

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ARAGUAÍNA  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

**DESIRRÊ CARDOSO VARGAS**

**APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  $\text{TiO}_2$  MESO/MACROPOROSO PREPARADO  
ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-EMULSÃO-GEL**

ARAGUAÍNA – TO

2016

**DESIRRÊ CARDOSO VARGAS**

**APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  $\text{TiO}_2$  MESO/MACROPOROSO PREPARADO  
ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-EMULSÃO-GEL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
a Universidade Federal do Tocantins, para  
obtenção do título de Licenciatura em  
Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Ferreira Lins da Silva

ARAGUAÍNA-TO

2016

**DESIRRÊ CARDOSO VARGAS**

**APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  $\text{TiO}_2$  MESO/MACROPOROSO PREPARADO  
ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-EMULSÃO-GEL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal do Tocantins como requisito parcial da avaliação da disciplina Estágio Supervisionado IV – TCC.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Ferreira Lins da Silva (Orientadora)

---

Prof<sup>o</sup>.Dr. Rogério Côrte Sassonia

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Daniel Augusto Barra de Oliveira

## **Agradecimentos**

Agradeço em primeiro lugar a Deus que sempre me deu forças para superar os obstáculos de mais esta jornada em minha vida. A Universidade Federal do Tocantins por proporcionar um ambiente incentivador.

Aos professores que sempre me apoiaram, dando base para o término deste curso, em especial a minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Lins, pela oportunidade e apoio durante o curso, bem como, na elaboração deste trabalho.

Aos amigos que conheci durante o curso e que levo para minha vida, Karla, Marcos, Andrecia, Letícia, Raquel, Getúlio entre outros, que sempre me apoiaram e estão sempre ao meu lado.

Aos meus avós, Leonicia Vargas e Guilherme Vargas e aos meus pais e irmãos. A vocês devo minha vida.

Ao meu amigo e esposo Rodrigo Silva que sempre esteve ao meu lado - meu principal incentivador.

Obrigada a todos!

## RESUMO

O desenvolvimento de novas alternativas que buscam o tratamento de efluentes e resíduos industriais tem sido visto com grande relevância pelos diferentes setores da sociedade. A fotocatalise heterogênea é uma delas por envolver reações de oxirredução provocadas pela incidência da radiação ultravioleta (UV) sobre a superfície de um semicondutor. Neste processo pode ser utilizado o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como semicondutor na fotocatalise heterogênea. Sendo assim, o trabalho procurou testar a eficiência do  $\text{TiO}_2$  meso/macroporoso na atividade fotocatalítica da degradação do corante alaranjado de metila. Tais óxidos foram preparados através do método sol-emulsão-gel. Este processo se torna vantajoso principalmente pela possibilidade de controle do tamanho dos poros (através da variação das fases surfactantes/óleo) a partir da concentração e do tipo de surfactante empregado no processo. A obtenção do  $\text{TiO}_2$  com tamanhos de poros na escala meso e macro se justifica pelo fato da atividade fotocatalítica poder ser aumentada através de uma elevada área de superfície e de porosidade desse semicondutor. Estas espumas foram preparadas utilizando os surfactantes não iônico Pluronic F-127 e aniônico dodecil sulfato de sódio, usando como a fase apolar o óleo miristato de isopropila. Os resultados obtidos por meio da fotocatalise demonstraram o aumento da atividade fotocatalítica influenciada pela estrutura porosa destes óxidos, obtidas a partir da variação dos surfactante e do efeito da fase apolar. Enquanto que a emulsificação alterou as propriedades, como a porosidade, densidade aparente, quantidade de macro/mesoporos, dentre outras, destes óxidos. Dessa forma, foi possível obter através dos testes fotocatalíticos, uma maior atividade fotocatalítica para a amostra preparada com o surfactante não iônico Pluronic F-127.

**Palavras-chave:** Fotocatalise;  $\text{TiO}_2$ ; método sol-emulsão-gel; espumas cerâmicas.

## ABSTRACT

The development of new alternatives seeking treatment of wastewater and industrial waste has been seen of great importance for the different sectors of society. The heterogeneous photocatalysis is one because it involves redox reactions caused by incidence of ultraviolet radiation (UV) on the surface of the semiconductor. In this process can be used titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) as the semiconductor heterogeneous photocatalysis. Thus, the study sought to test the efficiency of  $\text{TiO}_2$  meso / macroporous photocatalytic activity in the degradation of methyl orange dye. Such oxides were prepared by the sol-gel emulsion method. This process is advantageous, particularly for pore size control possibility (through the variation of the surfactant phase / oil) from the concentration and type of surfactant employed in the process. The obtained  $\text{TiO}_2$  pore size in the meso and macro scale is justified because the photocatalytic activity may be enhanced through a high surface area and porosity in this semiconductor. These foams were prepared using the non ionic surfactant Pluronic F-127 and anionic Sodium dodecyl sulfate, using as apolar phase Isopropyl myristate oil. The results obtained by means of photocatalysis showed increased photocatalytic activity influenced by the porous structure of these oxides obtained from the variation of the surfactant and the effect of nonpolar phase. While the emulsification changed properties, such as porosity, bulk density, number of macro / mesopores, among others, oxides. Thus, it was possible to obtain, through the photocatalytic tests, a higher photocatalytic activity for the sample prepared with the nonionic surfactant Pluronic F-127.

**Keywords:** photocatalysis;  $\text{TiO}_2$ ; sol-gel emulsion; ceramic foams.

## SUMÁRIO

<b>1.0 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>12</b>
<b>2.0 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
2.1 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ), propriedades e aplicações.....	14
2.2 Método Sol-Emulsão-Gel .....	15
2.3 Fotocatálise Heterogênea .....	16
<b>3.0 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
3.1 Materiais.....	19
3.1.1 Reagentes .....	19
3.1.2 Equipamentos.....	20
3.2 Preparação dos Semicondutores Porosos .....	20
3.2.1 Caracterização das espumas .....	22
3.2.1.1 Porosimetria de Mercúrio.....	23
3.2.1.2 Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	23
3.2.1.3 Picnometria de Hélio e Fluido Seco.....	24
3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	24
3.3 Testes Fotocatalíticos.....	24
<b>4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>26</b>
4.1 Estrutura porosa dos óxidos preparados com diferentes quantidades do surfactante não iônico Pluronic F-127 (P-127), mantendo a fase apolar constante em 40%.....	27
4.1.1 Atividade fotocatalítica dos óxidos porosos sintetizados a partir do surfactante P-127, com a fase apolar constante em 40%. ...	31
4.2 Estrutura porosa dos óxidos preparados com diferentes quantidades do surfactante iônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), mantendo a fase apolar constante em 40%.....	32
4.2.1 Atividade fotocatalítica dos óxidos porosos sintetizados a partir do surfactante SDS, com a fase apolar constante em 40%. ....	36
4.3 Atividade fotocatalítica dos óxidos porosos sintetizados a partir de diferentes concentrações de Miristato de isopropila (MI), mantendo o surfactante P-127 constante em 20%.....	37
<b>5.0 CONCLUSÕES</b> .....	<b>41</b>
<b>6.0 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>42</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina do TiO <sub>2</sub> nas fases a) anatase, b) rutilo, c) brookita.....	14
Figura 2. Processo de emulsificação utilizado para obter materiais porosos com estrutura de poros hierárquicas.....	16
Figura 3. Esquema do mecanismo fotocatalítico de um semicondutor irradiado por luz UV.....	17
Figura 4. Modelo esquemático de um semicondutor com diferentes tamanhos de poros (macro e mesoporos) interconectados entre si. ....	19
Figura 5. Fórmula estrutural plana do surfactante aniônico, Dodecil Sulfato de Sódio.....	20
Figura 6. Fórmula estrutural plana do surfactante não iônico, Pluronic F-127. ....	21
Figura 7. Fórmula estrutural plana do óleo Miristato de Isopropila.....	21
Figura 8. Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de titânia preparada com diferentes porcentagens em massa de MI, usando 20% de P-127. (a) 0% e (b e c) 45% .....	25
Figura 9. Câmara escura utilizada no processo de fotodegradação. ....	26
Figura 10. Sequência do acompanhamento da fotodegradação do alaranjado de metila.....	26
Figura 11. Fórmula Estrutural plana do corante Alaranjado de Metila.....	27
Figura 12. Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127. ....	28
Figura 13. Efeito da quantidade de P-127 no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos. ....	29

Figura 14. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de P-127 e fixando a quantidade de fase apolar em 40%. .....	30
Figura 15. Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de TiO <sub>2</sub> na ausência e com 10, 20 e 30% de P-127.....	30
Figura 16. Fotocatálise usando as espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de P-127 em 10, 20 e 30 % e fixando a quantidade de MI em 40%. .....	32
Figura 17. Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de SDS. ....	33
Figura 18. Efeito da quantidade de SDS no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos.....	34
Figura 19. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de SDS e fixando a quantidade de fase apolar em 40%. .....	35
Figura 20. Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de TiO <sub>2</sub> na ausência e com 10% de SDS.....	35
Figura 21. Fotocatálise usando as espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de SDS em 10, 20 e 30 % e fixando a quantidade de MI em 40%. .....	37
Figura 22. Fotocatálise usando as espumas de TiO <sub>2</sub> com a quantidade de MI em 20, 35 e 45% e fixando a quantidade de P-127 em 20% .....	39
Figura 23. Melhores resultados para os testes fotocatalíticos, P10M40, S20M40 e P20M35.....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados nos testes fotocatalíticos. ....	19
Tabela 2. Proporções em massa do surfactante SDS utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de óleo constante.....	21
Tabela 3. Proporções em massa do surfactante P-127 utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de óleo constante.....	22
Tabela 4. Proporções em massa de óleo utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de surfactante P-127 constante. ....	22
Tabela 5. Parâmetros texturais das amostras de TiO <sub>2</sub> , tamanho médio de macro, densidade aparente, volume específico de poros e porosidade para as amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127.....	30
Tabela 6. Parâmetros texturais das amostras de TiO <sub>2</sub> , tais como, tamanho médio de macroporos, densidade aparente, porosidade e área de superfície específica. ....	36
Tabela 7. Parâmetros texturais das amostras de TiO <sub>2</sub> , tais como, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico de poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127. ....	38

## LISTA DE ABREVIATURAS

**AM** - alaranjado de metila

**BC** – banda de condução

**BV** – banda de valência

**BET** – Brunauer-Emmett-Teller

**BJH** - Barrett- Joymer - Halenda

**MI** – miristato de isopropila

**MEV** – microscopia eletrônica de varredura

**P-127** – Pluronic F127

**SDS** – dodecil sulfato de sódio (do inglês, “sodium dodecyl sulfate”)

**UV** – ultravioleta

## 1.0 JUSTIFICATIVA

A educação deve desempenhar o papel de promoção do saber, aliada a atuação em sociedade desenvolvendo cidadãos críticos e atuantes. Pensando na constante preocupação, tanto das autoridades quanto da sociedade em geral, com relação à preservação ambiental, é de suma importância, que a escola desperte o interesse dos alunos para essa realidade, e que o mesmo possa encontrar ferramentas, nos estudos e pesquisas que abarcam os problemas vividos na sociedade atual [1].

Assim, o aluno de Química deve perceber através do estudo desta ciência, a natureza da matéria, suas transformações e a energia envolvida nesses processos. Sendo de fundamental importância para a compreensão das transformações que ocorrem no seu próprio meio de convivência [1].

O ensino de Química deve levar o educando a compreender o processo de criação científica. Levando-o a entender os princípios, as leis e as teorias, e em seguida, a fazer uma análise do conhecimento adquirido, sua aplicação prática, sua importância social e suas implicações ambientais. Sendo essencial, que o estudante torne-se capaz de se apropriar do conhecimento científico e utilizá-lo na interpretação do mundo [1].

É de suma importância que o acadêmico venha relacionar os conceitos teóricos com as problemáticas vividas em sociedade. Neste sentido, o desenvolvimento deste trabalho possibilitou aliar teoria e prática estudada em sala de aula através de observações dos problemas ambientais provocados pelo descarte de resíduos tóxicos em mananciais e rios, como também propor algo que minimizassem os impactos causados na natureza por este descarte inadequado. Diante dessa premissa, o trabalho pretendeu estudar as propriedades físico-químicas de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) poroso preparado pelo método sol-emulsão-gel e utilizá-lo como fotocatalizador para degradar alguns corantes orgânicos.

O processo fotocatalítico envolve reações de oxirredução promovida pela radiação ultravioleta em semicondutores. O  $\text{TiO}_2$  foi usado como alternativa para a degradação do corante alaranjado de metila. As principais vantagens relacionadas com essas reações que envolvem fotocatalise são: inúmeros compostos orgânicos podem ser mineralizados, o fotocatalizador pode ser reutilizado e a luz solar pode ser utilizado como fonte de radiação para ativar o catalizador [2].

Tendo em vista tais características é que se justifica a aplicação deste processo no Tocantins, visto que, se trata de uma região ainda em desenvolvimento e por outro lado é uma região rica em mananciais com um grande número de cidades banhadas por rios. Dentre as vantagens da fotocatalise heterogênea que merecem destaque é o fato de poder ser utilizada a radiação solar como fonte de radiação para ativar o catalizador, o que é importante em Araguaína visto que a incidência solar no local é superior à média nacional, com estimativa de 2.400 horas de insolação por ano, além dos altos índices de radiações ultravioleta (UV) detectadas na região [3].

Além do despertar para questões ambientais, a realização deste trabalho promoveu o fortalecimento da minha formação acadêmica através do estudo dos principais conceitos físico-químicos envolvidos na realização do mesmo. Tais conceitos envolvem estequiometria, potenciais de oxidação e redução (eletroquímica), cinética das reações, estabilidade de sistemas coloidais e emulsões.

Partindo do pressuposto que a química é uma ciência que necessita de estar atrelada às práticas laboratoriais, o desenvolvimento da parte experimental contribuiu para um melhor conhecimento de práticas laboratoriais, como noções de segurança, manuseio de substâncias, vidrarias e equipamentos usados durante a parte experimental do trabalho.

## **2.0 INTRODUÇÃO**

Em meio ao avanço tecnológico onde a expansão industrial aumenta a cada dia, o grande desafio é buscar alternativas que venham minimizar os impactos ambientais causados pelo crescimento desenfreado das indústrias. Dentre esses impactos, é crescente a contaminação dos leitos de rios e mananciais, o que tem acarretado problemas econômicos, políticos e sociais cada vez mais evidentes ao longo dos anos. [4]. Diante desse cenário, o desenvolvimento de novas alternativas que busquem o tratamento de efluentes e resíduos industriais tem sido visto como de grande relevância pelos diferentes setores da sociedade.

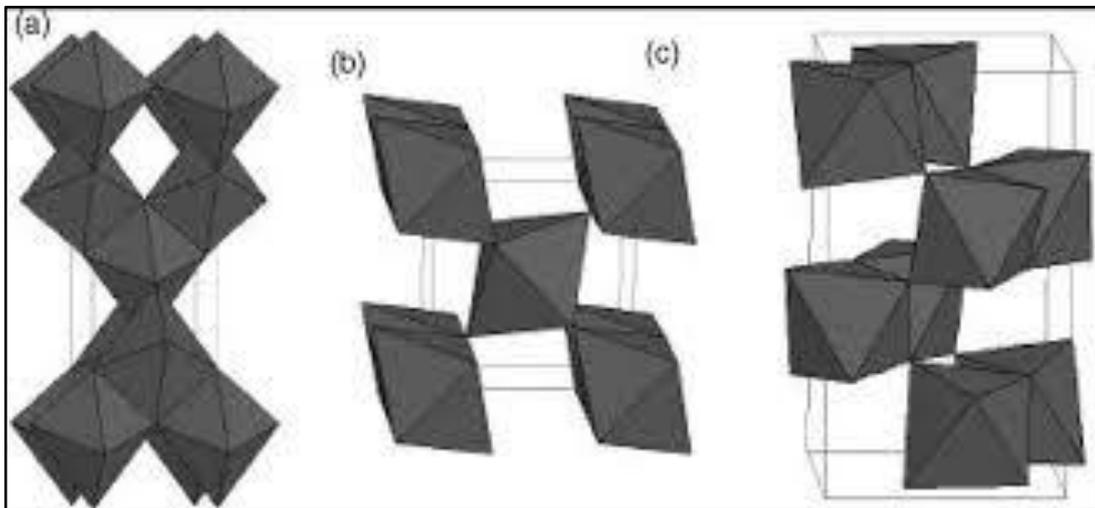
Dentro deste contexto, os óxidos, tais como: dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), o óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e o óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) podem ser usados para degradar poluentes, através da fotocatalise heterogênea [2]. O uso desses óxidos tem se mostrado de grande eficiência na fotodegradação de corantes orgânicos, vilões na poluição de águas. Uma vez que a

presença de corantes na água é nociva à saúde humana, podendo ainda prejudicar a fauna e a flora que vier a consumir a água contaminada. Neste sentido a degradação de corantes lançados ao meio ambiente através dos resíduos industriais em moléculas mais simples é de suma importância.

### 2.1 Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), propriedades e aplicações

O  $\text{TiO}_2$  tem atraído o interesse em diversas áreas principalmente pela sua variedade de aplicações, tais como: tintas e papéis, que utiliza o alto índice de refração do  $\text{TiO}_2$ , produtos cosméticos e farmacêuticos, principalmente em cremes solares objetivando a absorção dos raios UV [5], aditivos na indústria de alimentos [6], dispositivos fotovoltaicos e eletrônicos [7], sensores de gases [8], suportes catalíticos [9], e fotocatalisadores [10-12].

Suas distintas aplicações levam em consideração suas propriedades e estrutura. O  $\text{TiO}_2$  é um sólido de coloração branca, seu ponto de fusão é  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  e apresenta três estruturas cristalinas diferentes: o rutilo, anatase e a brookita, apresentadas na figura 1.



**Figura 1.** Estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  nas fases a) anatase, b) rutilo, c) brookita [13].

Em todas as estruturas cristalinas, os átomos de titânio se encontram coordenado octaedricamente com os átomos de oxigênio em unidades de  $\text{TiO}_6$ . Porém a forma como está ligado cada fase é que as difere, visto que a fase rutilo encontra-se com os octaedros  $\text{TiO}_6$  ligados pelas arestas e vértices, enquanto que na fase anatase os octaedros estão ligados apenas pelas arestas, a brookita é

constituída quimicamente como as formas anatase e rutilo, porém é ortorrômbica. A fase anatase tem atraído grande interesse, pois é a fase que apresenta um maior potencial fotocatalítico, isso se deve a maior energia de “band gap” (energia mínima requerida para excitar o elétron do semicondutor provocando uma transição eletrônica) que nesta fase (3,23 eV, 384 nm) é maior que a fase rutilo (3,02 eV, 411 nm). [13]

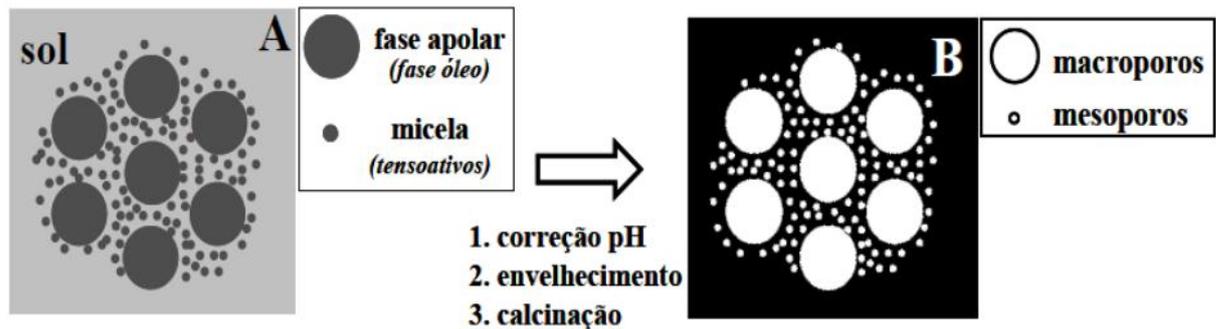
O  $\text{TiO}_2$  é o catalisador mais comumente utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, além de absorver na região visível do espectro eletromagnético [14].

O uso deste óxido tem se mostrado de grande eficiência na fotodegradação de corantes orgânicos vilão na poluição de águas. Uma vez que a presença de corantes na água é nociva à saúde humana, podendo ainda prejudicar a fauna e a flora que vier a consumir a água contaminada. Neste sentido a degradação de corantes lançados ao meio ambiente através dos resíduos industriais em moléculas mais simples é de suma importância. [15].

Esses óxidos inorgânicos porosos têm sido preparados por vários métodos de síntese tais como hidrotérmal [16], precipitação homogênea[17], método solvotérmico [18], síntese de combustão [19], método dos precursores poliméricos [20], método sol-gel e método sol-emulsão-gel [21]. O método sol-gel permite controlar e alterar os parâmetros de síntese como o pH, concentração, tipo de precursor, temperatura e a natureza do solvente. Neste método, usa uma solução que se transforma em gel através de reações de hidrólise e condensação de precursores (moleculares) [22, 23].

## **2.2 Método Sol-Emulsão-Gel**

O método sol-emulsão-gel se baseia na emulsificação (dispersão de gotas de óleo em uma fase aquosa) de uma solução do óxido inorgânico, neste trabalho foi utilizado o  $\text{TiO}_2$  e surfactante, seguido pela gelatinização da solução em torno das gotas de óleo e subsequente conversão do gel em xerogel por secagem (Figura 2). As micelas formadas pelo surfactante dão origem aos mesoporos (0,002~0,05  $\mu\text{m}$ ) e as micelas formadas a partir do óleo, dão origem aos macroporos (0,05~7,5  $\mu\text{m}$ ). O tamanho dos poros pode ser controlado ao variar a razão entre as fases surfactante e apolar [21].



**Figura 2.** Processo de emulsificação utilizado para obter materiais porosos com estrutura de poros hierárquicas. (a) gotas de óleo e micelas de surfactantes dispersos em um sol aquoso (b) Sólido poroso obtido depois da gelatinização e calcinação [21].

Neste sentido, este processo se torna vantajoso principalmente pela possibilidade de controle do tamanho dos poros a partir da concentração e do tipo de surfactante empregado no processo. Tais propriedades são vistas como favoráveis na produção de materiais cerâmicos porosos, pois a gelatinização da fase contínua em torno das gotas do líquido ou das cavidades de gás impossibilita o colapso da estrutura durante a secagem [24, 25].

No processo Sol-Emulsão-Gel utiliza-se o surfactante para direcionar o crescimento da fase sólida, obtendo um arranjo de poros depois da secagem. Além de formar micelas ordenadas, os surfactantes têm ação sobre a estabilidade das emulsões, tornando-as mais estáveis devido à capacidade de adsorver nas superfícies ou interfaces, diminuindo a energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) dessas emulsões, segundo a equação 1 [26].

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta S_i \quad \text{Equação (1)}$$

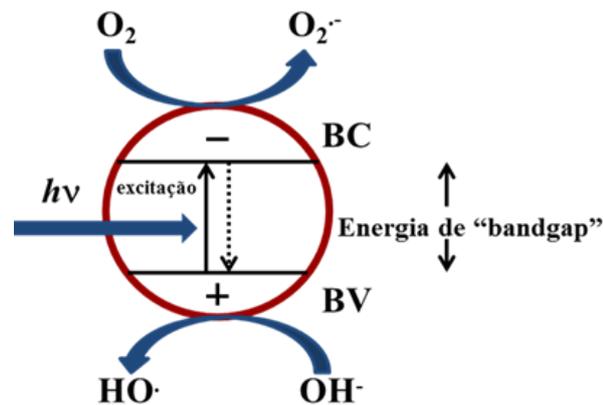
Onde,  $\gamma$  é a tensão superficial/interfacial e  $S_i$  corresponde a área superficial/interfacial.

### 2.3 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os processos de descontaminação de águas, ainda em desenvolvimento, pode ser colocado em destaque a fotocatalise heterogênea, pois se baseia na produção de radicais hidroxilas (OH), que são fortes agentes oxidantes, gerados em reações catalisadas quimicamente ou através de fótons, que possuem a

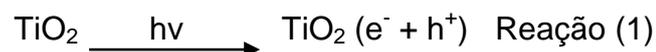
capacidade de mineralizar poluentes orgânicos a formas não poluidoras como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . [2].

Sendo assim, a fotocatalise heterogênea se caracteriza pela irradiação de um semicondutor inorgânico, que absorve energia na forma de fótons em uma proporção igual ou maior do que sua energia de “band-gap”, que é a energia mínima requerida para excitar o elétron do semicondutor provocando uma transição eletrônica. Sob o efeito da irradiação, o elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) produzindo na superfície do semicondutor, sítios oxidativos e redutores que são responsáveis por catalisar reações químicas [27]. A figura 3 mostra o processo químico que ocorre na superfície do semicondutor.



**Figura 3.** Esquema do mecanismo fotocatalítico de um semicondutor irradiado por luz UV [4]. Na figura, BV representa a banda de valência e BC a banda de condução.

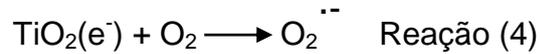
Conforme a figura 3, quando um semicondutor, como por exemplo o  $\text{TiO}_2$ , recebe radiação capaz de promover uma transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução, ocorre de forma simultânea a geração de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência [4], segundo a reação 1:



Quando o processo ocorre em meio aquoso a lacuna produzida na superfície do  $\text{TiO}_2$  reage com a água ou com íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), produzindo radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), que são espécies altamente reativas, conforme as reações 2 e 3:



Ainda ocorrem reações entre o elétron promovido para a banda de condução pela a irradiação do fotocatalizador e o oxigênio molecular ( $O_2$ ) dissolvido, o que produzirá o radical superóxido ( $O_2^{\cdot -}$ ), segundo a reação 4:



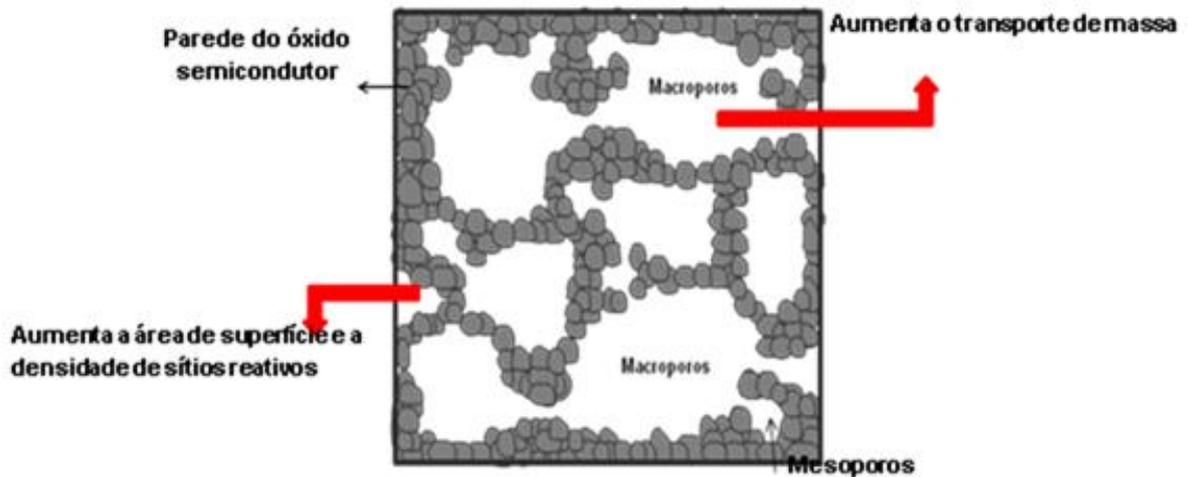
Uma vez formado, esses radicais podem reagir com a água ou íons hidroxila para a formação de radicais hidroxilas, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e outros íons e radicais bastantes reativos. Tais radicais apresentam um alto poder oxidante, e quando em contato com moléculas orgânicas podem levar a sua oxidação e até mesmo a sua mineralização [4].

Neste sentido, as reações que envolvem fotocatalise apresentam algumas características que se tornam desejáveis, principalmente no que se refere à fotocatalise heterogênea, como um amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados. O fotocatalizador pode ser reutilizado e a luz solar pode ser utilizado como fonte de radiação para ativar o catalizador [2].

Dentre as vantagens da fotocatalise heterogênea que merecem destaque é o fato de poder ser utilizada a radiação solar como fonte de radiação para ativar o catalizador, o que é importante para Araguaína, visto que, a incidência solar no local é superior à média nacional, com estimativa de 2.400 horas de insolação por ano, além do alto de índice de UV detectadas na região. [3].

A promoção de sítios oxidantes e redutores base da fotocatalise heterogênea torna-se a parte crítica do processo, uma vez que a produção de espécies radicalares está associada a constante geração e manutenção desses sítios na superfície do semicondutor. Tal aumento na atividade fotocatalítica pode ser alcançado, através da fotodeposição e/ou pela dopagem de metais de transição na superfície do semicondutor. [28, 29].

Ou ainda, essa atividade fotocatalítica poderá ser aumentada através de uma elevada área de superfície e porosidade desse semicondutor. Visto que, a interconexão dos poros desses óxidos é desejável para promover a atividade da superfície e facilitar o contato dos reagentes e produtos. [30, 31]. Assim a ação fotocatalítica deve se elevar devido à interconexão das famílias de poros, onde os macroporos facilitam a transferência de massa e os mesoporos são responsáveis pela elevação da superfície de contato, conforme a figura 4 [21].



**Figura 4.** Modelo esquemático de um semicondutor com diferentes tamanhos de poros (macro e mesoporos) interconectados entre si.

### 3.0 Materiais e Métodos

O procedimento experimental foi dividido em duas etapas. A primeira consiste em estudar as propriedades do  $\text{TiO}_2$  poroso preparados pelo método sol-emulsão-gel, e a segunda se caracteriza pelos testes fotocatalíticos usando estes semicondutores.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Reagentes utilizados nos testes fotocatalíticos

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

**Tabela 1.** Reagentes utilizados nos testes fotocatalíticos.

Reagentes	Fórmula Molecular (FM)	Peso Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Marca
Dodecil Sulfato de Sódio	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	288,38	Vetec
Pluronic F127	$\text{EO}_{100}\text{PO}_{70}\text{EO}_{100}$	2412,80	Aldrich
Miristato de Isopropila	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	270,45	Sigma - Aldrich
Alaranjado de Metila	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	327,33	Audaz

### 3.1.2 Equipamentos utilizados nos testes fotocatalíticos

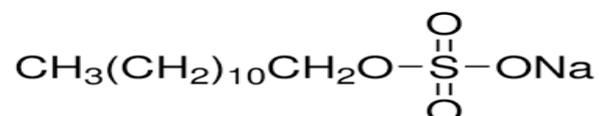
- Estufa
- Agitador Magnético
- Lâmpada Ultravioleta (Osram)
- Câmara Escura (Sppencer)
- Centrífuga (MTD III Plus)
- Espectrofotômetro UV-Visível (NOVA-2000)

### 3.2 Preparação dos semicondutores porosos

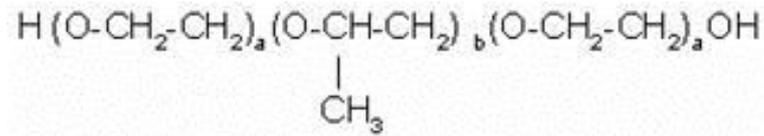
Os óxidos porosos de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizados através do processo sol-gel combinado com emulsões, através do método sol-emulsão-gel. Esses semicondutores foram preparadas por SILVA, R.F.L, 2012 [32] no Laboratório de Físico-Química dos Materiais, na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp) em Araraquara- SP. O método sol-emulsão-gel para a preparação dos óxidos de  $\text{TiO}_2$  se baseia na emulsificação (dispersão de gotas de óleo em uma fase aquosa) de uma solução do óxido inorgânico, no caso o  $\text{TiO}_2$  e surfactante, seguido pela gelatinização da solução em torno das gostas de óleo e subsequente conversão do gel em xerogel por secagem.

Neste processo, um sol de titânia a uma concentração de 3 mol/L foi adicionada a uma mistura de surfactante e óleo, sendo o óleo a fase apolar. Essa mistura foi agitada até a formação de uma emulsão. Foram retiradas alíquotas de 3,5 mL desta emulsão para promover a gelatinização através da adição de 0,2 mL de água. Após a gelatinização, as amostras foram envelhecidas em frascos fechados por 5 dias à temperatura ambiente.

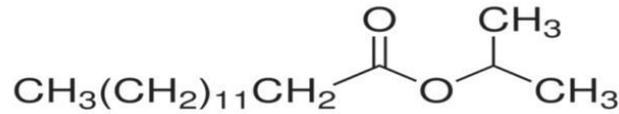
Este procedimento foi realizado com dois tipos de surfactantes. O primeiro é o surfactante aniônico, Dodecil Sulfato de sódio (SDS) e o segundo é não iônico, Pluronic F-127 (P- 127). As fórmulas estruturais destes surfactantes são mostradas, respectivamente, nas figuras 5 e 6. A fase apolar utilizada no sistema é o óleo miristato de isopropila (MI). A fórmula estrutural plana do MI está apresentada na Figura 7.



**Figura 5.** Fórmula estrutural plana do surfactante aniônico, Dodecil Sulfato de Sódio.



**Figura 6.** Fórmula estrutural plana do surfactante não iônico, Pluronic F-127, a=100, b=70.



**Figura 7.** Fórmula estrutural plana do óleo Miristato de Isopropila.

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

Foram avaliados os efeitos dos seguintes parâmetros: i) - Quantidade de surfactante com uma quantidade da fase apolar constante; ii) - Quantidade de fase apolar com uma quantidade de surfactante constante. As proporções do surfactante SDS e P-127 e de óleo utilizadas nas sínteses das espumas cerâmicas estão apresentadas nas Tabelas 2, 3 e 4 respectivamente.

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

Amostra	% Surfactante SDS (m/m)	% Óleo (m/m)
S0	0	0
S10M40	10	40
S20M40	20	40
S30M40	30	40

**Tabela 3.** Proporções em massa do surfactante P-127 utilizadas nas sínteses das espumas, com teor de óleo constante.

<b>Amostra</b>	<b>% Surfactante P-127 (m/m)</b>	<b>% Óleo (m/m)</b>
P0	0	0
P10M40	10	40
P20M40	20	40
P30M40	30	40

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

<b>Amostra</b>	<b>% Surfactante P-127 (m/m)</b>	<b>% Óleo (m/m)</b>
P20M0	20	0
P20M20	20	20
P20M35	20	35
P20M40	20	40

### 3.2.1 Caracterização das espumas

Neste trabalho foi possível estudar e investigar as características estruturais e morfológicas dos TiO<sub>2</sub> através de algumas técnicas de caracterização (Porosimetria de Hg, isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, picnometria de He e fluido seco) avaliando a influência dos parâmetros de preparação (quantidade de surfactante e óleo) sobre tais características. Esse estudo foi fundamental para estabelecer uma

relação entre as características estruturais e morfológicas com a atividade fotocatalítica na degradação do corante orgânico.

A Porosimetria de Hg permite obter informações sobre a formação de macro e mesoporos nas espumas cerâmicas. Através das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foi possível determinar a área de superfície específica das espumas, bem como a distribuição do tamanho de mesoporos. Através da picnometria de Hélio e fluido seco obtém-se a densidade das espumas, onde a densidade real é obtida pela picnometria de Hélio e a densidade aparente pela picnometria de Fluido Seco. A Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de observar a microestrutura das espumas

### **3.2.1.1 Porosimetria de Mercúrio**

Informações sobre a formação de macroporos e mesoporos nas espumas cerâmicas foram obtidas através porosimetria intrusão de Hg. Foi utilizado o aparelho AUTOPORE III (micromeritics) com porta amostras (penetrômetro) para sólidos de volume 3,6316 mL e constante capacitiva de 10,79 µL/pF. A pressão aplicada durante os ensaios foi programada entre 0,5 e 50.000 psia. O diâmetro dos poros foram calculados pela equação de Washburn. A equação de Washburn relaciona a pressão necessária (p) para um líquido de tensão superficial (γ), fazendo um ângulo de contato com a amostra θ maior que 90°, penetre em poros cilíndricos de raio r:

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

### **3.2.1.2 Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>**

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

### 3.2.1.3 Picnometria de Hélio e Fluido Seco

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

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

$$\text{Porcentagem de volumes de poros: } P_{vp} = (1 - \rho_{ap}/\rho_r) \times 100$$

$$\text{Volume específico de poros: } V_{esp} = 1/\rho_{ap}$$

### 3.2.1.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

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

## 3.3 Testes Fotocatalíticos

Todos os testes fotocatalíticos foram realizados no laboratório de química da Universidade Federal do Tocantins (UFT), em Araguaína – TO / Campus Cimba.

Foram realizados testes fotocatalíticos para os semicondutores porosos de  $\text{TiO}_2$  na degradação do corante alaranjado de metila. As amostras submetidas aos testes foram:  $\text{TiO}_2$  preparado na ausência de surfactante, e para o surfactante SDS foram usadas as amostras: S10M40, S20M40, S30M40 que correspondem a 10% de

SDS e 40% de Miristato, 20% de SDS e 40% de Miristato e 30% de SDS e 40% de Miristato respectivamente.

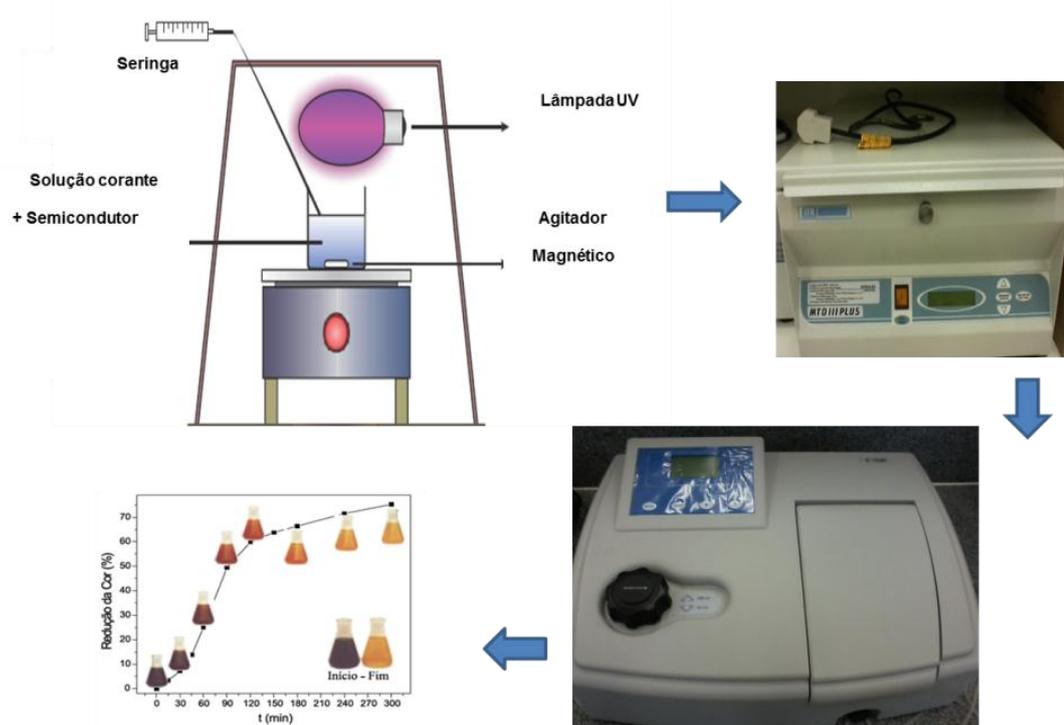
Para o surfactante Pluronic F127 foram usadas seguintes amostras: P10M40, P20M40, P30M40 que correspondem a 10% de P-127 e 40% de Miristato, 20% de P-127 e 40% de Miristato e 30% de P-127 e 40% de Miristato respectivamente. Os testes foram ainda realizados mantendo o surfactante Pluronic F-127 constante em 20%. Essas amostras foram: P20M20, P20M35 e P20M40 que correspondem a 20% de P-127 e 20, 35 e 40% de Miristato respectivamente.

Para a realização dos testes foram misturados, 50 mL da solução de Alaranjado de Metila (AM) a uma concentração de 0,02 ppm e 0,02g dos catalisadores em um béquer de 50 mL. As reações foram submetidas à agitação magnética e irradiadas com uma lâmpada ultravioleta adaptada a uma câmara escura (Figura 9).



**Figura 8:** Câmara escura utilizada no processo de fotodegradação.

Foram coletadas alíquotas de 5 mL no decorrer da reação que variaram de 10 a 200 minutos, e centrifugadas a 390 rpm por 5 minutos. As medidas de descoloração foram monitoradas por UV-visível em um espectrofotômetro UV-Visível. As absorções foram medidas no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 465,5 nm. Como demonstrado no fluxograma (Figura 10).

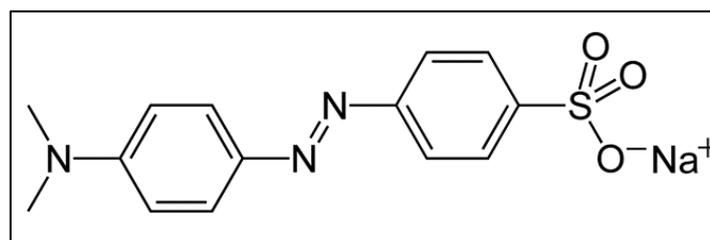


**Figura 9:** Sequência do acompanhamento da fotodegradação do alaranjado de metila.

As percentagens de descoloração do corante foram calculadas utilizando a equação 2:

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{A \times 100}{A_0} \quad \text{Equação (2)}$$

Nesta equação,  $A_0$  indica a absorvância inicial do corante e  $A$  absorvância obtida após tratamentos fotocatalíticos. A fórmula estrutural para o AM é apresentada na figura 11.



**Figura 10.** Fórmula estrutural plana do corante Alaranjado de Metila.

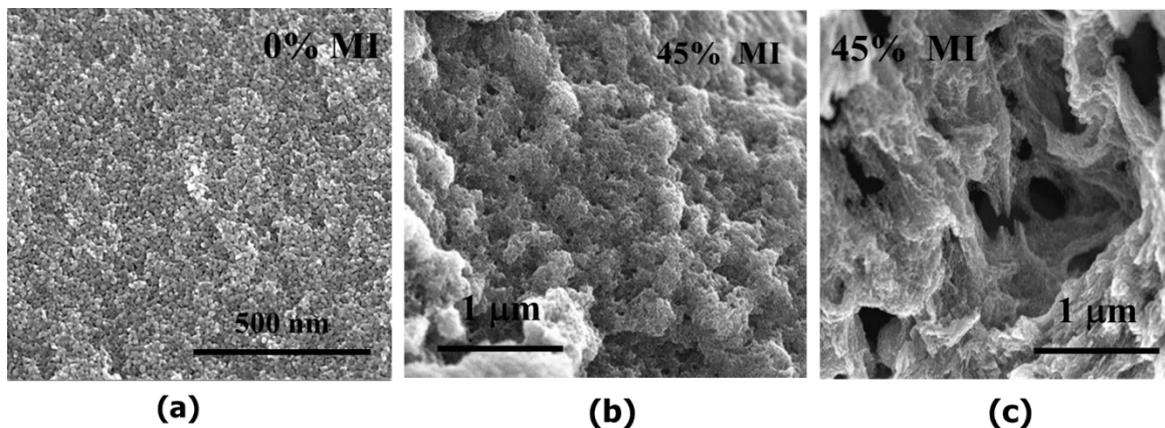
#### 4.0 Resultados e Discussões

Observou-se que as estruturas porosas desses óxidos influenciaram na atividade fotocatalítica. Os principais resultados estruturais relacionados aos óxidos de  $\text{TiO}_2$  macro/mesoporosos sintetizados pelo método-sol-emulsão-gel e os testes fotocatalíticos, são apresentados de acordo com as suas respectivas características.

Além disso, foi avaliado o papel da natureza não iônica e iônica dos surfactantes P-127 e SDS, respectivamente, bem como a variação da quantidade da fase apolar na atividade fotocatalítica.

Para a utilização desses óxidos como catalisador heterogêneo é relevante destacar, que a elevada área de superfície e a interconexão entre os poros são características desejáveis para promover a atividade da superfície e facilitar o transporte por difusão dos reagentes e produtos. Portanto, foram avaliados o tamanho (Porosimetria de Hg), o formato (Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>), área de superfície específica (Picnômetro de Hélio e Fluido Seco), e a partir dos resultados foi possível analisar a atividade fotocatalítica dos óxidos.

A Figura 11 mostra algumas das espumas obtidas pelo método sol-emulsão-gel. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostra que através da emulsificação (com 45% de óleo) proporcionou a estas espumas o aparecimento de macroporos na estrutura cerâmica, e que estes se encontram interconectadas com os mesoporos.

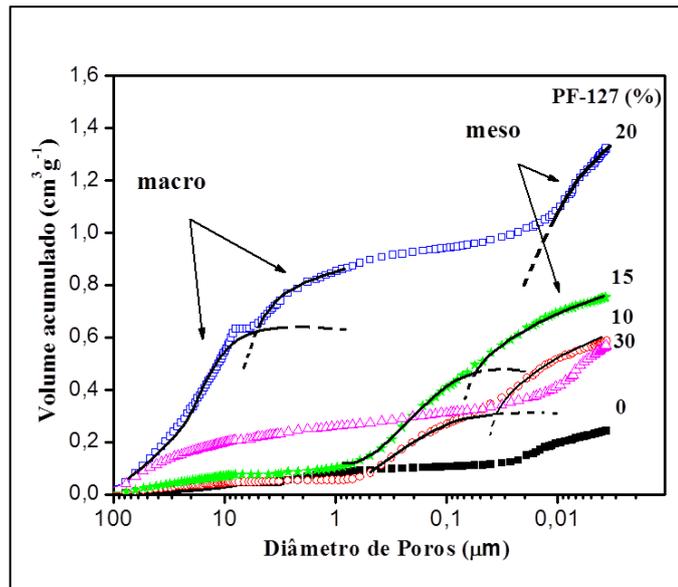


**Figura 11.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras de titânia preparada com diferentes porcentagens em massa de MI, usando 20 % de P-127. (a) 0% e (b e c) 45%

#### **4.1 Estrutura porosa dos óxidos preparados com diferentes quantidades do surfactante não iônico Pluronic F-127 (P-127), mantendo a fase apolar constante em 40%.**

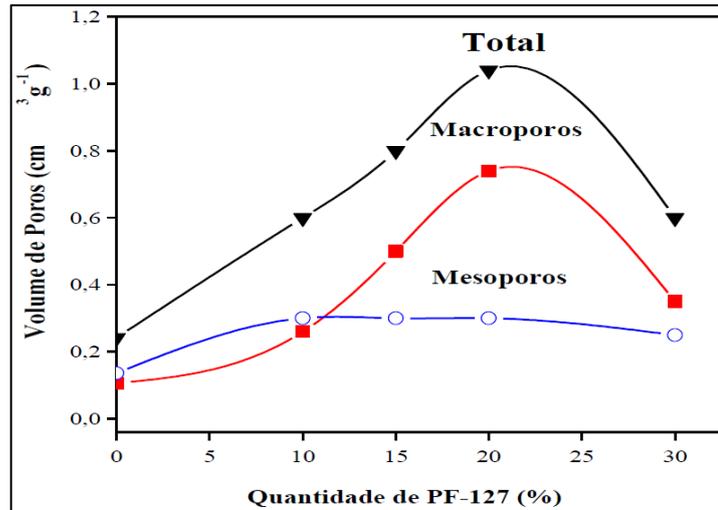
Variando a quantidade de P-127 foi possível obter, através da porosimetria de Hg, o tamanho dos poros dos óxidos formados, como demonstrado na figura 12. Sendo avaliado a influência da quantidade de P-127 na distribuição do tamanho de poros. Foi verificado que a amostra de TiO<sub>2</sub> preparada sem o surfactante, P-127,

apresenta um baixo volume de poros com predominância de mesoporos com tamanhos inferiores a  $0,02 \mu\text{m}$ . e para as amostras preparadas com 10 e 15% de P-127 apresentaram uma larga faixa de tamanho que abrange a região dos macro e mesoporos. Enquanto que na amostra com 20%, duas famílias de macroporos com distribuição mais estreita é observada nas regiões com tamanhos superiores a  $2 \mu\text{m}$  e é possível observar também uma família de mesoporos em torno de  $0,010 \mu\text{m}$ .



**Figura 12.** Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127 [32]

Na Figura 13 são apresentadas as contribuições de cada família de poros e seus respectivos volumes para os óxidos porosos da estrutura cerâmica, preparada através da emulsificação com diferentes quantidades de P-127. Foi possível observar que a amostra de  $\text{TiO}_2$  preparada sem P-127 apresentou um baixo volume de mesoporos, enquanto a adição de 10% de P-127 e 40% de MI induziu um pequeno aumento da quantidade de mesoporos. Para as demais amostras (15, 20 e 30%) foi obtido volume de mesoporos praticamente constantes. Em relação aos macroporos, um aumento no volume de poros foi observado com o aumento da quantidade de P-127 chegando a um máximo para a amostra com 20% ( $1,1 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ). Já a amostra preparada com 30% de P-127 apresentou uma separação de fase durante o preparo da espuma, o que levou a desestabilização do sistema, ocasionando uma redução no volume de macroporos para esta amostra.

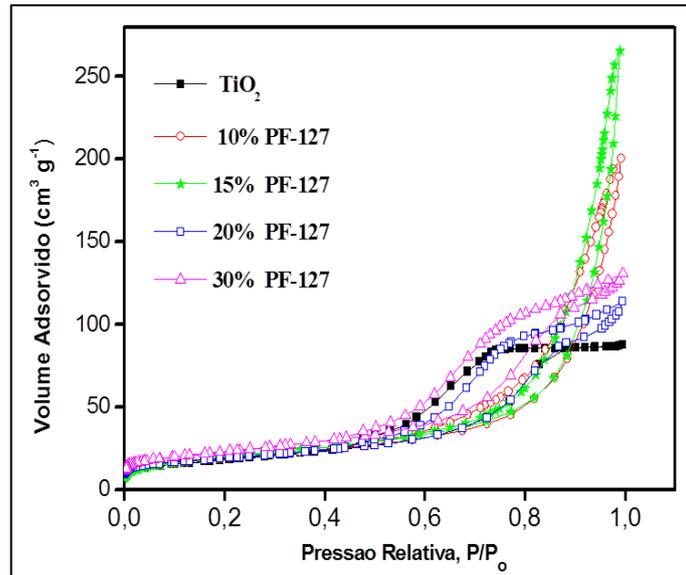


**Figura 13.** Efeito da quantidade de P-127 no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos [32]

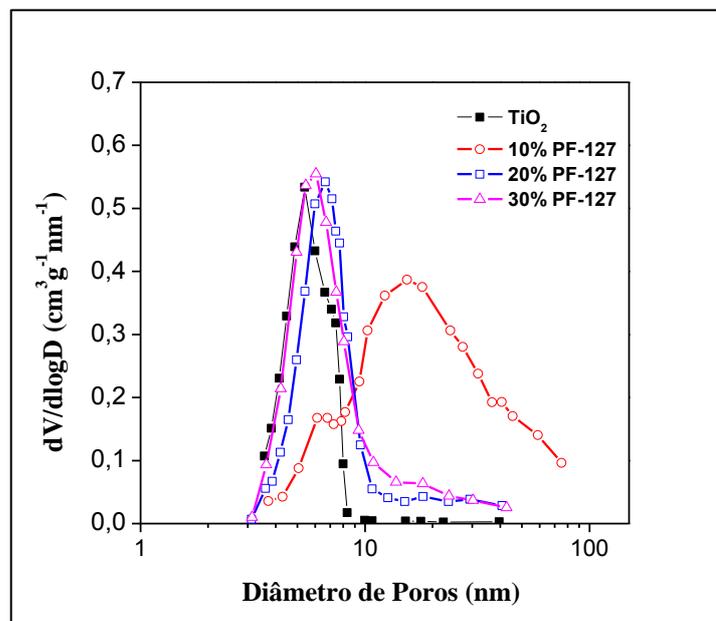
São apresentadas na figura 14 as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para as espumas preparadas com diferentes quantidades de P-127. A isoterma de adsorção correspondente à espuma sem surfactante e apresentou um patamar bem definido para valores de  $P/P_0$  entre 0,9 e 1 e um laço de histerese entre adsorção e dessorção caracterizando isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2, este comportamento indica a presença de mesoporos no formato de garrafa. [33, 34].

Para a amostra preparada com 10% de surfactante a isoterma, apresentou um laço de histerese quase vertical e paralelo, típico de histerese tipo H1, e a não existência de um patamar na região da pressão relativa próximo de 1, indica isotermas do tipo II, demonstrando a existência de ambos, meso e macroporos no formato cilíndrico. Nas amostras com 20 e 30% de surfactante apresentaram histereses com duas componentes, uma vertical e outra horizontal, revelando a mistura de histerese do tipo H2 e H3, o que indica a presença de poros em fendas e no formato de garrafa.

As curvas de distribuições de tamanho de mesoporos estão apresentadas na Figura 15. Foi evidenciado uma larga distribuição de mesoporos para as amostras com 10% de P-127. Enquanto, as amostras com 20 e 30% apresentaram uma família estreita de mesoporos, entre 3 e 10 nm, e outra com uma cauda que vai até 50 nm. Estes resultados correlacionam-se com os dados apresentados por porosimetria de Hg.



**Figura 14.** Isothermas de adsorção-desorção de  $N_2$  das espumas de  $TiO_2$  com a quantidade de P-127 e fixando a quantidade de fase apolar em 40% [32].



**Figura 15.** Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de  $TiO_2$  na ausência e com 10, 20 e 30% de P-127 [32].

Na Tabela 5 são apresentadas as principais propriedades estruturais dos materiais porosos preparados com diferentes quantidades de P-127. foi possível observar que a área de superfície é maior para a amostra preparada com a adição de 10% de surfactante. Observou-se também um decréscimo na densidade aparente, acompanhado de um aumento na porosidade do material em função da quantidade de P-127. Pode ser observada uma porosidade máxima para a amostra

com 20% de surfactante, confirmando o papel desempenhado pela fase dispersa (MI + P-127) na formação dos poros.

**Tabela 5.** Parâmetros texturais das amostras de  $\text{TiO}_2$ , tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico de poros e porosidade para as amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127 [32].

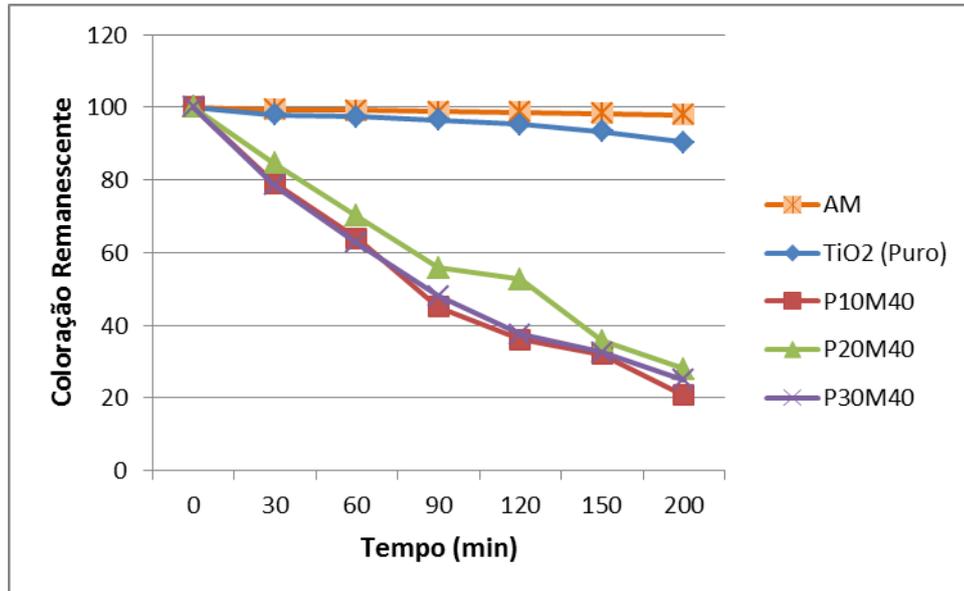
P-127 (%)	Tamanho médio de Macroporos ( $\mu\text{m}$ )	Densidade Aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Volume específico de poros ( $\text{cm}^{-3}\text{g}^{-1}$ )	Porosidade (%)	Área de Superfície ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
0	Ausente	$2,2 \pm 0,03$	$0,2 \pm 0,0009$	$48 \pm 0,20$	$50 \pm 5,0$
10	0,12	$1,3 \pm 0,007$	$0,6 \pm 0,001$	$71 \pm 0,11$	$72 \pm 3,6$
20	18 e 2,6	$1,0 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,008$	$82 \pm 0,60$	$70 \pm 3,5$
30	10	$0,8 \pm 0,01$	$0,6 \pm 0,003$	$72 \pm 0,36$	$70 \pm 3,5$

#### 4.1.1 Atividade fotocatalítica dos óxidos porosos sintetizados a partir do surfactante P-127, com a fase apolar constante em 40%.

Com o intuito de se obter um valor de referência, foi avaliado a degradação do alaranjado de metila frente a radiação ultravioleta e constatou-se que este se apresenta praticamente inerte durante os 210 min de incidência desta radiação. Este comportamento também pode ser confirmado por Gomes (2013) e Silva (2012) [35,36].

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos para os testes fotocatalíticos dos óxidos preparados com diferentes quantidades do surfactante P-127. Os testes fotocatalíticos para a amostra com  $\text{TiO}_2$  puro quase não apresentou atividade catalítica quando comparado com as demais amostras, preparadas com diferentes quantidades de P-127. Foi possível observar que após 210 min ocorreu uma semelhança na atividade fotocatalítica para as espumas preparadas com 10, 20 e 30% do surfactante P-127 na descoloração da solução do corante alaranjado de metila, porém a amostra preparada com 10% de P-127 apresentou uma maior área de superfície (Tabela 5), o que é desejável uma vez que esta propriedade contribui para o aumento da difusão e o acesso da solução do corante nos poros internos às partículas do catalisador. Observou ainda que para a amostra com 20% de P-127 a

porosidade da mesma é bem significativa (Tabela 5), se comparada com a média de porosidade das demais amostras. A adição do surfactante provocou um aumento significativo na porosidade desses óxidos, contribuindo assim, para o aumento da atividade fotocatalítica, o que pode ser explicado pela semelhança na degradação do corante alaranjado de metila para as espumas preparadas com o P127.



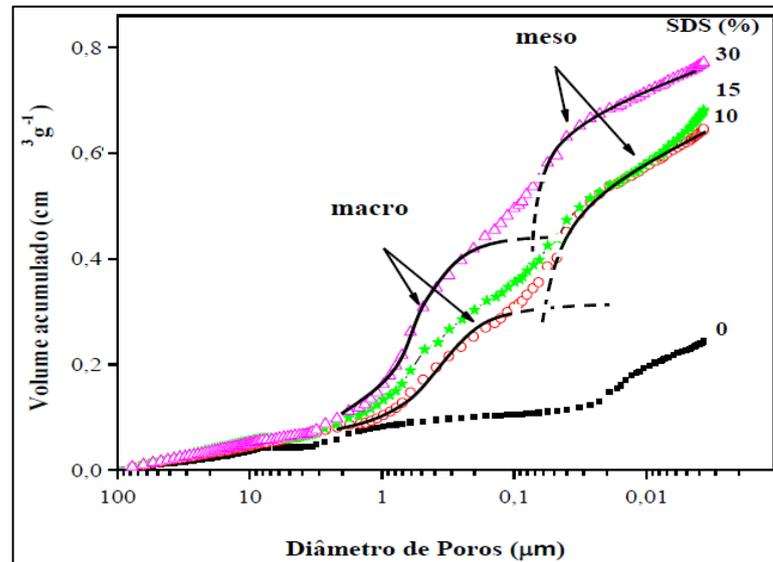
**Figura 16.** Fotocatálise usando as espumas de  $\text{TiO}_2$  com a quantidade de P-127 em 10, 20 e 30 % e fixando a quantidade de MI em 40%.

#### **4.2 Estrutura porosa dos óxidos preparados com diferentes quantidades do surfactante iônico Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), mantendo a fase apolar constante em 40%.**

Para a avaliação do SDS, representada pela figura 17, no qual a distribuição de tamanhos de poros para as espumas preparadas com 0, 10, 15 e 30% do surfactante iônico, quando a fase apolar foi mantida constante em 40%, foi possível observar uma larga distribuição no tamanho dos poros para todas as amostras, principalmente composta por uma contribuição bimodal de macro (3-0,2  $\mu\text{m}$ ) e mesoporos.

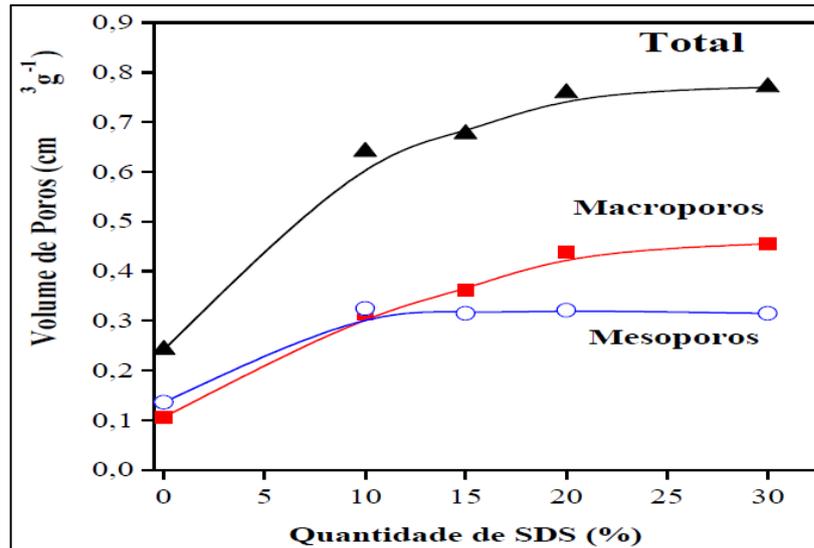
Foi observado que a amostra preparada sem surfactante apresentou um baixo volume de poros, mostrando uma maior incidência de mesoporos com tamanhos inferiores a 0,02  $\mu\text{m}$ . A existência desses mesoporos pode ser atribuída aos vazios no empacotamento de grãos de  $\text{TiO}_2$  [37]. E a partir da análise da figura 17, notou-se um aumento no volume de poros que é perceptível através da emulsificação com diferentes concentrações de SDS e com 40% de MI. A

contribuição da concentração do surfactante para o aumento da porosidade total das espumas cerâmicas pode ser observado através da distribuição de tamanho dos poros, com base na larga distribuição de macro e mesoporos.



**Figura 17.** Distribuição volumétrica de poros determinados por porosimetria de Hg em amostras preparadas com diferentes quantidades de SDS [32].

A figura 18 demonstra a contribuição de cada família de poros no volume total de poros para as espumas sintetizadas por meio da emulsificação com diferentes quantidades de SDS. A espuma de  $\text{TiO}_2$  preparada sem o surfactante SDS apresentou um baixo volume de poros, tanto macro como mesoporos. Foi possível observar que a amostra preparada com 10% de SDS obteve um maior volume de mesoporos. As demais amostras preparadas com adição de 15, 20 e 30% de SDS, praticamente não sofreram alterações em seus volumes de mesoporos, permanecendo constantes com o aumento da concentração de surfactante. Porém, com relação aos macroporos presentes nas amostras foi possível observar um aumento contínuo de poros com a adição de surfactante em maiores concentrações. Este aumento pode estar associado à contribuição efetiva de uma maior quantidade de gotas de óleo dispersas na emulsão gelatinizada.



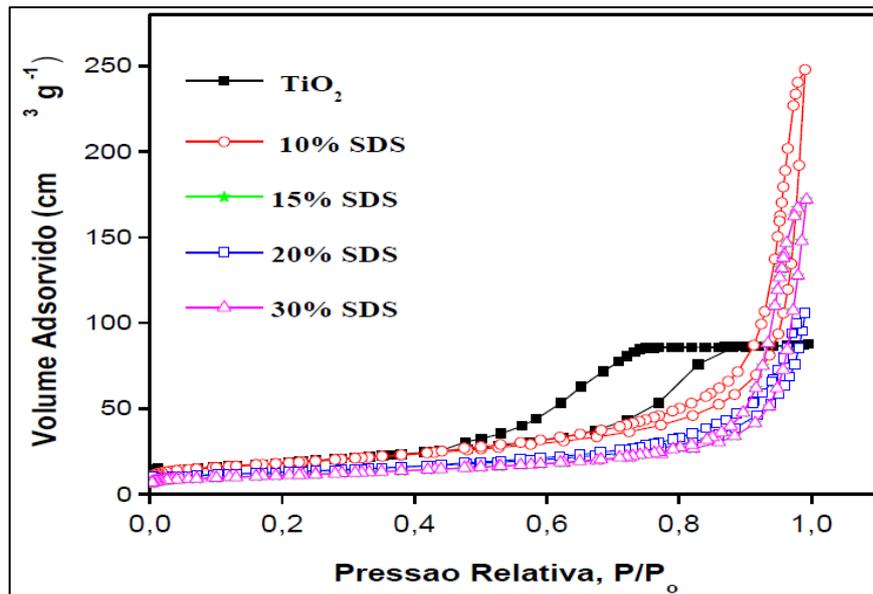
**Figura 18.** Efeito da quantidade de SDS no volume de poros específicos das famílias meso e macroporos [32].

Na figura 19 apresenta-se as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para as espumas preparadas com diferentes quantidades de SDS. A amostra preparada sem SDS apresentou uma isoterma com um patamar bem definido para valores de  $P/P_0$  próximos de 1 e uma histerese entre adsorção e dessorção característicos de isotermas do tipo IV de materiais mesoporosos. O laço de histerese inclinado e paralelo é típica de histerese tipo H2, observada para poros com formato de garrafa [34,38-39].

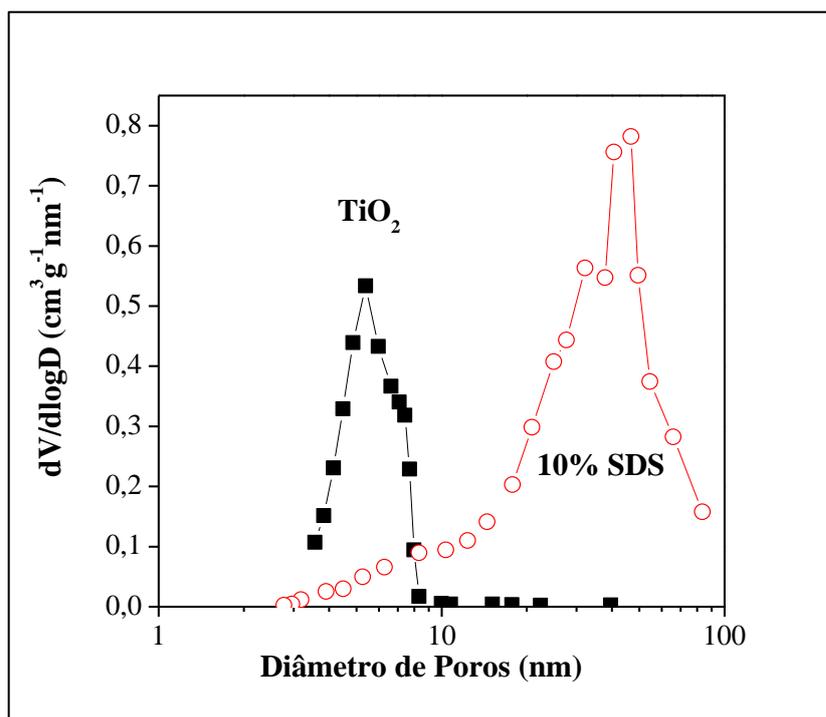
Todas as amostras com SDS apresentaram isotermas de adsorção dessorção similares. O laço de histerese quase vertical e paralelo corresponde histereses do tipo H1, característico de mesoporos com formato cilíndrico. Além disso, a ausência de um patamar na região da pressão relativa próximo de 1 é típico de isotermas do tipo II, indicando a coexistência de ambos, meso e macroporos, na estrutura das espumas cerâmicas. [33-34,38-39]

A distribuição do tamanho de mesoporos é apresentada na figura 20. Foi evidenciado o efeito do processo sol-emulsão-gel no controle da estrutura porosa das espumas. A amostra preparada sem SDS apresenta uma estreita distribuição de tamanhos de poros de aproximadamente 5,4 nm.

A amostra com 10% de SDS apresentou uma larga distribuição de tamanho, principalmente no tamanho de poros em aproximadamente 32 nm. Enquanto que as amostras com 20 e 30% de SDS respectivamente, apresentaram comportamento semelhante à amostra com 10% de SDS. Este resultado demonstra um efetivo controle da textura dos mesoporos obtido através do processo sol-emulsão-gel.



**Figura 19.** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das espumas de  $TiO_2$  com a quantidade de SDS e fixando a quantidade de fase apolar em 40% [32].



**Figura 20.** Distribuição diferencial do tamanho de mesoporos das espumas de  $TiO_2$  na ausência e com 10% de SDS [32].

Os valores dos parâmetros texturais característicos da estrutura porosa estão apresentados na Tabela 6. Observa-se um decréscimo na densidade aparente, acompanhado de um aumento na porosidade do material em função da

concentração de SDS, o que confirma o papel desempenhado pela fase dispersa (MI + SDS) na formação dos poros.

Dessa forma, é possível observar um aumento na porosidade das amostras à medida que aumenta a concentração de surfactante. Notou-se que o aumento da porosidade é proporcional a diminuição da densidade aparente dessas espumas. Além disso, a tendência na diminuição da área de superfície, à medida que aumenta a quantidade de SDS ocorre uma variação no tamanho médio de macroporos.

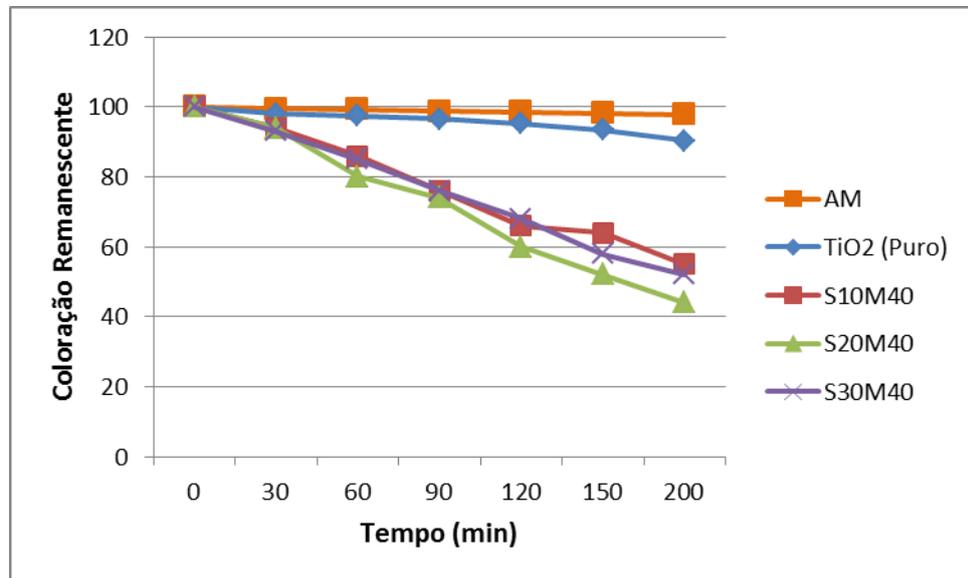
**Tabela 6.** Parâmetros texturais das amostras de TiO<sub>2</sub>, tais como, tamanho médio de macroporos, densidade aparente, porosidade e área de superfície específica [32].

SDS (%)	Tamanho médio de Macroporos (µm)	Densidade Aparente (g cm <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)	Área de Superfície (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
0	-	2,2 ± 0,03	48 ± 0,20	50 ± 5,0
10	0,40	1,1 ± 0,02	68 ± 2,08	66 ± 3,3
20	0,62	1,0 ± 0,02	73 ± 0,43	45 ± 4,5
30	0,82	0,7 ± 0,01	73 ± 0,74	36 ± 3,6

#### 4.2.1 Atividade fotocatalítica dos óxidos porosos sintetizados a partir do surfactante SDS, com a fase apolar constante em 40%.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para os testes fotocatalíticos dos óxidos preparados com diferentes quantidades do surfactante SDS. Os testes fotocatalíticos para a amostra com TiO<sub>2</sub> puro quase não apresentou atividade catalítica quando comparado com as demais amostras, com diferentes quantidades de SDS. Observou-se que após 210 min ocorreu uma maior descoloração da solução do corante alaranjado de metila para a amostra com 20% de SDS. Isto pode ser explicado pela porosidade apresentada por esta amostra (Tabela 6), visto que a porosidade do material facilita o contato com os reagentes. Apesar da amostra preparada com 30% de SDS apresentar a mesma porosidade que a amostra com 20%, a amostra com 20% de SDS, obteve uma maior área de superfície o que

aumenta a difusão e o acesso da solução do corante nos poros internos às partículas do catalisador.



**Figura 21.** Fotocatálise usando as espumas de TiO<sub>2</sub> com a quantidade de SDS em 10, 20 e 30 % e fixando a quantidade de MI em 40%.

#### **4.3 Atividade fotocatalítica dos óxidos porosos sintetizados a partir de diferentes concentrações de Miristato de isopropila (MI), mantendo o surfactante P-127 constante em 20%.**

A amostra preparada com 20% de P-127 apresentou uma porosidade significativa em relação as demais espumas preparadas com diferentes concentrações, em torno de 82% (Tabela 5). Sendo assim, procurou estabelecer uma relação desta amostra com a variação da fase apolar, variando a concentração de miristato de isopropila. Esta variação permitiu obter os parâmetros texturais desta espumas, bem como verificar sua atividade fotocatalítica.

As propriedades texturais das espumas cerâmicas são apresentadas na Tabela 7. A amostra com 40% de MI apresentou um maior volume de poros chegando a 1,1 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e porosidade de 82%, sendo possível verificar que o aumento destas propriedades são proporcionais ao aumento da quantidade de óleo presente na espuma.

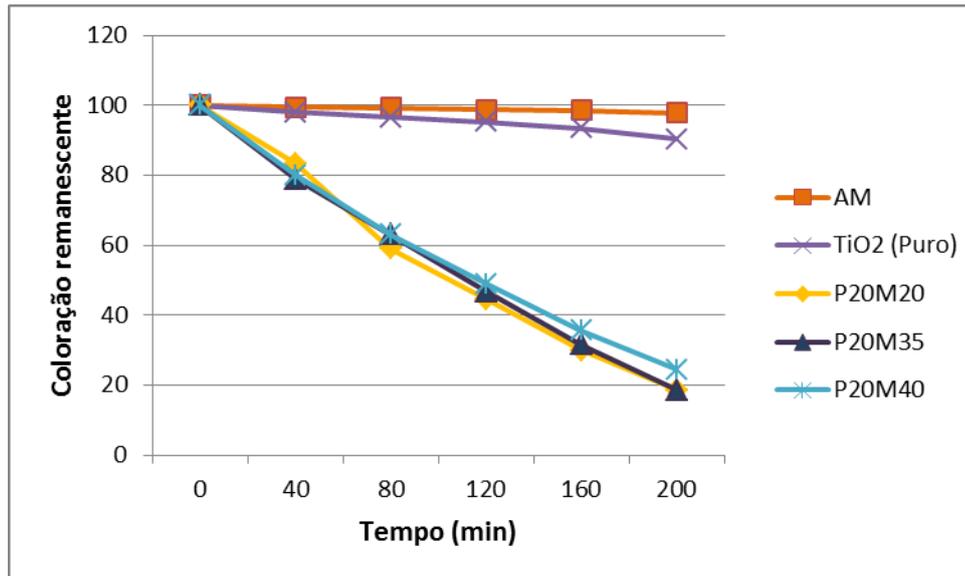
Em relação a densidade aparente, verificou-se uma diminuição contínua, atingindo um mínimo para amostra preparada com 40% de óleo. Por outro lado, a área de superfície é máxima para a amostra preparada com 35% de óleo,

demonstrando que o aumento acima desta concentração provoca uma diminuição desta propriedade.

**Tabela 7.** Parâmetros texturais das amostras de TiO<sub>2</sub>, tais como, tamanho médio de macro e mesoporos, densidade aparente, volume específico de poros, porosidade e área de superfície específica para as amostras preparadas com diferentes quantidades de P-127 [32].

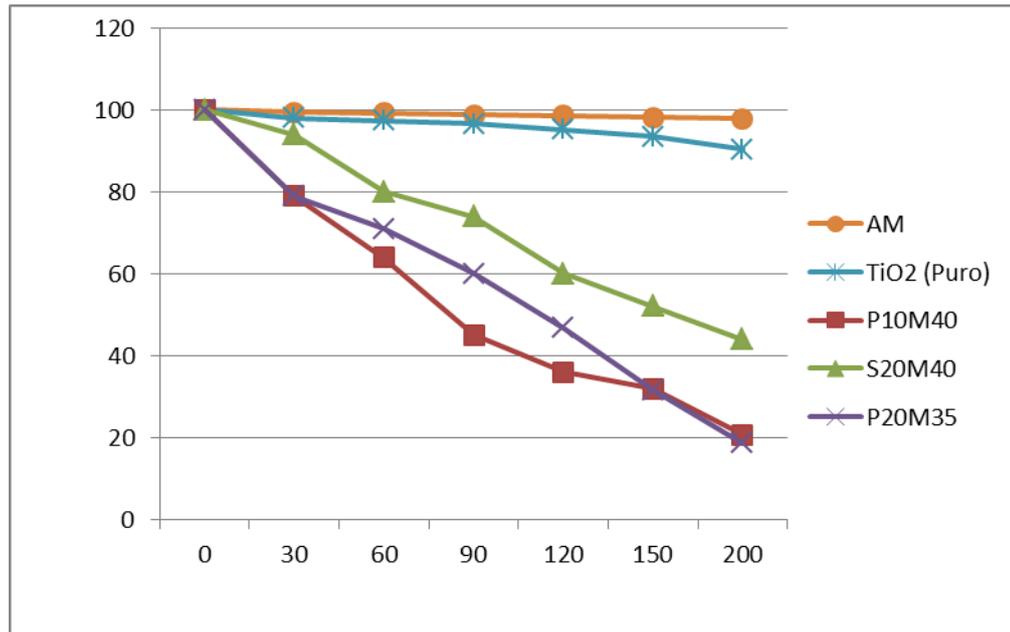
MI (%)	Tamanho médio de Macroporos (µm)	Densidade Aparente (g cm <sup>-3</sup> )	Volume específico de poros (cm <sup>-3</sup> g <sup>-1</sup> )	Porosidade (%)	Área de Superfície (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
0	18 e 0,7	2,2 ± 0,03	0,2 ± 0,0009	48 ± 0,20	55 ± 2,7
20	18 e 0,7	1,5 ± 0,05	0,4 ± 0,003	68 ± 0,51	90 ± 4,5
35	18 e 0,7	1,4 ± 0,03	0,5 ± 0,002	70 ± 0,40	105 ± 5,2
40	18 e 2,6	1,0 ± 0,05	1,1 ± 0,008	82 ± 0,60	70 ± 3,5

A figura 22 apresenta os resultados obtidos para os testes fotocatalíticos dos óxidos preparados com diferentes quantidades de MI, mantendo o surfactante P-127 constante em 20%. Os testes fotocatalíticos para a amostra com TiO<sub>2</sub> puro quase não apresentou atividade catalítica quando comparado com as demais amostras, com diferentes quantidades de MI. Foi também possível observar que após 210 min ocorreu uma maior descoloração da solução do corante alaranjado de metila para a amostra com 35% de MI. Isto pode ser explicado pelo valor da área de superfície para esta amostra (Tabela 7), que aumentou a difusão e o acesso da solução do corante nos poros internos às partículas do catalisador. Ainda é possível observar que para a amostra com 35% de MI a porosidade da mesma é bem significativa, se comparada com a média de porosidade das demais amostras.



**Figura 22.** Fotocatálise usando as espumas de  $\text{TiO}_2$  com a quantidade de MI (20, 35 e 40 %) e fixando a quantidade de P-127 em 20%.

Os testes fotocatalíticos utilizando as amostras preparadas com diferentes concentrações dos surfactantes (aniônico e não iônico) permitiram estabelecer uma relação entre suas respectivas atividades fotocatalíticas. A figura 23 mostra uma comparação entre a atividade fotocatalítica apresentada pelas espumas, onde foram destacadas as amostras (tanto para o SDS quanto para o P-127) que apresentaram uma melhor atividade, frente à degradação do corante. As espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  preparadas com o surfactante P-127 apresentou melhor atividade fotocatalítica em relação as espumas preparadas pelo surfactante SDS. O resultado pode ser explicado pela maior porosidade e área de superfícies específicas obtidas pelas espumas preparadas com P-127.



**Figura 23.** Melhores resultados para os testes fotocatalíticos, P10M40, S20M40 e P20M35.

Vários estudos tem demonstrado a eficiência do óxido de titânio na degradação do AM. Rabelo, A.C. 2013, analisou as propriedades catalíticas e fotocatalítica de nanopartículas de Pt-TiO<sub>2</sub>, usando uma solução de AM [40]. Neste estudo, foi avaliada a fotodegradação do AM frente à radiação ultravioleta e apenas sob a luz solar, onde estas partículas se mostraram eficientes na degradação deste corante.

A estrutura porosa dos óxidos utilizados na fotocatalise aumenta a atividade fotocatalítica desse material. Gomes, M.S. 2013, demonstraram que estruturas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparadas pelo método sol-gel, apresentaram uma atividade fotocatalítica satisfatória da degradação do AM [41]. Estes resultados foram comparados com atividade fotocatalítica do catalizador comercial Degussa P25, onde as estruturas mesoporosas se mostrando mais eficientes na degradação do corante [41].

Diante dos estudos sobre as propriedades e atividade fotocatalíticas desses óxidos pode se perceber que as estruturas desses óxidos influenciam na atividade fotocatalítica dos mesmos. Os testes fotocatalíticos demonstram que propriedades como volume e tamanho de poros e área de superfície destes, influenciam na atividade fotocatalítica.

Contudo, é de suma importância conhecer como se dá a degradação do corante estudado. O AM é classificado como um corante azo, uma vez que apresentam em sua estrutura (Figura 10) ligações duplas com o nitrogênio (-N=N-)

que se encontra ligado em grupos aromáticos. Conhecendo a estrutura deste corante, Cadorin, B.M. 2009, propôs a degradação para o AM utilizando, em meio aquoso um plasma frio, variando condições físicas e químicas do processo, bem como a determinação de espécie ativa na degradação. Neste estudo foi mostrado que a perda de coloração da solução de AM ao longo da fotocatalise se dá devido quebra da ligação dupla entre os átomos de nitrogênio [42].

Diante do rompimento ligação azo, são formadas as espécies: N,N dimetil-4-nitroanilina e 4-nitrobenzenosulfonato, assim a degradação de uma molécula do corante dá origem a formação destes intermediários de coloração amarela. Sendo assim, é possível prever a quebra desta ligação azo para a fotocatalise utilizando as espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$ , uma vez que também foi observado uma perda de coloração ao longo da reação de degradação.

A degradação oxidativa de corantes azo ocorre geralmente pelo ataque de radicais hidroxila, conhecidos como oxidantes eletrofílicos altamente reativos. Isto é justificável, uma vez que no processo de fotocatalise heterogênea ocorre a formação de radicais hidroxilas. A ligação azo do corante é um dos primeiros alvos no processo de oxidação [43].

## 5.0 Conclusões

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

Através dos testes fotocatalíticos, podemos verificar que a estrutura porosa influencia na atividade fotocatalítica das espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$ . Havendo ainda, influência com relação ao tipo e quantidade de surfactante e óleo empregado na síntese. As espumas cerâmicas de  $\text{TiO}_2$  preparadas com o surfactante P-127 apresentou melhor atividade fotocatalítica em relação as espumas preparadas pelo surfactante SDS. O resultado pode ser explicado pela maior porosidade e área de superfícies específicas obtidas pelas espumas preparadas com P-127. Através dos resultados, verificou que as espumas cerâmicas formadas na presença de Pluronic

apresentam um maior potencial para aplicações em fotocatalise em relação àquelas formadas com o SDS.

Diante da constante preocupação, tanto das autoridades quanto da sociedade em geral, em relação à preservação ambiental, é de suma importância que a Universidade desperte o interesse do estudante para esta realidade, encontrando ferramentas, nos estudos e pesquisas que abarcam os problemas vividos na sociedade atual.

## 6.0 Referências

- [1] CLEMENTINA, C.M. **A importância do ensino da química dos alunos do Colégio Estadual São Carlos do Ivaí de São Carlos do Ivaí-PR**. 49f. Monografia (Licenciatura em Química). Faculdade Integrada da Grande Fortaleza – FGF, São Carlos do Ivaí-PR, 2011.
- [2] SURI, R.P.S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental Research**, v.65, p.655, 1993.
- [3] PAREZA, E. et al. **Variabilidade temporal da radiação solar e insolação no município de Araguaína- TO**, Curitiba, n. 18, p. 35, 2009 Editora UFPR.
- [4] NOGUEIRA, R.F. P. et al. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, p.69, 1997.
- [5] SALVADOR, A. et al. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in UV sunscreen creams. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 22, n. 2, p. 301-306, Feb. 2000.
- [6] FROST, M. B. et al. Sensory perception of fat in milk. **Food Quality and Preference**, v. 12, n. 5/7, p. 327-336, Sept. 2001.
- [7] PARMAR, K. P. S. et al. A simple method for producing mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with elevated photovoltaic performance. **Scripta Materialia**, v. 62, n. 5, p. 223-226, Nov. 2010.
- [8] YU, C. Y. et al. Preparation of thermally stable mesoporous TiO<sub>2</sub> powder and its gas sensor application. **Electrochemistry**, v. 71, n. 6, p. 475-480, 2003.
- [9] PHONTHAMMACHAI, N. et al. Structural and rheological aspect of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> synthesized via sol-gel process. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2/3, p. 261-271, Sept. 2003.
- [10] ARCONATA, N. et al. Photocatalytic properties in aqueous solution of porous TiO<sub>2</sub>-anatase films prepared by sol-gel process. **Applied Catalysis A: General**, v. 385, n. 1/2, p. 101-107, Sept. 2007.

- [11] OH, Y. C. et al. Mechanisms of catalyst action in the TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation and cis-trans isomerization of maleic and fumaric acid. **Applied Catalysis B**, v. 54, p. 105-114, 2004.
- [12] TACHIKAWA, T. et al. Formation of the dimmer radical cation of aromatic sulfide on the TiO<sub>2</sub> surface during photocatalytic reaction. **Langmuir**, v. 20/25, n. 11, p. 4327-4329, 2004.
- [13] O.Carp A.Reller, C.L.Huisman. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, 32:33–177, 2004.
- [14] NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. *Ciência e Cultura*. **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.49, n.1-2, p. 14- 24, Jan./Apr. 1997.
- [15] RICHARDSON, J. T. et al. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. **Applied Catalysis A: General**, v. 250, n. 2, p. 319-329, Sept. 2003
- [16] LEE, E. J. H. et al. Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. **Chemical Physics**, v. 328, n. 1/3, p. 229-235, Sept. 2006.
- [17] PEDRAZA, F. et al. Obtention of TiO<sub>2</sub>rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl<sub>3</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 4, p. 445-448, 1999.
- [18] YIN, S. et al. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 137, n. 1/3, p. 45-48, June 2003.
- [19] NAGAVENI, K. et al. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, n. 2, p. 83-93, Mar. 2004.
- [20] COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255-259, Dec. 2006.
- [21] MARTINS, L. et al. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, p.268, 2010.

[22] BRINKER, C.J.; SCHERRER, G.W. **Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.

[23] HIRATSUKA, R. S. et al. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 2, n. 18, p. 171-180, ago. 1994.

[24] ROSA, M.A.A. et al. Zirconia foams prepared by integration of the sol-gel method and dual soft template techniques. **Journal Non-Crystalline Solids**, V.354, p. 4786-4789, 2008.

[25] PASSOS, A.R. et al. Design of hierarchical porous aluminas by using one-pot synthesis and different calcination temperatures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, V.109, p.42, 2012.

[26] ROSEN, M.J. et al. **Surfactantes and Interfacial phenomena**. 2nd ed. New York. John Wiley & Sons, 1989. Cap. 1, 7,8.

[27] ZIOLLI, R. L; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n.3, p.319-25, 1998.

[28] VAMATHEVAN, V. et al. Effects of Fe<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup> ions the photocatalytic degradation of sucrose in water. **Catalysis Today**, v. 68, p.201, 2001.

[29] UBONCHONLAKATE, K. et al. Photocatalytic disinfection of P. aeruginosa bacterial Ag-doped TiO<sub>2</sub> film. **Procedia Engineering**, v. 32, p.656, 2012.

[30] WANG, X. et al. Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania. **Langmuir**, v. 21, p. 2552, 2005.

[31] YU, J, Preparation and photocatalytic activity of multi-modally macro/mesoporous titania. **Research on Chemical Intermediates**, v. 35, p. 653, 2009.

[32] SILVA, R. F. L. **Preparação de espumas cerâmicas de TiO<sub>2</sub> a partir do processo sol-emulsão-gel**. 122f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2012.

[33] WEBB, P. A. Volume and density determinations for particle technologists. **Micromeritics Instrument Corporation**, 2001. p. 1-16.[S.l: s.n.]

[34] SANTILLI, C. V. et al. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, fev. 1994.

[35] GOMES, M.S. **Estudo de Catalizadores na decomposição de corantes orgânicos poluentes**. 43f. Monografia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

[36] SILVA, J.S. **Redução Fotocatalítica de Hg (ii) e Remoção de Corantes em Águas Residuais**. 98f. Dissertação (Mestrado) -Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador- BA, 2012.

[37] LINS, R. F. et al. Formation of TiO<sub>2</sub> ceramic foams from the integration of the sol-gel method with surfactants assembly and emulsion. *Journal Sol-Gel Science and Technology*, v. 63, n. 2, p. 224-229, Feb. 2012.

[38] HUANG, D. et al. Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> materials with high specific area using inorganic acids as catalysts. **China Particuology**, v. 3, n. 3, p. 176-180, Mar. 2005.

[39] KIM, D. S. et al. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, n. 323, p. 110-118, Feb. 2007.

[40] RABELO, A.C. Nanopartículas de Pt-TiO<sub>2</sub> com propriedades catalíticas e fotocatalíticas. 71f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, departamento de química, São Carlos- SP, 2013.

[41] GOMES, M.S. **Estudo de Catalisadores na decomposição de corantes orgânicos poluentes**. 43f. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, 2013.

[42] CADORIN, B.M. **Degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio de descarga corona**. Universidade Federal de Santa Catarina, centro de ciências físicas e matemáticas departamento de química, Florianópolis, 2009.

[43] OKTE, A. N.; YILMAZ, O. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO<sub>2</sub> supported ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**. 85, 92 – 102, 2008.