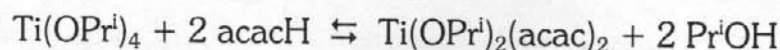


Figura 4.2.1- Imagens de microscopia óptica dos cremes (A) DCCC e (B) CCCDCCDC (Figuras 3.1.2 e 3.1.3, respectivamente): visualização de gotículas de isooctano organizadas em um arranjo hexagonal.

4.2.1- ÓXIDO DE TITÂNIO

Nesta Tese, o tetraisopropóxido de titânio (IV) – $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ – foi empregado como precursor do TiO_2 . Devido à sua elevada reatividade, este alcóxido foi tratado com um agente quelante, a acetilacetona (acac), segundo a reação:^{107,108}



Uma vez que isopropanol (Pr^iOH) é formado durante a reação de quelatação, tornou-se necessário destilar a solução para eliminar este álcool, que

poderia levar à desestabilização da emulsão empregada como molde da macroporosidade.

A diminuição da reatividade do tetraisopropóxido de titânio (IV) através da quelação com acetilacetona foi necessária uma vez que o alcóxido não deve ser hidrolisado imediatamente (de uma só vez) após entrar em contato com a emulsão, o que levaria a uma precipitação imediata das partículas do óxido metálico. Antes, é necessário que o alcóxido seja intimamente misturado a esta emulsão, de modo a difundir-se pela fase contínua e, assim, envolver as gotículas de isoctano.

Nesta direção, os experimentos foram inicialmente realizados utilizando emulsões previamente lavadas com formamida, de modo a substituir o meio aquoso, no qual a reatividade do tetraisopropóxido de titânio (IV) é acentuada.

4.2.1.1- OBTENÇÃO DO TiO_2 MACROPOROSO EM MEIO NÃO-AQUOSO

Segundo a literatura, a obtenção de óxido de titânio macroporoso pelo método de modelagem *via* emulsão deve empregar emulsões não-aquosas como molde da macroporosidade devido à elevada reatividade dos alcóxidos de titânio frente à água. Assim, foi estudada a preparação de emulsões em que a fase contínua constituída por água foi substituída por um outro líquido polar, a formamida.^{4,6,8,32,37} Contudo, visto que a obtenção de emulsões aquosas é economicamente mais interessante, observou-se a viabilidade de se trabalhar com emulsões aquosas durante todo o processo de fracionamento e, uma vez obtidos os cremes de interesse, estes poderiam ser lavados com formamida, de modo a substituir a água, conforme descrito no item 3.1.5.

Passando às amostras de TiO_2 , estas foram preparadas conforme descrito no item 3.2.2. Inicialmente, foram empregadas diferentes condições reacionais, tendo como variáveis estudadas a temperatura e a atmosfera reacional. Para isso, foram utilizadas as temperaturas ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$) e de 50°C , bem como a atmosfera ambiente (ao ar) e sob NH_3 . A Tabela 4.2.1 apresenta a identificação das amostras.

As amostras deixadas à temperatura ambiente permaneceram líquidas após o período de 24 horas e foram descartadas, enquanto os experimentos realizados à temperatura de 50°C levaram à formação de peças sólidas, as quais foram secas e submetidas a tratamentos térmicos para a eliminação de resíduos orgânicos, resultando no material final de interesse. No que diz respeito à atmosfera reacional, nenhuma observação significativa foi realizada nesta etapa do procedimento.

Tabela 4.2.1- Amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso e as diferentes condições reacionais de temperatura e atmosfera, bem como a temperatura do tratamento térmico final

Nome das amostras	Condições reacionais		Tratamento Térmico
	Atmosfera	Temperatura	
Ti/F/Ar/27/600	ar	27°C	600°C
Ti/F/Ar/50/600	ar	50°C	600°C
Ti/F/ NH_3 /27/600	NH_3	27°C	600°C
Ti/F/ NH_3 /50/600	NH_3	50°C	600°C

A temperatura do tratamento térmico final, aplicada às amostras após a etapa de secagem, também foi estudada. As temperaturas utilizadas foram 450°C , 600°C e 800°C . A identificação das amostras é apresentada na Tabela 4.2.2.

Tabela 4.2.2- Amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso, diferentes condições reacionais de temperatura e atmosfera, bem como temperatura do tratamento térmico final

Nome das amostras	Condições reacionais		Tratamento térmico
	Atmosfera	Temperatura	
Ti/F/Ar/50/600	ar	50 °C	600 °C
Ti/F/ NH_3 /50/600	NH_3	50 °C	600 °C
Ti/F/ NH_3 /50/450	NH_3	50 °C	450 °C
Ti/F/ NH_3 /50/800	NH_3	50 °C	800 °C

Para o estudo das amostras de TiO_2 obtidas, foram utilizadas a difratometria de raios X, a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de varredura, cujos resultados serão apresentados a seguir.

4.2.1.1.1- DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Como citado anteriormente, o óxido de titânio (IV) pode apresentar três formas cristalográficas diferentes – o anatásio (tetragonal, $I4_1/amd$), a brucita (ortorrômbica, $Pcab$) e o rutilo (tetragonal, $P4_2/mnm$) – conforme ilustrado na Figura 4.2.2. Cada uma destas formas cristalográficas, portanto, possui um difratograma de raios X característico, o qual pode ser utilizado na sua identificação.^{58,61,62,109,110}

A Figura 4.2.3 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso e submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas: 450, 600 e 800 °C (Tabela 4.2.2).

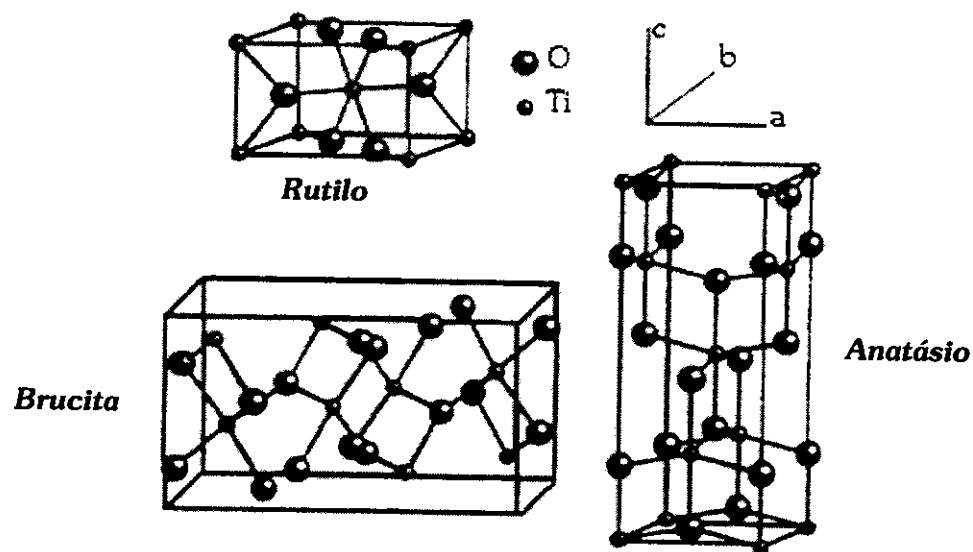


Figura 4.2.2- Ilustração das diferentes formas cristalográficas do óxido de titânio.¹⁰⁹

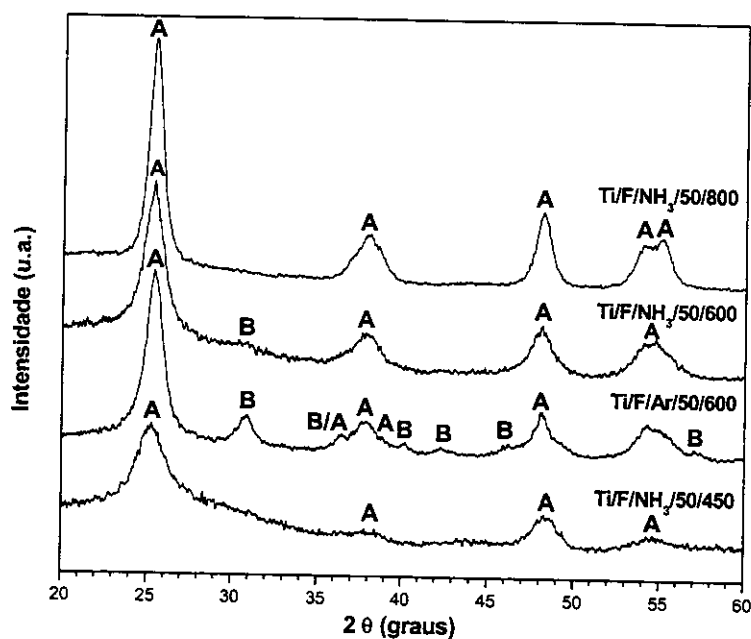


Figura 4.2.3- Difrátogramas de raios X das amostras de TiO₂ submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 450, 600 e 800 °C. (A=Fase Anatásio / B=Fase Brucita)

A Tabela 4.2.3 traz os valores dos ângulos de Bragg (2θ) encontrados na literatura,¹¹⁰ bem como as intensidades relativas, das fases anatásio, brucita e rutilo do TiO₂ para serem comparados com os valores observados para as amostras obtidas.

Pode-se observar que o difratograma de raios X da amostra aquecida a 450 °C (Ti/F/NH₃/50/450) possui um padrão de difração característico de um material pouco cristalino, com reflexões pouco intensas e largas. Tais reflexões encontram-se centradas em 25,26°, 38,06°, 48,26° e 54,62° (2 θ), e estão relacionadas com a fase anatásio do óxido de titânio.^{58, 61,62,66, 64,65,110,111}

Com o tratamento térmico realizado a 600 °C nota-se, para a amostra Ti/F/Ar/50/600, um aumento na intensidade das reflexões características da fase anatásio, bem como uma melhor definição destas, indicando que o aumento da temperatura resultou numa maior cristalinidade do material. Entretanto, uma mistura de fases também é observada devido ao surgimento de reflexões em 30,88°, 36,40°, 40,20°, 42,32°, 46,18° e 56,98° (2 θ), as quais relacionam-se à fase brucita do óxido de titânio.^{58,62} A fase brucita é extremamente difícil de ser sintetizada pura. Trabalhos reportados na literatura relatam o surgimento desta forma do TiO₂ misturada com as demais fases anatásio e/ou rutilo.^{61,62,66}

No caso da amostra Ti/F/NH₃/50/600 também é observado um aumento da cristalinidade da fase anatásio. Porém, o surgimento de picos característicos da formação da estrutura brucita é menos pronunciado, mostrando a sensibilidade apresentada por este sistema químico frente às condições experimentais de preparação.

Quanto ao difratograma de raios X da amostra tratada a 800 °C (Ti/F/NH₃/50/800), este mostra a obtenção de TiO₂ constituído somente pela fase anatásio, com reflexões em 25,34°, 38,02°, 48,10°, 53,96° e 55,10° (2 θ) referentes aos planos (101), (004), (200), (105) e (211), respectivamente.^{58,64,65,110,111} Desta forma, tem-se que o aumento da temperatura levou a um melhor ordenamento estrutural a média e longa distâncias, caracterizado por reflexões mais intensas e bem definidas, assim

como à conversão da fase brucita (existente na amostra aquecida a 600 °C) em anatásio.

É conhecido que o anatásio e a brucita são fases metaestáveis do óxido de titânio, e podem ser convertidas irreversivelmente em rutilo quando tratadas a elevadas temperaturas.^{58,66} No caso da brucita, esta pode ser primeiramente convertida à fase anatásio, ou simplesmente passar diretamente para a fase rutilo.^{61,62,66,112}

Sabe-se, ainda, que a temperatura da transição da fase anatásio para rutilo é sensível a determinados fatores, tais como a técnica de preparação empregada na obtenção do TiO₂, os reagentes de partida, o tamanho das partículas formadas, entre outros. Apesar disso, esta transição de fase normalmente tem início numa faixa de temperatura que varia entre 400 e 600 °C, completando-se entre 800 e 1000 °C.^{58,61,65,67,68,69,111}

A técnica de preparação empregada neste trabalho resultou na obtenção de um óxido de titânio apresentando estrutura anatásio com elevada estabilidade térmica, uma vez que o tratamento térmico a 800 °C não levou à formação da fase rutilo.

4.2.1.1.2- ESPECTROSCOPIA RAMAN

Devido às diferenças estruturais apresentadas pelas três formas cristalográficas do óxido de titânio – anatásio, brucita e rutilo – a espectroscopia Raman surge como uma importante técnica no estudo destes materiais.

O TiO₂ com estrutura anatásio possui uma simetria tetragonal e pertence ao grupo espacial D_{4h}¹⁹ (ou I4₁/amd). Portanto, o Ti tem um número de coordenação igual a seis e está em um ambiente com geometria octaédrica. A cela unitária cristalográfica para este material é alongada e cúbica de face centrada, contendo duas celas unitárias primitivas, cada uma constituída por

duas unidades de TiO_2 (Figura 4.2.2). Assim, cada cela unitária primitiva apresenta um total de seis átomos, de modo que, quando aplicamos a regra (3N-3) para este sistema obtemos um total de 15 modos vibracionais possíveis. Lançando mão da análise do fator de grupo, tem-se que a representação irreduzível dos modos vibracionais é: $\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g}(\text{R}) + 2 B_{1g}(\text{R}) + 3 E_g(\text{R}) + B_{2u}(\text{ia}) + A_{2u}(\text{IR}) + 2 E_u(\text{IR})$; sendo seis modos ativos no Raman ($A_{1g} + 2 B_{1g} + 3 E_g$) e três no infravermelho ($A_{2u} + 2 E_u$), enquanto um é inativo (B_{2u}).^{59,60,64} Os modos vibracionais ativos no Raman são observados em 144-151 cm^{-1} (E_g), 197-199 cm^{-1} (E_g), 396-400 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{2g}) e 638-641 cm^{-1} (E_g). Contudo, os espectros obtidos para as amostras preparadas (Figura 4.2.4) mostraram apenas 5 picos Raman relacionados à fase anatásio. Isso se deve ao fato dos picos em 513 e 519 cm^{-1} não poderem ser resolvidos na temperatura ambiente. Apenas experimentos realizados a baixas temperaturas (73 K) permitem a observação da separação destas vibrações.⁵⁹

Além dos picos relacionados anteriormente, o espectro Raman do óxido de titânio com estrutura anatásio pode apresentar bandas de combinação em 790-796, 695 e 320 cm^{-1} . O pico em 320 cm^{-1} também pode ser induzido pela desordem do retículo ou por espalhamentos de segunda ordem.^{59,60,64}

Quanto à forma brucita do óxido de titânio, esta possui uma estrutura cristalina muito mais complicada. Apresenta simetria ortorrômbica, cristaliza segundo o grupo espacial D_{2h}^{15} (ou Pbca) e sua cela unitária é constituída por oito unidades de TiO_2 . Desta maneira, são esperados 69 modos vibracionais e, conforme a análise do fator de grupo, dá origem à representação irreduzível: $\Gamma_{\text{vib}} = 9 A_g(\text{R}) + 9 B_{1g}(\text{R}) + 9 B_{2g}(\text{R}) + 9 B_{3g}(\text{R}) + 9 A_u(\text{ia}) + 8 B_{1u}(\text{IR}) + 8 B_{2u}(\text{IR}) + 8 B_{3u}(\text{IR})$. São, portanto, esperados 36 modos ativos no Raman, 24 ativos no infravermelho e 9 inativos, o que deve resultar em espectros vibracionais com elevada complexidade.^{59,60,64} Todavia, espectros Raman da

fase brucita reportados na literatura têm mostrado picos intensos em 128, 153, 247, 322, 366 e 636 cm^{-1} .⁶¹⁻⁶³

Na Tabela 4.2.4 são apresentados os valores dos deslocamentos Raman (cm^{-1}) e suas respectivas atribuições para a fase anatásio,^{58-61,63,71} bem como para as amostras preparadas.

Tabela 4.2.4- Espectros Raman (cm^{-1}) e atribuição das espécies de simetria para os picos de espalhamento Raman da fase anatásio do TiO_2 ,^{58-61,63,71} bem como das amostras preparadas

Números de Onda (cm^{-1})				Atribuições
Ti/F/Ar/50/600	Ti/F/NH₃/50/600	Ti/F/NH₃/50/800	Anatásio	(Espécies de Simetria)
149	148	147	144 – 151	E _g
202	199	199	197 – 199	E _g
248	-	-	-	-
323*	-	-	320	-
366*	366	-	-	-
396	395	396	396 – 400	B _{1g}
512	514	516	513 } 515-519	A _{1g}
-	-	-	519 }	B _{2g}
637	638	639	638 – 641	E _g
-	-	-	695	-
-	-	-	796	-

* Picos de espalhamento Raman referentes à fase brucita.

A Figura 4.2.4 mostra os espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso (Tabela 4.2.2).

Observa-se que o perfil do espectro da amostra Ti/F/NH₃/50/450 é comum a sistemas que apresentam alta fluorescência. É possível que a temperatura de 450 °C não tenha sido suficiente para eliminar completamente os resíduos orgânicos provenientes do precursor do óxido de titânio, de modo a impedir a obtenção do espectro Raman. Esta proposição é corroborada pela

curva termogravimétrica do reagente precursor do óxido de titânio, que será apresentada posteriormente, a qual mostra perda de massa a temperaturas superiores a 500 °C.

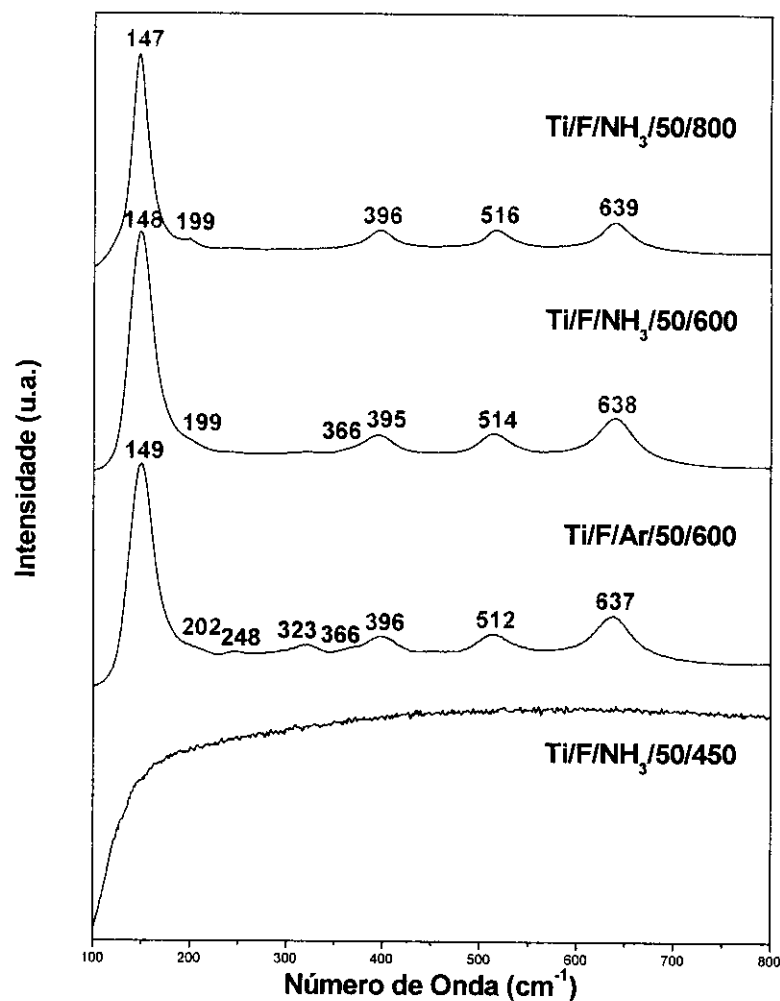


Figura 4.2.4- Espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso. (Os espalhamentos Raman identificados em vermelho referem-se à fase anatásio e em azul à fase brucita. Foi empregado um laser de He-Ne: $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.)

Quanto aos espectros das amostras tratadas a 600 °C, estes apresentam picos de espalhamento Raman característicos das fases anatásio e brucita, sendo o anatásio a fase majoritária.

Com o tratamento térmico realizado a 800 °C é observada a formação da fase anatásio pura, uma vez que todos os picos de espalhamento Raman presentes no espectro são característicos desta fase cristalográfica. Além disso, a diminuição da largura a meia altura do pico em 147 cm⁻¹, da ordem de 10 cm⁻¹, quando comparado às amostras tratadas a 600 °C, indica uma melhor organização estrutural deste material a média e longa distâncias, uma vez que este é um modo de vibração externa da rede (fônon), relacionado com o retículo cristalino.^{64,71}

Assim, tem-se que os resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman corroboram as informações provenientes da difratometria de raios X.

4.2.1.1.3- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 4.2.5 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura das amostras de óxido de titânio preparadas em meio não-aquoso a diferentes temperaturas. Pode-se observar que, apesar dos sólidos terem apresentado morfologia porosa, nenhum controle sobre a porosidade foi alcançado.

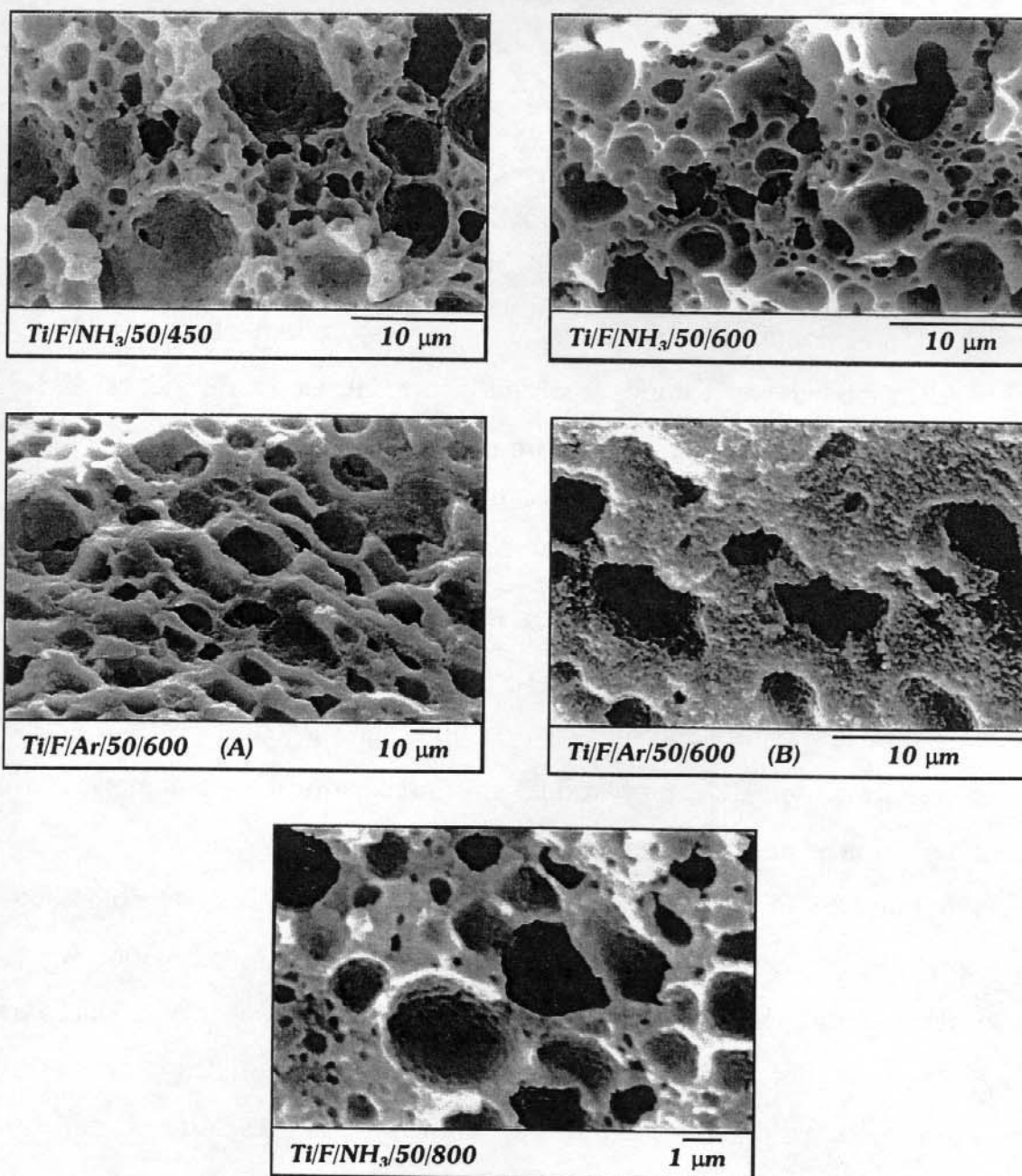


Figura 4.2.5- Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de TiO_2 preparadas em meio não-aquoso. A identificação das amostras é dada na própria foto.

4.2.1.2- OBTENÇÃO DO TiO_2 MACROPOROSO EM MEIO AQUOSO

Nesta etapa do trabalho, decidiu-se empregar as emulsões aquosas como molde da macroporosidade. Desta forma, as amostras de TiO_2 foram preparadas conforme descrito no item 3.2.3, sob atmosfera de NH_3 a 50 °C, e submetidas a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas: 120, 450, 600, 800 e 1000 °C. A identificação das amostras foi apresentada na Tabela 3.2.2.

Seguem abaixo os estudos realizados por difratometria de raios X, espectroscopia Raman, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura para as amostras obtidas.

4.2.1.2.1- DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na Figura 4.2.6 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de TiO_2 preparadas em meio aquoso e submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas mencionadas.

O tratamento térmico a 120 °C resultou em um sólido de coloração laranja-escuro, semelhante à cor da solução do alcóxido empregada. Além disso, o difratograma de raios X não possui picos de reflexão, o que sugere a formação de um material não cristalino. Tais resultados indicam que esta temperatura não promove nem a eliminação dos resíduos orgânicos remanescentes do reagente precursor, nem a organização estrutural a média e longa distâncias do óxido de titânio.

Por outro lado, os aquecimentos realizados a partir de 450 °C levaram à obtenção de sólidos brancos, sugerindo que os resíduos orgânicos foram eliminados.

O difratograma de raios X da amostra Ti/A/NH₃/50/450, tratada a 450 °C, é característico de materiais com baixa cristalinidade, uma vez que apresenta picos pouco intensos e largos. Entretanto, é possível constatar a formação da fase anatásio do TiO₂ devido às reflexões em aproximadamente 25° e 48° (2θ).

Para a amostra Ti/A/NH₃/50/600, aquecida a 600 °C, o difratograma de raios X mostra uma mistura de fases, sendo o anatásio a fase majoritária. Entretanto, não é possível identificar as demais fases visto que os picos de reflexão correspondentes encontram-se muito mal definidos e com baixa intensidade.

Quanto ao comportamento do material Ti/A/NH₃/50/800, tratado a 800 °C, este é semelhante ao da amostra Ti/F/NH₃/50/800, uma vez que o difratograma de raios X mostra a obtenção da fase anatásio pura com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

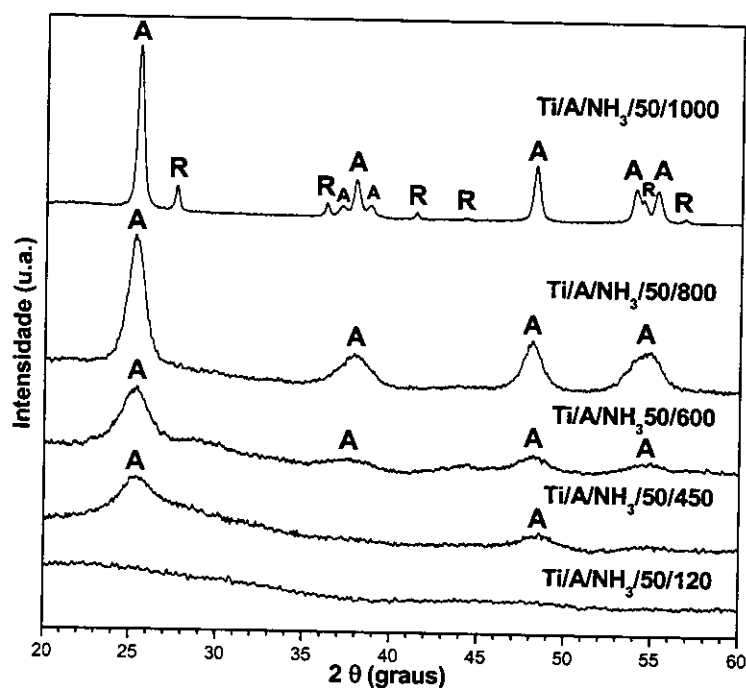


Figura 4.2.6- Difratogramas de raios X das amostras de TiO₂ preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 120, 450, 600, 800 e 1000 °C. (A = Fase Anatásio / R = Fase Rutilo)

Quando o sólido é aquecido a 1000 °C (amostra Ti/A/NH₃/50/1000), o difratograma de raios X mostra picos de reflexão característicos da fase anatásio bem definidos, com diminuição da largura a meia altura e maior intensidade. Consequentemente, com o aumento da temperatura ocorreu um aumento na cristalinidade do material. Contudo, é observada uma mistura de fases devido ao surgimento dos picos em 27,54°, 36,18°, 41,36°, 44,18°, 54,4° e 56,76° (2θ), referentes aos planos (110), (101), (111), (210), (211) e (220), respectivamente, do óxido de titânio com estrutura rutilo.^{58,65,110,111}

Estes experimentos também resultaram na formação de um óxido de titânio apresentando estrutura anatásio com elevada estabilidade térmica, uma vez que somente a 1000 °C observou-se o início da cristalização da fase rutilo.

4.2.1.2.2- ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 4.2.7 apresenta os espectros Raman das amostras de TiO₂ preparadas em meio aquoso.

O espectro da amostra Ti/A/NH₃/50/450 é característico de sistemas que apresentam fluorescência, assim como o observado para a amostra Ti/F/NH₃/50/450 (item 4.2.1.1.2). Também neste caso a temperatura de 450 °C pode não ter sido suficiente para eliminar completamente os resíduos orgânicos provenientes do precursor do óxido de titânio, impossibilitando, assim, a aquisição do espectro Raman. Esta proposição é corroborada pelo estudo termogravimétrico tanto do reagente precursor do óxido de titânio quanto da amostra de TiO₂ obtida, uma vez que perdas de massa são observadas a temperaturas próximas de 500 °C (Figura 4.2.8).

Para a amostra tratada a 600 °C (Ti/A/NH₃/50/600) o espectro Raman indica a formação de uma mistura de fases; além disso, a má definição do pico

de espalhamento Raman característico da organização do retículo a media e longa distâncias, em 151 cm^{-1} , sugere uma baixa cristalinidade para o material. Tais resultados concordam com os dados da difratometria de raios X. Pode-se, também, observar a presença do TiO_2 com estrutura anatásio como fase majoritária, com picos de espalhamento Raman característicos em 151, 196, 402, 516 e 638 cm^{-1} . Quanto aos picos em 245 e 367 cm^{-1} , estes são atribuídos à formação da fase brucita.^{59,60-64} O sinal em 479 cm^{-1} (mal definido e de baixa intensidade) não pôde ser atribuído a nenhuma das fases até então observadas.

Quanto ao espectro da amostra $\text{Ti/A/NH}_3/50/800$, aquecida a $800\text{ }^\circ\text{C}$, este corrobora as informações obtidas pela difratometria de raios X, uma vez que são observados apenas picos de espalhamento Raman característicos da fase anatásio.

A amostra tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Ti/A/NH}_3/50/1000$) apresenta espectro característico da forma anatásio. Apesar do aumento da temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ o espectro não apresenta modificações significativas.

Segundo a literatura, a transformação da fase anatásio para rutilo tem início com a formação de núcleos de rutilo sobre as partículas de anatásio.⁶⁰ A baixa intensidade dos picos de reflexão da fase rutilo, presentes no difratograma de raios X, sugere uma pequena quantidade da fase formada. É possível que estes tenham sido observados somente pela difratometria de raios X porque esta técnica analisa uma maior quantidade de amostra, uma vez que o feixe de raios X empregado incide sobre uma região linear do material da ordem de 1 cm. Quanto à espectroscopia Raman com resolução espacial, a região analisada é da ordem de $1\text{ }\mu\text{m}$, podendo não ter sido possível a observação da fase rutilo minoritária formada na amostra.

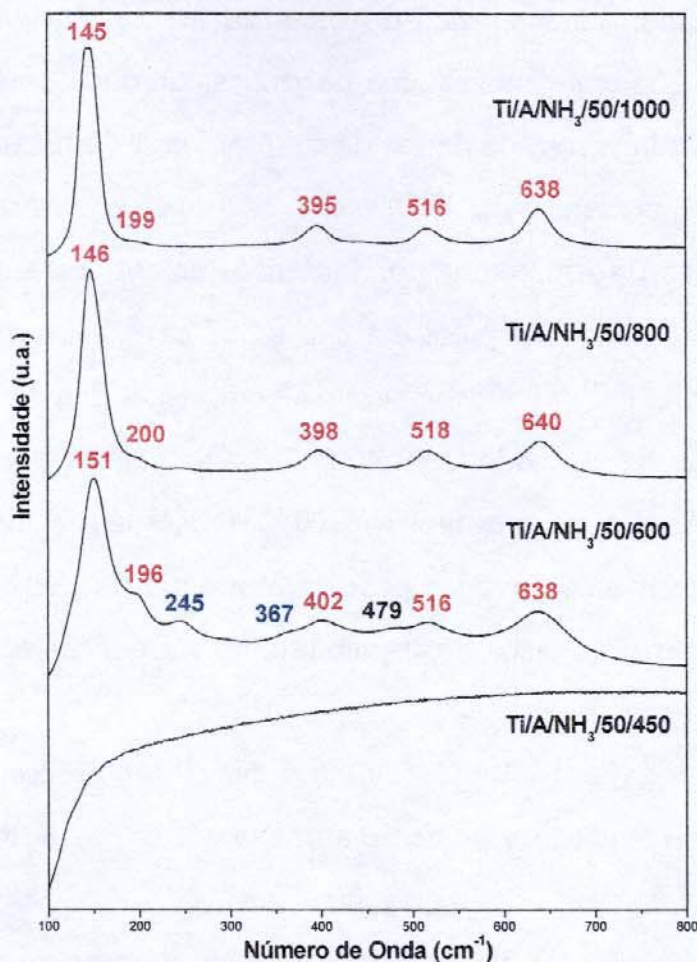


Figura 4.2.7- Espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 450, 600, 800 e 1000 °C. (Os espalhamentos Raman identificados em vermelho referem-se à fase anatásio, em azul à fase brucita, e em preto a uma fase não identificada.)

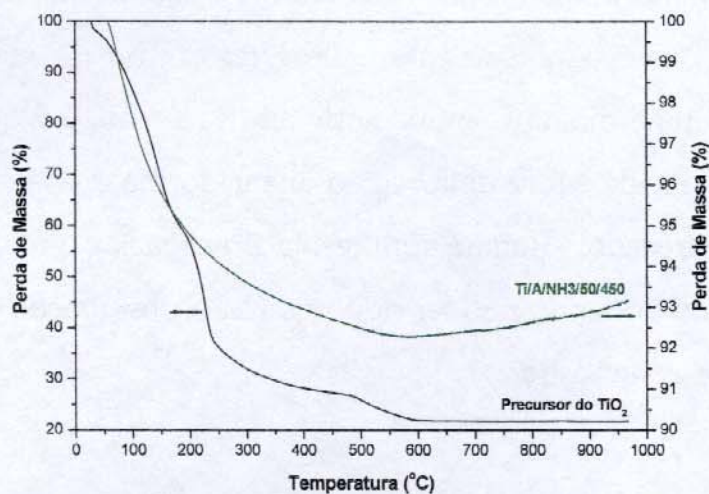


Figura 4.2.8- Curvas termogravimétricas do reagente precursor do óxido de titânio e da amostra $\text{Ti/F/NH}_3/50/450$.

4.2.1.2.3- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 4.2.9 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura das amostras de óxido de titânio preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

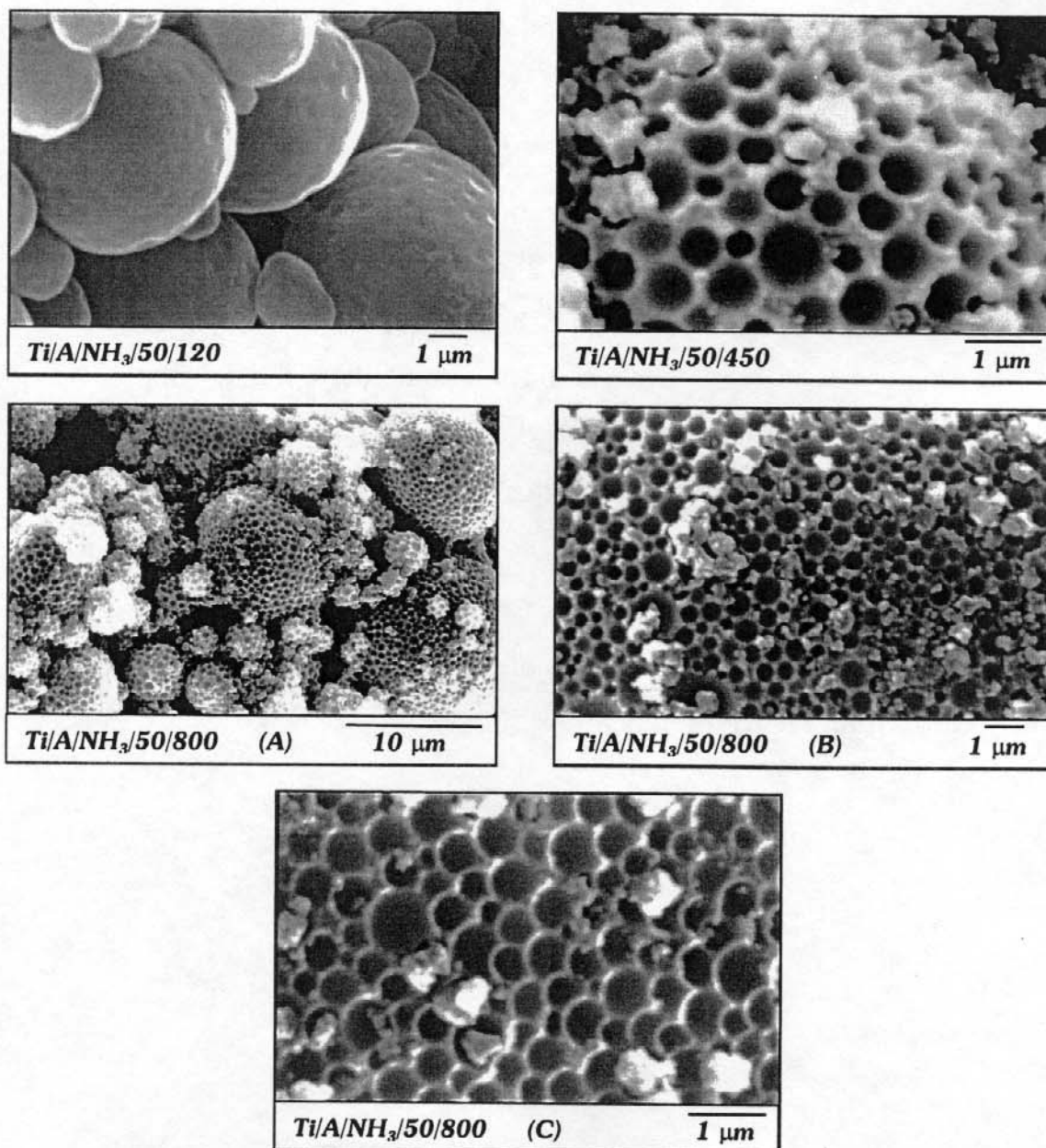


Figura 4.2.9- Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de TiO_2 . A identificação das amostras é dada na própria foto.

Pode-se observar que o material aquecido a 120 °C (amostra Ti/A/NH₃/50/120) já apresenta a formação de sulcos sobre a superfície das esferas de óxido de titânio obtidas, sugerindo a ocorrência de poros aparentemente recobertos pelo material orgânico ainda existente no sistema.

Quando a temperatura do tratamento térmico é aumentada para 450 °C (amostra Ti/A/NH₃/50/450), a micrografia eletrônica de varredura não deixa dúvida quanto à formação do óxido de titânio macroporoso, sendo observados poros com diâmetros entre 0,3 e 0,7 µm.

As micrografias eletrônicas de varredura (A), (B) e (C) da amostra Ti/A/NH₃/50/800, amplificadas 3.500, 10.000 e 20.000 vezes, respectivamente, também ilustram a macroporosidade alcançada para o óxido de titânio preparado a partir da emulsão aquosa, com um controle morfológico superior ao obtido a partir da emulsão lavada com formamida (item 4.2.1.1.3).

Assim, quando comparamos os óxidos de titânio preparados a partir dos diferentes sistemas de emulsão estudados, observamos a dependência das características apresentadas pelo TiO₂ segundo o método de preparação empregado, tendo sido observado no caso do uso da emulsão aquosa:

- i) materiais com macroporos esféricos mais bem definidos;
- ii) um controle mais efetivo da macroporosidade.

4.2.2- SÍLICA

Neste trabalho, o tetrametilortossilicato (TMOS) foi empregado como precursor da sílica. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos nos estudos de preparação do SiO_2 através do método de modelagem *via* emulsão, tanto não-aquosa quanto aquosa, como molde da macroporosidade.

4.2.2.1- OBTENÇÃO DO SiO_2 MACROPOROSO EM MEIO NÃO-AQUOSO

As amostras de SiO_2 foram preparadas conforme descrito no item 3.2.4.

Diferentes condições reacionais foram estudadas, sendo empregadas as temperaturas ambiente ($\sim 27^\circ\text{C}$) e de 50°C , assim como as atmosferas ambiente (ao ar) e sob NH_3 . A Tabela 3.2.3 traz a identificação das amostras. Todas as sínteses resultaram em um sólido branco antes e depois do tratamento térmico realizado a 600°C .

A seguir serão apresentados os estudos realizados por difratometria de raios X, espectroscopia infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

4.2.2.1.1- DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A partir dos difratogramas de raios X (Figura 4.2.10) observa-se um perfil semelhante para todos os materiais, constituído por um halo amorfo na região de $22^\circ (2\theta)$, o qual é característico do SiO_2 não cristalino.^{112,113}

Deste modo, tem-se que as variações experimentais não causaram alterações na organização estrutural a média e longa distâncias nas sílicas formadas.

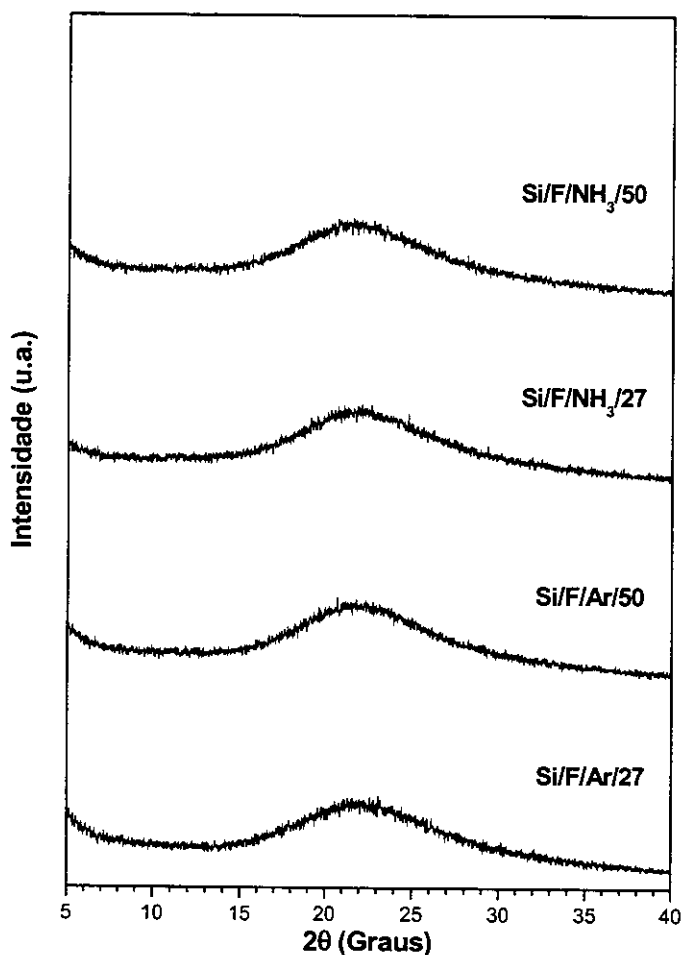


Figura 2.4.10- Difrátogramas de raios X das amostras de SiO_2 preparadas em meio não-aquoso e em diferentes condições reacionais.

4.2.2.1.2- ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Na Figura 4.2.11 são apresentados os espectros infravermelho das amostras de SiO_2 preparadas sob diferentes condições reacionais.

Tais espectros possuem um perfil muito semelhante, e indicam a existência de moléculas de água nos materiais devido à presença de bandas em 3448 cm^{-1} , referente aos modos vibracionais de estiramento das ligações O-H, e 1637 cm^{-1} , característica dos modos de deformação angular H-O-H. A banda centrada em 3448 cm^{-1} também contém contribuições dos modos vibracionais

de estiramento das ligações O-H dos grupamentos silanóis (Si-O-H). A presença de um ombro em 975 cm^{-1} confirma a existência destes silanóis, uma vez que este é atribuído aos modos de deformação dos grupamentos Si-O-H. Uma análise mais detalhada da banda centrada em 3448 cm^{-1} permite a observação de um ombro próximo de 3240 cm^{-1} , o qual é associado à formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos silanóis presentes nas sílicas.^{112,114-116}

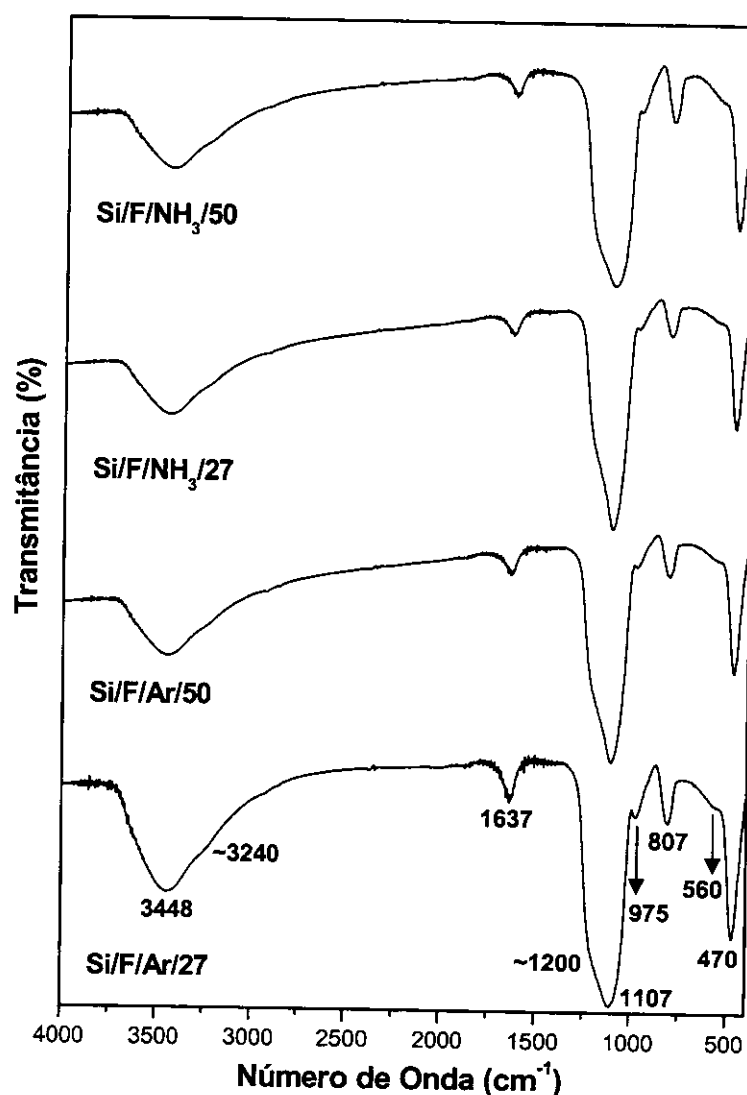


Figura 4.2.11- Espectros infravermelho das amostras de SiO_2 preparadas em meio não-aquoso a partir de diferentes condições reacionais.

Na região compreendida entre 1500 e 400 cm^{-1} são observadas três bandas principais, características dos óxidos de silício. Inicialmente, tem-se uma banda relativamente larga e assimétrica centrada em 1107 cm^{-1} , a qual é atribuída a um modo de estiramento assimétrico (ν_{As1}) das entidades Si-O-Si, que se refere ao movimento em fase de dois átomos de oxigênio adjacentes em relação a um átomo de silício central. O movimento fora de fase dos átomos de oxigênio adjacentes em relação ao átomo de silício central origina o ombro na região de 1200 cm^{-1} , que também é atribuído a um modo de estiramento assimétrico (ν_{As2}).¹¹⁶⁻¹¹⁸

Observam-se, ainda, as bandas em 807 e 470 cm^{-1} , sendo a primeira atribuída de diferentes maneiras na literatura, associada tanto a modos de estiramento simétrico ν_s das entidades Si-O-Si quanto a modos de deformação angular Si-O-Si.^{73,114,117-122} Quanto à banda em 470 cm^{-1} , esta é atribuída aos modos de vibração do tipo *rocking*, onde os oxigênios movem-se perpendicularmente aos planos Si-O-Si.^{73,117-120,122}

Um ombro próximo de 560 cm^{-1} também está presente nos espectros infravermelho obtidos e corresponde à absorção dos modos vibracionais de estiramento das ligações Si-O em que o átomo de oxigênio não se encontra em ponte com os átomos de silício (*nonbridging*).¹²²

O entendimento teórico das propriedades vibracionais das sílicas tem apresentado um progresso considerável e muitos trabalhos têm sido feitos utilizando diferentes métodos computacionais. Chama a atenção um trabalho em que foi realizado um estudo a partir do cálculo da densidade dos estados vibracionais. Neste, o autor ressalta que as vibrações envolvendo os átomos de oxigênio em ponte podem ser classificadas como estiramento, deformação ou do tipo *rocking*, e mostra a contribuição de cada modo normal para a frequência observada. Desta forma, tem-se que as bandas encontradas na

região de 350 a 500 cm^{-1} apresentam um caráter dominado pelos modos de deformação e do tipo *rocking*; as bandas entre 500 e 850 cm^{-1} apresentam um caráter proveniente da mistura dos modos de deformação e estiramento; enquanto as bandas entre 950-1210 cm^{-1} possuem um caráter quase que somente associado aos modos de estiramento.¹²³

Assim, no que diz respeito à ordem a curta distância dos SiO_2 até então preparados, também não se observa nenhuma alteração significativa com as variações experimentais efetuadas.

4.2.2.1.3- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Com relação à microestrutura, a microscopia eletrônica de varredura permitiu constatar que todos os sólidos apresentaram macroporosidade. No entanto, a morfologia porosa obtida mostrou-se consideravelmente irregular. A Figura 4.2.12 mostra micrografias representativas do conjunto de amostras.

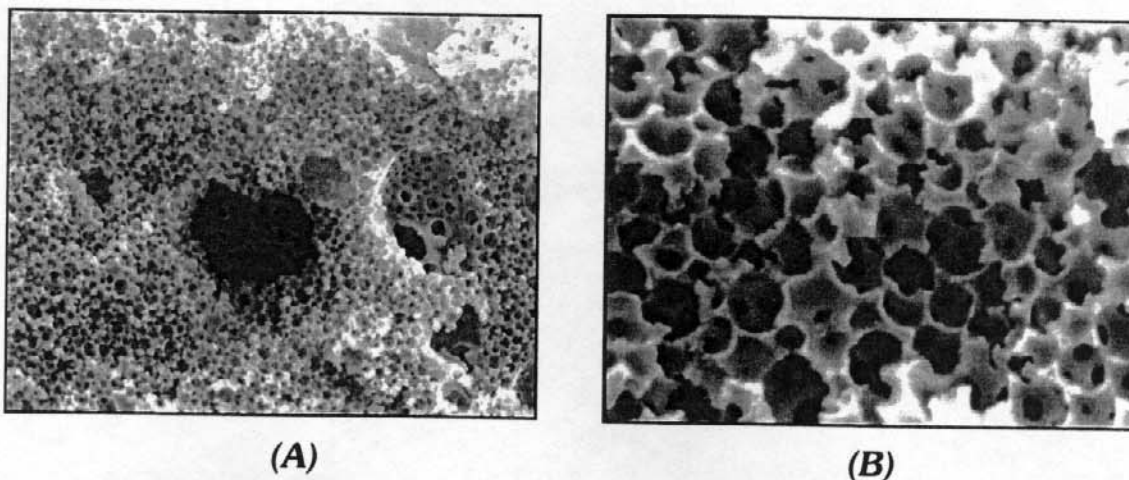


Figura 4.2.12- Micrografias eletrônicas de varredura da amostra Si/F/Ar/50, com amplificação de (A) 3.500 e (B) 15.000 vezes.

4.2.2.2- OBTENÇÃO DO SiO_2 MACROPOROSO EM MEIO AQUOSO

As amostras de SiO_2 foram preparadas conforme descrito no item 3.2.5, sob atmosfera de NH_3 a 50 °C e submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 450 e 800 °C. A identificação das amostras foi apresentada na Tabela 3.2.4. Abaixo seguem os estudos realizados por difratometria de raios X, espectroscopia infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

4.2.2.2.1- DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Assim como no caso das sílicas preparadas em meio não-aquoso, os difratogramas de raios X das amostras de SiO_2 obtidas em emulsões aquosas apresentam um halo amorfo na região de 22° (2 θ), o qual é característico do SiO_2 não cristalino, mostrando que a variação da temperatura do tratamento térmico final não causa nenhuma alteração na ordem a média e longa distâncias dos sólidos preparados. (Figura 4.2.13).

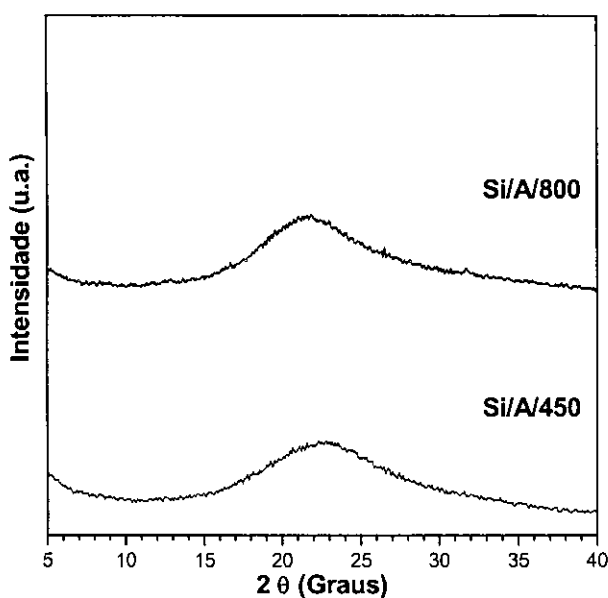


Figura 4.2.13- Difratogramas de raios X das amostras de SiO_2 preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 450 e 800 °C.

4.2.2.2.2- ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Na Figura 4.2.14 são apresentados os espectros infravermelho obtidos para as amostras de SiO_2 preparadas em meio aquoso e submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Observam-se bandas relacionadas à presença de moléculas de água, centradas em 3440 e 1637 cm^{-1} , referentes aos modos de estiramento O-H e de deformação angular, respectivamente. O ombro próximo de 3238 cm^{-1} sugere a ocorrência de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupamentos silanóis, cuja presença é confirmada pelo ombro na região de 970 cm^{-1} , atribuído aos modos de deformação Si-O-H, conforme já descrito.^{112,114-116}

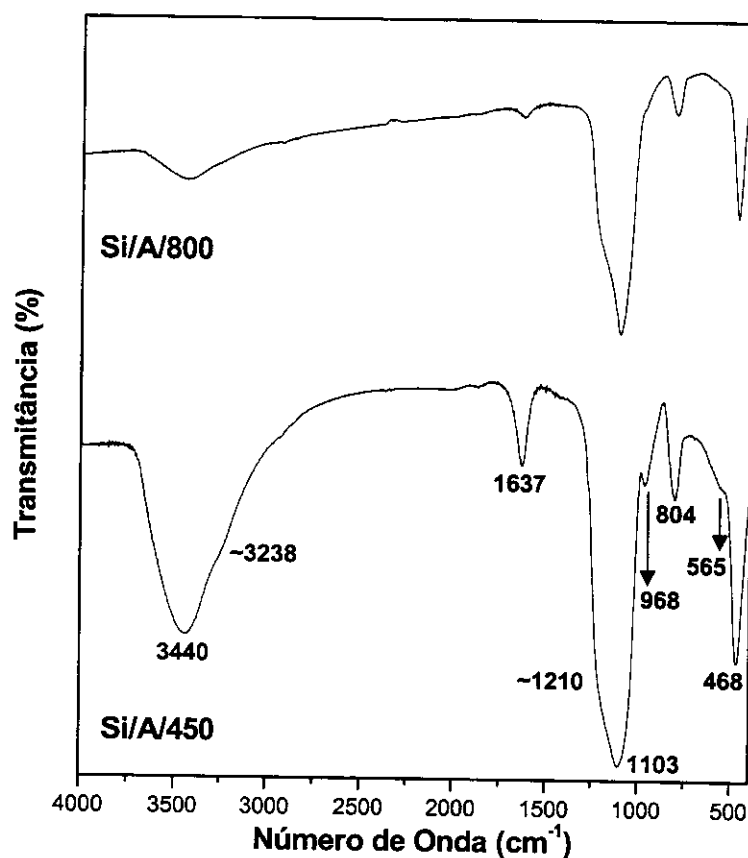


Figura 4.2.14- Espectros infravermelho das amostras de SiO_2 preparadas em meio aquoso e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 450 e $800\text{ }^\circ\text{C}$.

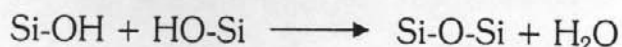
Os espectros infravermelho também apresentam as absorções associadas aos modos vibracionais característicos dos materiais à base de SiO_2 :

- i) uma banda intensa na região de 1100 cm^{-1} , com um ombro em aproximadamente 1210 cm^{-1} , referente aos modos de estiramento assimétrico Si-O-Si;¹¹⁶⁻¹¹⁸
- ii) uma banda pouco intensa e bem definida na região de 800 cm^{-1} , atribuída tanto aos modos vibracionais de estiramento simétrico Si-O-Si quanto aos modos de deformação angular Si-O-Si;^{73,114,117-122}
- iii) um ombro próximo de 565 cm^{-1} característico de estiramentos Si-O envolvendo oxigênios que não se encontram em ponte com átomos de silício;¹¹²
- iv) uma banda com intensidade média e bem definida em 468 cm^{-1} , relacionada aos modos de vibração do tipo *rocking*.^{73,117-120,122}

Apesar da ausência de ordem a média e longa distâncias, os sólidos não cristalinos ainda podem apresentar ordem estrutural a curta distância, a qual é possível ser investigada pela espectroscopia infravermelho. Nesse sentido, uma comparação mais detalhada entre os espectros das amostras Si/A/450 e Si/A/800 mostra não só uma considerável diminuição na quantidade de moléculas de água com o aumento da temperatura do tratamento térmico, mas também alterações estruturais sutis a curta distância. Dentre estas podem-se destacar:

- i) melhor definição da banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} , que está relacionada com uma faixa de distâncias de ligação Si-O mais estreita, indicando uma melhor organização estrutural a curta distância para o material aquecido a 800 °C ;
- ii) uma significativa perda de resolução do ombro na região de 970 cm^{-1} para a amostra Si/A/800. Segundo Perry e Li, este ombro tem sua intensidade diminuída com o aumento da temperatura, desaparecendo em 1150 °C . Tal

fato corresponde a um processo de perda das hidroxilas formadoras dos grupamentos silanóis, conforme sugerido pela reação:¹¹⁴



De modo geral, tratam-se de espectros muito semelhantes aos apresentados para as amostras preparadas em meio não-aquoso (item 4.2.2.1.2). Apesar disto, permitem observar a influência da temperatura do tratamento térmico na ordem estrutural a curta distância.

4.2.2.2.3- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar que todas as sílicas preparadas apresentaram macroporosidade, incluindo o material apenas seco, antes de ser submetido a tratamentos térmicos, conforme mostrado na Figura 4.2.15 A.

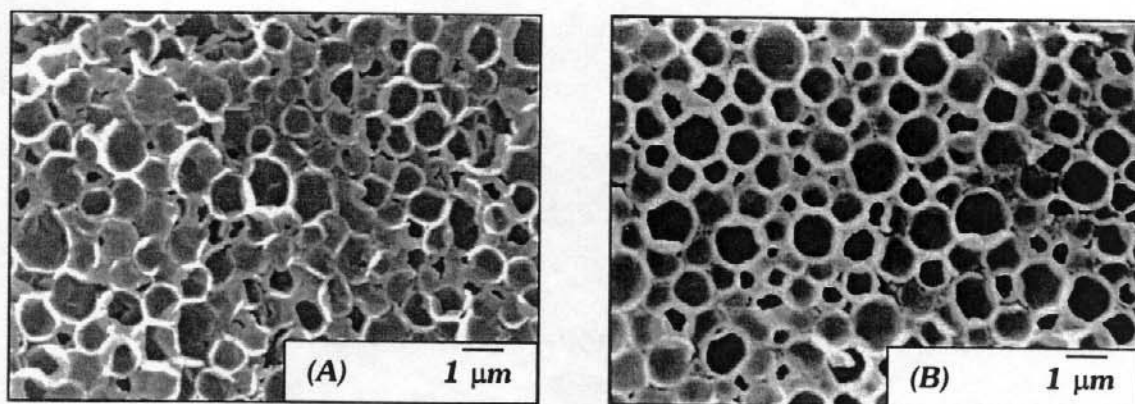


Figura 4.2.15- Micrografias eletrônicas de varredura (A) da peça obtida após secagem a 50 °C e (B) da amostra Si/A/450.

Pode-se observar que o sólido obtido a partir da emulsão aquosa apresenta uma morfologia mais regular, quando comparada às amostras obtidas em meio não-aquoso (item 4.2.2.1.3), com diâmetros de poros entre 0,55 e 1,22 µm.

4.3- OBTENÇÃO DE MATRIZES INORGÂNICAS MACROPOROSAS PELO MÉTODO DE MODELAGEM VIA LÁTEX

Visando um maior controle sobre a macroporosidade de óxidos, decidiu-se estudar a utilização de cristais coloidais formados a partir de esferas de látex como molde.

4.3.1- OBTENÇÃO DO MACROCRISTAL DE LÁTEX

Inicialmente, é necessário que esferas de poliestireno – constituintes do látex empregado – sejam ordenadas tridimensionalmente, visando à obtenção de um macrocristal de látex, para posterior utilização como molde da macroporosidade dos materiais de interesse. Diversas metodologias têm sido empregadas para esta finalidade, tais como sedimentação, filtração, centrifugação, entre outras.^{1,9,21,75}

Neste trabalho, suspensões aquosas contendo 10 % em massa de esferas de poliestireno foram centrifugadas. Durante o processo de centrifugação, tem-se que as esferas da suspensão de látex são concentradas em um volume menor, de modo que o solvente é removido do espaço entre elas, resultando em uma estrutura de empacotamento fechado.¹ É interessante ressaltar que após a centrifugação o material apresentou-se como um sedimento iridescente no fundo do tubo de ensaio.

Após secagem sob vácuo, foi possível observar o elevado grau de ordenamento das esferas do látex, tanto tridimensional – a partir de uma fratura do macrocristal obtido – quanto de uma superfície plana (Figura 4.3.1 B e A, respectivamente). Observou-se, também, a ocorrência de diferentes domínios, separados por fronteiras onde ocorreram falhas no empacotamento (Figura

4.3.1 C). Uma ampliação desta imagem permite constatar a existência de domínios empacotados hexagonal e tetragonalmente (Figura 4.3.1 D).

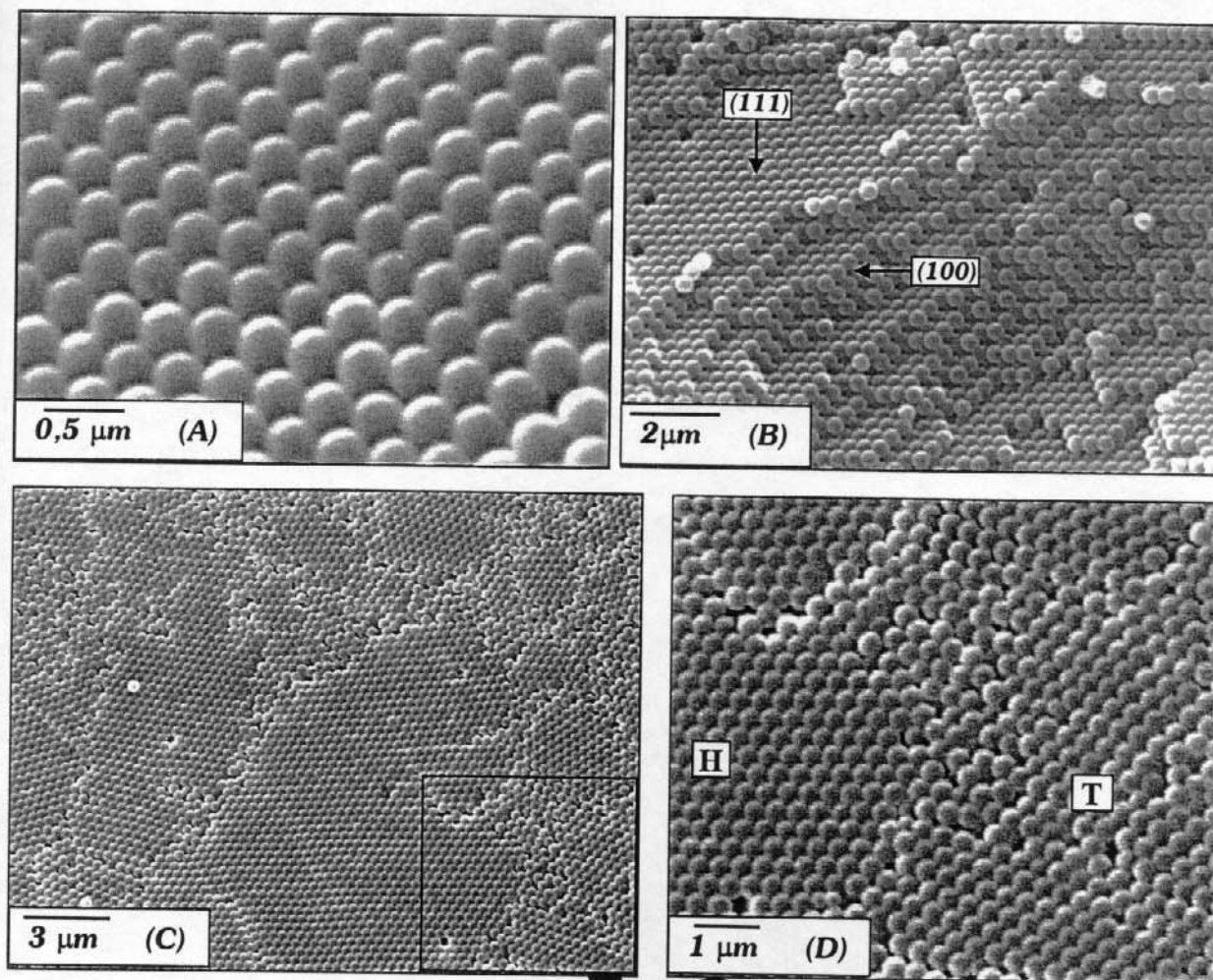


Figura 4.3.1- Micrografias eletrônicas de varredura de um macrocristal de látex: (A) superfície; (B) fratura com os planos (111) e (100) da estrutura cúbica de face centrada indicados; (C) presença de vários domínios ordenados e (D) ocorrência de empacotamento hexagonal (H) e tetragonal (T) (esferas com diâmetro de $\sim 0,38 \mu\text{m}$).

A ocorrência do empacotamento hexagonal, onde cada esfera é rodeada por outras seis no mesmo plano, de modo a formarem um hexágono, sugere duas possíveis estruturas para a cristalização do látex, uma vez que tal empacotamento hexagonal corresponde tanto ao plano (111) da estrutura

cúbica de face centrada (fcc) quanto ao plano (001) da estrutura hexagonal fechada (hcp). No entanto, o arranjo tetragonal está relacionado com o plano (100) da estrutura fcc, sendo inconsistente com a estrutura hcp, indicando que o empacotamento das esferas do látex resultou na formação de um cristal cúbico de face centrada.^{1,26C,29} É interessante ressaltar que apesar da diferença de energia livre entre as estruturas fcc e hcp ser pequena, simulações computacionais têm apontado para uma maior estabilidade do arranjo cúbico de face centrada, o qual tem sido observado em diferentes trabalhos onde tanto esferas de látex quanto de sílica têm sido ordenadas tridimensionalmente.^{1,26C} A coexistência de ambas as estruturas fcc e hcp também tem sido evidenciada em macrocristais de látex,²⁹ assim como o arranjo cúbico de corpo centrado, quando em condições especiais, tais como: baixa concentração de esferas na suspensão, presença de sais e elevadas temperaturas.¹

Os macrocristais de látex aqui preparados foram, posteriormente, empregados como molde da microestrutura macroporosa dos óxidos de titânio, silício e zircônio, uma vez que as esferas de látex, conforme empacotadas, devem ocupar cerca de 74 % do volume do macrocristal. Assim, aproximadamente 26 % do volume encontram-se disponíveis para serem preenchidos por precursores diversos.

4.3.2- OBTENÇÃO DO COMPÓSITO PRECURSOR INORGÂNICO/LÁTEX

Visando a preparação de matrizes inorgânicas macroporosas pelo método de modelagem *via* látex, o passo seguinte à formação dos macrocristais de látex consistiu na obtenção dos compósitos “precursor da fase inorgânica/látex”, os quais foram formados pela impregnação do precursor da fase inorgânica de interesse nos interstícios existentes entre as esferas de látex constituintes do macrocristal.

Após a adição dos precursores das matrizes inorgânicas aos arranjos de esferas de látex observou-se que, em um período de tempo que variou de alguns minutos até algumas horas, as peças de látex, inicialmente fáceis de serem quebradas, tornaram-se extremamente duras, sugerindo a hidrólise e condensação dos precursores durante a etapa de secagem dos compósitos ao ar.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a microestrutura obtida para os diferentes compósitos preparados (Figura 4.3.2). Apesar das micrografias obtidas para o compósito precursor de TiO_2 /látex não terem permitido uma visualização clara da permeação do precursor da matriz inorgânica nos espaços vazios do macrocristal de látex, conforme mostrado na micrografia A, as micrografias B e C, obtidas para ambos os outros compósitos, precursor de SiO_2 /látex e precursor de ZrO_2 /látex respectivamente, não deixam dúvida quanto à presença do precursor envolvendo as esferas de látex.

Para estes sistemas também foram obtidas as curvas termogravimétricas, as quais foram comparadas com as curvas obtidas para os precursores e para o látex, separadamente (Figura 4.3.3).

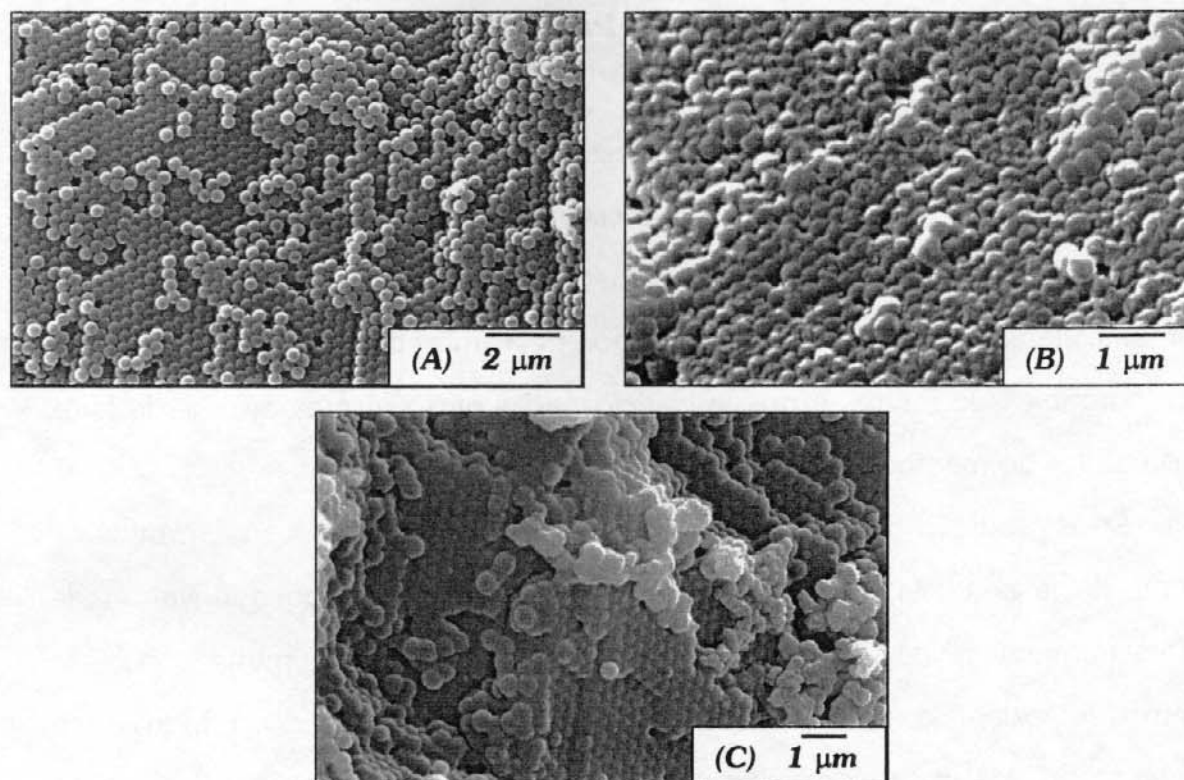


Figura 4.3.2- Micrografias eletrônicas de varredura dos compósitos (A) precursor de $\text{TiO}_2/\text{látex}^*$, (B) precursor de $\text{SiO}_2/\text{látex}$ e (C) precursor de $\text{ZrO}_2/\text{látex}$. (* Precursor ii do item 3.3.2)

Conforme apresentado na Figura 4.3.3, a curva termogravimétrica obtida para o macrocristal constituído por esferas de poliestireno (látex) mostrou uma única etapa de perda de massa correspondente a 100 %, no intervalo entre 350 e 450 °C, indicando que todo o material foi eliminado.

Quanto à curva termogravimétrica obtida para o precursor do óxido de titânio (tetraisopropóxido de titânio:acetilacetona 1:2 em mol), esta apresentou três eventos principais, constituídos por várias etapas de perda de massa sobrepostas, entre 40-170, 170-240 e 240-600 °C, correspondentes a 78,25 % da massa. Assim, a massa restante foi igual a 21,75 % sendo que, neste caso, é difícil estimar a porcentagem de massa esperada, uma vez que o isopropóxido de titânio foi tratado com a acetilacetona, podendo resultar em espécies mono e biqueladas, diferentes quantidades de isopropanol formado na reação de

quelação, além da presença de espécies como o alcóxido inicial e o agente quelante que não reagiram. A possível ocorrência de tantas espécies químicas no meio estudado também está relacionada à existência de diferentes eventos de perda de massa para este sistema. De um modo geral, é possível sugerir que as duas primeiras etapas, até 240 °C, estejam relacionadas com a perda de isopropanol (p.e.=82 °C), acetilacetona (p.e.=140 °C), tetraisopropóxido de titânio (p.e.=220 °C), entre outras espécies formadas, enquanto a terceira etapa de perda de massa seja devida à eliminação de resíduos orgânicos e remoção de grupos OH, os quais podem ser encontrados na superfície do óxido de titânio formado durante este experimento e removidos a temperaturas superiores a 400 °C.^{61,65}

A curva termogravimétrica do compósito precursor de TiO₂/látex mostra um perfil muito semelhante à do látex. Porém, a DTG permite observar, com maior clareza, a ocorrência da perda de massa a uma maior temperatura (cerca de 30 °C). Além disso, a assimetria observada à direita (maiores temperaturas) do pico da DTG indica eventos de perda de massa concomitantes, conforme esperado após a análise das curvas termogravimétricas individuais do látex e do precursor do óxido de titânio. Finalmente, observa-se uma perda de massa igual a 93,5 % até 550 °C, tendo restado 6,5 % em massa do material final.

Quanto à curva termogravimétrica obtida para o precursor da sílica (tetrametilortossilicato:isopropanol 1:1 em volume) observou-se uma perda de massa igual a 100 % finalizada em aproximadamente 70 °C. Uma vez que diversos alcóxidos apresentam elevada volatilidade, é possível que o tetrametilortossilicato tenha sido eliminado a uma temperatura inferior à do seu ponto de ebulição, igual a 121 °C, auxiliado pelo fluxo de argônio empregado nesta medida, o qual é capaz de promover o arraste do material volátil sob estudo.^{124,125} No caso do compósito precursor de SiO₂/látex, onde o alcóxido foi

primeiramente hidrolisado, tem-se uma curva com perfil semelhante ao obtido para o látex, e um resíduo igual a 5,25 % em massa.

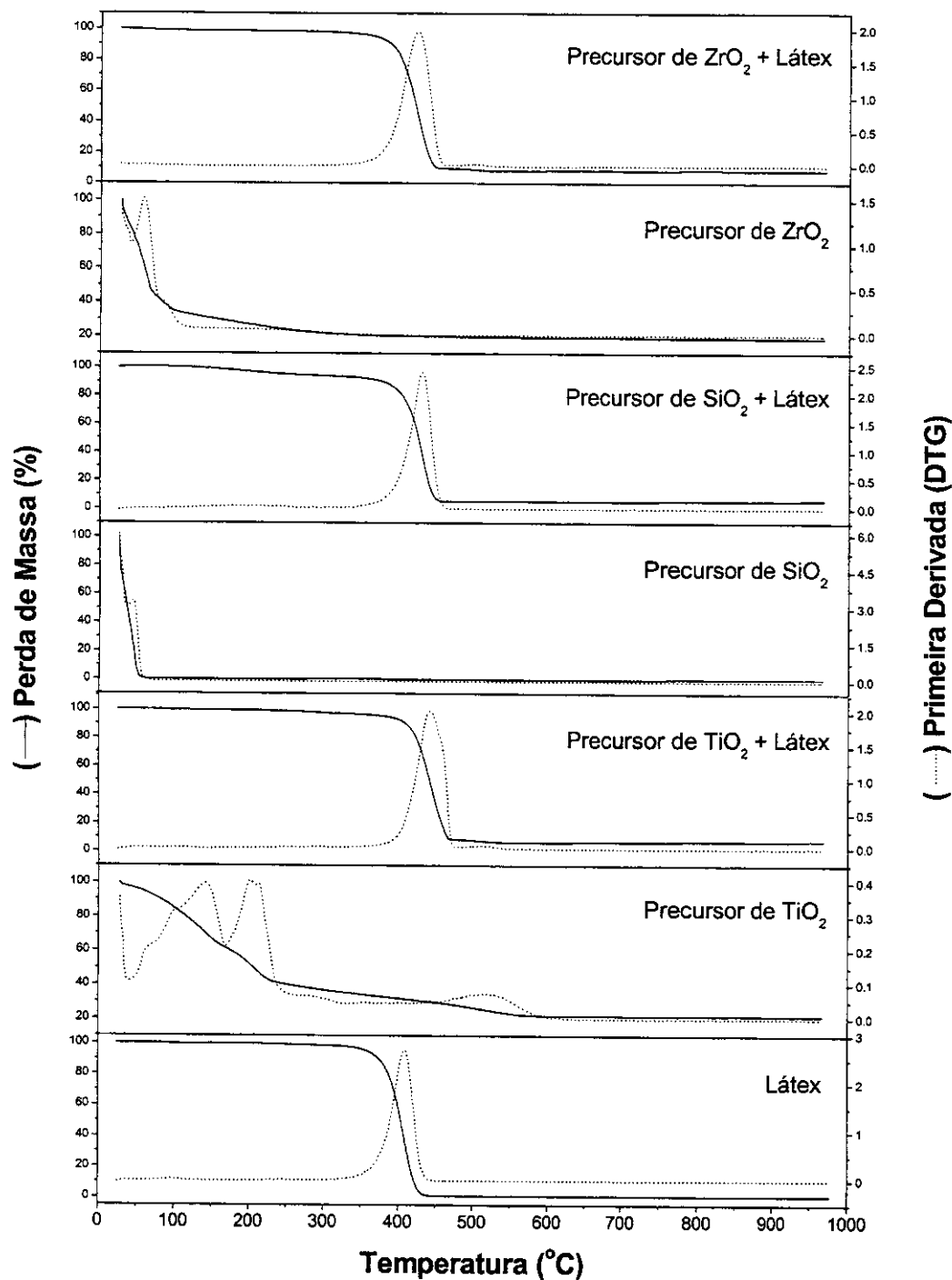


Figura 4.3.3- Curvas termogravimétricas e a primeira derivada (DTG) obtidas para o macrocristal de esferas de poliestireno (látex); para os precursores dos óxidos de titânio, silício e zircônio; e para os compostos precursor da fase inorgânica/látex.

A curva termogravimétrica obtida para o precursor do óxido de zircônio (n-propóxido de zircônio:isopropanol 1:1 em volume) apresentou 80 % de perda de massa até cerca de 400 °C relacionada à saída dos álcoois, tanto previamente existente no reagente (n-propanol) quanto adicionado posteriormente (isopropanol), e à eliminação dos resíduos orgânicos provenientes do alcóxido.

Para o compósito precursor de ZrO_2 /látex, a curva termogravimétrica também mostrou-se muito semelhante à do látex, com perda de massa até aproximadamente 500 °C e massa residual de 8,3 %.

As porcentagens de massa final obtidas encontram-se dentro da faixa de 3-14 % de sólido remanescente após a remoção das esferas de látex do compósito, observada na literatura através de curvas termogravimétricas para os óxidos estudados.

Uma vez constatada a formação dos compósitos “precursor da fase inorgânica/látex”, serão apresentados os resultados da obtenção dos óxidos de titânio, silício e zircônio pelo método de modelagem *via* látex.

4.3.3- ÓXIDO DE TITÂNIO

Diferentes procedimentos experimentais, utilizando esferas de poliestireno como molde da macroporosidade, foram empregados visando a obtenção de TiO_2 com estreita distribuição do tamanho e organização tridimensional dos poros. Na Tabela 3.3.1 encontram-se as denominações das amostras segundo o precursor de TiO_2 empregado, o diâmetro das esferas do látex e a temperatura de tratamento térmico.

Inicialmente, o procedimento adotado consistiu em adicionar o tetraisopropóxido de titânio (IV) puro no interior do tubo de centrífuga contendo as esferas de látex já centrifugadas e secas.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar a ausência de poros no óxido preparado conforme descrito (Figura 4.3.4). A micrografia (A) da amostra Ti/L/P/3/600 foi obtida a partir da secção lateral de uma peça do TiO_2 . Nesta, pode-se observar a aglomeração de partículas apresentando formas geométricas. Quanto à micrografia (B), esta foi obtida a partir da superfície da peça e apresenta formações dendríticas. A micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/P/7/600 também mostrou este tipo de formação. A forma dendrítica é caracterizada pela existência de duas regiões distintas, uma sem ramificações (próxima à ponta) e outra ramificada (distante da ponta). Tal fenômeno é observado quando o crescimento do material torna-se limitado por um dos seus processos de transporte. Por exemplo, quando ocorre a mudança do crescimento inicialmente controlado por nucleação para um crescimento controlado por difusão (dendrítico). Tal mudança pode estar relacionada a diversos fatores, tais como: i) natureza do solvente; ii) temperatura de cristalização; iii) concentração, entre outras variáveis.¹²⁶

O procedimento seguinte consistiu em adicionar o precursor do óxido de titânio quelado com acetilacetona e diluído com isopropanol no interior do tubo de centrífuga contendo as esferas de látex já centrifugadas e secas. A microscopia eletrônica de varredura permitiu observar o empacotamento hexagonal das esferas do látex refletido no arranjo dos poros da matriz inorgânica. As amostras preparadas conforme o procedimento descrito acima apresentaram uma elevada organização tridimensional da macroporosidade – como pode ser observado na fratura da micrografia mostrada na Figura 4.3.5 – além de uma estreita distribuição do diâmetro dos poros, que variou entre 140-160 nm, indicando um encolhimento de aproximadamente 60 % em relação ao tamanho das esferas do látex, que é 380 nm (Figura 4.3.5).

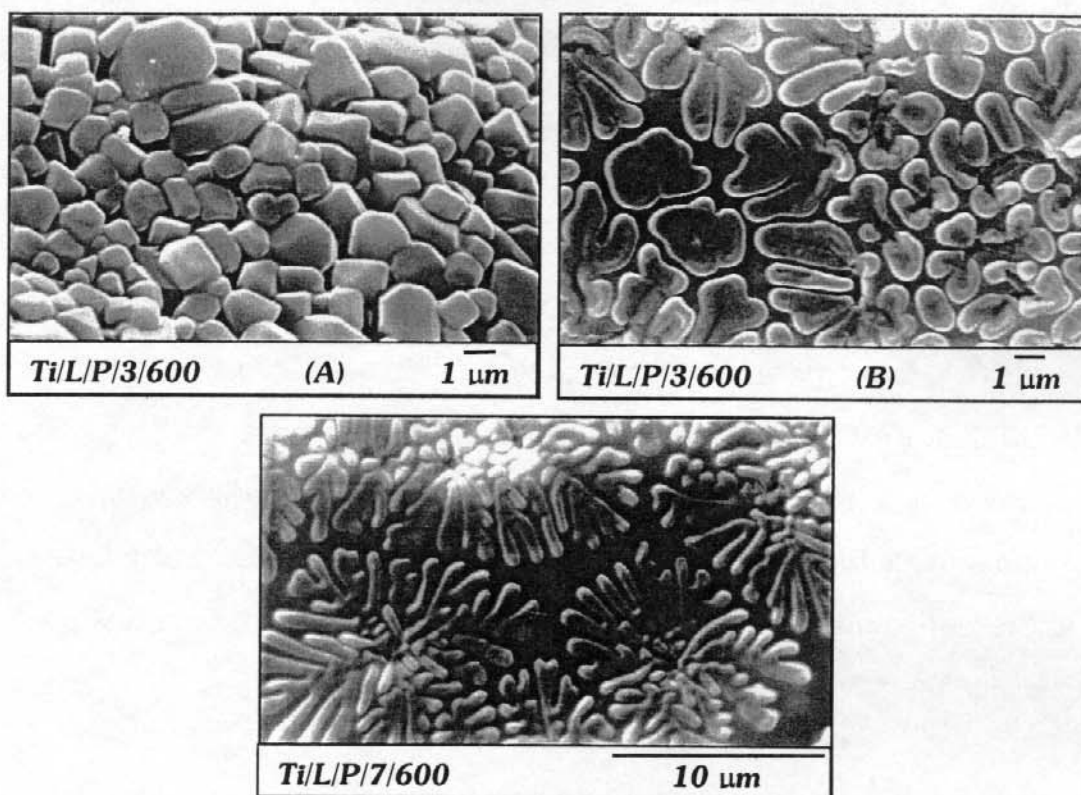


Figura 4.3.4- Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de TiO_2 preparadas a partir do tetraisopropóxido de titânio puro. A identificação das amostras é dada na própria foto.

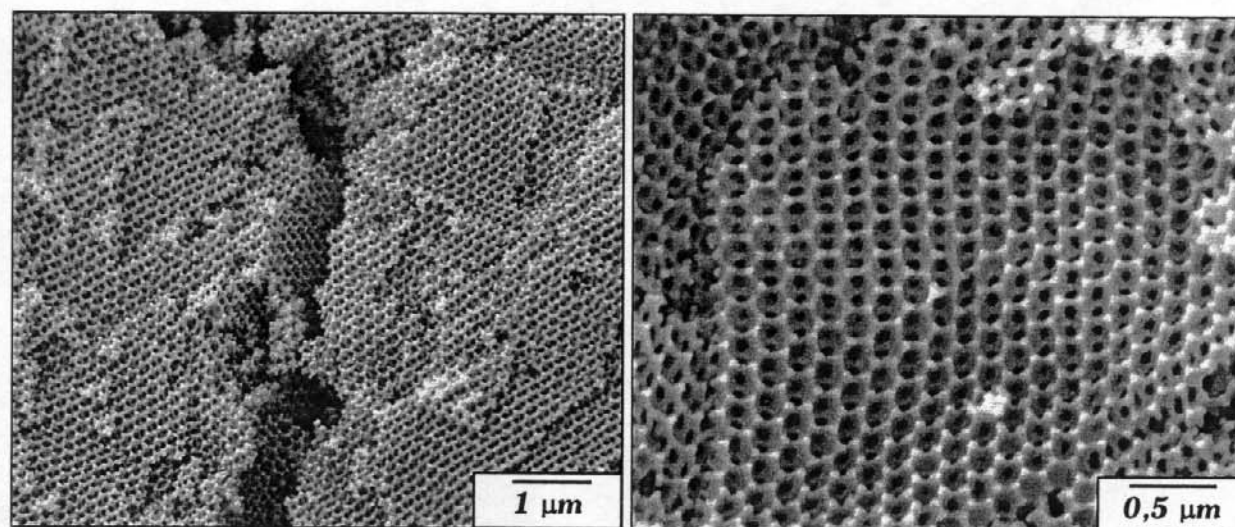


Figura 4.3.5- Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de TiO_2 preparada a partir do tetraisopropóxido de titânio tratado com acetilacetona (Ti/L/3/600).

No que diz respeito às diferenças observadas entre os sólidos obtidos a partir do alcóxido puro e quelado, a não formação de poros provavelmente é devida à elevada reatividade do tetraisopropóxido de titânio puro, que impossibilitou a permeação deste por entre as esferas de látex, hidrolisando-se rapidamente. Quando quelado, o alcóxido foi capaz de penetrar por entre as esferas de látex, envolvendo-as de modo a “aprisionar” seu arranjo, antes de sofrer a hidrólise, o que permitiu a obtenção do óxido de titânio macroporoso.

No entanto, este método não se mostrou muito reprodutível, visto que algumas amostras apresentaram um bom ordenamento tridimensional dos poros, enquanto outras não. Nas micrografias eletrônicas de varredura da Figura 4.3.6 tem-se um exemplo onde a organização tridimensional dos poros não foi alcançada.

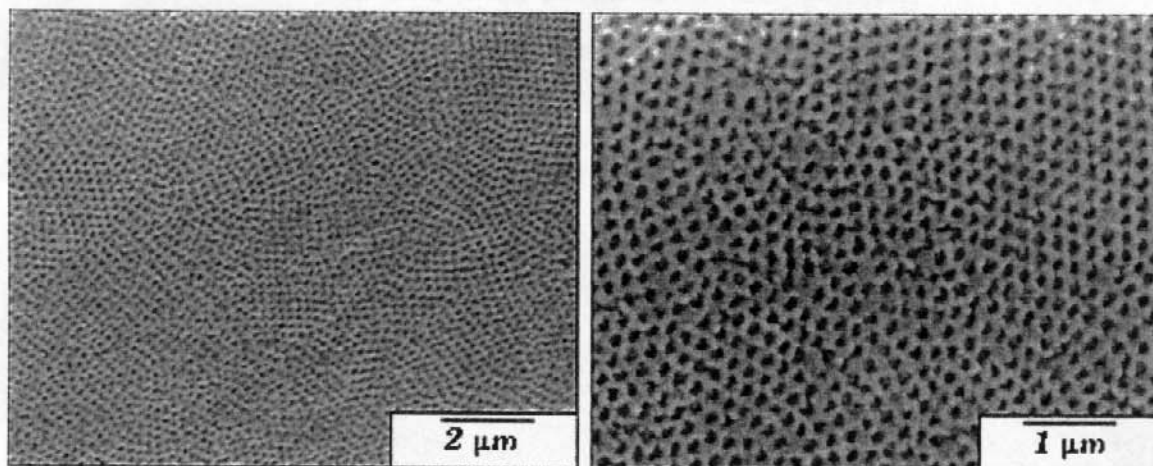


Figura 4.3.6- Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de TiO_2 preparada a partir do tetraisopropóxido de titânio tratado com acetilacetona (Ti/L/3/600) apresentando ausência de uma estrutura porosa ordenada.

Outra metodologia empregada baseou-se na imersão de macrocristais de látex em soluções precursoras do óxido de titânio tratado com a acetilacetona previamente. Tal abordagem experimental não permitiu um elevado controle

da microestrutura macroporosa, resultando em sólidos cuja macroporosidade é exemplificada na micrografia eletrônica de varredura apresentada na Figura 4.3.7.

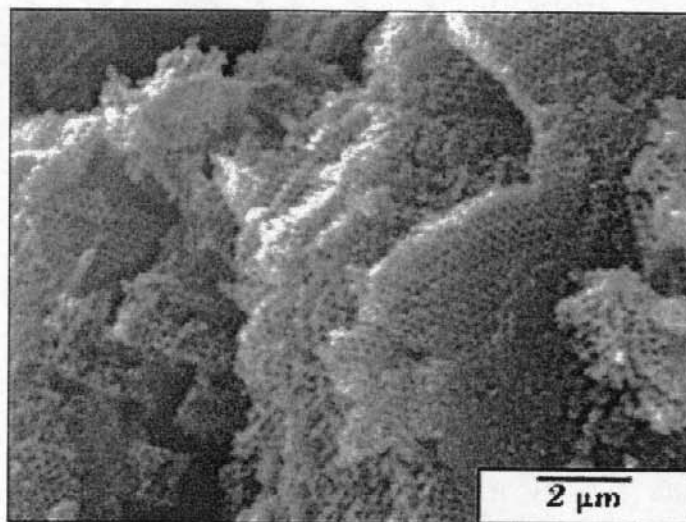


Figura 4.3.7- Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de TiO_2 onde não foi alcançado um elevado controle microestrutural (Ti/L/3/600).

É bem possível que a ausência de um controle mais eficaz da macroporosidade nesta amostra seja devida à exposição do macrocristal de látex a um elevado volume do precursor do óxido. Deste modo, uma grande quantidade de solução permearia entre os espaços vazios do macrocristal, resultando na sua expansão e consequente desestruturação do molde para poros tridimensionalmente ordenados.

Quanto ao último procedimento experimental empregado, este baseou-se em gotejar pequenos volumes da solução do precursor quelado do óxido de titânio sobre os macrocristais de látex previamente colocados sobre uma superfície absorvente, como papel de filtro. A idéia consiste em promover a permeação de pequenos volumes do precursor pelos macrocristais, de modo que o excesso da solução seja absorvido pelo papel de filtro.

A Figura 4.3.8 traz micrografias eletrônicas de varredura para uma amostra de TiO_2 preparada conforme o procedimento descrito anteriormente.

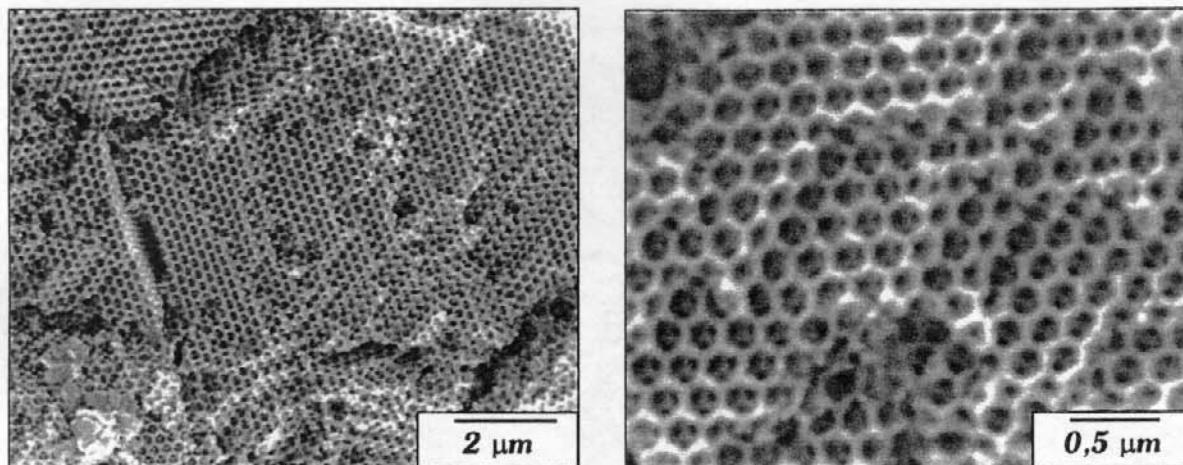


Figura 4.3.8- Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de TiO_2 apresentando estrutura porosa ordenada (Ti/L/3/600).

Pode-se observar que esta abordagem permitiu um elevado controle da microestrutura, uma vez que os poros encontram-se num arranjo hexagonal altamente ordenado e com uma estreita distribuição de diâmetros (150-170 nm). O encolhimento foi da ordem de 55-60 %. É interessante ressaltar que este procedimento mostrou-se o mais reprodutível no controle da macroporosidade ordenada, tendo sido empregado na preparação de óxidos de titânio tratados a 800 e 1000 $^{\circ}\text{C}$.

No caso da amostra Ti/L/3/800, a microscopia eletrônica de varredura mostrou a existência de domínios com diferentes microestruturas, conforme apresentado nas Figuras 4.3.9, 4.3.10 e 4.3.11. Na micrografia da Figura 4.3.9 pode-se observar, além da perda da organização dos poros, o início do colapso da microestrutura macroporosa, com o crescimento de esferas de TiO_2 e a abertura dos anéis formadores dos poros, conforme exemplificado nas imagens ampliadas à direita.

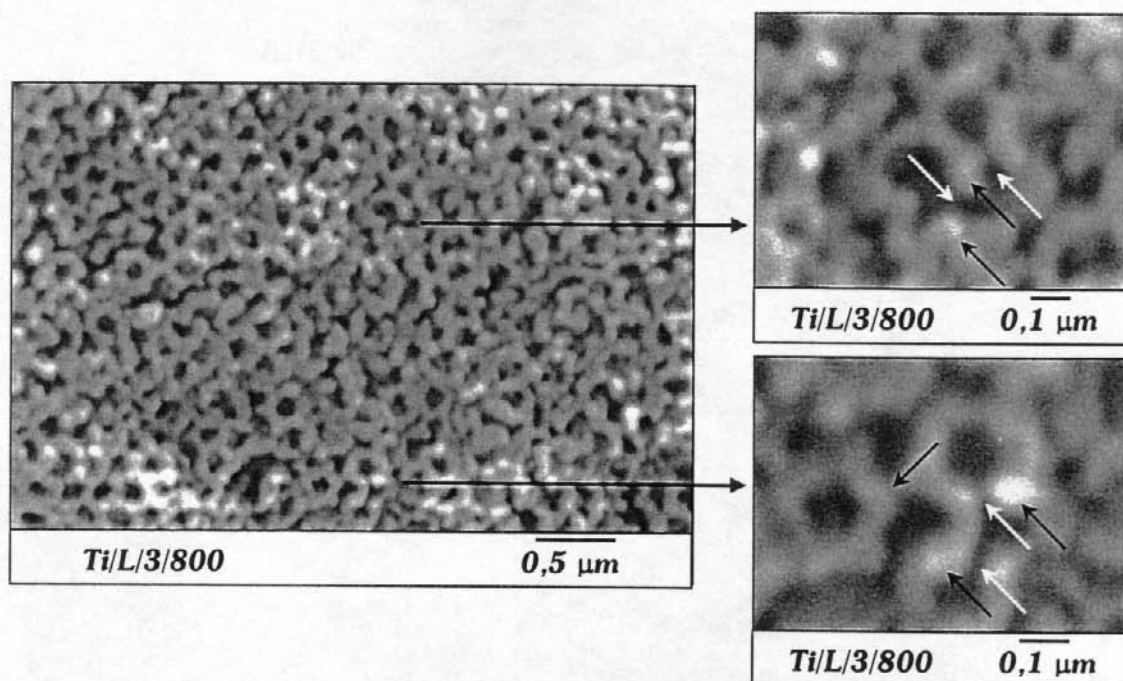


Figura 4.3.9- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/3/800 mostrando o colapso da microestrutura macroporosa com o aumento da temperatura do tratamento térmico de 600 para 800 °C. As setas no interior das micrografias ampliadas indicam o início da formação de esferas de TiO_2 , bem como a ruptura das paredes do material que constituíam os poros.

Por outro lado, as micrografias A e B, mostradas na Figura 4.3.10, apresentam as esferas de TiO_2 já formadas, para a mesma amostra Ti/L/3/800, com diâmetros entre 95 e 120 nm. A observação de uma região ampliada da micrografia B permite constatar um padrão na disposição das esferas do óxido de titânio sugerindo que, no caso dos poros das amostras Ti/L/3/600 apresentarem um formato aproximadamente hexagonal, estas esferas teriam crescido em seus vértices.

Na Figura 4.3.11 também são apresentadas micrografias eletrônicas de varredura para a amostra Ti/L/8/800 mas, nestas regiões amostradas, observa-se o fenômeno de sinterização das esferas de TiO_2 , podendo-se observar desde a formação de “pescoços” até a aglomeração de diversas esferas de TiO_2 , resultando em um aumento do tamanho das partículas.

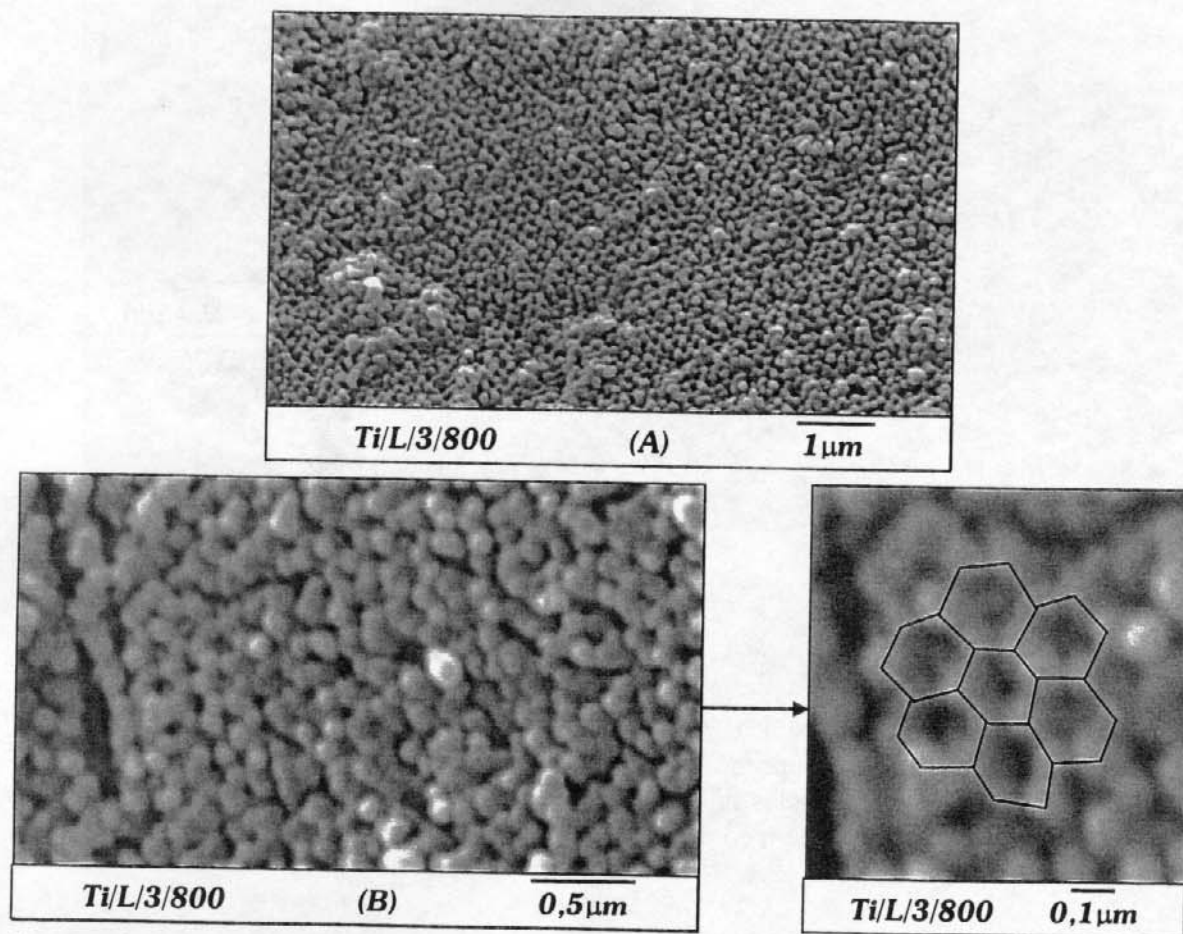


Figura 4.3.10- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/3/800 mostrando uma microestrutura na forma de partículas esféricas.

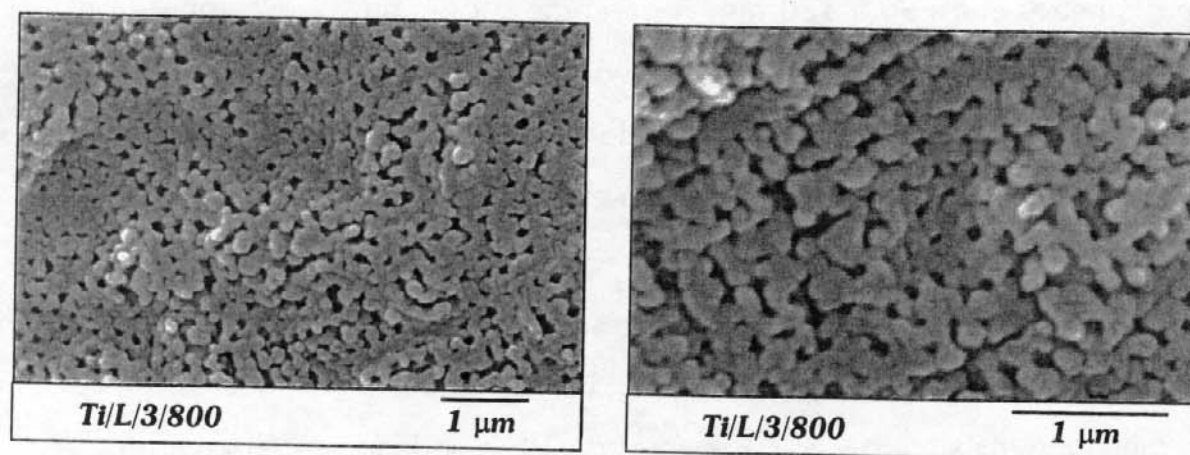


Figura 4.3.11- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/3/800 mostrando a sinterização das esferas do óxido de titânio.

Quanto à amostra Ti/L/3/1000, esta apresentou uma microestrutura com partículas de formatos diversos, cujos tamanhos variaram entre 0,1 e 2,5 μm (Figura 4.3.12).

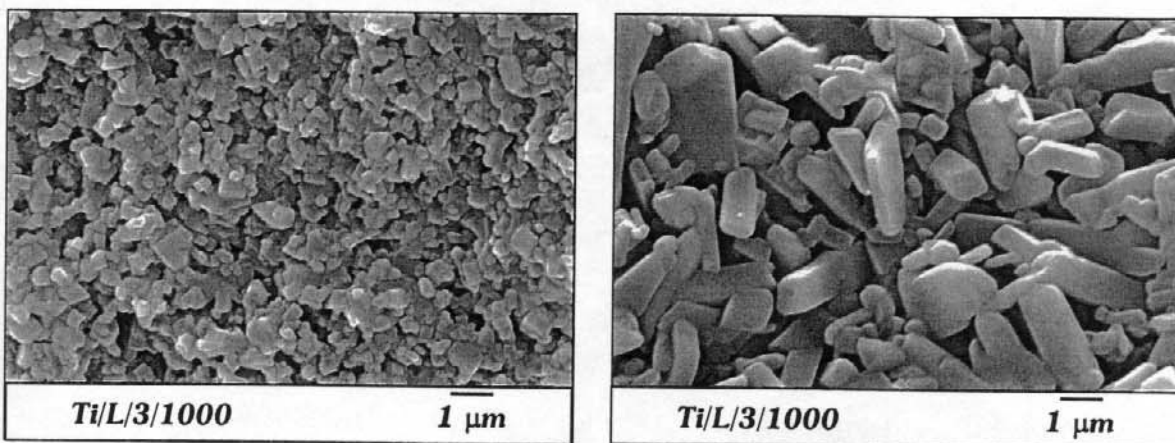


Figura 4.3.12- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/3/1000 mostrando sua microestrutura na forma de partículas com diferentes formatos e tamanhos.

No que diz respeito às amostras preparadas a partir do látex com microesferas de diâmetro igual a 780 nm, estas não apresentaram um ordenamento tridimensional dos poros, como mostra a micrografia eletrônica de varredura para a amostra Ti/L/7/600, apresentada na Figura 4.3.13. Tal fato é devido à falta de ordenamento das esferas de poliestireno para este látex, conforme também foi observado por microscopia eletrônica de varredura. Com respeito às amostras Ti/L/7/800 e Ti/L/7/1000, estas também apresentaram a formação de esferas de TiO_2 em detrimento da microestrutura macroporosa.

Visando avaliar a influência da temperatura do tratamento térmico sobre a forma cristalográfica do óxido de titânio formado a partir do uso de esferas de látex como molde da macroporosidade, foi utilizada a espectroscopia Raman.

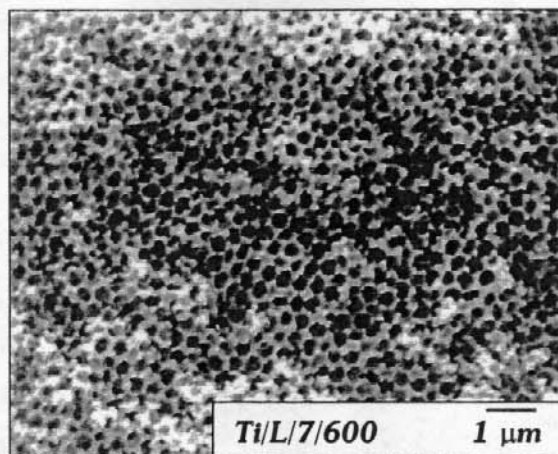


Figura 4.3.13- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Ti/L/7/600.

As Figuras 4.3.14 e 4.3.15 apresentam os espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas a partir de esferas de látex com diferentes diâmetros como molde da macroporosidade, e submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C.

Observa-se que quando preparado a 600 °C (amostras Ti/L/3/600 e Ti/L/7/600), o material é constituído somente pelo óxido de titânio na forma anatásio, ao contrário dos sólidos obtidos através do uso de emulsão que, a esta temperatura, sempre apresentavam mistura de fase com a brucita.

Quando obtido a 800 °C nota-se uma mistura de fases, sendo a forma anatásio predominante no caso da amostra Ti/L/3/800 – que foi tratada por apenas 1 hora a 800 °C – enquanto o rutilo é a fase majoritária na amostra Ti/L/7/800 – que foi aquecida por 8 horas. Quanto ao tratamento térmico realizado a 1000 °C, este resultou na formação do óxido de titânio somente com estrutura rutilo. Tais resultados também diferenciam-se dos obtidos a partir dos materiais preparados via emulsão, uma vez que estes sempre apresentam a fase anatásio pura ou como sendo a majoritária.

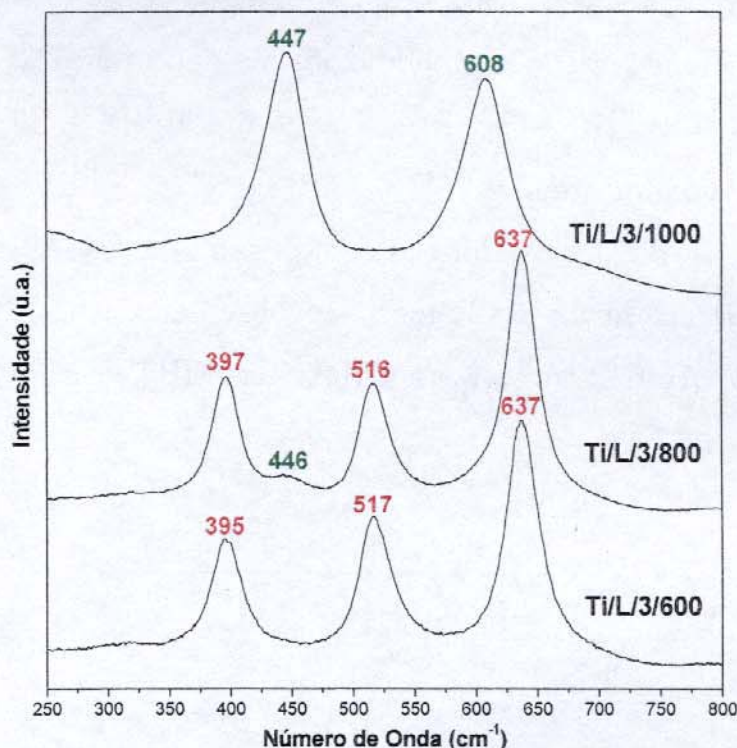


Figura 4.3.14- Espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas usando-se esferas de látex como molde (380 nm de diâmetro) e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 600, 800 e 1000 °C. (Os espalhamentos Raman identificados em vermelho referem-se à fase anatásio e em verde à fase rutilo.)

É bem conhecido da literatura que as fases anatásio e brucita são metaestáveis e convertem-se irreversivelmente a rutilo, que é a forma natural mais estável do óxido de titânio. A estrutura rutilo, por sua vez, pode sofrer transformações quando submetida a pressão, resultando nas denominadas fases de alta pressão $\text{TiO}_2\text{-II}$ e $\text{TiO}_2\text{-III}$.^{58,60}

Quando com estrutura rutilo, sabe-se que o TiO_2 apresenta uma simetria tetragonal e pertence ao grupo espacial D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$) de modo que o Ti encontra-se rodeado por um octaedro distorcido de átomos de oxigênio. Sua cela unitária é constituída por duas unidades de TiO_2 , o que leva a um total de seis átomos. Consequentemente, quando o número de graus de liberdade vibracionais ($3N-3$) é calculado para este sistema obtém-se um total de 15

modos vibracionais possíveis. Segundo a análise do fator de grupo, a representação irreduzível dos modos vibracionais é dada por: $\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} (R) + A_{2g} (ia) + A_{2u} (IR) + B_{1g} (R) + B_{2g} (R) + 2 B_{1u} (ia) + E_g (R) + 3 E_u (IR)$; sendo quatro modos ativos no Raman ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$) e quatro no infravermelho ($A_{2u} + 3 E_u$), enquanto os demais são inativos ($A_{2g} + 2 B_{1u}$).^{60,63} Os modos vibracionais ativos no Raman são observados em 144 cm^{-1} (B_{1g}), $447\text{-}455 \text{ cm}^{-1}$ (E_g), $610\text{-}612 \text{ cm}^{-1}$ (A_{1g}) e $826\text{-}827 \text{ cm}^{-1}$ (B_{2g}).⁵⁸⁻⁶³

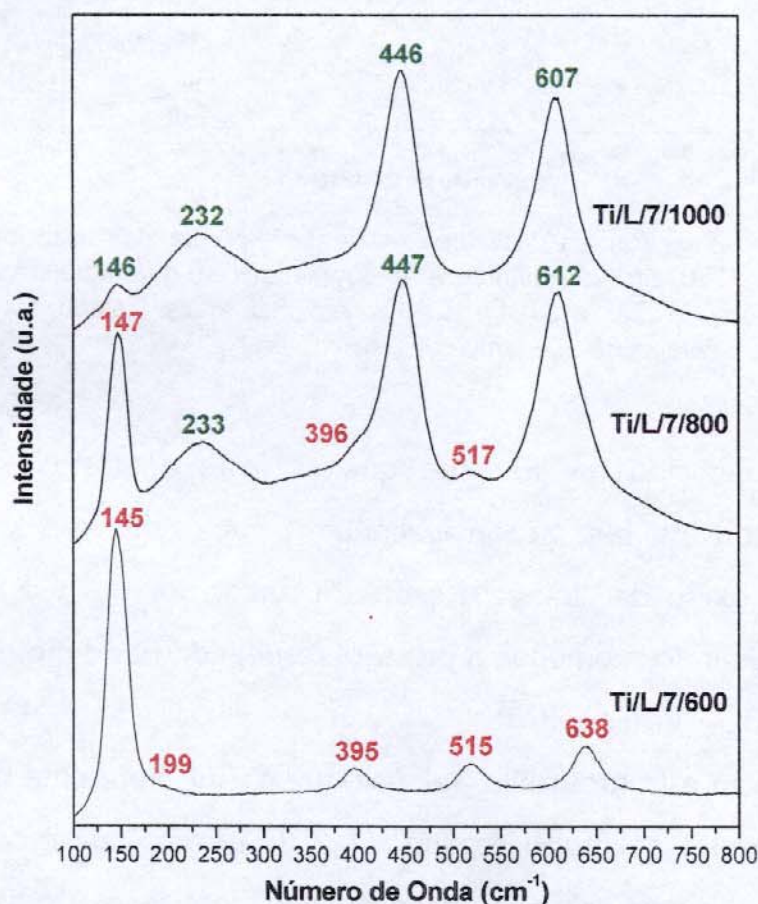


Figura 4.3.15- Espectros Raman das amostras de TiO_2 preparadas usando-se esferas de látex como molde (780 nm de diâmetro) e submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 600, 800 e 1000 °C. (Os espalhamentos Raman identificados em vermelho referem-se à fase anatásio e em verde à fase rutilo.)

Na Tabela 4.3.1 são apresentados os valores dos deslocamentos Raman (cm^{-1}) e suas atribuições para a fase rutilo,⁵⁸⁻⁶³ bem como para as amostras preparadas.

Segundo a literatura, as bandas adicionais presentes em 235 e 320-380 cm^{-1} podem ser induzidas pela desordem do retículo do rutilo, ou estar relacionadas a espalhamentos de segunda ordem.⁵⁹

Tabela 4.3.1- Espectros Raman (cm^{-1}) e atribuição das espécies de simetria para os picos de espalhamento Raman da fase rutilo do TiO_2 ,⁵⁸⁻⁶³ bem como das amostras preparadas

Números de Onda (cm^{-1})				Atribuições
Ti/L/7/600	Ti/L/7/800	Ti/L/7/1000	Rutilo	
145*	147**	146	144	B_{1g}
199*	-	-	-	-
-	237	232	235	-
-	320-365	318-365	320-380	-
396*	396*	-	-	-
-	447	446	447-455	E_g
515*	517*	-	-	-
-	612	606	610-612	A_{1g}
638*	-	-	-	-
-	-	-	827	B_{2g}

* Picos de espalhamento Raman referentes à fase anatásio.

** Pico de espalhamento Raman formado pela sobreposição dos modos E_g da fase anatásio e B_{1g} da fase rutilo.

A partir deste conjunto de resultados observou-se que diferentes abordagens experimentais aqui descritas mostraram-se adequadas para a preparação do TiO_2 com estrutura macroporosa ordenada tridimensionalmente, e com estreita distribuição do tamanho dos poros, resultando na formação de uma rede do óxido de titânio contendo poros interconectados quando tratados

até cerca de 600 °C. No caso de tratamentos térmicos realizados a temperaturas superiores observou-se uma desestabilização da microestrutura macroporosa, resultando no seu colapso, com formação de partículas esféricas e posterior sinterização.

É possível que o aumento da temperatura de tratamento do óxido de titânio tenha permitido uma difusão do material constituinte da microestrutura macroporosa, de modo que este rearranjou-se na forma de esferas devido a fatores energéticos. Uma vez que uma menor área superficial – alcançada através de uma microestrutura na forma de partículas esféricas – implicaria em um sistema menos energético, é provável que a força motriz para tal comportamento esteja relacionada com a redução da energia superficial do sólido. Quanto à sinterização, também observada, esta consiste do transporte de material das partículas em direção ao espaço vazio entre elas, visando preenche-los e resultando na formação de “pescoços” e crescimento das partículas. Com isso tem-se uma diminuição da área superficial, o que levaria a uma redução da energia superficial do sólido.¹²⁷

Subramanian e col.⁷ observaram que o crescimento de grãos de TiO_2 preparados a partir do método de modelagem *via* látex, com precursores alcóxidos a temperaturas superiores a 800 °C, acabava por levar à ruptura dos macroporos. Tais autores argumentam que os grãos são formados por cristais de rutilo e que o crescimento contínuo destes grãos, responsável pelo colapso da microestrutura macroporosa, ainda não é completamente entendido. Todavia, é conhecido que em sistemas onde uma transição de fase ocorre através de um processo que envolve a formação de um núcleo e seu posterior crescimento, como no caso do óxido de titânio, há um aumento na tendência de sinterização. Tal fenômeno é conhecido como “efeito Hedvall”, ou seja: durante a transformação, a quebra e formação de novas ligações aumenta o movimento dos átomos, aumentando o transporte de massa difusional.¹²⁸

Tais informações tornam-se muito importantes quando comparamos o comportamento da microestrutura obtida para as amostras Ti/L/3/800 e Ti/A/NH₃/50/800. De conformidade com a Figura 4.2.9, a macroporosidade não é afetada pelo aumento da temperatura de tratamento térmico quando o óxido é preparado pelo método de modelagem *via* emulsão. Este fato pode estar relacionado com a ausência da nucleação da fase rutilo na amostra Ti/A/NH₃/50/800, observada através da difratometria de raios X e da espectroscopia Raman (Figuras 4.2.6 e 4.2.7, respectivamente). Por outro lado, a nucleação e o crescimento da fase rutilo na amostra Ti/L/3/800 são responsáveis pelo aumento da difusão de massa, segundo o “efeito Hedvall”, favorecendo, portanto, a sinterização e levando ao colapso dos macroporos.

4.3.3.1- COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DA UTILIZAÇÃO DE AMBOS OS MOLDES: EMULSÃO E ESFERAS DE LÁTEX

A técnica baseada na utilização de esferas de látex como molde da macroporosidade dos sólidos permite maior controle da macroporosidade do material, bem como uma estreita distribuição dos diâmetros dos poros, em comparação à técnica de modelagem *via* emulsão.

Além disso, não é observada a formação da fase brucita nos sólidos preparados utilizando-se esferas de látex. Ao invés disso, o TiO₂ obtido a 600 °C é constituído apenas pela estrutura anatásio, surgindo uma mistura de fases somente a 800 °C, formada pelas formas anatásio e rutilo. Ao contrário do TiO₂ com estrutura anatásio obtido a partir da utilização da emulsão, o material preparado com látex tem sua estrutura cristalina completamente convertida em rutilo quando tratado a 1000 °C.

Assim, as temperaturas das transformações de fases, bem como as fases formadas, diferenciam-se de acordo com o método de síntese empregado

durante a preparação do óxido de titânio sendo que tais fatores relacionam-se com a estabilidade da microestrutura macroporosa.

4.3.4- SÍLICA

O procedimento adotado na obtenção de sílica macroporosa a partir do método de modelagem *via* látex consistiu em adicionar o precursor do óxido de silício no interior do tubo de centrífuga contendo as esferas de látex já centrifugadas e secas.

Na Figura 4.3.16 tem-se a micrografia eletrônica de varredura da amostra Si/L/38, a qual permite observar a microestrutura porosa da sílica que preserva o empacotamento hexagonal formado pelas esferas de látex. Os poros apresentam um diâmetro de aproximadamente 170 nm indicando um encolhimento da ordem de 56 %, em relação ao diâmetro das esferas de látex empregadas como molde (380 nm).

O espectro infravermelho da amostra é apresentado na Figura 4.3.17. Observam-se as bandas referentes à presença de moléculas de água, bem como as bandas relacionadas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico, estiramento simétrico, deformação angular e o *rocking*, esperados para o SiO₂. Uma vez que esta discussão já foi feita nos itens 4.2.2.1.2 e 4.2.2.2.2, a mesma não será repetida nesta seção.

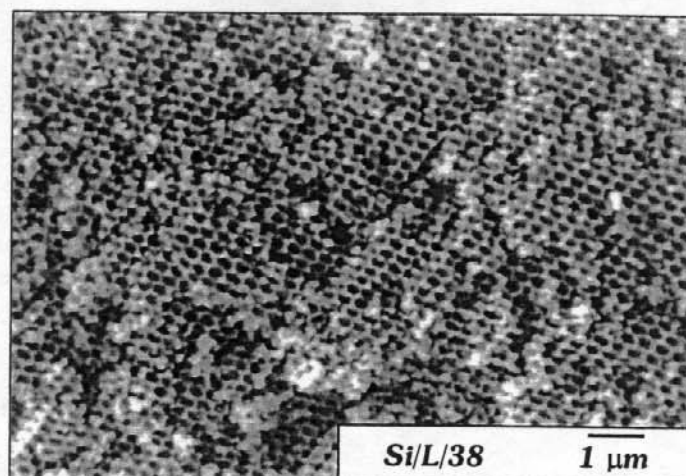


Figura 4.3.16- Micrografia eletrônica de varredura para a amostra de sílica obtida pelo método de modelagem *via* látex.

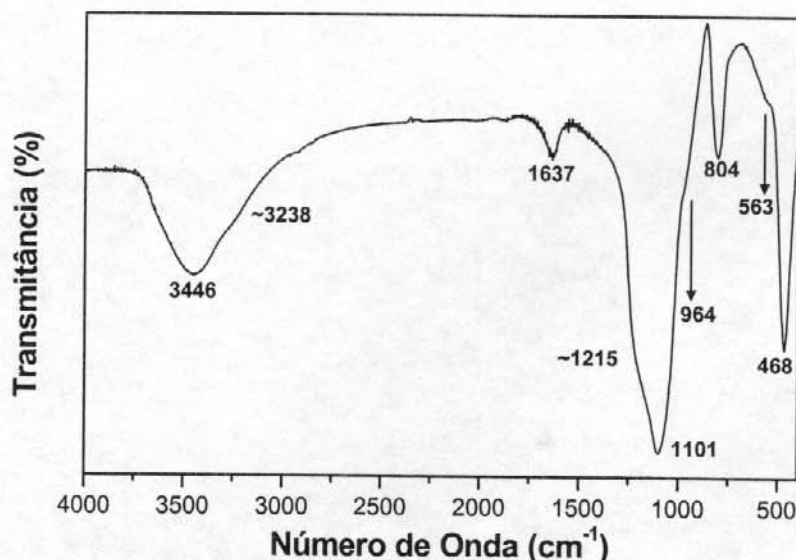


Figura 4.3.17- Espectro infravermelho da amostra de sílica preparada pelo método de modelagem *via* látex (Si/L/38).

Quando comparamos os resultados obtidos a partir da utilização de ambos os moldes, emulsão e esferas de látex, observamos que a estrutura dos materiais preparados aparentemente não sofre alterações significativas com as variações experimentais empregadas. Por outro lado, o controle da macroporosidade, bem como da distribuição do diâmetro dos poros, promovido pela utilização das esferas de látex é extremamente superior ao observado quando do uso das emulsões.

4.3.5- ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

O óxido de zircônio foi preparado conforme descrito no item 3.3.3, através do processo onde pequenos volumes da solução do precursor são gotejados sobre os macrocristais de látex, previamente colocados sobre papel de filtro.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou, para o óxido de zircônio preparado a 600 °C, a formação de um material com elevada organização dos poros, cujos diâmetros variaram entre 160-190 nm, mostrando uma estreita distribuição de tamanho e um encolhimento da ordem de 50-60 % em relação ao diâmetro das esferas de látex usadas, igual a 380 nm (Figura 4.3.18).

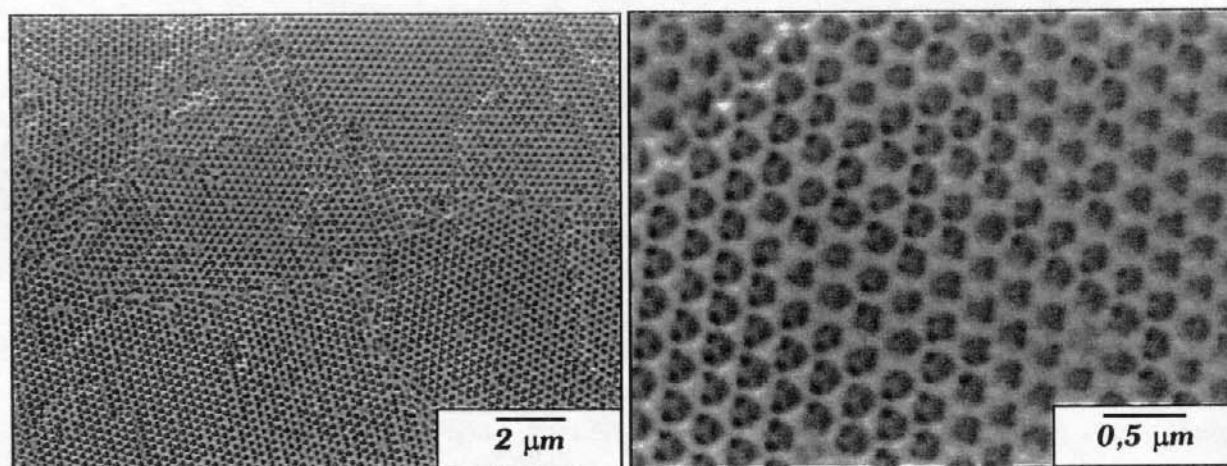


Figura 4.3.18- Micrografias eletrônicas de varredura para a amostra de Zr/600 apresentando poros ordenados num arranjo hexagonal e com estreita distribuição de tamanho.

Quanto às amostras tratadas a 800 e 1000 °C, as micrografias permitiram observar resultados semelhantes aos obtidos para o óxido de titânio.

Quando tratada a 800 °C, a amostra Zr/800 apresentou regiões com diferentes microestruturas. Na micrografia A da Figura 4.3.19 pode-se observar a perda da organização dos poros, bem como o início do colapso da

microestrutura macroporosa, devido à ruptura das paredes constituintes dos poros. Na micrografia B é possível observar o início da formação de esferas de ZrO_2 , enquanto na micrografia C apenas aglomerados de partículas do material são observados.

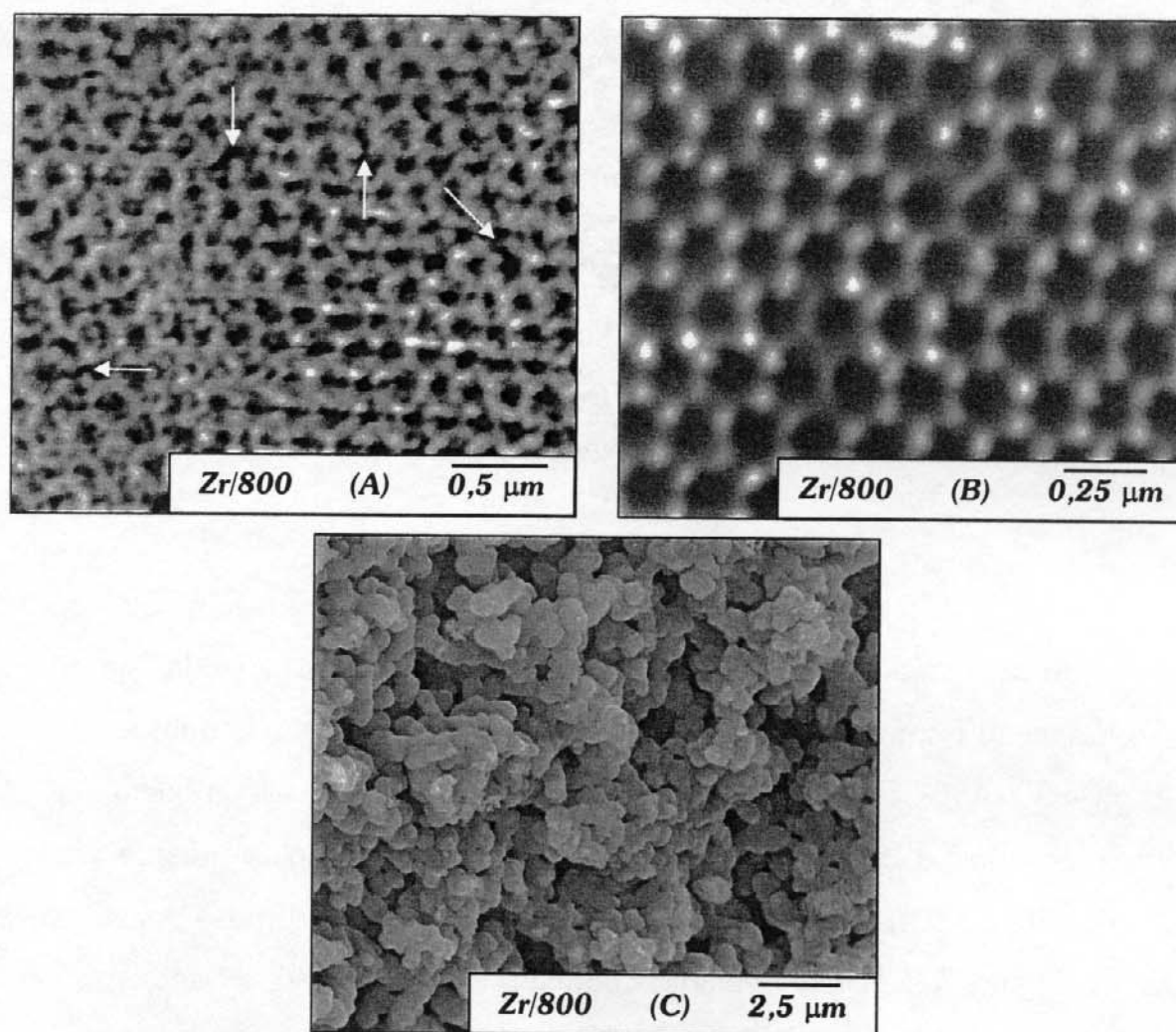


Figura 4.3.19- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Zr/800 mostrando o colapso da microestrutura macroporosa com o aumento da temperatura do tratamento térmico de 600 para 800 °C, conforme indicado pelas setas (ruptura das paredes constituintes dos poros) (A), o início da formação de esferas de ZrO_2 (B), bem como a formação de aglomerados (C).

No caso da amostra Zr/1000, a microscopia eletrônica de varredura permitiu observar uma microestrutura particulada em detrimento da microestrutura macroporosa, conforme apresentado na Figura 4.3.20.

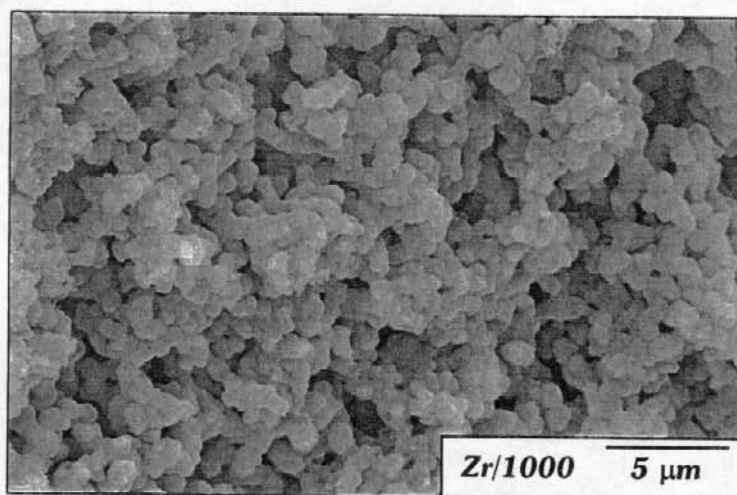


Figura 4.3.20- Micrografia eletrônica de varredura da amostra Zr/1000 mostrando sua microestrutura particulada.

Quanto às diferentes formas cristalográficas passíveis de serem obtidas para o óxido de zircônio, estas foram investigadas por espectroscopia Raman.

O espectro Raman obtido para a amostra Zr/600 apresenta bandas largas entre 250-350, 430-550 e 575-675 cm^{-1} . Algumas destas bandas podem ser atribuídas aos modos vibracionais da fase monoclinica do óxido de zircônio, em 335, 384, 476, 500, 617 e 641 cm^{-1} , as quais encontram-se indicadas por setas pretas na Figura 4.3.21. No entanto, também são observadas bandas em números de onda de 270, 312, 468, 608 e 640 cm^{-1} , indicadas por setas vermelhas, sugerindo a presença da fase tetragonal.^{76,90} Apesar da fase monoclinica ser considerada estável até cerca de 1100 °C – sendo necessário tratamento térmico acima de 1200 °C para a formação da fase tetragonal – a literatura tem reportado a obtenção desta segunda fase a temperaturas menores, sugerindo que fatores como o tamanho dos nanocristais influencie a

temperatura de transição. É possível, também, que a rota experimental *via* sol-gel tenha influência sobre as temperaturas de formação das diferentes fases.^{76,129}

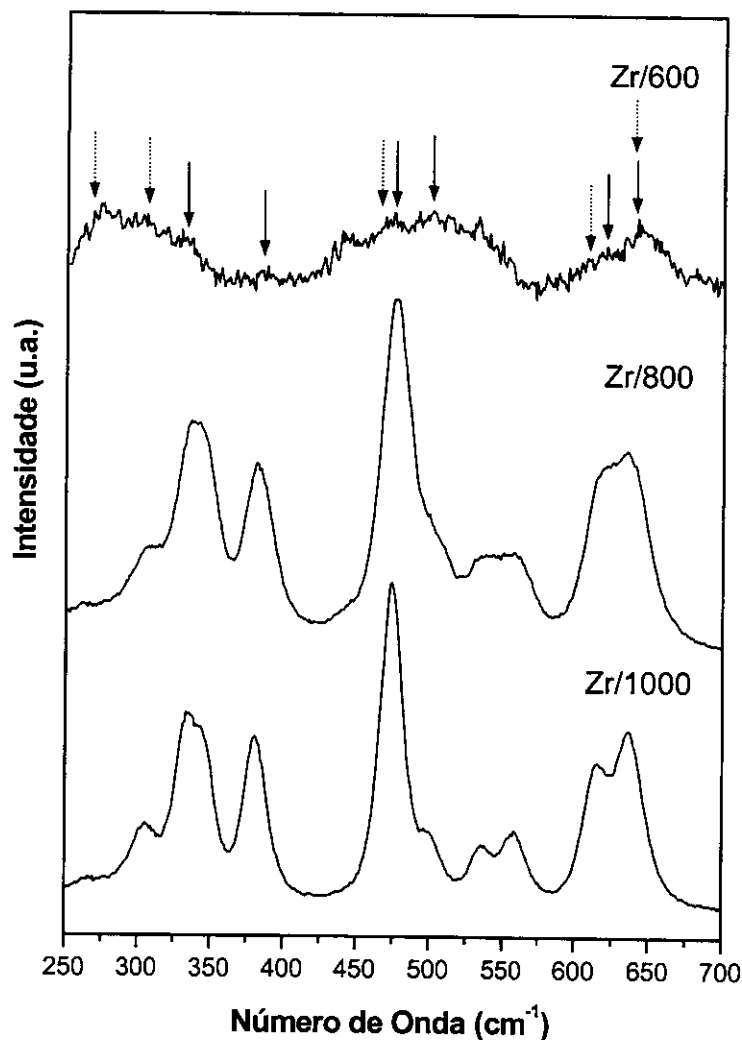


Figura 4.3.21- Espectros Raman para as amostras macroporosas de ZrO_2 (As setas pretas indicam as frequências relacionadas a modos vibracionais da fase monoclinica, enquanto as setas pontilhadas indicam as frequências da fase tetragonal, do ZrO_2).

Quanto aos espectros das amostras Zr/800 e Zr/1000, estes são característicos do óxido de zircônio com estrutura monoclinica. No caso do material tratado a 1000 °C é possível observar uma melhor definição, com picos de espalhamento Raman centrados em 305, 333, 343, 380, 474, 497,

535, 558, 615 e 636 cm^{-1} , todos atribuídos aos modos de vibração da fase monoclinica do ZrO_2 .^{76,130}

Assim, a espectroscopia Raman aponta para a existência de uma mistura de fases, tetragonal e monoclinica, do óxido de zircônio obtido a 600 °C, enquanto que em temperaturas superiores (800-1000 °C) foi observada somente a fase monoclinica.

4.4- PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS MATRIZ INORGÂNICA/SULFETO DE CÁDMIO

Conforme citado no Capítulo 1 – Introdução, um grande interesse é voltado para a obtenção de novas propriedades a partir da associação de diferentes compostos. Neste contexto, apresentamos neste capítulo o estudo da preparação de compósitos constituídos por um semicondutor da família II-VI, o sulfeto de cádmio, e as matrizes inorgânicas obtidas pelo método de modelagem *via* emulsão.

4.4.1- PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ E $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$

4.4.1.1- $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$

A amostra de TiO_2 empregada neste compósito foi preparada pelo método de modelagem *via* emulsão a partir do creme CDDDC, com gotículas de isoctano inferiores a 2 μm de diâmetro (Figura 3.1.3).

Inicialmente, é importante ressaltar que, após a etapa de preparação do compósito, o sólido, inicialmente branco, passou a exibir uma coloração amarela.

A micrografia eletrônica de varredura desta matriz inorgânica mostra esferas de TiO_2 com diâmetros inferiores a 1 μm , possuindo cavidades da ordem de 200 nm (Figura 4.4.1 A). Após a etapa de preparação do compósito, a presença de cavidades é ainda observada. No entanto, a morfologia esférica das partículas constituintes do TiO_2 encontra-se, agora, modificada pela existência de um material que recobre a matriz.

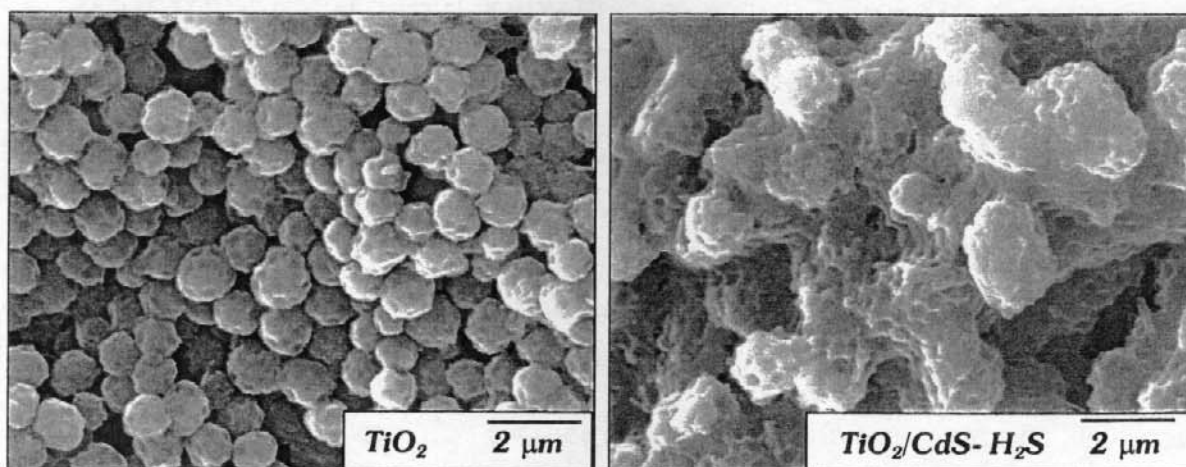


Figura 4.4.1- Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de TiO_2 e do composto $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$.

Para o composto $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$, o espectro de dispersão de energia de raios X mostra sinais pouco intensos, sendo conclusivo apenas para a presença de titânio. Tal situação impossibilitou a utilização da técnica no estudo do material que se encontra recobrindo o óxido.

Na Figura 4.4.2 são apresentados os espectros Raman tanto para a matriz inorgânica quanto para o composto. A amostra de TiO_2 apresenta bandas centradas em 397 , 516 e 639 cm^{-1} , características da fase anatásio (Figura 4.4.2 A).^{59-61,63} Quanto ao composto, este apresenta bandas de baixa intensidade, aparentemente nas mesmas regiões observadas para a matriz pura (Figura 4.4.2 B). Após um tratamento na linha base do espectro é possível constatar que realmente as bandas presentes no espectro Raman do composto coincidem com as do TiO_2 anatásio, não tendo sido observadas as bandas referentes ao CdS, em aproximadamente 300 e 600 cm^{-1} (Figura 4.4.2 C).

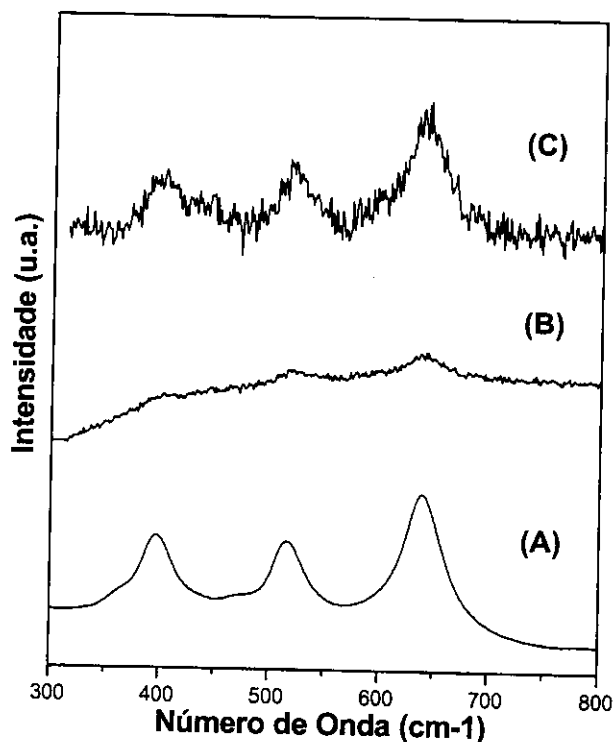


Figura 4.4.2- Espectros Raman para (A) a matriz de TiO_2 e (B) o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$. Em C tem-se o espectro B cuja linha base foi tratada para evidenciar as bandas existentes.

É conhecido que o óxido de titânio com estrutura anatásio possui uma energia de *band gap* próxima de 3,2 eV, o que corresponde a 387 nm, enquanto que para o polimorfo com estrutura rutilo este valor é próximo de 3,0 eV, correspondendo a 413 nm.^{82,131,132} O valor da energia do *band gap* para o CdS quando sólido estendido (*bulk*) é da ordem de 2,4-2,5 eV (516-495 nm).^{96,99} Na Figura 4.4.3 encontram-se os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis para a matriz de TiO_2 e o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$.

Para a amostra de TiO_2 observa-se um brusco decaimento devido à absorção da radiação causada pela excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do óxido. Além disso, a partir do espectro de reflectância difusa apresentado na Figura 4.4.3 A estima-se que a borda de absorção da amostra encontra-se em 397 nm, correspondendo a uma energia de *band gap* igual a 3,12 eV, característica para o TiO_2 *bulk*.^{82,131,132}

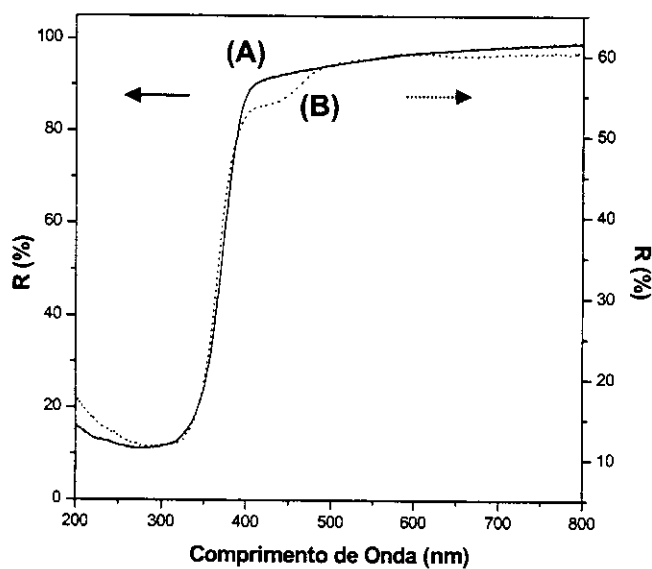


Figura 4.4.3- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de TiO_2 e (B) do composto $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$.

Quanto ao composto, este apresenta uma borda de absorção próxima de 484 nm, correspondendo a uma energia de *band gap* igual a 2,56 eV, o que sugere um comportamento também de *bulk* para o CdS.^{96,99}

Assim, a mudança no perfil da curva obtida após a etapa de preparação do composto $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ (Figura 4.4.3 B) com relação à curva do óxido de titânio puro (Figura 4.4.3 A) é uma forte indicação que o sulfeto de cádmio é uma das fases do composto. Vale lembrar que esta conclusão não pôde ser obtida dos espectros Raman, onde não se evidenciou a presença do modo de vibração envolvendo cádmio e enxofre.

4.4.1.2- $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$

A amostra de SiO_2 empregada neste compósito foi preparada a partir do creme DDC (Figura 3.1.2), com gotículas de isoctano inferiores a $2\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro (Figura 4.4.4).

Assim como no caso do TiO_2 , após a etapa de preparação do compósito a sílica, inicialmente branca, exibiu uma coloração amarela.

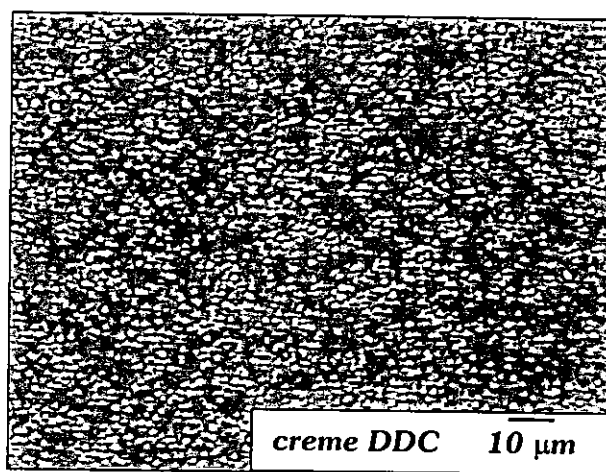


Figura 4.4.4- Microscopia óptica do creme DDC.

A partir da microscopia eletrônica de varredura da amostra de sílica (Figura 4.4.5 A) observa-se a ocorrência de macroporos por toda sua extensão. Após a etapa de preparação do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ tem-se, além de regiões muito semelhantes à matriz inicial (Figura 4.4.5 B), regiões recobertas pela formação do novo material (Figuras 4.4.5 C e D).

O espectro de dispersão de energia de raios X para a região da amostra da Figura 4.4.5 B apresenta apenas o pico relativo ao silício. Por outro lado, o espectro adquirido para as regiões representadas nas Figuras 4.4.5 C e D possuem, além do pico do silício, os picos referentes a cádmio e enxofre, o que sugere fortemente a formação do sulfeto de cádmio sobre a sílica.

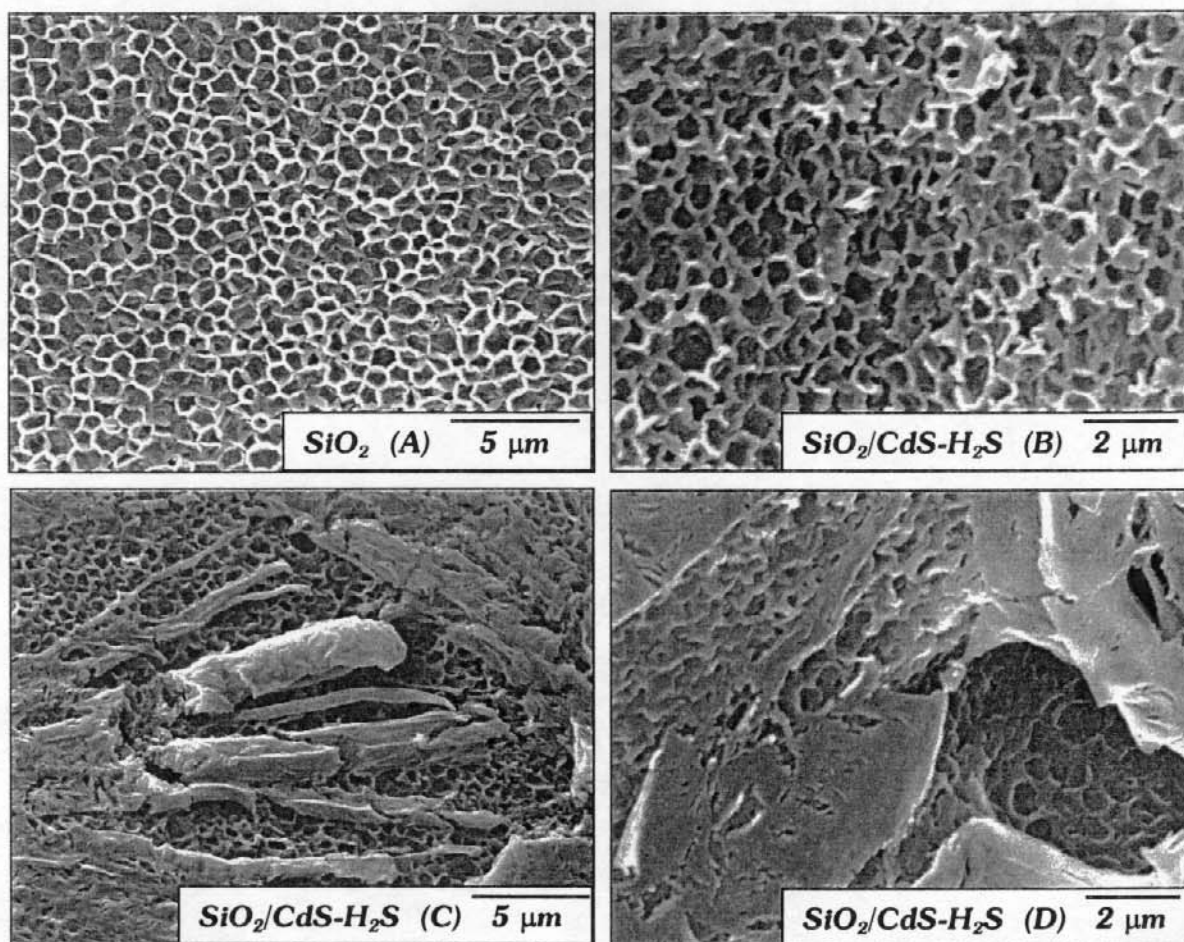


Figura 4.4.5- Micrografias eletrônicas de varredura para (A) a amostra de SiO₂ e (B, C, D) diferentes regiões do compósito SiO₂/CdS-H₂S.

Os espectros Raman obtidos tanto para a matriz inorgânica pura quanto para o compósito são apresentados na Figura 4.4.6. Devido à utilização de um espectrofotômetro Raman acoplado a um microscópio óptico (resolução de 1 μm) foi possível observar a existência de regiões apresentando cor amarela dispersas sobre o SiO₂, que possui cor branca, e, conseqüentemente, adquirir espectros Raman para cada uma das diferentes regiões.

A partir do espectro Raman obtido para o CdCl₂, empregado como fonte de cádmio para a obtenção de CdS, observa-se apenas uma banda de baixa intensidade próxima a 325 cm⁻¹, enquanto o espectro Raman da matriz

inorgânica é característico de SiO_2 , apresentando bandas em 433, 488, 601, 650, 793, 828 e 914 (Figura 4.4.6 A e B, respectivamente).¹²²

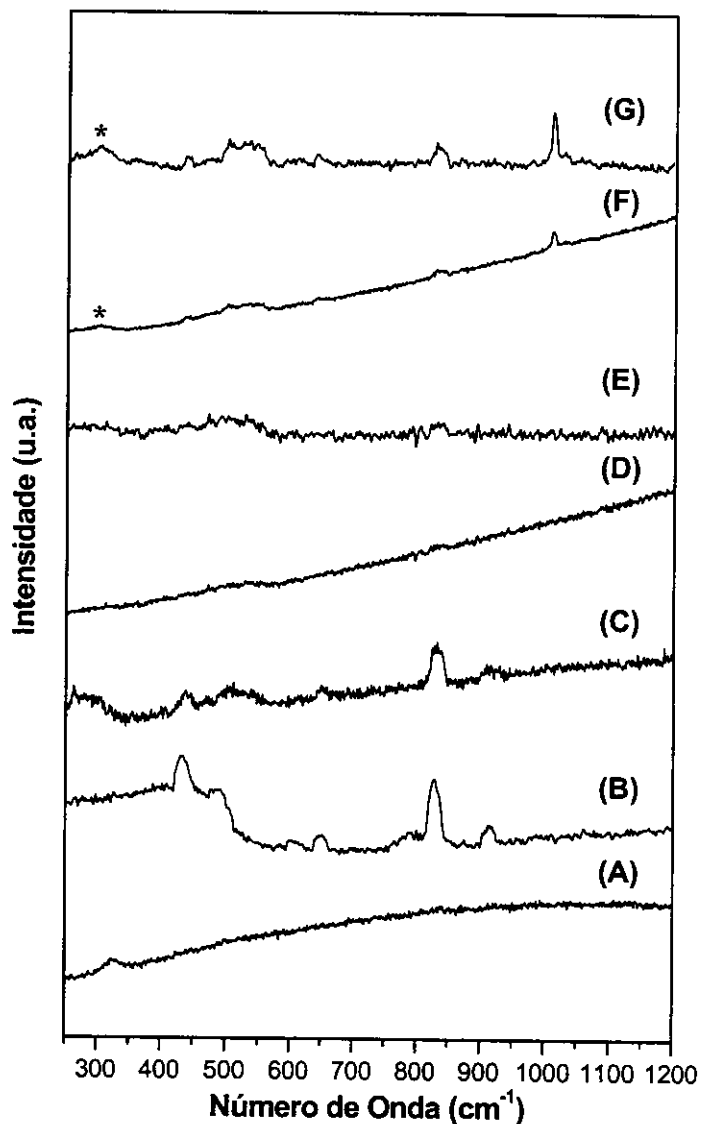


Figura 4.4.6- Espectros Raman para (A) CdCl_2 , (B) a matriz de SiO_2 , (C) a matriz de SiO_2 após ter sido imersa em CdCl_2 , (D) a região branca do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$, (E) espectro D com linha base corrigida, (F) a região amarela do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ e (G) espectro F com linha base corrigida (* banda relacionada aos modos de vibração do CdS).

Após a etapa de imersão em CdCl_2 e secagem sob vácuo, o espectro Raman do material não apresenta mudanças significativas (Figura 4.4.6 C). Quanto ao espectro obtido para a região branca do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$,

observou-se que este possui a intensidade das bandas diminuídas, tanto que mesmo após a correção da linha base não é possível a identificação das bandas existentes (Figura 4.4.6 D e E, respectivamente).

Segundo a literatura, o espectro Raman para o sulfeto de cádmio apresenta duas bandas, uma mais intensa em aproximadamente 300 cm^{-1} , atribuída ao modo de vibração do fônon óptico longitudinal de primeira ordem, e outra menos intensa próxima de 600 cm^{-1} , que corresponde ao modo de vibração do fônon óptico longitudinal de segunda ordem (*overtone*).^{91,133,134}

Assim, o espectro adquirido para as regiões de coloração amarela presentes sobre a amostra permite constatar a formação do sulfeto de cádmio devido à presença da banda em 301 cm^{-1} , relacionada ao modo de vibração do fônon óptico longitudinal de primeira ordem do CdS (Figura 4.4.6 F e G).

Na Figura 4.4.7 encontram-se os espectros de reflectância difusa obtidos para a matriz de SiO_2 e para o compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$.

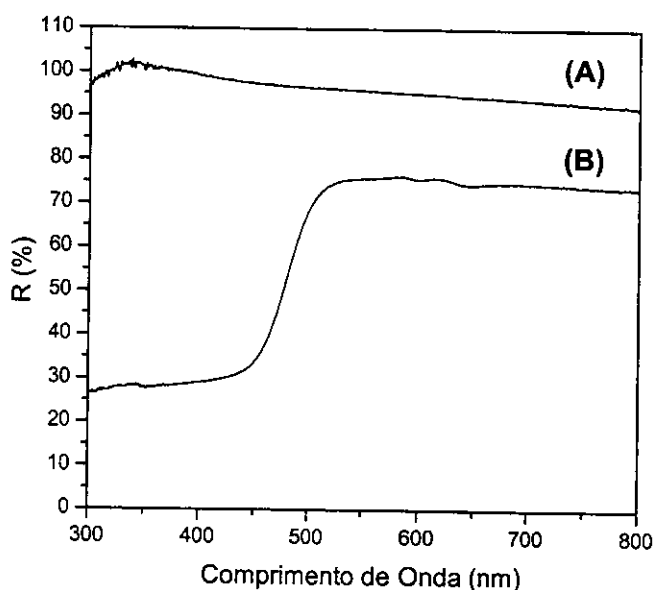


Figura 4.4.7- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$.

Pode-se observar que a matriz inorgânica não absorve a radiação até aproximadamente 330 nm, enquanto o compósito apresenta uma borda de absorção próxima de 506 nm, o que corresponde a um *band gap* com energia de 2,45 eV, característico para o CdS *bulk*.

Desta forma, os dados da espectroscopia de reflectância difusa corroboram as informações da espectroscopia Raman quanto à presença de sulfeto de cádmio no compósito preparado.

4.4.2- PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$

O óxido de titânio empregado na obtenção deste compósito foi preparado a partir do creme DCCDCC (Figura 3.1.2), com gotículas de isoctano inferiores a 2 μm de diâmetro, conforme apresentado na Figura 4.4.8. Novamente, a amostra apresentou uma coloração amarela após a etapa de preparação do compósito.

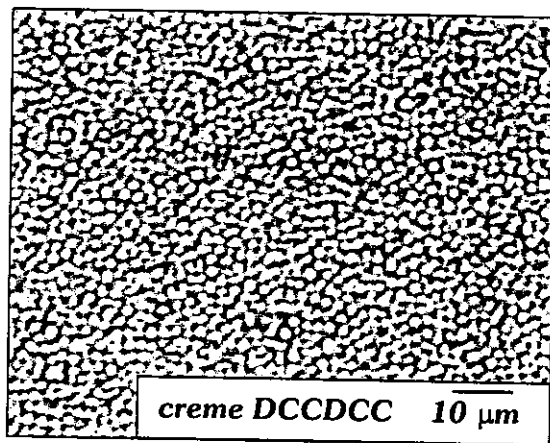


Figura 4.4.8- Microscopia óptica do creme DCCDCC.

As micrografias eletrônicas de varredura obtidas para a matriz inorgânica mostram que esta é constituída por esferas de TiO_2 da ordem de 3-6 μm , contendo cavidades entre 400 e 800 nm de diâmetro (Figura 4.4.9).

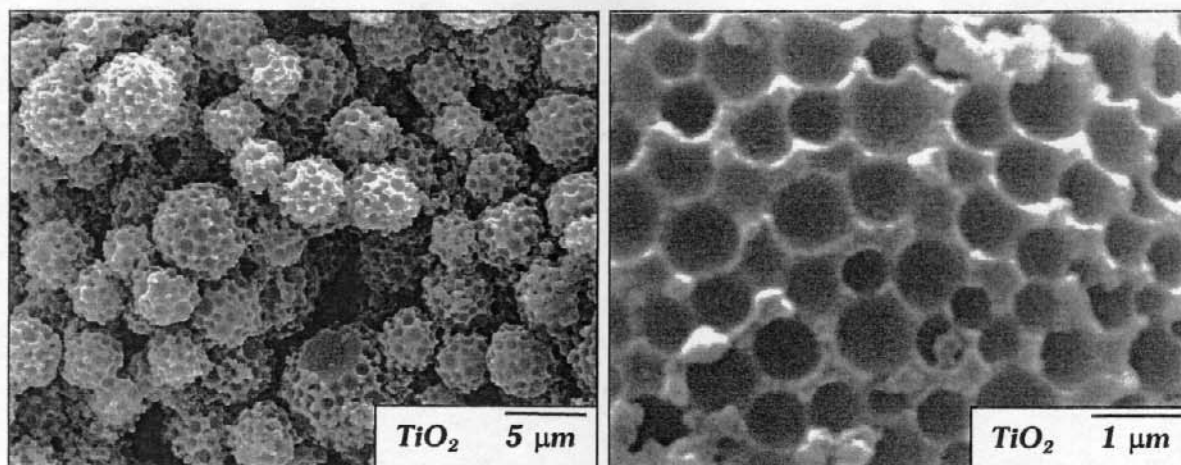


Figura 4.4.9- Micrografias eletrônicas de varredura da amostra de TiO_2 .

Após a etapa de preparação do sulfeto de cádmio, visando a obtenção do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$, a micrografia eletrônica de varredura mostrou, além da matriz macroporosa, a presença de partículas com geometria esférica que assumem uma microestrutura tipo “rosa”, conforme pode ser melhor observado na Figura 4.4.10 B.

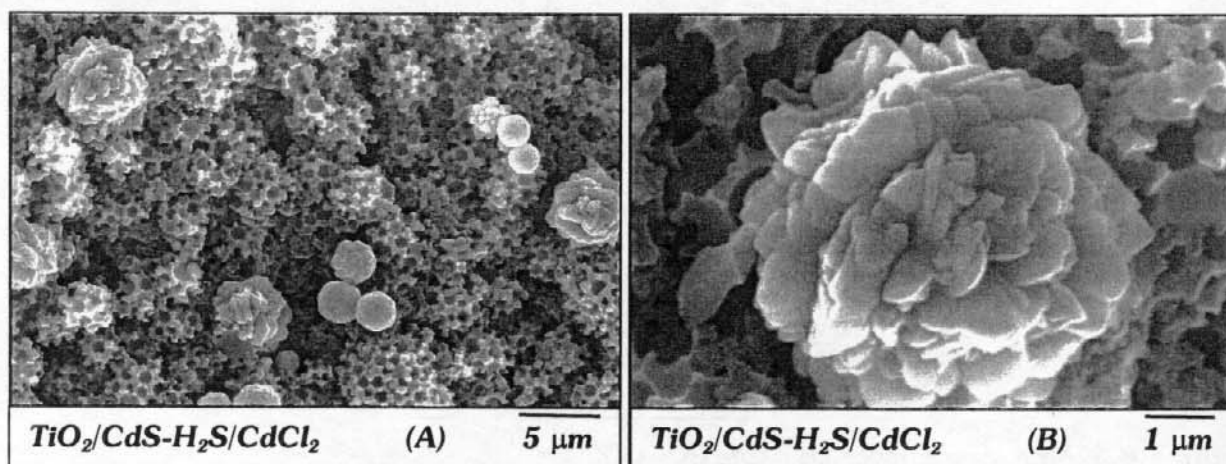


Figura 4.4.10- Micrografias eletrônicas de varredura do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$: (A) imagem abrangendo a matriz macroporosa, bem como as novas partículas formadas de diferentes tamanhos; (B) imagem de uma das partículas formadas com microestrutura tipo “rosa”.

Espectros de dispersão de energia de raios X foram obtidos tanto para a região do compósito apresentada na Figura 4.4.10 A quanto na Figura 4.4.10 B. No primeiro caso foi observado um sinal muito intenso relacionado com a presença de Ti, além de sinais referentes a Cd e S. Contrariamente, o espectro obtido para a partícula da Figura 4.4.10 B foi constituído apenas pelos sinais de Cd e S. Tal resultado evidencia a formação de partículas de sulfeto de cádmio sobre o óxido de titânio.

Através da espectroscopia Raman associada à microscopia óptica foi possível observar a existência de partículas esféricas de coloração laranja dispersas pelo óxido de titânio e adquirir os espectros tanto destas quando do restante da amostra de forma separada.

Na Figura 4.4.11 são apresentados os espectros Raman para o CdCl_2 (A), cuja única banda encontra-se próxima de 325 cm^{-1} ; para a matriz inorgânica (B), cujas bandas em 398, 516 e 642 cm^{-1} indicam a ocorrência da fase anatásio do óxido de titânio; para a região branca do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$ (C), o qual mostra-se sobreponível ao espectro do TiO_2 puro (B); e para as esferas de cor laranja presentes sobre a matriz inorgânica, onde observa-se, além das bandas relacionadas ao TiO_2 anatásio, o surgimento de um ombro em 600 cm^{-1} e de uma banda em 303 cm^{-1} , os quais são característicos dos modos de vibração do fônon óptico longitudinal de segunda e primeira ordem, respectivamente, do sulfeto de cádmio (D).

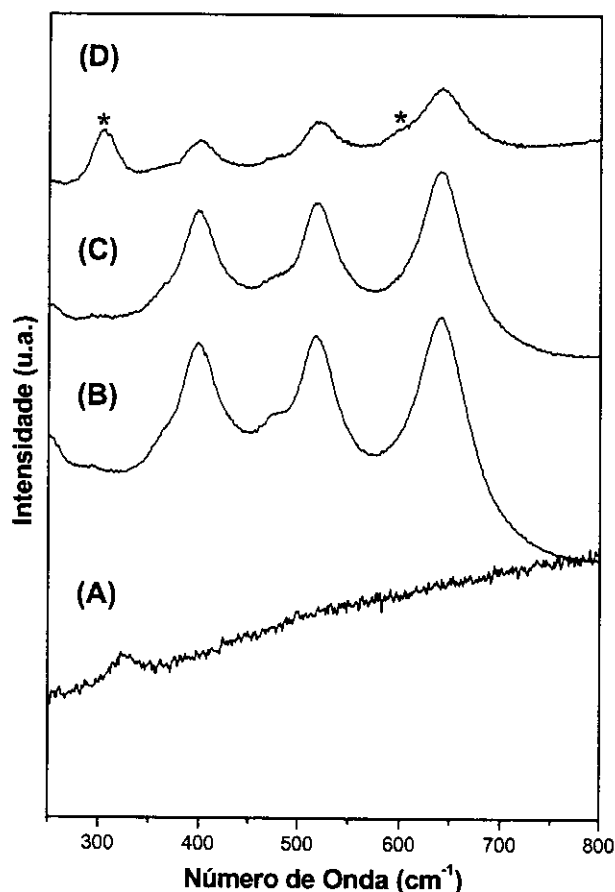


Figura 4.4.11- Espectros Raman para (A) CdCl_2 , (B) a matriz de TiO_2 , (C) a região branca do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S/CdCl}_2$ e (D) para as esferas de cor laranja dispersas sobre a matriz macroporosa (* bandas relacionadas aos modos vibracionais do CdS).

Os espectros de reflectância difusa para a matriz inorgânica e para o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S/CdCl}_2$ são apresentados na Figura 4.4.12. Para a matriz inorgânica (Figura 4.4.12 A) observa-se uma queda abrupta próxima de 397 nm, a qual corresponde a um *band gap* com energia igual a 3,12 eV, característico para o TiO_2 *bulk*.^{82,131,132} Quanto ao espectro adquirido para o compósito (Figura 4.4.12 B), este apresenta uma borda de absorção próxima de 570 nm, correspondendo a uma energia de *band gap* igual a 2,17 eV, indicando um comportamento de *bulk* para o CdS.

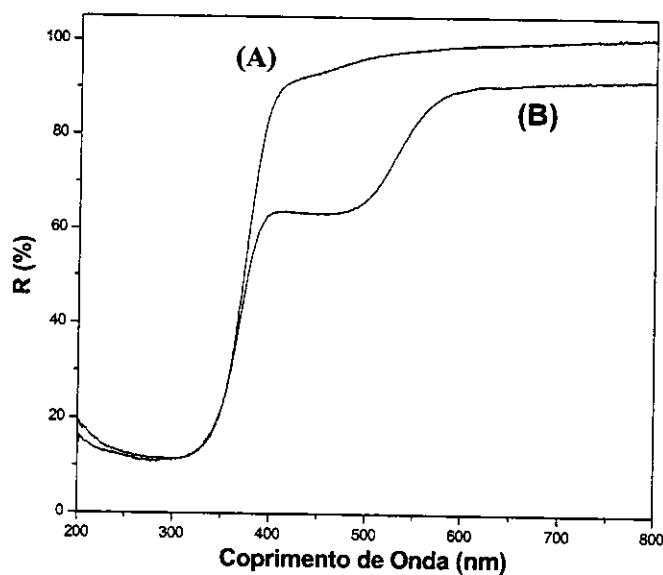


Figura 4.4.12- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S/CdCl}_2$.

Na Figura 4.4.13 são mostrados os difratogramas de raios X obtidos para a matriz de TiO_2 , bem como para o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S/CdCl}_2$.

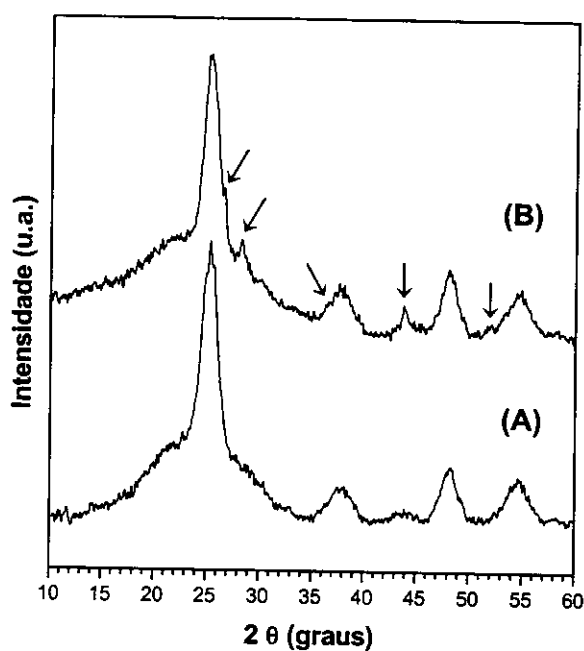


Figura 4.4.13- Difratogramas de raios X (A) da matriz de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S/CdCl}_2$ (As setas indicam as reflexões referentes ao CdS).

Os picos de reflexão observados no difratograma da Figura 4.4.13 A, em 25,26; 37,86; 48,26 e 54,58° (2 θ), estão relacionados com a estrutura anatásio do óxido de titânio. Quanto ao difratograma obtido para o compósito (Figura 4.4.13 B), além da presença dos picos característicos do TiO₂ anatásio, tem-se o surgimento de reflexões em 26,54; 28,22; 36,56; 43,76 e 51,91° (2 θ), referentes aos planos (002), (101), (102), (110) e (112) do sulfeto de cádmio com estrutura hexagonal.^{91,135}

Por conseguinte, a utilização concertada das diferentes técnicas permitiu não apenas constatar a formação do sulfeto de cádmio, como também determinar a estrutura cristalina das partículas do semiconductor presente no compósito.

4.4.3- PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS TiO₂/CdS-Na₂S E SiO₂/CdS-Na₂S

4.4.3.1- TiO₂/CdS-Na₂S

A matriz de óxido de titânio empregada na obtenção do compósito TiO₂/CdS-Na₂S foi a mesma usada para o compósito TiO₂/CdS-H₂S/CdCl₂ (item 4.4.2). Também neste caso houve mudança na cor do material após a etapa de preparação do compósito, passando de branco para amarelo.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que o compósito TiO₂/CdS-Na₂S possui duas regiões distintas: uma onde fica evidente a macroporosidade do TiO₂ e outra que apresenta um aspecto de recobrimento (Figuras 4.4.14 B e C, respectivamente).

Os espectros de dispersão de energia de raios X obtidos tanto para a região da amostra apresentada na Figura 4.4.14 B quanto na Figura 4.4.14 C possuem sinais relacionados com a presença de Ti, S e Cd, de modo que esta

técnica não permitiu diferenciar as regiões segundo seus elementos químicos constituintes.

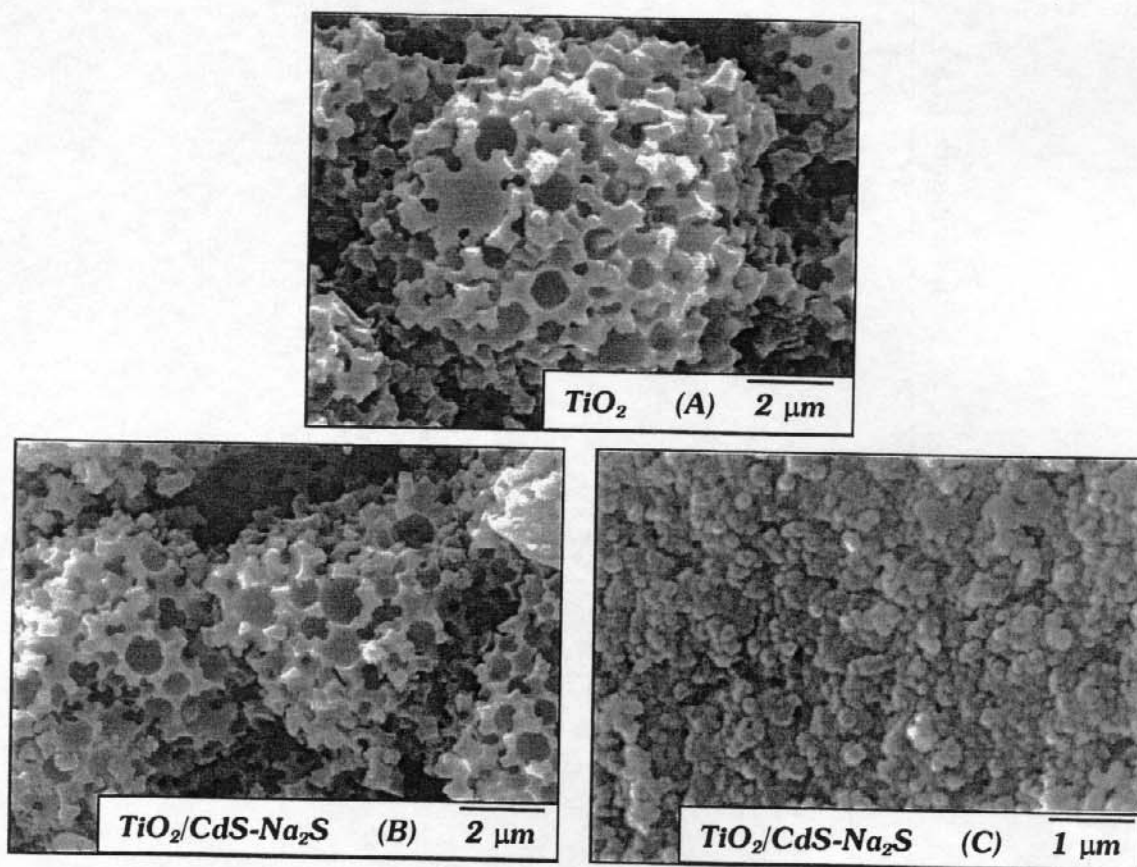


Figura 4.4.14- Micrografias eletrônicas de varredura para a matriz de TiO_2 pura (A) e para as diferentes regiões do composto $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ (B e C).

Quanto aos espectros Raman, estes são apresentados na Figura 4.4.15. No caso do espectro obtido a partir da região branca do composto, este possui apenas as bandas referentes aos modos vibracionais do óxido de titânio com estrutura anatásio. Por outro lado, o espectro adquirido a partir de regiões amarelas, presentes sobre a matriz macroporosa, mostra o surgimento de uma banda em 302 cm^{-1} , característica dos modos de vibração do sulfeto de cádmio.

Os espectros de reflectância difusa da matriz inorgânica e do composto encontram-se na Figura 4.4.16.

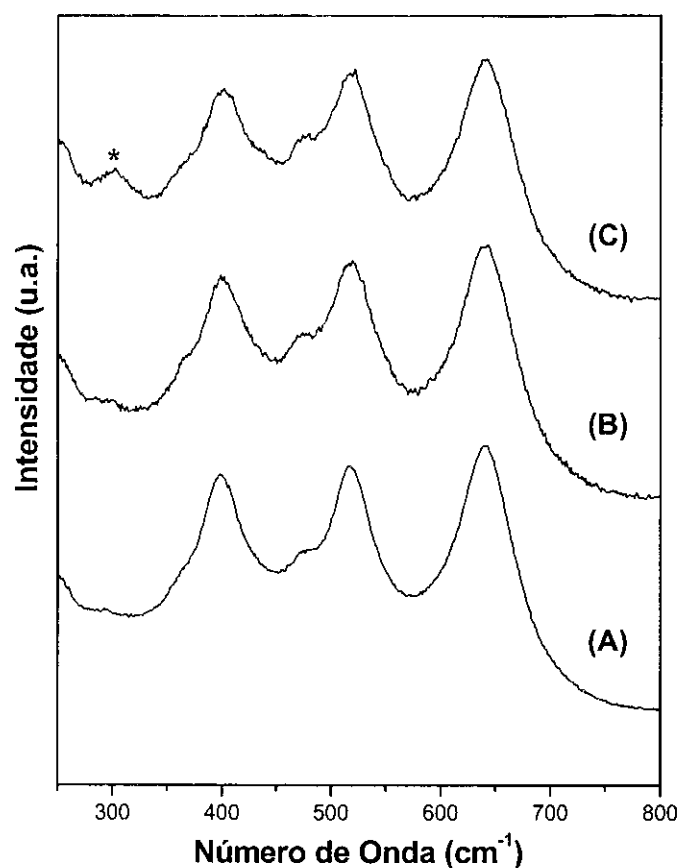


Figura 4.415- Espectros Raman para (A) a matriz de TiO₂, (B) a região branca do compósito TiO₂/CdS-Na₂S e (C) para as regiões de coloração amarela/laranja dispersas sobre a matriz macroporosa (* banda relacionada aos modos de vibração do CdS).

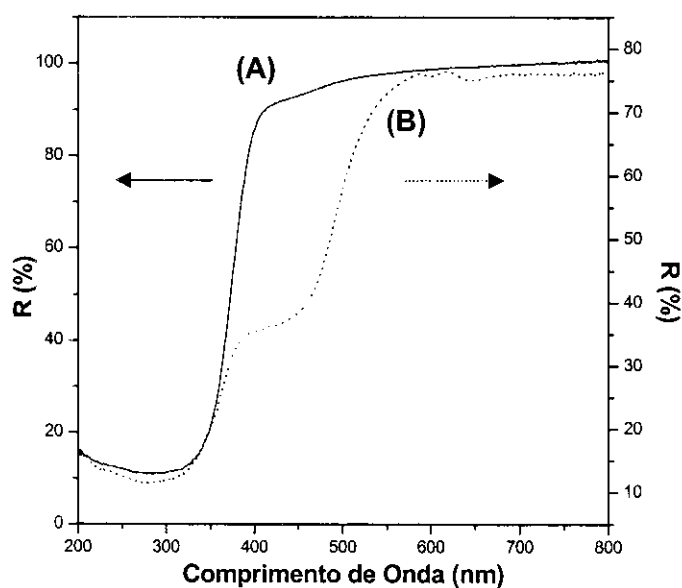


Figura 4.4.16- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de TiO₂ e (B) do compósito TiO₂/CdS-Na₂S.

Enquanto o óxido de titânio possui um *band gap* de 3,12 eV (397 nm), o compósito apresenta uma borda de absorção em ~538 nm (2,30 eV), característica para o CdS *bulk*. Tal resultado corrobora os dados obtidos a partir da espectroscopia Raman quanto à formação do semiconductor sulfeto de cádmio.

4.4.3.2- $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$

A matriz de sílica empregada na obtenção do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ foi a mesma usada para o compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ (item 4.4.1.2), e apresentou coloração amarela após a etapa de preparação do compósito.

A Figura 4.4.17 traz as imagens da microscopia eletrônica de varredura tanto para a matriz de sílica quanto para o compósito.

Na Figura 4.4.17 C observa-se a formação de um material que recobre a sílica macroporosa, conforme indicado pelas setas. No entanto, este recobrimento não é uniforme, uma vez que não é observado para toda matriz, como mostra a Figura 4.4.17 B.

A espectroscopia de dispersão de energia de raios X pôde, neste caso, contribuir significativamente com o estudo do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$, uma vez que o espectro obtido para a região da amostra presente na Figura 4.4.17 B é constituído apenas pelo pico característico do silício, enquanto o espectro adquirido para a região apresentada na Figura 4.4.17 C possui, além do sinal referente ao silício, picos relacionados com a presença de enxofre e cádmio. Tal resultado sugere a formação de sulfeto de cádmio disperso pela matriz inorgânica.

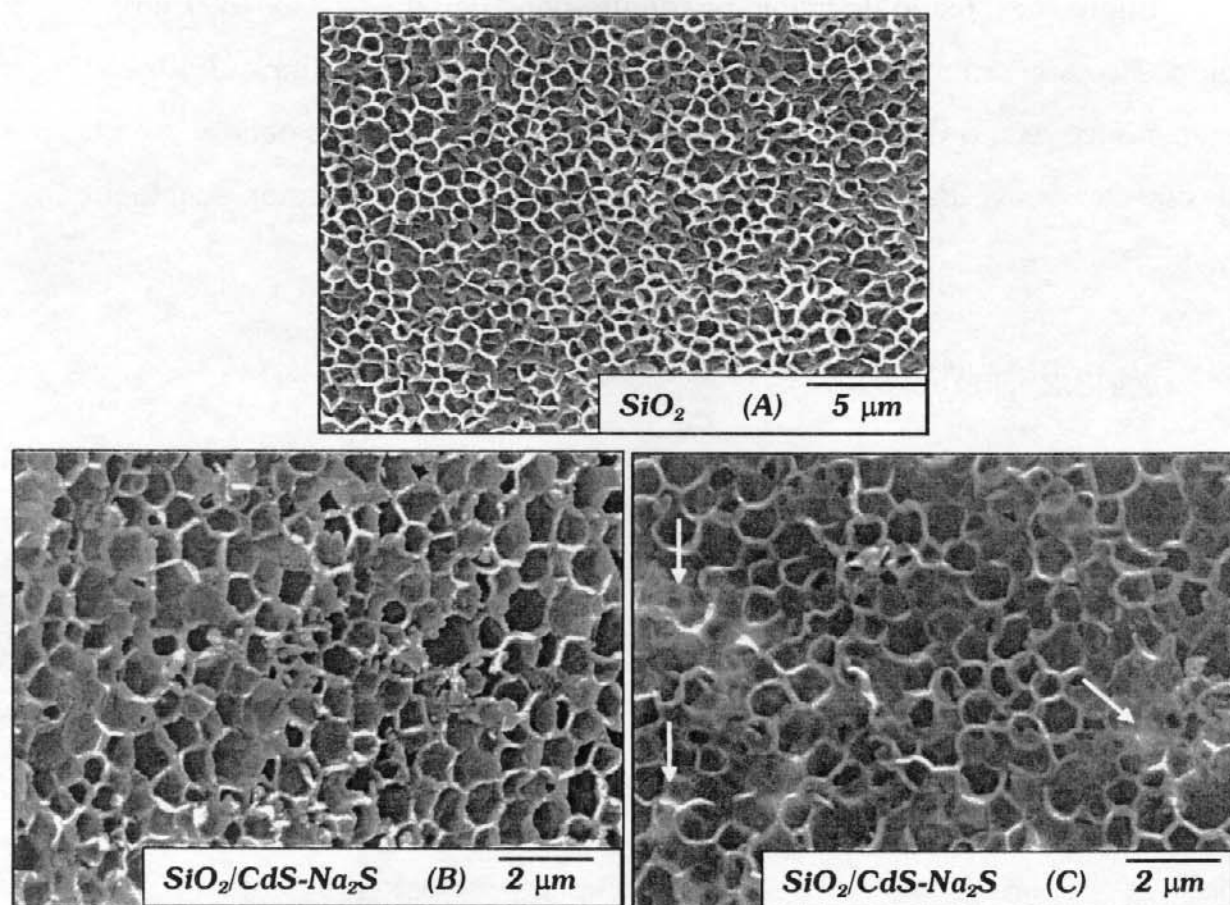


Figura 4.4.17- Micrografias eletrônicas de varredura para a matriz de SiO₂ pura (A) e para diferentes regiões do compósito SiO₂/CdS-Na₂S (B e C).

O microscópio óptico acoplado ao espectrofotômetro Raman permitiu observar a existência de domínios de coloração laranja dispersos pela matriz de sílica e obter seus espectros separadamente. Assim, na Figura 4.4.18 tem-se os espectros Raman para a amostra de SiO₂ pura (A), para a região de cor branca do compósito (B) e para a região de cor laranja (C).

Pode-se observar que as bandas relacionadas com a matriz de sílica sofrem uma significativa diminuição de intensidade no caso do espectro do compósito, enquanto o espectro obtido a partir de regiões de coloração laranja apresenta o surgimento de uma banda em 303 cm⁻¹, característica dos modos vibracionais do sulfeto de cádmio.

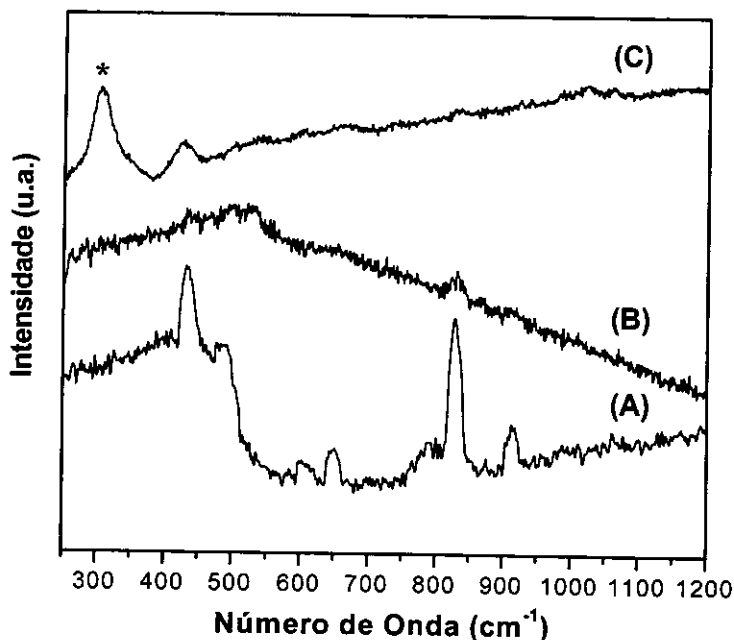


Figura 4.4.18- Espectros Raman para (A) a matriz de SiO_2 , (B) a região branca do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ e (C) para as regiões de coloração laranja dispersas sobre a matriz macroporosa (* banda relacionada ao CdS).

Na Figura 4.4.19 são apresentados os espectros de reflectância difusa tanto para a matriz de SiO_2 quanto para o compósito. Pode-se observar que a matriz de sílica não apresenta absorção entre 800-330 nm, enquanto o espectro obtido para o compósito possui uma borda de absorção próxima de 534 nm, correspondente a um *band gap* com energia igual a 2,32 eV, o que indica a presença de CdS na amostra, apresentando um comportamento de sólido estendido (*bulk*).

A Figura 4.4.20 A mostra o difratograma de raios X para o SiO_2 , o qual é caracterizado pela ocorrência de um halo amorfo na região de 22° (2θ).^{112,113} Para o compósito (Figura 4.4.20 B), observa-se o surgimento de um ombro entre 25 - $26,50^\circ$, além de reflexões nas regiões de 44 e $51,7^\circ$ (2θ), que são características tanto da estrutura cúbica quanto hexagonal do sulfeto de cádmio.^{91,135}

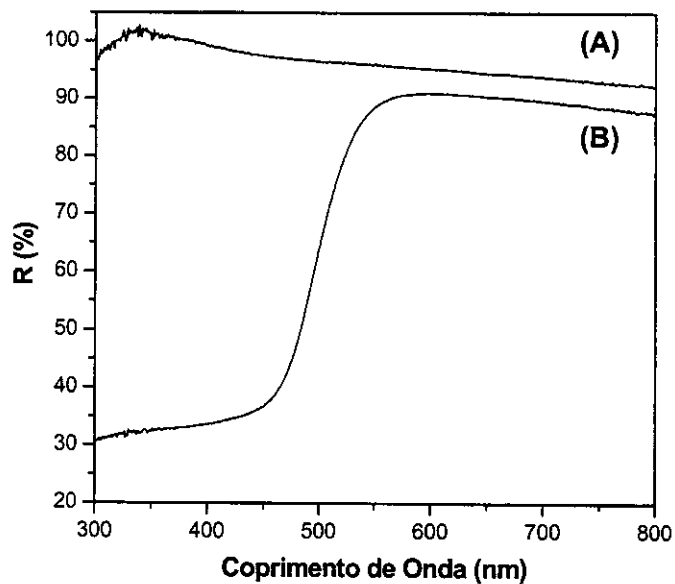


Figura 4.4.19- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$.

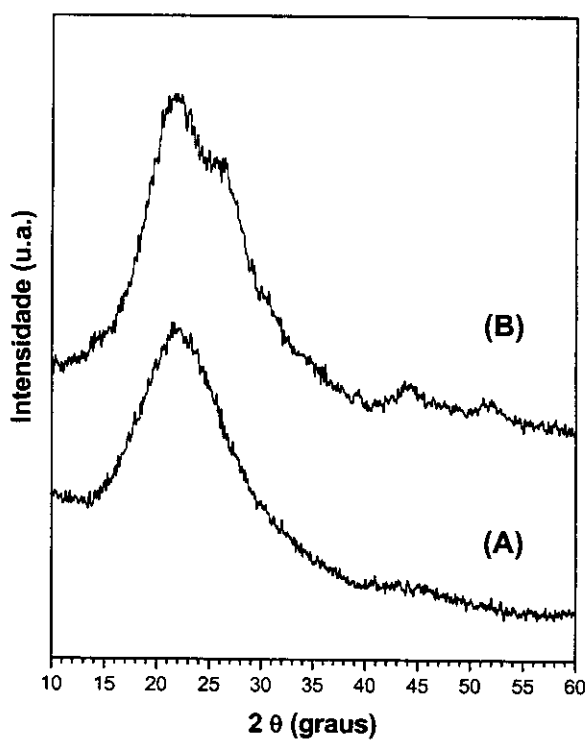


Figura 4.4.20- Difratogramas de raios X (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$.

Portanto, as técnicas de caracterização empregadas permitiram concluir com clareza a presença de sulfeto de cádmio na amostra $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$.

4.4.4- PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$ E $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$

As amostras cujos estudos serão mostrados a seguir foram preparadas a partir da pirólise de um precursor molecular (*single source precursor*) para CdS, o ditiocarbamato de cádmio $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2$.⁹⁹

4.4.4.1- $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$

A matriz de óxido de titânio empregada na obtenção do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$ foi a mesma usada para o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}/\text{CdCl}_2$ (item 4.4.2). Após a etapa de pirólise, o sólido deixou de ser branco, passando a apresentar uma coloração bege pálida.

Na Figura 4.4.21 são apresentadas micrografias eletrônicas de varredura do óxido de titânio puro e do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$. Pode-se observar a microestrutura macroporosa da matriz de TiO_2 , enquanto o compósito tem um aspecto diferenciado, como se estivesse recoberto por outro material.

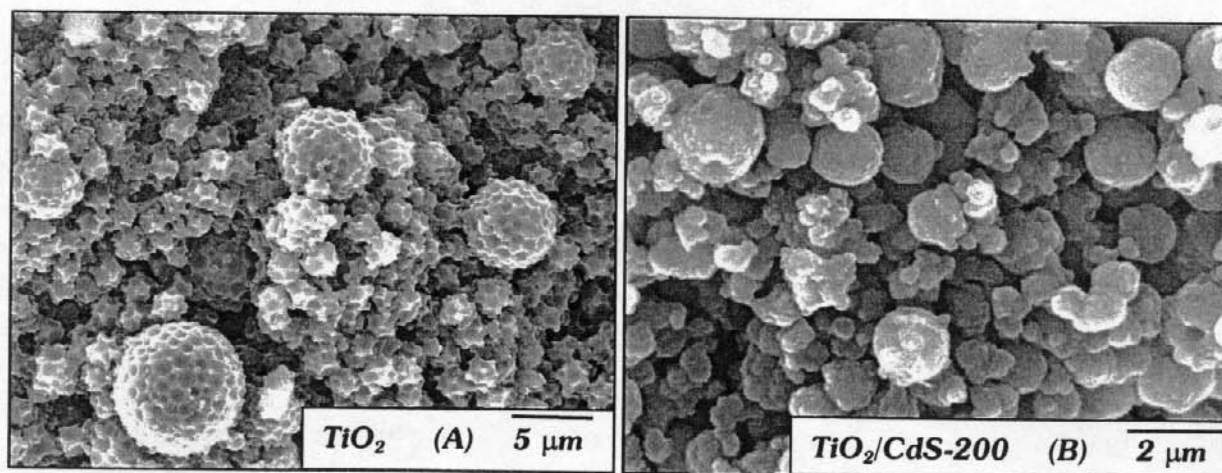


Figura 4.4.21- Micrografias eletrônicas de varredura (A) da amostra de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$.

Quanto ao espectro de dispersão de energia de raios X obtido para a região do compósito mostrada na Figura 4.4.21 B, este apresentou apenas um sinal de baixíssima intensidade referente à presença de titânio.

No que diz respeito à espectroscopia Raman, esta não pôde ser empregada na caracterização, uma vez que os espectros adquiridos tanto para os óxidos inorgânicos após impregnação do precursor molecular e secagem sob vácuo, quanto após os tratamentos térmicos realizados nas amostras, apresentaram elevada fluorescência.

Somente a espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis apresentou resultados indicativos da formação de CdS nesta amostra, conforme pode ser observado na Figura 4.4.22 B.

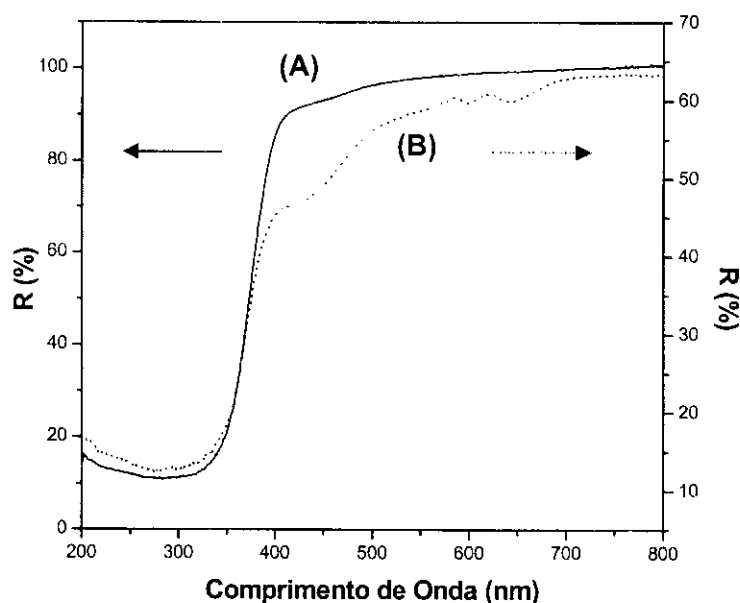


Figura 4.4.22- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de TiO_2 e (B) do compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$.

Observa-se que o perfil da curva obtida no espectro do compósito apresenta uma diminuição suave na reflectância já a partir de 700 nm, o qual não ocorreu para nenhuma das amostras estudadas anteriormente. Quanto à

borda de absorção, esta encontra-se próxima de 505 nm, correspondendo a um *band gap* de 2,45 eV, que pode ser associado ao CdS *bulk*.

4.4.4.2- $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$

A matriz de sílica empregada na obtenção do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$ foi a mesma usada para a amostra $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ (item 4.4.1.2), e apresentou coloração amarela após a decomposição do precursor molecular.

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 4.4.23 observa-se, para o compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$, a formação de um material sobre a matriz inorgânica.

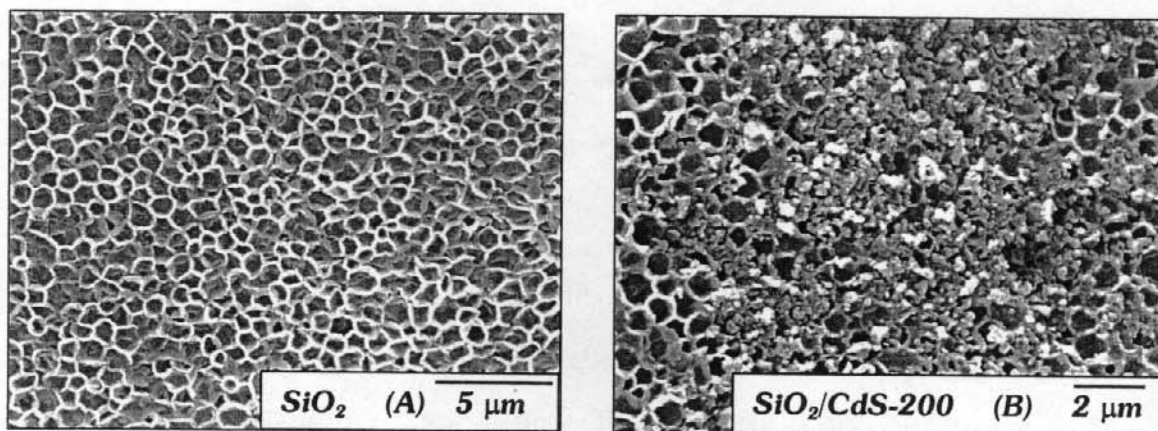


Figura 4.4.23- Micrografias eletrônicas de varredura (A) da amostra de SiO_2 e (B) do compósito $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$.

O espectro de dispersão de energia de raios X adquirido para a região do compósito apresentada na Figura 4.4.23 B apresentou, além o pico relacionado à presença de silício, sinais pouco intensos referentes a enxofre e cádmio.

Quanto ao espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis para o compósito, este é apresentado na Figura 4.4.24, bem como o da matriz

inorgânica pura. Ao contrário da sílica, que não absorve nesta região do espectro, o compósito SiO_2/CdS -200 apresenta uma borda de absorção próxima de 507 nm, referente a uma energia de *band gap* igual a 2,45 eV, indicando a presença de sulfeto de cádmio *bulk*.

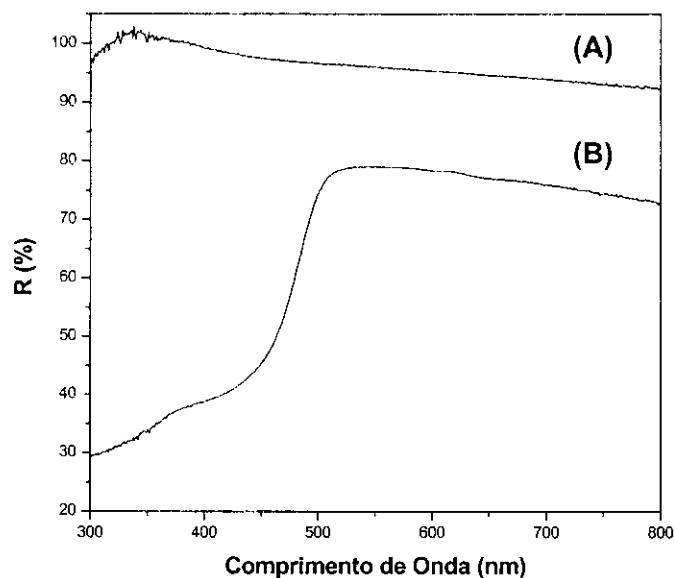


Figura 4.4.24- Espectros de reflectância difusa (A) da matriz de SiO_2 e (B) do compósito SiO_2/CdS -200.

Na Figura 4.4.25 encontram-se os difratogramas de raios X obtidos para a sílica e o compósito, para o qual observa-se o surgimento de um ombro em $24,5^\circ$, além de um pico de reflexão, alargado e de baixa intensidade, em $43,5^\circ$ (2θ), indicando a presença de sulfeto de cádmio no material.

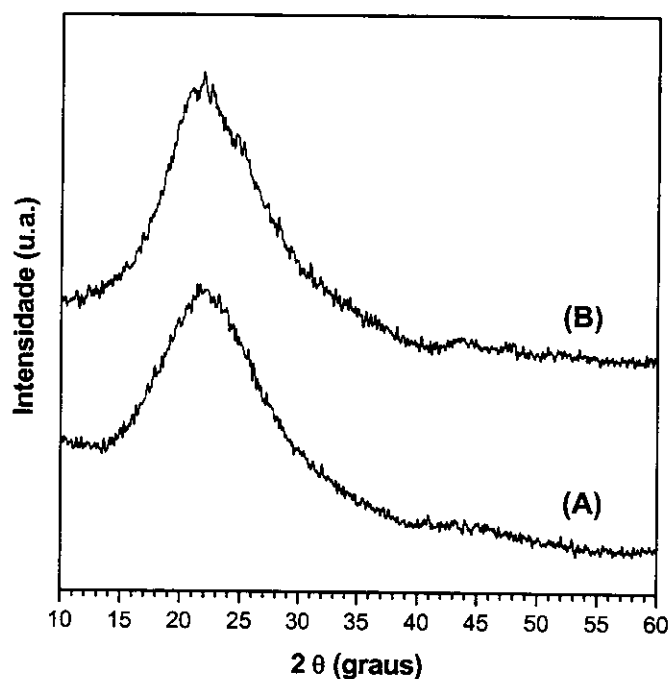


Figura 4.4.25- Difrátogramas de raios X (A) da matriz de SiO₂ e (B) do compósito SiO₂/CdS-200.

Assim, a informação obtida pela difratometria de raios X vem corroborar os resultados observados pelas demais técnicas de caracterização, quanto à formação de CdS a partir da pirólise do precursor molecular usado.

4.4.5- OBSERVAÇÕES GERAIS

De modo geral, as preparações dos compósitos foram acompanhadas por mudanças na coloração da matriz pura, de branco para amarelo na maioria dos casos, o que sugere a formação do CdS, que pode apresentar cores entre o amarelo e laranja devido à energia de seu *band gap*.

Quanto aos valores de energia de *band gap* dos compósitos preparados, estes variaram entre 2,17 e 2,56 eV, indicando um comportamento *bulk* para o sulfeto de cádmio presente nas amostras. Além disso, observou-se certa

coerência entre as energias de *band gap* segundo o procedimento experimental empregado, de modo que os compósitos $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ e $\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$ resultaram nos maiores valores de energia (2,56 e 2,45 eV, respectivamente), enquanto os compósitos $\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ e $\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$ apresentaram energias de 2,30 e 2,32 eV, respectivamente, e o compósito $\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S/CdCl}_2$ apresentou 2,17 eV. Quanto aos compósitos $\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$ e $\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$, estes apresentaram o mesmo valor de *band gap*, igual a 2,45 eV. Tais resultados encontram-se apresentados na Tabela 4.4.1 e mostram um *red shift* conforme os valores de *band gap* variam de 2,56 para 2,17, sugerindo que os diferentes procedimentos experimentais influenciam nas características do sulfeto de cádmio formado.

Tabela 4.4.1- Bordas de absorção apresentadas pelos compósitos preparados em elétron-Volts (eV) e comprimento de onda (nm)

Compósito	Borda de Absorção	
Nomenclatura	eV	nm
$\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S/CdCl}_2$	2,17	570
$\text{TiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$	2,56	484
$\text{SiO}_2/\text{CdS-H}_2\text{S}$	2,45	506
$\text{TiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	2,30	538
$\text{SiO}_2/\text{CdS-Na}_2\text{S}$	2,30	538
$\text{TiO}_2/\text{CdS-200}$	2,45	506
$\text{SiO}_2/\text{CdS-200}$	2,45	506

Outra constatação realizada foi quanto à ausência de um padrão morfológico para os CdS preparados, visto que para cada abordagem experimental empregada foi observada uma morfologia diferente.

Capítulo 5

Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho permitiu chegar às seguintes conclusões:

- ◆ O estudo da preparação das emulsões mostrou que:
 - i) a ocorrência de gotículas com diâmetros superiores a 2 μm não permite que o processo de fracionamento alcance os resultados desejados;
 - ii) a velocidade de agitação do meio influencia a faixa de distribuição do tamanho das gotículas, de modo que, quanto mais vigorosa a agitação, menores são os diâmetros obtidos;
 - iii) quanto maior a fração de volume de óleo da mistura submetida à agitação maior é a eficiência no cisalhamento das gotículas, sendo obtidos diâmetros menores;
 - iv) o tamanho das gotículas afeta o *ripening* de Ostwald, sendo necessária uma maior quantidade do óleo de silicone adicionado ao isoctano quanto maior o diâmetro das gotículas.

- O estudo envolvendo a preparação dos óxidos a partir das emulsões aquosa e não aquosa permitiu concluir que:
 - i) o uso de ambas as emulsões resultaram em materiais macroporosos. Porém, a emulsão aquosa mostrou-se mais adequada, uma vez que levou a óxidos de titânio e silício com maior controle da macroporosidade;
 - ii) a quelação do alcóxido de titânio com acetilacetona foi eficaz no que diz respeito à diminuição da velocidade de hidrólise, o que permitiu seu uso com emulsões aquosas.
- De acordo com os estudos realizados com o método de modelagem *via* látex concluiu-se:
 - i) que a técnica de centrifugação é adequada para a preparação de macrocristais de látex com elevado ordenamento tridimensional das esferas;
 - ii) que esta abordagem promoveu um maior controle do tamanho, da forma e da distribuição tridimensional dos macroporos para os óxidos de titânio, silício e zircônio preparados, quando comparados com os sólidos obtidos pelo método de modelagem *via* emulsão. Os materiais preparados a partir da modelagem *via* látex apresentaram uma estrutura de macroporos interconectados, com estreita distribuição do tamanho e elevada organização tridimensional dos poros;

- iii) que tratamentos térmicos superiores a 800 °C levam ao colapso da microestrutura macroporosa, provavelmente devido à formação de uma fase por nucleação e crescimento.
- Quanto aos estudos relacionados ao óxido de titânio, concluiu-se que as transições de fases são sensíveis à rota de preparação empregada;
 - No que se refere à obtenção dos compósitos matriz inorgânica/partículas semicondutoras, os estudos aqui realizados levaram à conclusão de que as diferentes metodologias experimentais empregadas na preparação dos compósitos TiO_2/CdS e SiO_2/CdS resultaram na formação de sulfeto de cádmio com *band gaps* na região de 2,17 a 5,56, portanto com comportamento tipo *bulk*, com diferentes morfologias.

Capítulo 6

Trabalhos Futuros

Dentre as propostas de trabalhos futuros, geradas por esta Tese, destacamos a possível aplicação do procedimento de modelagem *via* emulsão para a imobilização do óxido de titânio sobre superfícies e a posterior utilização deste sistema na remediação de efluentes industriais, dadas as características fotocatalíticas do TiO_2 . Neste contexto, a patente intitulada “Processo de imobilização de dióxido de titânio sobre peças de vidro utilizando novo método adaptado da técnica de modelamento por emulsão” já encontra-se depositada ao INPI (300.785-5, 24 de fevereiro de 2003).

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

1. B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein, "Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites", *Chemistry of Materials* **11**, 795 (1999)
2. S. Vaudreuil, M. Bousmina, S. Kaliaguine, L. Bonneviot, "Synthesis of macrostructured silica by sedimentation-aggregation", *Advanced Materials* **13**, 1310 (2001)
3. (A) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603 (1985); (B) J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids", *Pure and Applied Chemistry* **66**, 1739 (1994)
4. A. Imhof, D. J. Pine, "Uniform macroporous ceramics and plastics by emulsion templating", *Advanced Materials* **10**, 697 (1998)
5. D. W. Schaefer, "Engineered porous materials", *MRS Bulletin*, **19**, 14 (1994)
6. A. Imhof, D. J. Pine, "Ordered macroporous materials by emulsion templating", *Nature* **389**, 948 (1997)
7. G. Subramanian, V. N. Manoharan, J. D. Thorne, D. J. Pine, "Ordered macroporous materials by colloidal assembly: a possible route to photonic bandgap materials", *Advanced Materials* **11**, 1261 (1999)

8. V. N. Manoharan, A. Imhof, J. D. Thorne, D. J. Pine, "Photonic crystals from emulsion templates", *Advanced Materials* **13**, 447 (2001)
9. B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, "Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids", *Science* **281**, 538 (1998)
10. J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, "Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania", *Science* **281**, 802 (1998)
11. G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M. M. Sigalas, K. M. Ho, "Optical photonic crystals fabricated from colloidal systems", *Applied Physics Letters* **74**, 3933 (1999)
12. A. Richel, N. P. Johnson, D. W. McComb, "Observation of Bragg reflection in photonic crystals synthesized from air spheres in a titania matrix", *Applied Physics Letters* **76**, 1816 (2000)
13. H. Míguez, F. Meseguer, C. López, F. López-Tejiera, J. Sánchez-Dehesa, "Synthesis and photonic bandgap characterization of polymer inverse opals", *Advanced Materials* **13**, 393 (2001)
14. Y. Xia, B. Gates, Z.-Y. Li, "Self-assembly approaches to three-dimensional photonic crystals", *Advanced Materials* **13**, 409 (2001)
15. D. J. Norris, Y. A. Vlasov, "Chemical approaches to three-dimensional semiconductor photonic crystals", *Advanced Materials* **13**, 371 (2001)
16. W. Dong, H. J. Bongard, F. Marlow, "New type of inverse opals: titania with skeleton structure", *Chemistry of Materials* **15**, 568 (2003)
17. (A) A. van Blaaderen, "From the de Broglie to visible wavelengths: Manipulating electrons and photons with colloids", *MRS Bulletin* **23**, 39 (1998); (B) J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, "Photonic crystals: putting a new twist on light", *Nature* **386**, 143 (1997); (C) E. Yablonovitch, "Photonic band-gap structures", *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics* **10**, 283 (1993)
18. L. Hao, M. You, X. Mo, W. Jiang, Y. Zhu, Y. Zhou, Y. Hu, X. Liu, Z. Chen, "Fabrication and characterization of ordered macroporous semiconductors CdS by colloidal crystal template", *Materials Research Bulletin* **38**, 723 (2003)

19. (A) S. H. Park, Y. Xia, "Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores", *Advanced Materials* **10**, 1045 (1998); (B) S. H. Park, Y. Xia, "Fabrication of three-dimensional macroporous membranes with assemblies of microspheres as templates", *Chemistry of Materials* **10**, 1745 (1998)
20. (A) K. M. Kulinowski, P. Jiang, H. Vaswani, V. L. Colvin, "Porous metals from colloidal templates", *Advanced Materials* **12**, 833 (2000); (B) P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, V. L. Colvin, "Preparation of macroporous metals films from colloidal crystals", *Journal of American Chemical Society* **121**, 7957 (1999)
21. Y. N. Xia, B. Gates, Y. D. Yin, Y. Lu, "Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications", *Advanced Materials* **12**, 693 (2000)
22. Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, "Template-assisted self-assembly: a practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures", *Journal of American Chemical Society* **123**, 8718 (2001)
23. S. H. Park, Y. N. Xia, "Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters", *Langmuir* **15**, 266 (1999)
24. (A) O. D. Velez, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, "Porous silica via colloidal crystallization", *Nature* **389**, 447 (1997); (B) O. D. Velez, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, "Microstructured porous silica obtained via colloidal crystal templates", *Chemistry of Materials* **10**, 3597 (1998)
25. (A) A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, "Template-directed colloidal crystallization", *Nature* **385**, 321 (1997); (B) P. N. Pusey, W. C. K. Poon, S. M. Ilett, P. Bartlett, "Phase-behavior and structure of colloidal suspensions", *Journal of Physics-Condensed Matter* **6**, A29 (1994); (C) P. N. Pusey, W. Vanmegen, "Phase-behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres", *Nature* **320**, 340 (1986); (D) Y. Monovoukas, A. P. Gast, "The experimental phase-diagram of charged colloidal suspensions", *Journal of Colloid and Interface Science* **128**, 533 (1989); (E) A. E. Larsen, D. G. Grier, "Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites", *Nature* **385**, 230 (1997); (F) http://www.amolf.nl/research/colloidal_matter

26. (A) H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, L. Vázquez, "Evidence of FCC crystallization of SiO₂ nanospheres", *Langmuir* **13**, 6009 (1997); (B) R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. López, A. Cintas, H. Míguez, F. Meseguer, L. Vázquez, M. Holgado, A. Blanco, "3D long-range ordering in an SiO₂ submicrometer-sphere sintered superstructure", *Advanced Materials* **9**, 257 (1997); (C) H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Blanco, J. S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornés, "Control of the photonic crystal properties of fcc-packed submicrometer SiO₂ spheres by sintering", *Advanced Materials* **10**, 480 (1998)
27. K. E. Davis, W. B. Russel, W. J. Glantschnig, "Settling suspensions of colloidal silica: observations and X-ray measurements", *Journal of Chemical Society-Faraday Transactions*. **87**, 411 (1991)
28. J. M. Jethmalani, W. T. Ford, G. Beaucage, "Crystal structures of monodisperse colloidal silica in poly(methyl acrylate) films", *Langmuir* **13**, 3338 (1997)
29. A. H. Cardoso, C. A. P. Leite, M. E. D. Zaniquelli, F. Galembeck, "Easy polymer latex self-assembly and colloidal crystal formation: the case of poly[styrene-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)]", *Colloidal and Surfaces A* **144**, 207 (1998)
30. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, "Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness", *Chemistry of Materials* **11**, 2132 (1999)
31. Y.-H. Ye, S. Badilescu, V.-V. Truong, P. Rochon, A. Natansohn, "Self-assembly of colloidal spheres on patterned substrates", *Applied Physics Letters* **79**, 872 (2001)
32. G.-R. Yi, S.-M. Yang, "Microstructures of porous silica prepared in aqueous and nonaqueous emulsion templates", *Chemistry of Materials* **11**, 2322 (1999)
33. (A) H. Schmidt, "Chemistry of material preparation by the sol-gel process", *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 51 (1988); (B) R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, "O processo sol-gel: uma visão físico-química", *Química Nova* **18**, 171 (1995)
34. (A) D. J. Shaw, *Introduction to Colloidal and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, 4ª edição, Oxford (1992); (B) R. J. Hunter,

- Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford University Press, 1ª edição, Oxford (1996)
35. J. Bibette, D. Rooux, B. Pouligny, "Creaming of emulsions: the role of depletion forces induced by surfactant", *Journal de Physique II* **2**, 401 (1992)
 36. J. Bibette, D. Poux, F. Nallet, "Depletion interactions and fluid-solid equilibrium in emulsions", *Physical Review Letters* **65**, 2470 (1990)
 37. A. Imhof, D. J. Pine, "Stability of nonaqueous emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science* **192**, 368 (1997)
 38. A. Meller, J. Stavans, "Stability of emulsions with nonadsorbing polymers", *Langmuir* **12**, 301 (1996)
 39. R. Aveyard, B. P. Binks, J. Esquena, P. D. I. Fletcher, "Flocculation of weakly charged oil-water emulsion", *Langmuir* **15**, 970 (1999)
 40. Y. De Smet, L. Deriemaeker, R. Finsy, "Ostwald ripening of alkane emulsion in the presence of surfactant micelles", *Langmuir* **15**, 6745 (1999)
 41. J. Weiss, N. Herrmann, D. J. McClements, "Ostwald ripening of hydrocarbon emulsion droplets in surfactant solutions", *Langmuir* **15**, 6652 (1999)
 42. M. P. Aronson, "The role of free surfactant in destabilizing oil-in-water emulsions", *Langmuir* **5**, 494 (1989)
 43. R. P. Borwankar, L. A. Lobo, D. T. Wasan, "Emulsion estability – kinetics of flocculation and coalescence", *Colloids and Surfaces* **69**, 135 (1992)
 44. S. S. Davis, H. P. Round, T. S. Purewal, "Ostwald ripening and the stability of emulsion systems: an explanation for the effect of an added third component", *Journal of Colloid and Interface Science* **80**, 508 (1981)
 45. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 4ª edição, Oxford (1990)
 46. (A) I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19**, 35 (1961); (B) C. Wagner, "Theorie der alterung von niederschlagen

- durch umlosen (ostwald-reifung)", *Zeitschrift Fur Elektrochemie* **65**, 581 (1961); (C) A. S. Kabalnov, E. D. Shchukin, "Ostwald ripening theory - applications to fluorocarbon emulsion stability", *Advances in Colloid and Interface Science* **38**, 69 (1992); (D) P. Taylor, "Ostwald ripening in emulsions", *Advances in Colloid and Interface Science* **75**, 107 (1998)
47. I. Traube, *Gummi Ztg.* **39**, 434, 1647 (1925)
48. (A) S. Asakura, F. Oosawa, "On interaction between 2 bodies immersed in a solution of macromolecules", *Journal of Chemical Physics* **22**, 1255 (1954); (B) S. Asakura, F. Oosawa, "Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules", *Journal of Polymer Science* **33**, 183 (1958)
49. D. L. Sober, J. Y. Walz, "Measurement of long range depletion energies between a colloidal particle and a flat surface in micellar solutions", *Langmuir*, **11**, 2352 (1995)
50. P. R. Sperry, H. B. Hopfenberg, N. L. Thomas, "Flocculation of latex by water-soluble polymers: experimental confirmation of a nonbridging, nonadsorptive, volume-restriction mechanism", *Journal of Colloid and Interface Science* **82**, 62 (1981)
51. O. Mondain-Monval, F. Leal-Caldeeron, J. Bibette, "Forces between emulsion droplets: role of surface charges and excess surfactant", *Journal de Physique IV* **6**, 1313 (1996)
52. T. G. Mason, J. Bibette, "Emulsification in viscoelastic media", *Physical Review Letters* **77**, 3481 (1996)
53. J. Bibette, "Depletion interactions and fractionated crystallization for polydisperse emulsion purification", *Journal of Colloid and Interface Science* **147**, 474 (1991)
54. J. Bibette, Patent 2 658 094
55. A. Vrij, "Polymers at interfaces and interactions in colloidal dispersions", *Pure and Applied Chemistry* **48**, 471 (1976)
56. J. F. Joanny, L. Leibler, P. G. Degennes, "Effects of polymer-solutions on colloid stability", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **17**, 1073 (1979)

57. P. W. Houlihan, D. Fornasiero, F. Grieser, T. W. Healy, "The relative solution and interfacial hydrophobicity of ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide block copolymers", *Colloids and Surfaces* **69**, 147 (1992)
58. Y. H. Chee, R. P. Cooney, R. F. Howe, P. A. W. Vanderheide, "Characterization of porous titania glass - raman, X-ray- diffraction and X-ray photoelectron spectroscopic studies", *Journal of Raman Spectroscopy* **23**, 161 (1992)
59. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, "Raman-spectrum of anatase, TiO_2 ", *Journal of Raman Spectroscopy* **7**, 321 (1978)
60. U. Balachandran, N. G. Eror, "Raman-spectra of titanium-dioxide", *Journal of Solid State Chemistry* **42**, 276 (1982)
61. L. J. Alemany, M. A. Banares, E. Pardo, F. Martin-Jimenez, J. M. Blasco, "Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system", *Materials Characterization* **44**, 271 (2000)
62. H. Kominami, M. Kohno, Y. Kera, "Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media", *Journal of Materials Chemistry* **10**, 1151 (2000)
63. G. Busca, G. Ramis, J. M. G. Amores, V. S. Escribano, P. Piaggio, "FT Raman and FTIR studies of titanias and metatitanate powders," *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **90**, 3181 (1994)
64. K. Nishida, K. Morisawa, A. Hiraki, S. Muraishi, T. Katoda, "In-situ monitoring of PE-CVD growth of TiO_2 films with laser Raman spectroscopy", *Applied Surface Science* **159**, 143 (2000)
65. K. C. Song, S. E. Pratsinis, "Synthesis of bimodally porous titania powders by hydrolysis of titanium tetraisopropoxide", *Journal of Materials Research* **15**, 2322 (2000)
66. C. C. Wang, J. Y. Ying, "Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals", *Chemistry of Materials* **11**, 3113 (1999)
67. D. Bersani, G. Antonioli, P. P. Lottici, T. Lopez, "Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route", *Journal of Non-Crystalline Solids* **234**, 175 (1998)

68. J. Nair, P. Nair, F. Mizukami, Y. Oosawa, T. Okubo, "Microstructure and phase transformation behavior of doped nanostructured titania", *Materials Research Bulletin* **34**, 1275 (1999)
69. R. T. Wu, Y. Wei, Y. F. Zhang, "A preparation of nanosized TiO₂ particles by forced hydrolysis from titanium salt", *Materials Research Bulletin* **34**, 2131 (1999)
70. C. M. Ronconi, E. C. Pereira, "Electrocatalytic properties of Ti/TiO₂ electrodes prepared by the Pechini method", *Journal of Applied Electrochemistry* **31**, 319 (2001)
71. W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, "Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals", *Journal of Physics D-Applied Physics* **33**, 912 (2000)
72. K. N. P. Kumar, K. Keizer, A. J. Burggraaf, "Stabilization of the porous texture of nanostructured titania by avoiding a phase-transformation", *Journal of Materials Science Letters* **13**, 59 (1994)
73. M. Handke, W. Mozgawa, "Vibrational spectroscopy of the amorphous silicates", *Vibrational Spectroscopy* **5**, 75 (1993)
74. Y. F. Lu, G. Z. Cao, R. P. Kale, S. Prabakar, G. P. Lopez, C. J. Brinker, "Microporous silica prepared by organic templating: Relationship between the molecular template and pore structure", *Chemistry of Materials* **11**, 1223 (1999)
75. G. Gundiah, C. N. R. Rao, "Macroporous oxide materials with three-dimensionally interconnected pores", *Solid State Sciences* **2**, 877 (2000)
76. C. Urlacher, J. Mugnier, "Waveguide Raman spectroscopy used for structural investigations of ZrO₂ sol-gel waveguiding layers", *Journal of Raman Spectroscopy* **27**, 785 (1996)
77. H.-R. Chen, J.-L. Shi, J. Yu, L.-Z. Wang, D.-S. Yan, "Synthesis of titanium-doped ordered porous zirconium oxide with high-surface-area", *Microporous and Mesoporous Materials* **39**, 171 (2000)
78. M. S. Wong, D. M. Antonelli, J. Y. Ying, "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous zirconium oxide", *Nanostructured Materials* **9**, 165 (1997)

79. (A) R. Brenier, C. Urlacher, J. Mugnier, M. Brunel, "Stress development in amorphous zirconium oxide films prepared by sol-gel processing", *Thin Solid Films* **338**, 136 (1999); (B) R. Brenier, A. Gagnaire, "Densification and aging of ZrO_2 films prepared by sol-gel", *Thin Solid Films* **392**, 142 (2001); (C) E. O. Bensadon, P. A. P. Nascente, P. Olivi, L. O. S. Bulhões, E. C. Pereira, "Cubic stabilized zirconium oxide anodic films prepared at room temperature", *Chemistry of Materials* **11**, 277 (1999)
80. (A) M. S. Wong, J. Y. Ying, "Amphiphilic templating of mesostructured zirconium oxide", *Chemistry of Materials* **10**, 2067 (1998); (B) U. Ciesla, M. Fröba, G. Stucky, F. Schüth, "Highly ordered porous zirconias from surfactant-controlled syntheses: zirconium oxide-sulfate and zirconium oxo phosphate", *Chemistry of Materials* **11**, 227 (1999); (C) V. I. Pârvulescu, V. Pârvulescu, U. Endruschat, Ch. W. Lehmann, P. Grange, G. Poncelet, H. Bönemann, "Preparation and characterization of mesoporous zirconium oxide. Part 2", *Microporous and Mesoporous Materials* **44-45**, 221 (2001)
81. M. A. Olshavsky, H. R. Allcock, "Synthesis of CdS Nanoparticles in solution and in a polyphosphazene matrix", *Chemistry of Materials* **9**, 1367 (1997)
82. K. Rajeshwar, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, "Semiconductor-based composite materials: preparation, properties, and performance", *Chemistry of Materials* **13**, 2765 (2001)
83. J. Kuczynski, J. K. Thomas, "Photophysical properties of cadmium sulfide deposited in porous Vycor glass", *Journal of Physical Chemistry* **89**, 2720 (1985)
84. G. Schmid, L.F. Chi, "Metal clusters and colloids", *Advanced Materials* **10**, 515 (1998)
85. Y. Wang, N. Herron, "Optical properties of CdS and PbS clusters encapsulated in zeolites", *Journal of Physical Chemistry* **91**, 257 (1987)
86. Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, "PbS in polymers. From molecules to bulk solids", *Journal of Chemical Physics* **87**, 7315 (1987)
87. T. Teranishi, M. Miyake, "Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures", *Chemistry of Materials* **10**, 594 (1998)

88. T. Teranishi, I. Kiyokawa, M. Miyake, "Synthesis of monodisperse gold nanoparticles using linear polymers as protective agents", *Advanced Materials* **10**, 596 (1998)
89. K. Reiths, "Nanostructures in industrial materials", *Thin Solid Films* **262**, 135 (1995)
90. I. Mikulskas, E. Bernstein, J. C. Plenet, C. Bovier, R. Tomasiunas, V. Grivickas, J. V. Vaitkus, J. Mugnier, J. Dumas, "Properties of CdS nanocrystallites embedded in to thin ZrO₂ waveguides", *Materials Science and Engineering B* **69-70**, 418 (2000)
91. M. M. García, H. Villavicencio, M. Hernández-Vélez, O. Sánchez, J. M. Artínez-Duart, "Hydrothermal growth of CdS and ZnS nanoparticles in MOR-type zeolites", *Materials Science and Engineering* **15**, 101 (2001)
92. C. M. Zelenski, G. L. Hornyak, P. K. Dorhout, "Synthesis and characterization of CdS particles within a nanoporous aluminum oxide template", *Nanostructured Materials* **9**, 173 (1997)
93. Y. Wang, N. Herron, "Photoluminescence and relaxation dynamics of CdS superclusters in zeolites", *Journal of Physical Chemistry* **92**, 4988 (1988)
94. T. Hirai, H. Okubo, I. Komasa, "Size-selective incorporation of CdS nanoparticles into mesoporous silica", *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4228 (1999)
95. H. Weller, "Colloidal semiconductor Q-particles: chemistry in the transition region between solid state and molecules", *Angewandte Chemie, International Edition* **32**, 41 (1993)
96. P. M. S. Ferreira, A. B. Timmons, M. C. Neves, P. Dynarowicz, T. Trindade, "Langmuir-Blodgett anipulation of capped cadmium sulfide quantum dots", *Thin Solid Films* **389**, 272 (2001)
97. H. O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition (CVD) principles, technology and applications. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. (1992)
98. (A) K. K. Nanda, S. N. Sarangi, S. N. Sahu, "CdS nanocrystallites: an efficient light emitter", *Current Science* **72**, 110 (1997); (B) S. Mohanty, S. N. Sahu, "A comparative study between nanocrystalline and

- polycrystalline CdS semiconductor films”, *Indian Journal Of Physics A*, **70A**, 703 (1996)
99. T. Trindade, P. O’Brien, “Synthesis of CdS and CdSe Nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach”, *Chemistry of Materials* **9**, 523 (1997)
100. (A) B. Ludolph, M. A. Malik, P. O’Brien, N. Revaprasadu, “Novel single molecule precursor routes for the direct synthesis of highly monodispersed quantum dots of cadmium or zinc sulfide or selenide”, *Chemical Communications* 1849 (1998); (B) M. Lazell, P. O’Brien, “A novel single source precursor route to self capping CdS quantum dots”, *Chemical Communications* 2041 (1999)
101. L. M. Peter, D. J. Riley, E. J. Tull, K. G. U. Wijayantha, “Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ by self-assembled layers of CdS quantum dots”, *Chemical Communications* 1030 (2002)
102. Y. V. Pleskov, Y. Y. Gurevich, *Semiconductor Photochemistry*, Plenum Press, New York (1986)
103. G. J. Wilson, G. D. Will, R. L. Frost, S. A. Montgomery, “Efficient microwave hydrothermal preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ colloids”, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 1787 (2002)
104. T. Hirai, H. Okubo, I. Komasa, “Incorporation of CdS nanoparticles formed in reverse micelles into silica matrices via a sol-gel process: preparation of nano-CdS-containing silica colloids and silica glass”, *Journal of Materials Chemistry* **10**, 2592 (2000)
105. M. A. Correa-Duarte, M. Giersig, L. M. Liz-Marzán, “Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure”, *Chemical Physics Letters* **286**, 497 (1998)
106. S.-Y. Chang, L. Liu, S. A. Asher, “Preparation and properties of tailored morphology, monodisperse colloidal silica-cadmium sulfide nanocomposites”, *Journal of the American Chemical Society* **116**, 6739 (1994)
107. C. J. Brinker, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Boston (1991)

108. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, "Chemical modification of alkoxide precursors", *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, 65 (1988)
109. I. O. Mazali, Tese de Doutorado, UNICAMP (2001)
110. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 21-1272 (anatásio), 21-1276 (rutilo) e 29-1360 (brucita) (1997)
111. Z. L. Xu, J. Shang, C. M. Liu, C. L. Kang, H. C. Guo, Y. G. Du, "The preparation and characterization of TiO₂ ultrafine particles", *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **63**, 211 (1999)
112. S. Ramesh, Y. Koltypin, R. Prozorov, A. Gedanken, "Sonochemical deposition and characterization of nanophasic amorphous nickel on silica microspheres", *Chemistry of Materials* **9**, 546 (1997)
113. Y. Wei, D. L. Jin, T. Z. Ding, W. H. Shih, X. H. Liu, S. Z. D. Cheng, Q. Fu, "A non-surfactant templating route to mesoporous silica materials", *Advanced Materials* **10**, 313 (1998)
114. C. C. Perry, X. C. Li, "Structural studies of gel phases .1. infrared spectroscopic study of silica monoliths - the effect of thermal history on structure", *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **87**, 761 (1991)
115. R. Soda, "Infrared absorption spectra of quartz and some other silica modification", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **34**, 1491 (1961)
116. A. Burneau, O. Barres, J. P. Gallas, J. C. Lavalley, "Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water", *Langmuir* **6**, 1364 (1990)
117. T. Kirk, "Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica", *Physical Review B-Condensed Matter* **38**, 1255 (1988)
118. J. P. Wang, B. S. Zou, M. A. El Sayed, "Comparison between the polarized Fourier-transform infrared spectra of aged porous silicon and amorphous silicon dioxide films on Si (100) surface", *Journal of Molecular Structure* **508**, 87 (1999)

119. A. Pasquarello, R. Car, "Dynamical charge tensors and infrared spectrum of amorphous SiO₂", *Physical Review Letters* **79**, 1766 (1997)
120. K. Ishikawa, K. Suzuki, S. Okamura, "Asymmetric peak line shape of infrared dielectric function spectra for thermally grown silicon dioxide films", *Journal of Applied Physics* **88**, 7150 (2000)
121. M. Wilson, P. A. Madden, M. Hemmati, C. A. Angell, "Polarization effects, network dynamics, and the infrared spectrum of amorphous SiO₂", *Physical Review Letters* **77**, 4023 (1996)
122. (A) E. Buechler, J. Turkevich, "Laser raman spectroscopy of surfaces", *Journal of Physical Chemistry* **76**, 2325 (1972); (B) V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, A. P. Shebanin, "Investigation of amorphous states of SiO₂ by Raman scattering spectroscopy", *Physics of The Solid State* **42**, 65 (2000)
123. N. Zotov, I. Ebbsjo, D. Timpel, H. Keppler, "Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: Comparison between Na₂Si₄O₉ and SiO₂ glasses", *Physical Review B-Condensed Matter* **60**, 6383 (1999)
124. L. C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*, Noyes Publications, New Jersey (1988)
125. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London (1978)
126. (A) U. Bisang, J. H. Bilgram, "The fractal dimension of xenon dendrites", *Journal of Crystal Growth* **166**, 207 (1996); (B) D. C. Bassett, *Principles of polymer morphology*, Cambridge University Press, Cambridge (1981)
127. R. J. Pugh, L. Bergström, *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*, Marcel Dekker, Inc., New York (1994)
128. K.-N. P. Kumar, "Porous nanocomposites as catalyst supports. Part I. Second phase stabilization, thermal stability and anatase-to-rutile transformation in titania-alumina nanocomposites", *Applied Catalysis A: General* **119**, 163 (1994)
129. L. Davies, L. Daza, P. Grange, "Synthesis of zirconium oxide by hydrolysis of zirconium alkoxide", *Journal of Materials Science* **30**, 5087 (1995)

130. G. J. Exarhos, N. J. Hess, "Phase transformation dynamics, melting and stress evolution in dielectric films and at surfaces", *Journal of Raman Spectroscopy* **27**, 765 (1996)
131. P. M. Kumar, S. Badrinarayanan, and M. Sastry, "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states", *Thin Solid Films* **358**, 122 (2000)
132. J. Yu, J. C. Yu, W. Ho, and Z. Jiang, "Effects of calcination temperature on the photocatalytic activity and photo-induced super-hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films", *New Journal of Chemistry* **26**, 607-613 (2002)
133. M. L. Curri, A. Agostiano, L. Manna, M. D. Monica, M. Catalano, L. Chivarone, V. Spagnolo, M. Lugarà, "Synthesis and characterization of CdS nanoclusters in a quaternary microemulsion: the role of the cosurfactant", *Journal of Physical Chemistry* **104**, 8391 (2000)
134. Z. Jiwei, S. Wensheng, Z. Liangying, Y. Xi, "Sol-gel preparation and optical nonlinearity of CdS microcrystallite-doped SiO₂-TiO₂ thin films", *Ferroelectrics* **230**, 239 (1999)
135. B. A. Simmons, S. Li, V. T. John, G. L. McPherson, A. Bose, W. Zhou, J. He, "Morphology of CdS nanocrystals synthesized in a mixed surfactant system", *Nano Letters* **2**, 263 (2002)