



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

LIDIAINE MARIA DOS SANTOS

**Síntese e caracterização de TiO_2 com modificações superficiais para
aplicação em fotocatalise heterogênea**

Uberlândia – MG

2017

LIDIAINE MARIA DOS SANTOS

Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

Uberlândia – MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S237s Santos, Lidiaine Maria dos, 1988-
2017 Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea / Lidiaine Maria dos Santos. - 2017.

135 f. : il.

Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado.

Coorientador: Antonio Otavio de Toledo Patrocínio.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Dióxido de titânio - Teses. 3. Glicóis - Teses. 4. Nanopartículas - Teses. I. Machado, Antônio Eduardo da Hora. II. Patrocínio, Antonio Otavio de Toledo. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.



**Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química,
do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 62/PPQUI.**

DATA: 21/02/2017

DISCENTE: Lidiaine Maria dos Santos

MATRÍCULA: 11313QMI008

TÍTULO DO TRABALHO: Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

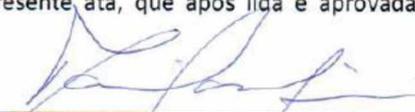
LINHA DE PESQUISA: Fotoquímica

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento e caracterização de novos materiais.

Às quatorze horas do dia vinte e um de fevereiro do ano dois mil e dezessete, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Marluce Oliveira da Guarda Souza, da Universidade Do Estado da Bahia, Maria Rita de Cássia Santos, da Universidade Federal de Goiás, Daniel Pasquini e Edson Nossol, da Universidade Federal de Uberlândia e Antonio Eduardo da Hora Machado, orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Regulamentar nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e a provou o(a) candidata(o). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será MANTIDO

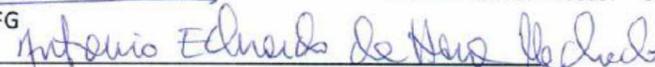
Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 60 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 18 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Profª. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza –
UNEB


Prof. Dr. Daniel Pasquini – UFU


Profª Dra. Maria Rita de Cássia Santos –
UFG


Prof. Dr. Edson Nossol – UFU


Professor Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado – IQUFU

Agradecimentos

A Deus, por Jesus Cristo, pelo amor e cuidado incondicionais, pois nos momentos mais difíceis esteve sempre comigo, fornecendo-me graça e força para superar os obstáculos.

Aos meus avôs, Maria (In memorian) e Manoel, pelo amor, pela ajuda na minha criação, incentivo e orações. Vocês são grandes responsáveis pela concretização deste trabalho.

Aos meus pais, Laudicéia e José Mauro, pelo carinho, incentivo e orações, a minha irmã Isabela pelo amor e cumplicidade.

Aos meus familiares, Tia Edna e família, Tia Marta e família, pelo carinho, orações e pelo incentivo na busca dos meus objetivos.

Ao meu estimado orientador, Professor Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado, por sua amizade e orientação, e pela oportunidade e confiança depositada no desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

Ao meu co-orientador, Professor Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, por sua amizade, incentivo e valiosos ensinamentos.

Aos meus queridos colegas de trabalho do LAFOT-CM, Bruno Caixeta, Werick, Tatiana, Marcela, Sinval, Leonardo, Jean, Leandro, Breno, Bárbara, Verônica, Paulo, Higor, Carol e Bárbara, pelas conversas “jogadas fora” e contribuições científicas.

Aos meus estimados professores, Dra. Maria Rita de Cássia Santos, Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio, Dr. Fernando Petacci (In memorian) e Dra. Luciana Melo, com os quais iniciei minha vida acadêmica, pelo exemplo de perseverança, profissionalismo e dedicação ao ensino.

Às minhas amigas, Ana Cláudia, Eliane, Gracilene, Glauciene, Anna Paula, Aline e Tatiana pelos momentos de descontração, amizade e incentivo.

À Kênia Cristina e família, pelas orações, incentivos e amizade.

Aos meus amigos Bruno Caixeta, Michelle e à pequena Sofia, pela amizade, ajuda e incentivo.

Ao NEEM, Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, pela realização das análises de Espectroscopia Raman.

Ao LABMIC, Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução, pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.

Ao CETENE, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, pela realização das análises de área superficial específica (BET).

Ao Instituto de Química e Programa de Pós-Graduação em Química da UFU pela oportunidade.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Resumo

O presente estudo envolveu a síntese de fotocatalisadores pelo método sol-gel modificado, empregando diferentes glicóis, os quais foram tratados termicamente em forno tipo mufla ou por via hidrotermal. Em uma segunda etapa do trabalho verificou-se a influência do tempo de tratamento hidrotérmico sobre as propriedades estruturais e ópticas dos fotocatalisadores empregando etilenoglicol. A atividade fotocatalítica destes óxidos foi avaliada pela degradação do corante Ponceau 4R (P4R), constatando-se que o óxido sintetizado na presença de etilenoglicol, com tratamento térmico hidrotermal por 8h (TiO₂ G1HT8) apresentou o melhor desempenho. Este óxido teve sua superfície modificada pela incorporação de cobre, sob a forma de nitrato de cobre, seguido de fotoredução, resultando em materiais com três concentrações nominais de cobre metálico: 0,5, 2,0 e 5,0%. Com a finalidade de investigar as mudanças estruturais, morfológicas e eletrônicas nos compostos sintetizados e modificados com cobre, foram empregadas diferentes técnicas de caracterização, incluindo microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), área superficial específica (BET), espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível e espectroscopia Raman. As análises de MET evidenciaram que as amostras submetidas a tratamento hidrotermal apresentam morfologia formadas por partículas parcialmente agregadas, com tamanhos na faixa de 2 a 5 nm. De acordo com as análises por difração de raios X, a fase cristalina anatase foi predominante em todos os compostos sintetizados, com presença da fase broquita nas amostras que receberam tratamento térmico hidrotermal, ou na presença de polietilenoglicol, com tratamento térmico em forno mufla. A quantidade de broquita, bem como o volume de célula, deformação, parâmetros de rede e cristalinidade, foram estimadas por refinamento Rietveld. A área superficial e a porosidade dos materiais foram maiores quando o tratamento térmico ocorreu por via hidrotermal, apesar das modificações superficiais, a mesoporosidade foi mantida, com diâmetro médio de poros entre 47 – 56 Å. Dados de espectroscopia Raman de algumas amostras, principalmente as sintetizadas sob tratamento hidrotérmico, sugerem a existência de anatase e modos ativos de broquita na estrutura. O melhor desempenho fotocatalítico em escala de laboratório (90% de mineralização do corante P4R) foi alcançado com o uso do óxido TiO₂G1HT8 impregnado com 5,0% de cobre (Cu 5,0%/TiO₂). Em fotocatalise solar, o catalisador TiO₂G1HT8 alcançou respectivamente 100% e 66% de descoloração e mineralização do corante Ponceau 4R, com a aplicação de uma dose acumulada de UVA igual a 600 kJ m⁻², equivalente a 6 horas de exposição em Uberlândia, MG, no outono.

Palavras chave: Dióxido de titânio, glicóis, morfologia, modificação superficial, mesoporos, nanopartículas, fotocatalise heterogênea, irradiação solar, caracterização.

Abstract

This study involved the synthesis of photocatalysts by a modified sol-gel method employing different glycols, which are heat-treated in oven muffle type or by a hydrothermal condition. In a second stage of this study it was analyzed the influence of the time of hydrothermal treatment on the structural and optical properties of the photocatalysts synthesized using ethylene glycol. The photocatalytic activity of these oxides was evaluated by degradation of the Ponceau 4R dye (P4R), showing that the oxide synthesized in the presence of ethylene glycol, with hydrothermal thermal treatment for 8h (TiO₂G1HT8) presented the best performance. This oxide had its surface modified by the incorporation of copper in the form of copper nitrate, followed by photoreduction, resulting in materials with three different nominal concentrations of metallic copper: 0.5, 2.0 and 5.0%. For the purpose of investigating the structural, morphological and electronic changes in the synthesized compounds, different techniques of characterization were employed, including transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface area (BET), absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible, and Raman spectroscopy. The MET analyses showed that oxides submitted to hydrothermal treatment feature spherical morphology, being formed by partially aggregated particles with sizes varying between 2 and 5 nm. According to the analysis by X-rays diffraction, anatase crystalline phase was prevalent in all the synthesized compounds, with presence of brookite phase for samples that received hydrothermal treatment, or were synthesized under the presence of polyethylene glycol, with heat treatment in muffle oven. The amount of brookite as well as the cell volume, deformation, network parameters and crystallinity, was estimated by Rietveld refinement. The surface area and porosity of the material were higher when the synthesis involved the use of hydrothermal treatment, despite the surface modifications, the mesoporosity was maintained, with mean pore diameter between 47 - 56 Å. Raman spectroscopy data of some samples, mainly the synthesized under hydrothermal treatment, suggest the existence of anatase and active modes of brookite in the structure, confirming the results of XRD. The best photocatalytic performance in laboratory scale (90% of mineralization of P4R dye) was achieved with the use of TiO₂G1HT8 oxide impregnated with 5.0% copper (Cu5.0%/TiO₂). In solar photocatalysis, the catalyst TiO₂G1HT8 reached 100% and 66% of discoloration and mineralization of the P4R dye, with the application in all cases of a cumulative dose of UVA equal to 600 kJ m⁻², equivalent to 6 hours of exposure in Uberlândia, MG, in the autumn.

Keywords: Titanium dioxide, glycols, morphology, surface modification, mesoporous, nanoparticles, heterogeneous photocatalysis, solar irradiation, characterization.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estruturas dos polimorfos naturais do TiO ₂	22
Figura 2 - Esquema simplificado para a fotoativação de um semicondutor, e da produção de radicais oxidantes.....	29
Figura 3 – Representação esquemática para estabilização de elétrons foto gerados em um nanocompósito semicondutor-metal.....	32
Figura 4 - Estrutura química do corante alimentício Ponceau 4R na forma neutral.	35
Figura 5 - Partes que compõem o sistema de tratamento térmico hidrotermal: (1) reator de aço inox; (2) recipiente de Teflon (denominado de copo reacional); (3) tampa de Teflon; (4) vedador de Teflon; (5) tampa de aço inox; (6) válvula de segurança e (7) parafusos de encaixe.....	40
Figura 6 -Fluxograma da síntese do TiO ₂ puro pelo método sol-gel, empregando: (a) Diferentes glicóis e diferentes tratamentos térmicos, e (b) Diferentes tempos de tratamento hidrotermal (2 a 12 horas).	41
Figura 7 – Fluxograma da síntese das amostras Cu/TiO ₂ através do método fotorredução.	44
Figura 8 – Representação esquemática dos tipos de isotermas de adsorção (Tipo I ao VI), conforme classificação da IUPAC.....	48
Figura 9 - Representação esquemática dos tipos de “ <i>loops</i> ” de histereses, conforme classificação da IUPAC.....	49
Figura 10 - (a) Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis e (b) Gráfico derivado do espectro de reflectância difusa (Função de Kubelka-Munk), usado na determinação do valor de E_{gap} de uma amostra comercial TiO ₂ P25 na forma de pó.	51
Figura 11 – Visão geral do reator fotoquímico empregado nos ensaios fotocatalíticos efetuados em escala de laboratório.....	52
Figura 12 – Curvas termogravimétrica dos óxidos sintetizados pelo método sol-gel modificado com diferentes glicóis: (a) TiO ₂ G1, (b) TiO ₂ G2 e (c) TiO ₂ G3, sem tratamento térmico.....	55
Figura 13 – Imagens de MET das amostras de TiO ₂ sintetizadas pelo método sol-gel modificado: (a) TiO ₂ G1M; (c) TiO ₂ G1HT4, (e) TiO ₂ G2HT4 e g) TiO ₂ G3HT4. Imagens MET de alta resolução: (b) TiO ₂ G1M; (d) TiO ₂ G1HT4, (f) TiO ₂ G2HT4 e h) TiO ₂ G3HT4.....	58
Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo método sol-gel usando diferentes glicóis, para os óxidos tratados termicamente por via hidrotermal (4h a	

200°C, P = 13,8 bar): (a) TiO₂ G1HT4; (b) TiO₂ G2HT4 e (c) TiO₂ G3HT4, e usando mufla: (d) TiO₂ G1M; (e) TiO₂ G2M e (f) TiO₂ G3M. 60

Figura 15 - Gráficos finais obtidos por refinamento Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X, obtidos para os fotocatalisadores: a) TiO₂ G1HT4, b) TiO₂ G1M, c) TiO₂ G2HT4, d) TiO₂G2M, e) TiO₂ G3HT4, f) TiO₂ G3M. 63

Figura 16 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂(g) para os óxidos: a) TiO₂ G1HT4, b) TiO₂ G2HT4, c) TiO₂ G3HT4, d) TiO₂ G1M, e) TiO₂ G2M e f) TiO₂ G3M..... 67

Figura 17 - A) Espectros Raman obtidos para os diferentes óxidos. *Inserto*: Espectros normalizados evidenciando a região dos modos vibracionais da fase broquita. B) Espectros normalizados referentes à simetria E_g, cuja banda principal evidencia o deslocamento das bandas. TiO₂ G1HT4 (—); TiO₂ G2HT4 (—); TiO₂ G3HT4 (—); TiO₂ G1M (—); TiO₂ G2M (—); TiO₂ G3M (—). 70

Figura 18 - Relação de F(R) *versus* energia de fóton (E) para os óxidos sintetizados: — TiO₂ G1HT4, — TiO₂ G2HT4, — TiO₂ G3HT4, — TiO₂ G1M, — TiO₂ G2M e — TiO₂ G3M. *Inserto*: Espectros de absorção óptica das amostras..... 72

Figura 19 – Avaliação da atividade fotocatalítica dos pós de TiO₂ sintetizados empregando diferentes glicóis e diferentes tratamentos térmicos: (●) TiO₂ G1M; (▲) TiO₂ G2M; (▼) TiO₂ G3M; (◄) TiO₂ G1HT4; (►) TiO₂ G2HT4 e (◆) TiO₂ G3HT4. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. O símbolo (■) representa a mineralização obtida por fotólise de soluções contendo apenas o corante..... 74

Figura 20 - Diagrama simplificado ilustrando o processo de transferência de elétrons e buracos em TiO₂ constituído pelos polimorfos anatase e broquita..... 76

Figura 21 – Variação no espectro UV-Vis, observada durante a degradação do corante P4R, monitorada por espectrofotometria. A degradação fotocatalítica foi mediada pelo TiO₂ G1HT4: — 0 min, — 20 min, — 40 min, — 60 min, — 80 min, — 100 min, — 120 min e — 140 min. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 77

Figura 22 – Relação entre a absorbância normalizada e o Tempo de reação para a remoção da cor do P4R intermediada por TiO₂ sintetizado com diferentes glicóis e tratamentos térmicos: (■) TiO₂ G1HT4; (●) TiO₂ G2HT4; (▲) TiO₂ G3HT4; (▼) TiO₂ G1M; (◄) TiO₂ G2M; (►) TiO₂ G3M. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = ,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 78

- Figura 23 - Logaritmo da relação COD/COD₀ para a mineralização do P4R usando os fotocatalisadores (A) TiO₂ G1HT4; (B) TiO₂ G2HT4; (C) TiO₂ G3HT4; (D) TiO₂ G1M; (E) TiO₂ G2M; (F) TiO₂ G3M..... 79
- Figura 24 - Difratoogramas de raios X do TiO₂ G1HT tratado por via hidrotermal a 200 °C (P = 13,8 bar), utilizando diferentes tempos de tratamento: (a) TiO₂ G1HT2, (b) TiO₂ G1HT4, (c) TiO₂ G1HT6, (d) TiO₂ G1HT8, (e) TiO₂ G1HT10 e (f) TiO₂ G1HT12. 81
- Figura 25 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂(g) para os óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal: (a) TiO₂ G1HT2, (b) TiO₂ G1HT4, (c) TiO₂ G1HT6, (d) TiO₂ G1HT8, (e) TiO₂ G1HT10 e (f) TiO₂ G1HT12. 84
- Figura 26 - Espectros Raman obtidos para os diferentes catalisadores sintetizados. *Inserto*: Espectros normalizados evidenciando a região dos modos vibracionais da fase broquita: TiO₂ G1HT2 (—); TiO₂ G1HT4 (—); TiO₂ G1HT6 (—); TiO₂ G1HT8 (—); TiO₂ G1HT10 (—); TiO₂ G1HT12 (—). 87
- Figura 27- Relação entre F(R) e energia do fóton (E) incidente, para os catalisadores: — TiO₂ G1HT2 e — TiO₂ G1HT4, — TiO₂ G1HT6, — TiO₂ G1HT8, — TiO₂ G1HT10, — TiO₂ G1HT12. *Inserto*: Espectros de reflectância difusa das amostras. 87
- Figura 28 – Curvas de mineralização (A) e descoloração (B) do P4R, por via fotocatalítica, em reações induzidas pelos TiO₂ sintetizados e tratados por diferentes tempos de processamento hidrotermal: (■) TiO₂ G1HT2; (●) TiO₂ G1HT4; (▲) TiO₂ G1HT6; (▼) TiO₂ G1HT8; (◀) TiO₂ G1HT10 e (▶) TiO₂ G1HT12. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W..... 90
- Figura 29 – Logaritmo do grau de mineralização do P4R em reações usando os fotocatalisadores (A) TiO₂ G1HT2; (B) TiO₂ G1HT4; (C) TiO₂ G1HT6; (D) TiO₂ G1HT8; (E) TiO₂ G1HT10 e (F) TiO₂ G1HT12. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W..... 92
- Figura 30 - Representação da estrutura dos corantes: a) Tartrazina e b) Reative Red 120. 93
- Figura 31 - Mineralização do corante P4R por via fotocatalítica, sob irradiação solar, usando (●) TiO₂ P25 e (■) TiO₂ G1HT8. Condições experimentais: Dose acumulada = 600 kJ m⁻²; pH = 6,9; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹..... 95
- Figura 32 – Imagens de MET das amostras: a) TiO₂G1HT8 e b) Cu 5,0%/ TiO₂. 96

- Figura 33 - Difratoformas de raios X das amostras TiO₂ G1HT8, modificada com cobre: a) TiO₂ G1HT8, b) Cu 0,5%/ TiO₂, c) Cu 2,0%/ TiO₂ e d) Cu 5,0%/ TiO₂..... 97
- Figura 34 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂(g) para os óxidos: a) TiO₂ G1HT8, b) Cu 0,5%/ TiO₂, c) Cu 2,0%/ TiO₂ e d) Cu 5,0%/ TiO₂..... 99
- Figura 35 - A) Espectros Raman obtidos para os diferentes óxidos. *Inserto*: Espectros normalizados evidenciando a região dos modos vibracionais da fase broquita. B) Espectros normalizados referentes à simetria E_g, cujo pico principal evidencia o deslocamento das bandas. TiO₂ G1HT8 (—); Cu 0,5%/ TiO₂ (—); Cu 2,0%/ TiO₂ (—); Cu 5,0%/ TiO₂ (—)..... 100
- Figura 36 - Relação entre F(R) e comprimento de onda (λ) incidente, para os catalisadores: — TiO₂ G1HT8, — Cu 0,5%/ TiO₂, — Cu 2,0%/ TiO₂, — Cu 5,0%/ TiO₂. *Inserto*: Região evidenciando as bandas referentes ao efeito SPR à medida que o teor de Cu aumenta..... 101
- Figura 37 – Diagrama simplificado ilustrando o processo da transferência de elétrons em nanocompósito semiconductor-metal..... 102
- Figura 38 – Avaliação fotocatalítica dos fotocatalisadores: (●) TiO₂ G1HT8, (■) Cu 0,5%/ TiO₂, (▲) Cu 2,0%/ TiO₂ e (▼) Cu 5,0%/ TiO₂. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W..... 104
- Figura 39 - Logaritmo da relação COD/COD₀ para a mineralização do P4R usando os fotocatalisadores: (a) TiO₂ G1HT8; (b) Cu 0,5%/ TiO₂; (c) Cu 2,0%/ TiO₂ e (d) Cu 5,0%/ TiO₂. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 105

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reagentes químicos utilizados nas sínteses sol-gel do TiO ₂ puro ou modificado com Cu, caracterizações e ensaios fotocatalíticos.	37
Tabela 2 – Equipamentos utilizados nas sínteses sol-gel do TiO ₂ puro ou modificado com Cu, caracterizações e ensaios fotocatalíticos.	38
Tabela 3 - Fotocatalisadores obtidos, suas condições de síntese e tratamento térmico e respectivas nomenclaturas.	43
Tabela 4 - Fotocatalisadores obtidos, suas condições de síntese e modificações superficiais e respectivas nomenclaturas.	45
Tabela 5 - Concentração de corante equivalente a 12,0 mg.L ⁻¹ de COD.	51
Tabela 6 - Parâmetros obtidos para os óxidos sintetizados, a partir da análise de Rietveld, juntamente com os seus desvios padrão. As letras A e B referem-se, respectivamente, à anatase e à broquita.	64
Tabela 7 - Parâmetros texturais obtidos para os óxidos sintetizados por via sol-gel.	68
Tabela 8 - Energias de <i>band gap</i> calculadas para os óxidos sintetizados.	72
Tabela 9 - Mineralização e descoloração do P4R em 140 minutos de reação. Constantes cinéticas aparentes para mineralização, k_{app} , nos processos mediados por TiO ₂ sintetizado na presença de diferentes glicóis, e sob tratamento térmico hidrotermal ou empregando forno mufla.	75
Tabela 10 - Parâmetros de qualidade do refinamento obtido pela aplicação do método de Rietveld para a amostra TiO ₂ G1HT tratada termicamente a 200 °C (P = 13,8 bar) utilizando diferentes tempos de tratamento hidrotermal (2 a 12 horas). As letras A e B referem-se, respectivamente, à anatase e a broquita.	82
Tabela 11 – Propriedade texturais para os TiO ₂ sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal	85
Tabela 12 - Estimativa da largura à meia altura (FWHM) para cada um dos óxidos estudados.	86
Tabela 13 - Energias de <i>band gap</i> e energias de <i>band gap</i> reais para os óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal.	88
Tabela 14 – Totalização dos resultados obtidos na mineralização do P4R por via fotocatalítica (porcentagens de mineralização e constantes cinéticas aparentes para mineralização, k_{app}), obtidos em 140 minutos de reação. Os catalisadores foram	

sintetizados via sol-gel e tratados em diferentes tempos de processamento hidrotermal. 91

Tabela 15 - Descoloração, mineralização e constante cinética aparente de mineralização dos corantes TTZ e RR120 por ação dos fotocatalisadores TiO₂ G1HT8 e TiO₂ P25. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [TTZ] = 42,5 mg L⁻¹ e [RR120] = 43,5 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 94

Tabela 16 – Propriedade texturais dos óxidos TiO₂ G1HT8, Cu 0,5%/ TiO₂, Cu 2,0%/ TiO₂ e Cu 5,0%/ TiO₂. 99

Tabela 17 – Descoloração e mineralização do P4R por via fotocatalítica (porcentagens de mineralização e constantes cinéticas aparentes para mineralização, k_{app}). Os resultados limitaram-se ao monitoramento das reações por até 140 minutos. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. 103

Lista de abreviações e símbolos

AB – Anatase e broquita

AR - Anatase e rutilo

BC - Banda de Condução

BDDT - Brunauer-Deming-Deming-Teller

BET - Brunauer-Emmet-Teller

BJH - Barret, Joyner e Halenda

BV – Banda de Valência

C.I. – Color Index – Índice de Cor

CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

DRX – Difractometria de raios X

e^- – Elétron

ERO - Espécies Reativas de Oxigênio

h^+ - Buraco produzido na banda de valência, com a transferência de elétron para a banda de condução

HT – Hidrotermal

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

IQUFU - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LABMIC – Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução

LAFOT-CM – Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais

LMIQ-UFU - Laboratório Multiusuário do Instituto de Química - Universidade Federal de Uberlândia

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MR – Método Rietveld

NEEM - Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular

POA – Processos Oxidativos Avançados

PR – Porosidade

SPR - Surface Plasmon Resonance - Ressonância de Plasmon na Superfície

TC – Tamanho do Cristalito

TiO₂ G1 - Dióxido de titânio sintetizado na presença de etileno glicol sem tratamento térmico

TiO₂ G2 - Dióxido de titânio sintetizado na presença de dietileno glicol sem tratamento térmico

TiO₂ G3 - Dióxido de titânio sintetizado na presença de polietileno glicol sem tratamento térmico

TiO₂G1HT4– Dióxido de titânio sintetizado na presença de etileno glicol tratado termicamente por via hidrotermal por 4h

TiO₂G2HT4– Dióxido de titânio sintetizado na presença de dietileno glicol tratado termicamente por via hidrotermal por 4h

TiO₂G3HT4– Dióxido de titânio sintetizado na presença de polietileno glicol tratado termicamente por via hidrotermal por 4h

TiO₂G1HT2– Dióxido de titânio sintetizado na presença de etileno glicol tratado termicamente por via hidrotermal por 2h

TiO₂G1HT6– Dióxido de titânio sintetizado na presença de etileno glicol tratado termicamente por via hidrotermal por 6h

TiO₂G1HT8– Dióxido de titânio sintetizado na presença de etileno glicol tratado termicamente por via hidrotermal por 8h

TiO₂G1HT10– Dióxido de titânio sintetizado na presença de etileno glicol tratado termicamente por via hidrotermal por 10h

TiO₂G1HT12– Dióxido de titânio sintetizado na presença de etileno glicol tratado termicamente por via hidrotermal por 12h

TiO₂G1M – Dióxido de titânio sintetizado na presença de etileno glicol tratado termicamente em forno mufla

TiO₂G2M – Dióxido de titânio sintetizado na presença de dietileno glicol tratado termicamente em forno mufla

TiO₂G3M – Dióxido de titânio sintetizado na presença de polietileno glicol tratado termicamente em forno mufla

UV – Ultravioleta

Vis – Visível

ZPC – Ponto de carga zero

Sumário

Resumo	6
Abstract.....	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	12
Lista de abreviações e símbolos	14
1. Introdução.....	21
1.1. Dióxido de titânio (TiO ₂).....	21
1.2. TiO ₂ mesoporoso	24
1.2.1. Síntese de TiO ₂	24
1.2.1. Tratamento térmico de TiO ₂	26
1.3. Fotocatálise Heterogênea.....	28
1.4. Modificações no TiO ₂	30
1.4.1. Misturas de fases cristalinas de TiO ₂	31
1.4.2. Modificações na superfície do TiO ₂	31
1.5. Corantes e sua degradação por fotocatálise heterogênea.....	34
2. Objetivos	36
2.1. Objetivos Gerais	36
2.2. Objetivos específicos	36
3. Materiais e métodos	37
3.1. Reagentes.....	37
3.2. Instrumentação.....	38
3.3. Síntese de TiO ₂ empregando método sol-gel modificado com diferentes glicóis e diferentes tratamentos térmicos	39
3.4. Síntese das amostras TiO ₂ por fotorredução de cobre na superfície.....	43
3.5. Caracterização dos fotocatalisadores	45
3.5.1. Análise termogravimétrica (TG/DTA).....	45

3.5.2.	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET).....	45
3.5.3.	Difração de raios X (DRX).....	46
3.5.4.	Método de Refinamento Rietveld.....	47
3.5.5.	Área superficial específica (BET)	47
3.5.6.	Espectroscopia Raman.....	50
3.5.7.	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	50
3.5.8.	Ensaio Fotocatalítico: Sistemas e experimentos de fotodegradação.....	51
3.5.8.1.	Ensaio fotocatalítico em escala de bancada	51
3.5.8.2.	Ensaio fotocatalítico empregando radiação solar.....	53
4.	Resultados e discussão	54
4.1.	Síntese TiO ₂ via sol-gel modificado, na presença de diferentes glicóis, com tratamentos térmicos via forno mufla ou hidrotermal.....	54
4.1.1.	Análise termogravimétrica	54
4.1.2.	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET)	56
4.1.3.	Difração de raios X.....	59
4.1.4.	Refinamento usando o método de Rietveld.....	62
4.1.5.	Propriedades texturais.....	65
4.1.6.	Caracterização dos óxidos por espectroscopia Raman	69
4.1.7.	Medidas de absorção óptica por reflectância difusa.....	71
4.1.8.	Ensaio de degradação fotocatalítica do Ponceau 4R.....	74
4.2.	Influência do tempo de tratamento térmico hidrotermal na síntese sol-gel na presença de etilenoglicol.....	80
4.2.1.	Análise por difração de raios X dos óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal	81
4.2.2.	Parâmetros texturais dos óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal	83
4.2.3.	Espectroscopia Raman dos óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal	85

4.2.4. Medidas de absorção óptica por reflectância difusa, para os óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, e com diferentes tempos de tratamento hidrotermal	87
4.2.5. Ensaio de fotodegradação do Ponceau 4R empregando os óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal	90
4.2.5.1. Descoloração e mineralização empregando diferentes corantes	93
4.2.5.2. Degradação do Ponceau 4R por fotocatalise solar	95
4.3. Modificação superficial do TiO ₂ G1HT8	96
4.3.1. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), dos óxidos puro e modificados com cobre	96
4.3.2. Difração de raios X e refinamento usando o método de Rietveld, dos óxidos puro e modificados com cobre	97
4.3.3. Propriedades texturais dos óxidos puro e modificados com cobre	98
4.3.4. Espectroscopia Raman dos óxidos puro e modificados com cobre	100
4.3.5. Medidas de absorção óptica por reflectância difusa: Comparação entre o óxido puro e os modificados com cobre	101
4.3.6. Ensaio de degradação fotocatalítica do Ponceau 4R	103
5. Conclusões	108
6. Proposta para trabalhos futuros	110
7. Referências bibliográficas	111
Anexo A – Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase	126
Anexo B - Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo	126
Anexo C - Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo broquita	127
Apêndice A – Espectros no UV-Vis relativos à degradação fotocatalítica do corante P4R, obtidos para diferentes tempos de reação: (A) TiO ₂ G2HT4; (B) TiO ₂ G3HT4; (C) TiO ₂ G1M; (D) TiO ₂ G2M; (E) TiO ₂ G3M. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; Tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L ⁻¹ ; [Fotocatalisador] = 100 mg L ⁻¹ ; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.	128
Apêndice C – Adsorção do Ponceau 4R no TiO ₂ G1HT8. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 420 min; [P4R] = 31,2 mg.L ⁻¹ ;	

[Fotocatalisador] = 100 mg.L ⁻¹ ; pH = 6,9 (sem ajuste); Experimento realizado no escuro, com agitação.....	131
Apêndice D – Gráficos finais obtidos por refinamento Rietveld, para os óxidos a) TiO ₂ G1HT2, (b) TiO ₂ G1HT4, (c) TiO ₂ G1HT6, (d) TiO ₂ G1HT8, (e) TiO ₂ G1HT10 e (f) TiO ₂ G1HT12.....	132
Apêndice E – Espectros de absorção relativos à degradação fotocatalítica do P4R em função do tempo, empregando diferentes catalisadores. A) TiO ₂ G1HT2; (B) TiO ₂ G1HT4; (C) TiO ₂ G1HT6; (D) TiO ₂ G1HT8; (E) TiO ₂ G1HT10 e (F) TiO ₂ G1HT12. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L ⁻¹ ; [Fotocatalisador] = 100 mg L ⁻¹ ; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.....	133
Apêndice F - Gráficos finais obtidos por refinamento Rietveld, para os óxidos a) TiO ₂ G1HT8, b) Cu 0,5%/ TiO ₂ , c) Cu 2,0%/ TiO ₂ e d) Cu 5,0%/ TiO ₂	134
Apêndice G - Variação no espectro UV-Vis observado durante a degradação do corante P4R, monitorada por espectrofotometria. A degradação fotocatalítica foi mediada pelos fotocatalisadores.....	135

1. Introdução

1.1. Dióxido de titânio (TiO₂)

Materiais em escala nanométrica têm sido cada vez mais pesquisados tendo em vista suas inúmeras aplicações, graças às suas propriedades ópticas, elétricas e fotoeletrônicas, distintas das propriedades dos materiais produzidos em escala convencional (Darbandi e Dickerson, 2016). Esses materiais possuem como vantagem alta área superficial, com maior quantidade de átomos ou sítios ativos na superfície, intensificando, por exemplo, a atividade catalítica (Zaki et al., 2011).

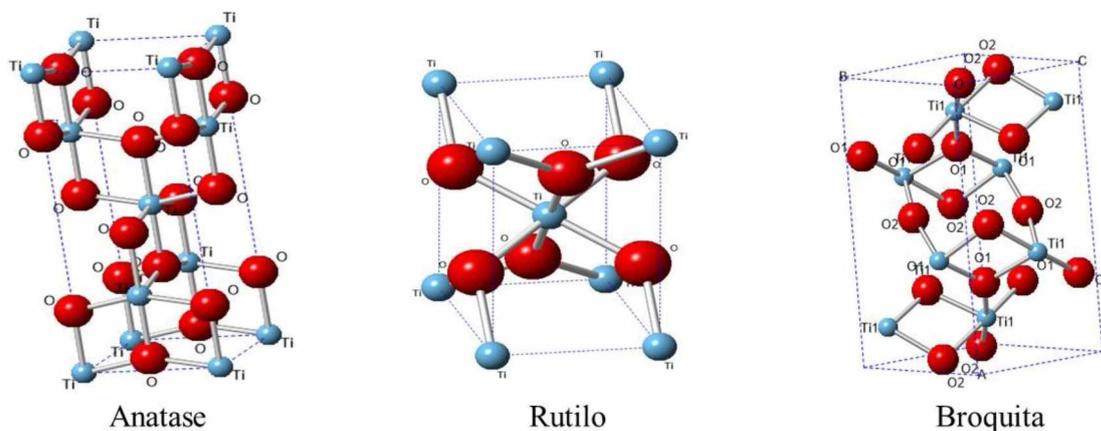
Um dos materiais mais promissores, o dióxido de titânio (TiO₂), tem atraído muita atenção devido às suas características físicas e químicas e a possibilidade de aplicação em diferentes áreas, incluindo catálise (Riyapan et al., 2016), fotocatalise ambiental (Machado et al., 2012; Santos et al., 2015a; El-Sheikh et al., 2017), fotoluminescência (Jin et al., 2015), produção fotocatalítica de hidrogênio (Machado et al., 2013a; Tay et al., 2013; Patrocínio et al., 2015), em células solares sensibilizadas por corante (Paula et al., 2014; Benetti et al., 2016; Pastore et al., 2016), sensores químicos para gases (Alev et al., 2015), revestimentos em aplicações biomédicas (Wu et al., 2014), dentre outras.

Na natureza, o TiO₂ é encontrado principalmente sob a forma do mineral *Ilmenita* (Wu et al., 2010), que pode ser transformado industrialmente por duas diferentes rotas (Xiong et al., 2013). A primeira envolve a reação do concentrado de *Ilmenita* com ácido sulfúrico a quente, resultando na formação de sulfatos de titânio, Fe (II) e Fe (III), sendo estes últimos eliminados por centrifugação, após resfriamento. A solução final é, então, purificada e hidrolisada para produzir TiO₂ puro (Sasikumar et al., 2004). A outra forma usual de obtenção do TiO₂ consiste em combinar o minério com cloro gasoso sob aquecimento, resultando em CO₂ e um material esponjoso rico em TiCl₄. O produto da reação é submetido a destilação fracionada, com a formação de FeCl₂, FeCl₃, dentre outros. Os diferentes precursores de titânio são hidrolisados, formando dióxido de titânio (El-Hazek et al., 2007).

O TiO₂ apresenta-se na natureza sob a forma de três polimorfos cristalinos (Figura 1): anatase (tetragonal; grupo espacial $I4_1/amd$, densidade 3,89 g.cm⁻³), rutilo (tetragonal; grupo espacial $P4_2/mmm$, densidade 4,25 g.cm⁻³) e broquita (ortorrômbica; grupo espacial $Pbca$, densidade 4,12 g.cm⁻³). Além disso, são conhecidos cinco polimorfos sintéticos:

TiO₂-B (*C2/m*), TiO₂-R (*Pbnm*), TiO₂-H (*I4/m*), TiO₂-II (*Pbcn*), and TiO₂-III (*P2₁/c*) (Zhao et al., 2009).

Figura 1 - Estruturas dos polimorfos naturais do TiO₂.



Fonte: A autora.

Dentre os polimorfos naturais, a macrocristalinidade da fase rutilo é mais estável termodinamicamente quando comparada com as demais fases, que são metaestáveis. No entanto, a estabilidade termodinâmica depende da dimensão das partículas, e em partículas de tamanho inferior a 14 nm a fase anatase é mais estável que a fase rutilo (Orendorz et al., 2007). A anatase é normalmente produzida em síntese pelo método sol-gel, mas a broquita é frequentemente observada como subproduto quando a hidrólise do precursor, seguida de precipitação, é realizada em meio ácido e a baixa temperatura (Mutuma et al., 2015).

As propriedades físicas e químicas do TiO₂ dependem da fase cristalina, tamanho e forma das partículas, área superficial e grau de cristalinidade. Quando o TiO₂ se encontra em escala nanométrica, dentro de uma determinada faixa, o movimento dos elétrons e buracos é regido principalmente por confinamento quântico, e as propriedades de transporte relacionadas aos fônons e fótons são grandemente afetadas pelo tamanho e geometria do composto (Tan et al., 2015).

O TiO₂ é um semiconductor do tipo n, com energia de *band gap* do sólido estendido (*bulk*) na região do ultravioleta, em aproximadamente 3,20, 3,02 e 3,14 eV, respectivamente para fases anatase, rutilo e broquita (Grätzel e Rotzinger, 1985). Os orbitais 3d dos átomos de titânio contribuem quase que exclusivamente para a banda de condução (BC) do TiO₂, enquanto que os orbitais 2s e 2p dos átomos de oxigênio estão predominantemente associados à banda de valência (BV) (Khan et al., 2014). Quando

exposto a radiação com energia igual ou superior à energia de *band gap*, o elétron da BV é excitado para a BC gerando uma região com alta densidade eletrônica (e^-), enquanto que na BV ficam os buracos (h^+) (Banerjee et al., 2006; Machado et al., 2012).

A anatase é considerada o polimorfo mais ativo para aplicações fotocatalíticas porque sua estrutura contém mais defeitos, podendo ocorrer então zonas com deficiência de oxigênio, baseadas em centros de Ti^{III} , as quais atuam como armadilhas de elétrons, aprisionando-os. No rutilo, a maior recombinação do par elétron-buraco ocorre porque os buracos estão muito perto da superfície e são transferidos facilmente ocorrendo a recombinação, diminuindo a resposta fotocatalítica desta fase cristalina (Riegel e Bolton, 1995; Gupta e Tripathi, 2011). A atividade fotocatalítica da broquita é atribuída à posição das bandas eletrônicas, onde a BC é 0,14 eV mais negativa quando comparada à da anatase, o que acaba por favorecer os processos fotocatalíticos (Kandiel et al., 2010).

O óxido de titânio apresenta um amplo leque de aplicações tecnológicas. Seus principais empregos se concentram na produção de pigmentos para tintas brancas, materiais de revestimento e na vitrificação de cerâmicas. Também, já que este óxido apresenta alta opacidade, estabilidade e abundância, é usado com alvejante em tintas, plásticos e papéis desde o início de sua produção comercial (Wongwanwattana et al., 2012). Por causa de sua alta estabilidade química e mecânica, pode também ser utilizado na produção de revestimentos anticorrosão. Atualmente, sua aplicação tem se estendido à catálise, como suporte catalítico e em membranas (Riyapan et al., 2016). O TiO_2 tem também sido empregado em filtros absorvedores de radiação ultravioleta (protetores solares, por exemplo) (Janes et al., 2001), em materiais cerâmicos para implantes ósseos (Wu et al., 2014), em fotocatalise (Santos et al., 2015b; França et al., 2016; El-Sheikh et al., 2017), na produção de hidrogênio (Zhang et al., 2010; Patrocínio et al., 2015), em células solares sensibilizadas por corante (Paula et al., 2014; Benetti et al., 2016; Pastore et al., 2016), dentre outras.

O TiO_2 nanoestruturado mesoporoso é um dos materiais mais promissores para aplicações tecnológicas (Machado et al., 2013a; Paula et al., 2014; Wu et al., 2014). A presença de poros nesses materiais não só aumenta a densidade de sítios ativos com elevada acessibilidade, mas também facilita a difusão de reagentes, amplia a área superficial, aumenta a capacidade de adsorção de corantes e poluentes orgânicos, além de ampliar a capacidade da absorção de fótons.

1.2. TiO₂ mesoporoso

A mesoporosidade está relacionada à presença de cavidades, canais ou interstícios. É de grande importância em aplicações catalíticas, uma vez que essas cavidades, canais ou interstícios são capazes de interagirem com átomos, íons, moléculas e nanopartículas, não só em suas superfícies, mas também em toda a massa (Davis, 2002).

Materiais mesoporosos dizem respeito à presença de poros monodispersos com diâmetro entre 2 e 50 nm, segundo a classificação da IUPAC. Esta classificação baseia-se em medições de adsorção e dessorção de nitrogênio gasoso na sua temperatura de ebulição, e na largura estatística das camadas de N₂(g) adsorvidas (Mccusker et al., 2001; El-Sheikh et al., 2017).

Vários materiais mesoporos com diferentes composições têm sido relatados (Li e Shi, 2014; Yeung e Han, 2014; Eleftheriadis et al., 2016). Dentre esses materiais destaca-se o TiO₂ mesoporoso. Em comparação com o TiO₂ *bulk*, o TiO₂ mesoporoso possui maior densidade local de sítios ativos, facilita a difusão de reagentes e produtos, eleva a área superficial específica, com implicação positiva sobre a atividade fotocatalítica (Kim et al., 2009).

O TiO₂ mesoporoso tem uma grande área superficial por estrutura porosa confinada e elevada relação superfície/volume, no entanto, muito menos pesquisa foi dedicada na melhora da atividade fotocatalítica deste material comparado com o que foi investido em TiO₂ não poroso ou comercial.

A baixa cristalinidade do TiO₂, no estado amorfo ou semicristalino, pode ser prejudicial à atividade fotocatalítica. No entanto, a calcinação do óxido amorfo em temperaturas elevadas pode provocar o colapso da estrutura mesoporosa e conseqüentemente uma perda significativa da área superficial. Desta maneira, na síntese de materiais mesoporosos é necessário o uso de condições brandas de tratamento térmico, de maneira que se consiga um equilíbrio entre cristalinidade e porosidade (Kim et al., 2009; El-Sheikh et al., 2017).

1.2.1. Síntese de TiO₂

Metodologias de síntese de catalisadores onde seja possível o controle da cristalinidade, do tamanho das partículas, e da morfologia, são desejáveis e de grande

importância, se o objetivo é o desenvolvimento de materiais específicos para uma determinada aplicação, tal como a fotocatalise. Esforços têm sido despendidos no intuito de desenvolver novos métodos de síntese, ou variantes dos métodos tradicionais que possibilitem a obtenção de nanopartículas mesoporosas em uma determinada fase cristalina, com tamanho e morfologia controlados (Gupta e Tripathi, 2011; Machado et al., 2012; Qin et al., 2016; El-Sheikh et al., 2017).

O TiO_2 pode ser obtido por diferentes rotas sintéticas, formando materiais em forma de pó, cristais ou na forma de filmes, nanotubos, etc. (Ahmadi et al., 2015; Dong et al., 2015; Benetti et al., 2016). Essas rotas podem ser distinguidas de acordo com a fase em que é executada a síntese (fase líquida ou fase gasosa).

Os métodos mais empregados em fase gasosa são o CVD (Chemical Vapour Deposition) e oxidação em chama (Xingwang et al., 2005; Akurati, 2008; Schaefer et al., 2013), sendo este o responsável pela produção do TiO_2 P25, comercializado pela Evonick-Degussa Co.

Os métodos em fase líquida são preferíveis para a obtenção de pós e filmes, pois permitem o controle estequiométrico dos reagentes, garantindo um maior controle da morfologia. Destes, as rotas de síntese mais reportadas são: sol-gel (Mutuma et al., 2015), métodos de microemulsão (Zielinska et al., 2010), precursores poliméricos (Choi et al., 2006; Gondal et al., 2013) e precipitação homogênea (Sugimoto e Kojima, 2008).

A rota de síntese sol-gel envolve várias metodologias baseadas em processos hidrolíticos. As reações de hidrólise e condensação envolvendo o precursor permitem a formação de partículas coloidais (sol) e a subsequente formação de redes tridimensionais (gel). Este processo garante uma boa homogeneidade para o produto da reação, que conduz, em geral, para as fases metaestáveis, amorfas ou não (Mutuma et al., 2015).

O uso de métodos sol-gel convencionais para o preparo de partículas de TiO_2 esféricas e monodispersas não é eficiente em virtude da rápida taxa de hidrólise dos precursores, afetando a nucleação e o crescimento das nanopartículas. Para o controle desse processo e obtenção de esferas de TiO_2 monodispersas, é necessária uma via eficaz para retardar a taxa de hidrólise dos precursores. Se uma nucleação lenta e controlável ocorrer, partículas de TiO_2 esféricas com estreita distribuição de tamanho de partículas serão formadas (Wang et al., 2014).

Tem-se relatado, em alguns estudos, o efeito de compostos com cadeias hidrofóbicas longas para diminuir a taxa de hidrólise e condensação do precursor (Shen et al., 2012; Morselli et al., 2014; Darbandi e Dickerson, 2016). Wang e colaboradores

(Wang et al., 2014), estudando o efeito da combinação de diferentes glicóis, teores de água e da temperatura na formação de partículas de TiO_2 , obtiveram partículas monodispersas com diâmetros entre 250 e 550 nm.

Aperfeiçoar as técnicas de síntese para a obtenção de fotocatalisadores com propriedades físicas e químicas mais vantajosas, acaba por contribuir com a melhoria da atividade fotocatalítica de semicondutores como o TiO_2 (Tan et al., 2015; Darbandi e Dickerson, 2016). Neste sentido, na rota de síntese via sol-gel tem-se utilizado reagentes com longas cadeias hidrofóbicas, os quais favorecem a formação controlada dos núcleos críticos, conduzindo à obtenção de partículas mesoporosas em escala nanométrica.

1.2.1. Tratamento térmico de TiO_2

A cristalização é uma etapa necessária para a obtenção de óxidos com estrutura definida, pureza e morfologia adequada, a partir do material amorfo. Na cristalização criam-se as condições termodinâmicas que levam as espécies amorfas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas organizadas. Este processo pode ocorrer tanto por via convencional, envolvendo forno tipo mufla (He et al., 2014; Patrocínio et al., 2015), como por via hidrotermal (Kim e Kwak, 2007; Qin et al., 2016). Métodos de processamento e cristalização de materiais amorfos que oferecem vantagens como uma maior rapidez e menor custo são desejáveis quando a finalidade é melhorar as propriedades físicas e químicas desses materiais, visando aplicações tecnológicas. Parâmetros como morfologia, tamanho de partícula, cristalinidade, área superficial e porosidade são influenciados pelo tipo de tratamento térmico empregado na síntese de nanopartículas mesoporosas (Zhang et al., 2012; Etienne et al., 2013).

O tratamento térmico, quando efetuado a temperaturas elevadas e longos tempos de tratamentos, tende a produzir partículas de maior tamanho, com menor área superficial, e baixa porosidade (Seck et al., 2013; He et al., 2014). Wetchakun et al. (Wetchakun et al., 2012), por exemplo, relataram a síntese de nanopartículas de TiO_2 pelo método sol-gel com temperatura de transformação da fase anatase para rutilo entre 500 e 600°C, seguida da conversão completa para rutilo, a 600°C. Partículas com área superficial específica entre 74 e 85 m^2g^{-1} e tamanhos médios entre 10 a 50 nm, foram obtidas por calcinação a temperaturas entre 400 e 600°C. Com um tratamento térmico ocorrido a 700°C, os autores relataram a obtenção de partículas com tamanho médio 80,62 nm e área

superficial de $24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e que o tratamento térmico a temperatura mais elevada também favoreceu a formação de aglomerados, resultando na diminuição da área superficial específica.

O aquecimento convencional à pressão atmosférica, empregando forno tipo mufla, é o meio mais utilizado de tratamento térmico, devido à sua disponibilidade e fácil manuseio. Pode-se, com esse processo, obter material altamente cristalino. No entanto, esse procedimento exige altas temperaturas e longos tempos de aquecimento (Patrocínio et al., 2015).

A aplicação de condições solvotérmicas é uma alternativa para a conversão do material amorfo para cristalino sem o uso de temperaturas elevadas. O método solvotérmico consiste na dissolução de um precursor metálico em solvente anidro, e aquecimento a temperaturas acima de 150°C . Sob essas condições, o solvente conecta-se parcialmente ao íon metálico a partir de uma reação de policondensação. O impedimento estérico, devido ao maior volume do grupo orgânico do precursor tende a controlar a formação de nanopartículas, que se estabilizam em tamanhos menores, e apresentam menores dispersões do que as obtidas no processo sol-gel clássico (Anton e Braga, 2015).

O processamento térmico hidrotermal consiste no tratamento térmico de um sistema heterogêneo em meio aquoso, em ambiente fechado, conduzido em autoclave de aço com ou sem revestimento interno anticorrosivo, sob controle da temperatura e/ou da pressão (Chen e Mao, 2007). Este tipo de tratamento exhibe uma série de vantagens na comparação com outras técnicas, tais como menor custo, baixa temperatura de tratamento, e controle do tamanho e morfologia do produto final. O tratamento abrange o processo de crescimento de cristais, transformação de cristal e equilíbrio de fases. O controle das condições neste tipo de tratamento produz catalisadores cristalinos, com estreita distribuição no tamanho de partículas, alto grau de pureza e elevada área superficial (Wang et al., 2014). Tem sido amplamente utilizado, visto que pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (pH, concentração de precursor, pressão, temperatura, dentre outros) podem causar mudanças significativas na morfologia, tamanho, constituição química, dentre outras propriedades, na obtenção de materiais nanoestruturados (Zhang et al., 2012).

1.3. Fotocatálise Heterogênea

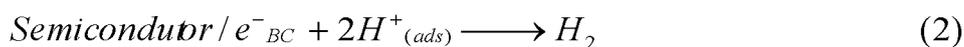
Os níveis crescentes de descargas de águas residuais não tratadas, ou mesmo parcialmente tratadas em estações de esgoto, são problemas ambientais cada vez mais preocupantes (Santos et al., 2015a; França et al., 2016). Em geral, a descarga de efluentes contendo corantes e pigmentos que contêm anéis aromáticos em suas estruturas, causa sérios danos à biota aquática e a saúde humana (Oliveira et al., 2012; Chequer et al., 2013). Em vista disso, um grande esforço tem sido feito para desenvolver novas tecnologias destinadas a tratamento de substâncias persistentes no meio ambiente, a fotocatálise heterogênea tem sido destaque (Ibhadon e Fitzpatrick, 2013; França et al., 2016).

A fotocatálise heterogênea pertence à classe dos Processos Oxidativos avançados (POA) e é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. A fotocatálise heterogênea foi primeiramente demonstrada no início dos anos 70 em um trabalho de Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972), onde foi descrita a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

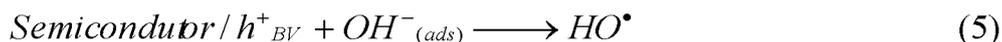
Este processo é baseado na excitação eletrônica de certos óxidos semicondutores, quando um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando um buraco (h^+) na BV (Equação 1) (Machado et al., 2012), e envolve em geral a mineralização de contaminantes orgânicos, ou seja, é possível decompor certos resíduos orgânicos em gás carbônico (CO_2), sais inorgânicos e água (Oliveira et al., 2012; Santos et al., 2015a; França et al., 2016).



Os elétrons transferidos para BC são responsáveis por reações de redução, que podem intermediar a produção de hidrogênio gasoso e outras espécies oxidantes (Equação 2 e 3):



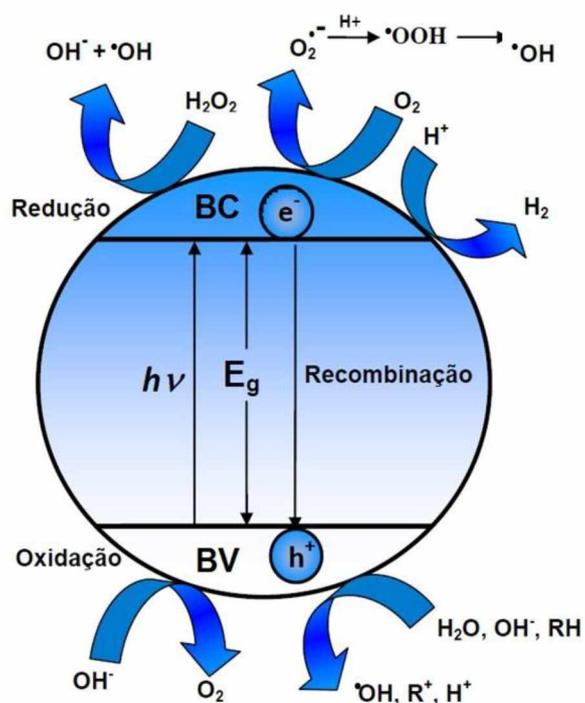
Já os buracos, formados na BV, mostram potenciais positivos, na faixa de +1,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado (Oliveira et al., 2012). Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO• a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equações 4-5), permitindo a oxidação de um grande número de moléculas orgânicas e espécies ionizadas (Machado et al., 2008; Machado et al., 2012).



O pré-requisito para um fotocatalisador eficiente é que o potencial redox para a evolução de hidrogênio e oxigênio da água e para a formação de espécies reativas de oxigênio (peróxido de hidrogênio, hidroxila e radicais superóxido) deve estar dentro do *band gap* do semicondutor (Ahmed et al., 2010).

De forma esquemática, a fotoativação de um fotocatalisador semicondutor pode ser apresentada como na Figura 2.

Figura 2 - Esquema simplificado para a fotoativação de um semicondutor, e da produção de radicais oxidantes.



Fonte: (Machado et al., 2012).

A conversão de energia solar por via fotocatalítica chama uma atenção especial devido a possibilidade de produzir, de forma sustentável, combustíveis e outros produtos químicos valiosos, bem como ser aplicada para remediação ambiental (Santos et al., 2015a; Mohamed et al., 2016). Diferentes óxidos semicondutores têm mostrado eficiência fotocatalítica (Marinho et al., 2015; Valizadeh et al., 2016), destacando os materiais à base de TiO_2 (Machado et al., 2012; Tan et al., 2015; França et al., 2016), desde a descoberta feita por Fujishima e Honda (Fujishima e Honda, 1972). Neste contexto, materiais nanoestruturados tendem a favorecer as aplicações catalíticas destes materiais (Machado et al., 2015).

No entanto, o TiO_2 como fotocatalisador apresenta algumas desvantagens que precisam ser superadas, se o objetivo é sua aplicação comercial em fotocatalise heterogênea. As principais são as elevadas energia de *band gap* e velocidade de recombinação dos portadores de carga, o que diminui consideravelmente o rendimento quântico do processo fotocatalítico e seu emprego em fotocatalise solar, que é a aplicação mais desejável, por utilizar uma fonte de energia renovável (Kumar e Devi, 2011; Feng et al., 2012; Jaiswal et al., 2015; França et al., 2016).

Nos últimos anos, o grupo de pesquisa LAFOT-CM/UFU coordenado pelo Professor Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado tem realizado estudos visando a produção de catalisadores baseados no TiO_2 , com capacidade de absorção estendida para a região do visível e atividade fotocatalítica potencializada (Machado et al., 2003; Machado et al., 2004; Oliveira et al., 2012; Machado et al., 2013b; França et al., 2016). O foco das pesquisas tem sido em como interferir nas características estruturais desses materiais, de modo a favorecer suas propriedades fotocatalíticas, para aplicação de caráter ambiental e produção fotocatalítica de hidrogênio (Patrocínio et al., 2015; Santos et al., 2015b; Borges et al., 2016).

1.4. Modificações no TiO_2

Modificações na estrutura do TiO_2 têm sido propostas no sentido de ampliar sua utilização, visando contornar duas desvantagens no uso do TiO_2 como fotocatalisador: energia de *band gap* e velocidade de recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco) elevadas. As propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do TiO_2 podem ser modificadas através da criação de diferentes tipos de defeitos. Por exemplo, a presença

de vacâncias de oxigênio no TiO₂ pode estar intimamente relacionada à formação de fases secundárias (Cihlar et al., 2015). Outro mecanismo para a criação de defeitos na rede deste óxido é através da introdução de dopantes, ou ainda a modificação da superfície (Subramanian et al., 2004; Patrocínio et al., 2015; Santos et al., 2015b). Neste sentido, várias abordagens para ampliar o uso do TiO₂ em fotocatalise solar têm sido propostas. Entre as modificações propostas pode-se citar: dopagem com metais de transição (Zielinska et al., 2010; Santos et al., 2015b), dopagem com não metal (Jaiswal et al., 2015; Borges et al., 2016), associação de óxidos semicondutores (Yang et al., 2013; Shao et al., 2014; Cihlar et al., 2015), modificações superficiais (Xu et al., 2017), dentre outras.

1.4.1. Misturas de fases cristalinas de TiO₂

A associação de óxidos semicondutores pode permitir o deslocamento dos elétrons de um semicondutor para outro, levando a uma separação elétron-buraco mais eficiente, retardando a recombinação e potencializando a atividade fotocatalítica (Yang et al., 2013; Shao et al., 2014). Comportamento semelhante possuem as misturas de fases cristalinas de TiO₂, como anatase/broquita (A/B) ou anatase/rutilo (A/R) (Cihlar et al., 2015).

Recentemente, Li et al. (Lin et al., 2012), mostrou que a fase broquita é um fotocatalisador com forte potencial devido à sua energia de *band gap* próximo ao da anatase. Assim, a mistura A/B apresenta um potencial para se tornar um melhor fotocatalisador quando comparado à anatase pura, devido a uma melhor separação dos portadores de carga (Di Paola et al., 2013; Kandiel et al., 2013).

A existência de junção entre diferentes fases de um mesmo semicondutor resulta em efeito sinérgico. Um exemplo é o TiO₂ P25 produzido pela Degussa[®], que apresenta a mistura de fases anatase e rutilo, que se apresenta como um bom fotocatalisador, entre outros fatores, devido ao efeito de junção, que aumenta a separação do par elétron-buraco, potencializando a atividade fotocatalítica (Teruhisa, 2001; Mutuma et al., 2015).

1.4.2. Modificações na superfície do TiO₂

A energia de *band gap* do polimorfo anatase é de cerca de 3,20 eV, o que restringe a absorção de radiação eletromagnética ao ultravioleta próximo. Isso representa menos de 5% da radiação solar incidente na biosfera, o que acaba por limitar o seu emprego em

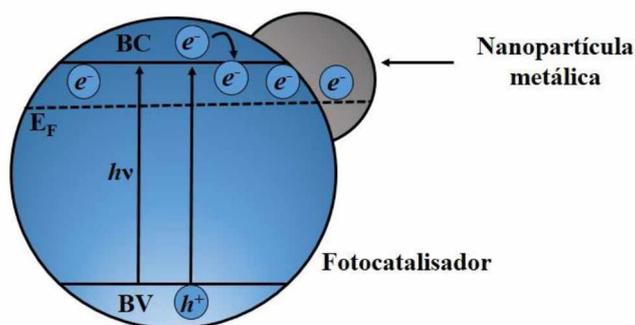
fotocatálise solar. Sendo assim, o desenvolvimento de fotocatalisadores baseados no dióxido de titânio, capazes de serem ativados por radiação visível, que corresponde a cerca de 46% do espectro solar é desejável, se o objetivo é o emprego desses materiais em processos fotocatalíticos voltados à remediação ambiental ou à conversão/captação de energia.

Entre as estratégias propostas com esta finalidade, a modificação superficial do TiO_2 através da fotorredução de certos metais, tais como Cu, Ag, Au, Pt, que podem atuar como co-catalisadores, tem ganhado destaque (Patrocinio et al., 2015; Riyapan et al., 2016). Em geral, as nanopartículas de metais nobres depositados ou agindo como dopantes em semicondutores possuem níveis elevados da Barreira de Schottky e atuam como armadilhas de elétrons, facilitando a separação elétron/buraco, promovendo o processo de transferência interfacial de cargas (Tay et al., 2013; Khan et al., 2015).

Nanopartículas que atuam como co-catalisadores podem capturar elétrons do dióxido de titânio, deixando, com isso, os buracos disponíveis por mais tempo, favorecendo os processos oxidativos, que promovem a degradação e mineralização da matéria orgânica (Fu et al., 2016). Além disso, também podem favorecer o deslocamento do comprimento de onda de absorção desses materiais para o visível, em virtude da ressonância dos plasmons na superfície (SPR) (Yun et al., 2015).

O aumento da eficiência da atividade fotocatalítica do TiO_2 pela deposição de metal em sua superfície é atribuído à existência de níveis de Fermi nos metais com energia inferior à da banda de condução do semicondutor, os quais podem atuar como reservatórios para os portadores de cargas fotoinduzidos, prolongando a vida do par e^-/h^+ (Subramanian et al., 2004). Os elétrons foto gerados no TiO_2 são transferidos para o metal e isso continua até que o equilíbrio seja atingido, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Representação esquemática para estabilização de elétrons foto gerados em um nanocompósito semicondutor-metal.



Fonte: Adaptado (Machado et al., 2012)

A SPR pode ser entendida como uma oscilação coletiva fotoinduzida a partir da ressonância dos elétrons de valência, quando as frequências dos elétrons presentes na superfície do material oscilam sob a ação da força restauradora dos núcleos (Xie et al., 2014). A frequência de oscilação depende da densidade eletrônica, da forma e do tamanho da distribuição de carga - consequentemente, depende do tamanho e morfologia das partículas (Khan et al., 2015).

Zielinska et al. (Zielinska et al., 2010) sintetizaram fotocatalisadores Ag-TiO₂ obtidos em um sistema de microemulsão (água/surfactante AOT/ciclohexano), usando diferentes quantidades molares de Ag, entre 1,5 e 8,5%, como precursor, e dois diferentes agentes redutores de íons Ag⁺ (ácido ascórbico e hidrazina), avaliando a atividade fotocatalítica dos materiais resultantes, através da decomposição do fenol. A melhora na atividade fotocatalítica dos compostos sintetizados foi atribuída à presença de prata, que promoveu o aumento na separação dos pares e^-/h^+ , e aos efeitos de ressonância dos plasmons na superfície.

Como abordado anteriormente, a incorporação de metais que possuem propriedade SPR em óxidos semicondutores pode potencializar a atividade fotocatalítica desses materiais, favorecendo a absorção de radiação visível e minimizando os efeitos de recombinação das cargas fotogeradas (Fu et al., 2016). No entanto, o uso de metais nobres não é viável, do ponto de vista econômico, em virtude do seu elevado custo. Deste modo, o desenvolvimento de fotocatalisadores contendo em sua superfície metais de baixo custo com propriedade SPR, é desejável.

Cheng et al. (Cheng et al., 2016) sintetizaram, por procedimento redox, micropartículas de Cu₂O nanopartículas (NP) de Cu dispersas em sua superfície, e as aplicaram na degradação de poluentes orgânicos. Os espectros de absorção desses compostos na região do UV/Vis mostram que as NP de Cu induziram uma SPR em torno 565 nm. Os autores demonstraram através dos experimentos de degradação, conduzidos por irradiação no visível, que a presença de NP de Cu resultou em aumento de desempenho na fotodegradação, da ordem de 52% para um dos catalisadores (S10, contendo 0,5% de Cu). O limite máximo de desempenho (88%) foi alcançado por um dos catalisadores (S40) que continha 10,2% de Cu. Ao estudar a eficiência fotocatalítica dos materiais produzidos, por incidência de radiação de comprimento de onda 420 nm, os autores confirmaram o importante papel da SPR na melhoria da atividade fotocatalítica.

1.5. Corantes e sua degradação por fotocatalise heterogênea

Corantes são substâncias utilizadas para conferir cor a produtos como papel, alimentos, tecidos, medicamentos, dentre outros, de modo que a coloração não seja facilmente alterada pela lavagem, calor, luz ou outros fatores aos quais o material seja exposto (Abrahart, 2016). A classificação do corante varia de acordo com sua estrutura química, podendo ser antraquinona, azo, triarilmetano, alocianina, carbonila, entre outras, e também conforme o material ao qual é aplicado (Khataee e Kasiri, 2010).

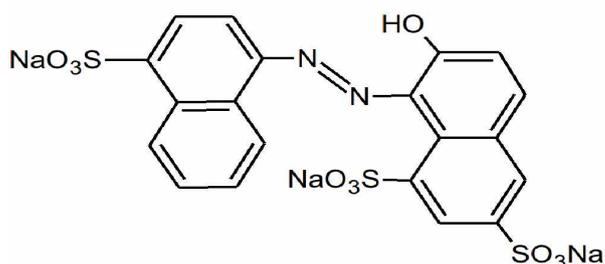
A presença de concentrações de corantes nos efluentes, ainda que na forma de traços, é sempre indesejável. Isso traz, em geral, problemas graves para a vida aquática, afetando processos simbióticos, comprometendo a oxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética e promovendo também problemas de saúde humana (Khataee e Kasiri, 2010; Marinho et al., 2015; Santos et al., 2015a).

Os corantes mais empregados em alimentos industrializados são os obtidos artificialmente. Os corantes artificiais são uma classe de aditivos sem valor nutritivo, introduzidos nos alimentos e bebidas com o único objetivo de conferir cor. Por esse motivo, do ponto de vista da saúde pública, os corantes artificiais em geral não são recomendados (Chequer et al., 2013).

No Brasil, pela legislação atual e pela resolução N° 44/CNNPA, de 1977, de acordo com o Informe Técnico n°. 68/2015, de 3 de setembro de 2015 da ANVISA, permite-se o uso de onze corantes artificiais em produtos alimentícios: amarelo tartrazina (CI 19140), amarelo crepúsculo (CI 15985), amaranço (CI 16185), ponceau 4R (CI 16255), eritrosina (CI 45430), vermelho 40 (CI 16035), azul indigotina (CI 73015), azul brilhante FCF (CI 42090), azul patente V (CI 42051), azorrubina (CI 14720) e verde rápido (CI 42053) (Anvisa, 2015).

O azo-corante Ponceau 4R (P4R), Figura 4, cujo nome IUPAC é sal trissódico do ácido 2-(4-sulfo-1-naftilazo)-2-naftol-6,8-disulfônico, foi o corante escolhido como modelo de substrato oxidável. Este corante é empregado na indústria de alimentos para dar coloração vermelha aos alimentos. Não é permitido nos Estados Unidos, e na Inglaterra seu uso é restrito, em decorrência de estudos relevantes sobre sua toxicidade (Dossiê corantes, 2009).

Figura 4 - Estrutura química do corante alimentício Ponceau 4R na forma neutral.



Fonte: (Oliveira et al., 2012)

Estudos prévios têm mostrado que este corante, devido à sua estrutura química, é resistente à degradação biológica, dificultando a remoção de cor quando lançados em efluentes gerados por indústrias alimentícias. Sendo assim, é necessário desenvolver alternativas adequadas ao tratamento dessa classe de poluente (Dossiê corantes, 2009; Oliveira et al., 2012).

Neste sentido, na presente Tese foi desenvolvido um estudo sistemático envolvendo a síntese e a caracterização de amostras de TiO_2 mesoporoso apresentando diferentes fases cristalinas, e com modificações superficiais induzidas pela adição de cobre. Deste modo, avaliou-se a influência do emprego de diferentes moldes estruturais (etilenoglicol, dietilenoglicol e polietilenoglicol) durante a síntese, assim como o efeito dos tratamentos térmicos por via convencional ou hidrotérmica (este último envolvendo diferentes tempos de tratamento), e de modificações superficiais pela introdução de cobre à superfície do óxido, sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas, visando a obtenção de catalisadores para aplicações em processos fotocatalíticos heterogêneos, sob irradiação artificial ou solar.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo principal do presente trabalho foi a obtenção de nanopartículas mesoporosas de TiO₂ com atividade fotocatalítica potencializada, através da otimização da rota de síntese empregada (método sol-gel), assim como pela introdução de modificações na superfície dessas nanopartículas, pela introdução de cobre.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas mesoporosas de materiais baseados no dióxido de titânio, através da rota de síntese sol-gel, investigando os efeitos de diferentes parâmetros, como o uso de diferentes glicóis, tipos de tratamento térmico e tempo de tratamento térmico hidrotermal, no sentido de obter óxidos com atividade fotocatalítica melhorada;
- Modificar a superfície do óxido de TiO₂ que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico através da incorporação de cobre, visando ampliar a sua resposta fotocatalítica;
- Avaliar a influência dos parâmetros da síntese sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos materiais sintetizados;
- Caracterizar os óxidos sintetizados, empregando diferentes técnicas como análise termogravimétrica (TG/DTA), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), medidas de área superficial específica BET, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e espectroscopia Raman;
- Avaliar os materiais sintetizados quanto à sua atividade fotocatalítica, em escala de bancada. O fotocatalisador sintetizado que apresentar o melhor desempenho fotocatalítico também terá este parâmetro avaliado por ação de radiação solar, e terá sua atividade fotocatalítica comparada à do catalisador comercial TiO₂ P25.

3. Materiais e métodos

Neste capítulo são descritas as metodologias de sínteses para obtenção dos óxidos de titânio sintetizados com diferentes glicóis, comparando diferentes métodos de tratamentos térmicos (forno tipo mufla e hidrotermal) e a modificação superficial realizada com cobre e as técnicas utilizadas para caracterização das amostras de TiO₂, sob a forma de pó.

3.1. Reagentes

A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados na execução deste trabalho. Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Tabela 1 - Reagentes químicos utilizados nas sínteses sol-gel do TiO₂ puro ou modificado com Cu, caracterizações e ensaios fotocatalíticos.

Reagente	Pureza (%)	Fornecedor
Tetraisopropóxido de titânio P.A	97,0	Sigma-Aldrich
Etileno glicol P.A.	99,5	Vetec
Dietileno glicol P.A.	99,5	Vetec
Polietileno glicol 300	-	Fluka
Nitrato de cobre (II), trihidratado	99,0	Sigma-Aldrich
Acetona	99,5	Synth
Etanol	99,5	Vetec
Ponceau 4R	75,0	Sigma-Aldrich
Tartrazina	85,0	Sigma-Aldrich
Reactive Red 120	-	Sigma-Aldrich
Sulfato de bário P.A	98,0	Vetec
Ácido Sulfúrico, P.A.	95-99	Vetec
Hidróxido de sódio, P.A.	98,0	Vetec
Ácido clorídrico	37	Vetec

3.2. Instrumentação

Na Tabela 2 são apresentados os equipamentos utilizados nas sínteses, caracterizações e ensaios fotocatalíticos.

Tabela 2 – Equipamentos utilizados nas sínteses sol-gel do TiO₂ puro ou modificado com Cu, caracterizações e ensaios fotocatalíticos.

Equipamento	Marca	Modelo	Localização
Estufa de secagem e esterilização	Nova Ética	402N	LAFOT-CM
Forno mufla	Fornitec	N1 100	LAFOT-CM
Centrífuga	Beckman Coulter	ALLEGRA X-22	LAFOT-CM
Agitador magnético	Quimis	Q261A21	LAFOT-CM
Banho ultrassônico	Ultrasonic	USC 1400	LAFOT-CM
Banho ultrassônico de ponta	SONICS Vibra-Cell	VC 505	Eng. Química- UFU
Purificador de água	Millipore	Elix 05	LAFOT-CM
Balança Analítica	OHAUS	Explorer	LAFOT-CM
pH metro digital	Gehaka	PG 2000	LAFOT-CM
Espectrofotômetro UV-Vis	Shimadzu	UV – 1201	LAFOT-CM
Analizador de carbono	Shimadzu	TOC- VCPH/CPN	LAFOT-CM
Banho ultratermostático	Quimis	0214M2	LAFOT-CM
Analizador Termogravimétrico	Shimadzu	DTG-60H	LM-IQUFU
Difratômetro	Shimadzu	XRD-6000	LM-IQUFU
Espectrômetro Raman	Bruker	RFS 100/S	NEEM
Equipamento de fisissorção e quimissorção	Micromeristic	ASAP 2010	CETENE
Microscópio eletrônico de transmissão	Jeol. Thermo scientific	JEM-2100	LABMIC - UFG
Grade de cobre para microscopia CF300 - Cu	Koch Electron Microscopy	-	LAFOT-CM
Radiômetro solar, com detector de UVA	Solar Light	PMA 2100	LAFOT-CM
Espectrofotômetro de feixe duplo	Shimadzu	UV – 1650	LABSIN-IQUFU
Reator fotocatalítico em escala de laboratório	Vidrolabor	-	LAFOT-CM

3.3. Síntese de TiO₂ empregando método sol-gel modificado com diferentes glicóis e diferentes tratamentos térmicos

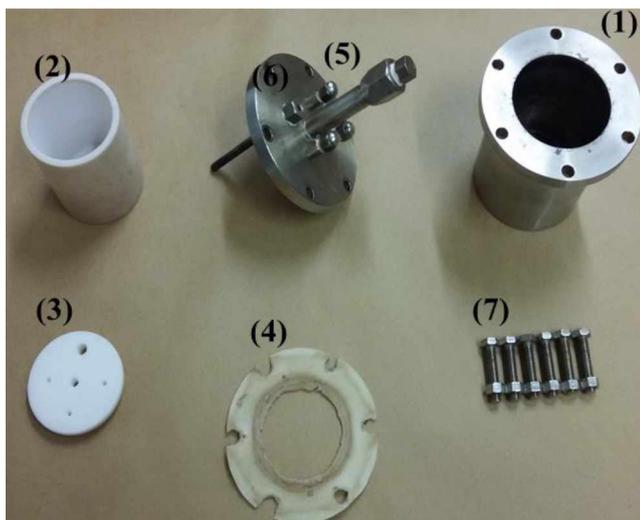
As amostras de TiO₂ foram sintetizadas através do método sol-gel modificado, empregando diferentes glicóis, e tratada termicamente em forno mufla ou em sistema hidrotermal (HT).

Para a síntese, foram utilizados três diferentes glicóis (etileno glicol, dietileno glicol ou polietileno glicol 300). Como precursor de titânio foi empregado tetraisopropóxido de titânio. Na síntese, 50 mL de glicol foram adicionados a 10 mL de tetraisopropóxido de titânio, mantidos sob agitação magnética durante 2h à temperatura ambiente. Em seguida, 10 mL de água e 90 mL de acetona foram imediatamente vertidas nesta solução, a qual foi mantido sob agitação vigorosa a 25°C por 2h. O precipitado branco foi separado com auxílio de uma centrífuga (9000 rpm por 20 minutos), seguida de lavagem com etanol por várias vezes, seguida de lavagem com água destilada por três vezes.

Para os materiais que receberam tratamento térmico em forno tipo mufla, após a lavagem, a parte líquida do material centrifugado foi descartada, e o decantado foi levado em estufa para secagem a 70°C por um período de 24 horas. Posteriormente, foi pulverizado em almofariz de ágata e submetido a análise termogravimétrica (TG/DTA). Definida a temperatura de tratamento térmico, o material amorfo foi levado ao forno mufla, com a seguinte rampa de temperatura: 30°C a 100°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹; mantido a 100°C por 60 minutos; após este período, a temperatura foi elevada a 400°C, com taxa de 10°C min⁻¹, sendo mantido nesta temperatura por 120 minutos.

Para os materiais que receberam tratamento térmico por via hidrotermal, após a lavagem e descarte do sobrenadante, o material decantado foi colocado em recipiente de Teflon (denominado de copo reacional) e levado ao reator hidrotermal (Figura 5), o qual foi mantido em estufa a 200°C por 4 h. Após este tempo, foi seco em estufa por 24 horas, a 70°C. É importante frisar que a solução deve preencher no mínimo 90% do volume total do copo reacional a fim de obter uma pressão em torno de 13,8 bar.

Figura 5 - Partes que compõem o sistema de tratamento térmico hidrotermal: (1) reator de aço inox; (2) recipiente de Teflon (denominado de copo reacional); (3) tampa de Teflon; (4) vedador de Teflon; (5) tampa de aço inox; (6) válvula de segurança e (7) parafusos de encaixe.



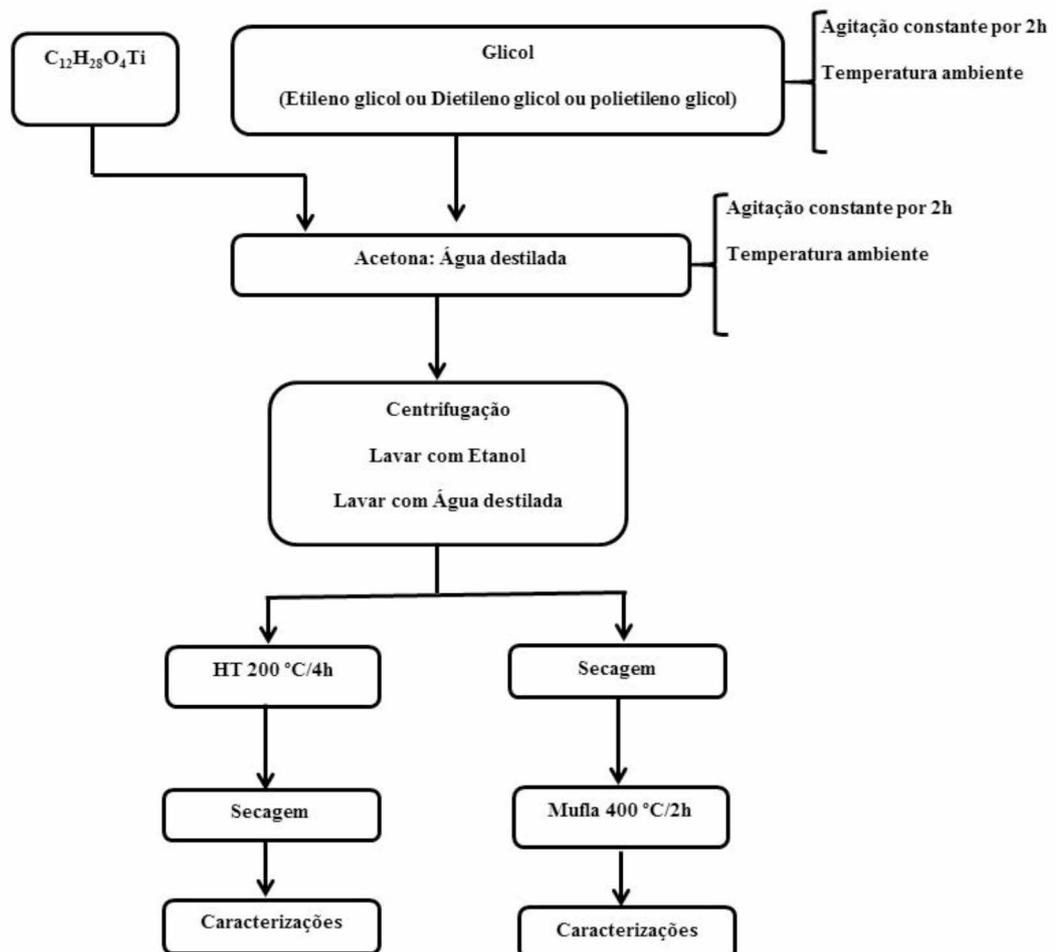
Ao final de cada síntese, os materiais, tanto os produzidos em mufla quanto no sistema hidrotermal, foram resfriados até a temperatura ambiente antes de serem pulverizados.

Com a finalidade de estudar a influência do tipo de glicol, as amostras de TiO_2 foram sintetizadas utilizando etileno glicol, dietileno glicol ou polietileno glicol 300 como moldes estruturais. Na Figura 6 são apresentados os fluxogramas da síntese sol-gel das amostras de TiO_2 envolvendo os dois tratamentos térmicos empregados.

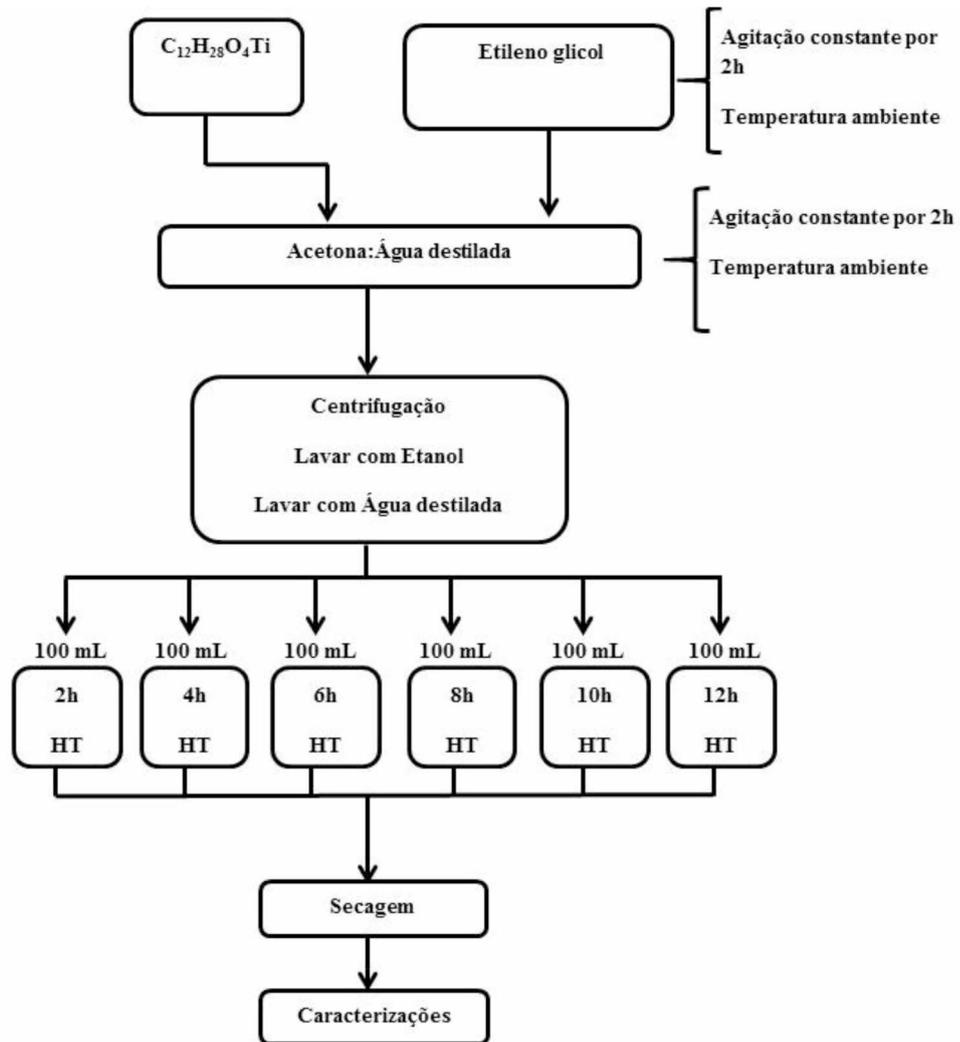
Em uma segunda etapa do trabalho, com o intuito de estudar a influência do tempo de tratamento térmico hidrotermal (HT) sobre as propriedades das amostras de TiO_2 puro, 6 soluções precursoras com etilenoglicol foram obtidas utilizando os mesmos parâmetros de síntese descrito acima, com o tempo de processamento térmico HT de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas a 200°C e posteriormente seco em estufa por 24h a 70°C .

Figura 6 -Fluxograma da síntese do TiO₂ puro pelo método sol-gel, empregando: (a) Diferentes glicóis e diferentes tratamentos térmicos, e (b) Diferentes tempos de tratamento hidrotermal (2 a 12 horas).

(a)



(b)



Fonte: A autora.

Os fotocatalisadores obtidos pelo método sol-gel modificado com diferentes glicóis e diferentes tratamentos térmicos e as condições de síntese, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Fotocatalisadores obtidos, suas condições de síntese e tratamento térmico e respectivas nomenclaturas.

Fotocatalisadores (Nomenclaturas)	Tipo de glicol			Tratamento térmico						
	Etileno glicol	Dietileno glicol	Polietileno glicol	Mufla (400°C/2h)	Tempo de tratamento Hidrotermal (200°C)					
					2h	4h	6h	8h	10h	12h
TiO ₂ G1 M										
TiO ₂ G2 M										
TiO ₂ G3 M										
TiO ₂ G1 HT4										
TiO ₂ G2 HT4										
TiO ₂ G3 HT4										
TiO ₂ G1 HT2										
TiO ₂ G1 HT4										
TiO ₂ G1 HT6										
TiO ₂ G1 HT8										
TiO ₂ G1 HT10										
TiO ₂ G1HT12										

Fonte: A autora.

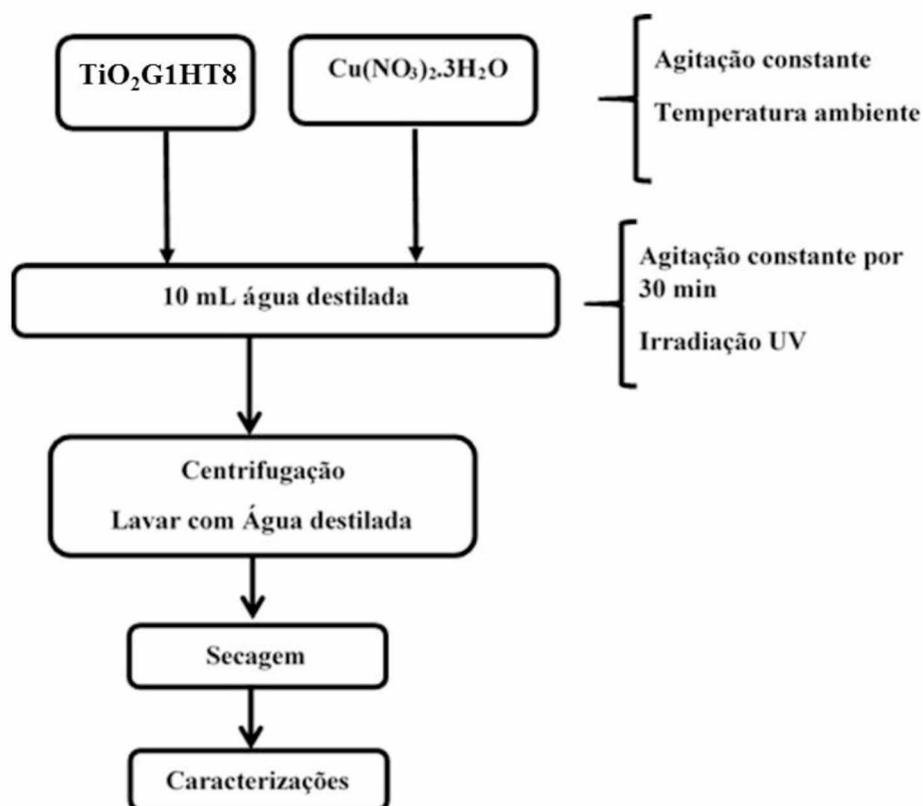
3.4. Síntese das amostras TiO₂ por fotorredução de cobre na superfície

O fotocatalisador sintetizado que apresentou a melhor eficiência fotocatalítica, denominado TiO₂G1HT8, cuja síntese foi descrita no item 3.3, foi modificado por fotodeposição de cobre na superfície do óxido.

A fotodeposição de cobre na superfície do TiO₂G1HT8 foi efetuada por incidência de radiação UV, com a finalidade de reduzir o Cu²⁺ a Cu⁰. O processo de fotorredução ocorreu em suspensão aquosa composta por Cu(NO₃)₂.3H₂O, precursor do metal de transição cobre, e o óxido. Em um béquer contendo 10 mL de água destilada adicionou-se 13,3, 53,3 ou 133 mg de nitrato de cobre (II) para obter, respectivamente as concentrações nominais de 0,5, 2,0 ou 5,0%, de Cu na superfície do TiO₂. Posteriormente,

adicionou-se o fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$ submetendo o sistema à agitação magnética por 5 minutos, obtendo-se os compósitos denominados $\text{Cu } 0,5\%/\text{TiO}_2$, $\text{Cu } 2,0\%/\text{TiO}_2$ e $\text{Cu } 5,0\%/\text{TiO}_2$, identificados por sua cor cinzenta pálida. A fonte de radiação UV foi mantida 15 cm de distância do sistema na posição vertical em relação ao béquer. Em todas as sínteses, a intensidade luminosa da lâmpada UV foi de 20 W m^{-2} , por 30 minutos. Após este período, o óxido resultante foi lavado por 2 vezes com água destilada, com auxílio de uma centrífuga (9000 rpm por 20 minutos). O sobrenadante foi descartado e o material sólido foi seco em estufa a 70°C por 2 horas. Em seguida, foi pulverizado com auxílio de almofariz de ágata. A Figura 7 apresenta o fluxograma da síntese dos compósitos Cu/TiO_2 .

Figura 7 – Fluxograma da síntese das amostras Cu/TiO_2 através do método fotorredução.



Fonte: A autora.

Os fotocatalisadores obtidos pela modificação superficial com cobre e as condições de síntese, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Fotocatalisadores obtidos, suas condições de síntese e modificações superficiais e respectivas nomenclaturas.

Fotocatalisadores (Nomenclaturas)	Tipo de glicol			Tratamento térmico						Modificação superficial com Cu			
	Etileno glicol	Dietileno glicol	Polietileno glicol	Tempo de tratamento Hidrotermal (200°C)						0,5%	2,0%	5,0%	
				2h	4h	6h	8h	10h	12h				
TiO ₂ G1HT8													
Cu 0,5%/ TiO ₂													
Cu 2,0%/ TiO ₂													
Cu 5,0%/ TiO ₂													

Fonte: A autora.

3.5. Caracterização dos fotocatalisadores

3.5.1. Análise termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a um aquecimento controlado, à medida que ocorrem processos como desidratação, decomposição, oxirredução, dentre outros (Ionashiro, 2004).

A caracterização térmica dos fotocatalisadores foi feita por termogravimetria (TG/DTA) empregando um analisador Shimadzu DTG-60H, com precisão de $\pm 5^\circ\text{C}$. Todas as medidas foram efetuadas em atmosfera de nitrogênio empregando um forno, onde as amostras foram adicionadas em cadinho de alumina, com a massa inicial da amostra de aproximadamente 10 mg. A razão de aquecimento foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, com uma varredura de temperatura entre 25 e 600°C .

3.5.2. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET)

A morfologia das amostras (TiO₂ G1M, TiO₂ G1HT4, TiO₂ G2HT4, TiO₂ G3HT4, TiO₂ G1HT8 e TiO₂/Cu 5,0%) foram obtidas com auxílio de Microscópio Eletrônico de Transmissão, Jeol, JEM-2100, Thermo scientific. A análise foi realizada no

Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), na Universidade Federal de Goiás. O preparo das amostras foi realizado a partir de suspensões dos pós em acetona, e dispersos com auxílio de um ultrassom de ponta, a suspensão foi colocada sobre uma grade de cobre e seco ao ar. Os dados de tamanho de partícula foram obtidos com o auxílio do software gratuito *ImageJ*, disponível para aquisição na Internet via: <https://imagej.nih.gov/ij/>.

3.5.3. Difração de raios X (DRX)

A aplicação da técnica de difração de raios X (DRX) no estudo de materiais está relacionada principalmente à caracterização da estrutura cristalina, bem como a obtenção dos parâmetros de rede, tamanho de cristalito, presença de impurezas, entre outros.

O feixe colimado e monocromático dos raios X incidente sobre um material onde os átomos estão arranjados no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas. O fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

onde: n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado e d é a distância interplanar hkl , para uma célula cúbica, dada pela equação:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (7)$$

onde a é o parâmetro de rede e h , k e l correspondem aos índices de Miller (Lessing, 1989).

As medidas de raios X foram realizadas usando um difratômetro XRD-6000 SHIMADZU, e uma fonte monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$), no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. O passo para contagem foi de $0,02^\circ$ e a velocidade de varredura de $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Como padrão de difração foi utilizado silício cristalino. Os difratogramas das amostras sintetizadas foram comparados aos padrões existentes na base de dados JCPDS (Anexo A, B e C).

3.5.4. Método de Refinamento Rietveld

O refinamento dos dados experimentais obtidos no equipamento de DRX pode ser feito empregando o método de Rietveld. O Método de Rietveld (Rietveld, 1969) é um método de refinamento de estrutura cristalina que faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons. É uma ferramenta poderosa e eficaz no estudo de materiais policristalinos, que permite obter, simultaneamente, informações e dados sobre a célula unitária, estrutura cristalina, tamanho médio de cristalito, análise quantitativa de fases e deformações na rede cristalina.

Os parâmetros, tanto de estrutura cristalina, quanto os que estão relacionados com as características físicas das amostras e com as características instrumentais, são refinados até que se obtenha o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o calculado. Os índices χ^2 , R_{wp} , R_{exp} , R_B , R_F e S , fornecem subsídios para avaliar a qualidade do refinamento:

- χ^2 : indica sobre o andamento do refinamento;
- R_{wp} : indica se o refinamento está convergindo, sendo que ele diminui se o refinamento for bem-sucedido;
- R_{exp} = é o valor estatisticamente esperado para R_{wp} ;
- R_F : está relacionado com a estrutura cristalina (tipos de átomo, posições e deslocamentos atômicos);
- R_B : indica a qualidade do modelo estrutural refinado;
- S : é chamado de *goodness of fit* (qualidade do ajuste), deve estar próximo de 1 ao final do refinamento, indicando que os cálculos chegaram o mais próximo possível dos valores experimentais. É dado pela equação 8:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (8)$$

Os cálculos de refinamento das estruturas cristalinas pelo Método Rietveld foram realizados empregando o software “*FullProf*” (Rietveld, 1969). Os ajustes foram realizados usando as funções Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt e assimétrica divergente axial (Paiva-Santos, 2009).

3.5.5. Área superficial específica (BET)

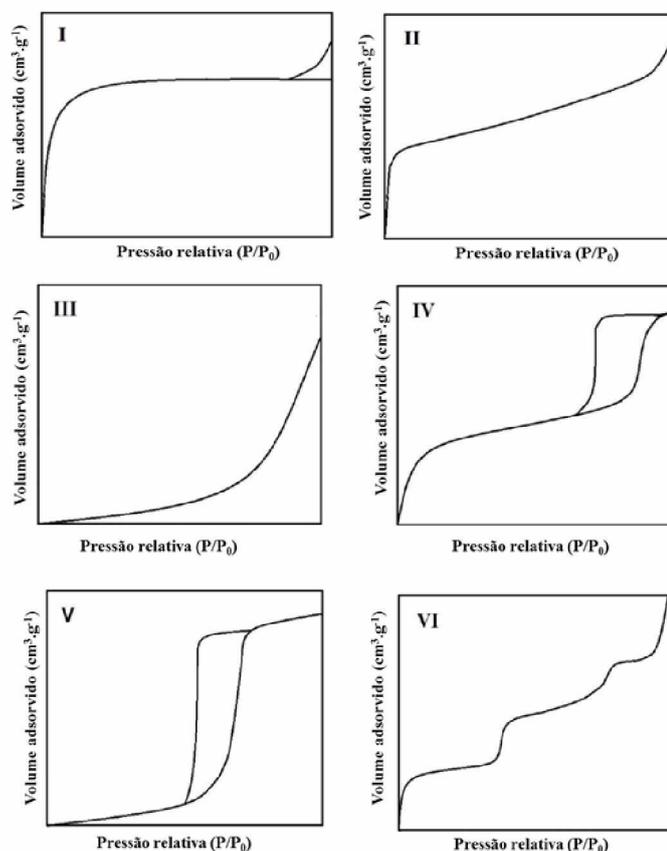
A análise da área superficial específica dos óxidos sintetizados foi realizada a partir da adsorção/dessorção de nitrogênio gasoso, empregando o método Brunauer-

Emmett-Teller (BET). Esses ensaios foram realizados com o intuito de avaliar a relação entre área e a massa de catalisador. Os ensaios foram conduzidos em um equipamento ASAP 2010, marca Micromeritics. Nos ensaios utilizou-se aproximadamente 0,01 g de material previamente seco.

A classificação das isotermas e histereses obtidas foi realizada conforme normas recomendadas pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). De acordo com a IUPAC, um sólido pode ser classificado baseado no valor do diâmetro D de seus poros como: microporoso ($D < 20 \text{ \AA}$), mesoporoso ($20 \text{ \AA} < D < 500 \text{ \AA}$) e macroporoso ($D > 500 \text{ \AA}$) (Gregg e Sing, 1982b).

As características das isotermas de um material são apresentadas na Figura 8. Observa-se que isotermas do tipo I são características de materiais microporosos, e tipo II de materiais não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo III e IV são típicas de materiais em que a interação sólido/gás é fraca, sendo observadas em materiais meso ou macroporosos (Gregg e Sing, 1982b).

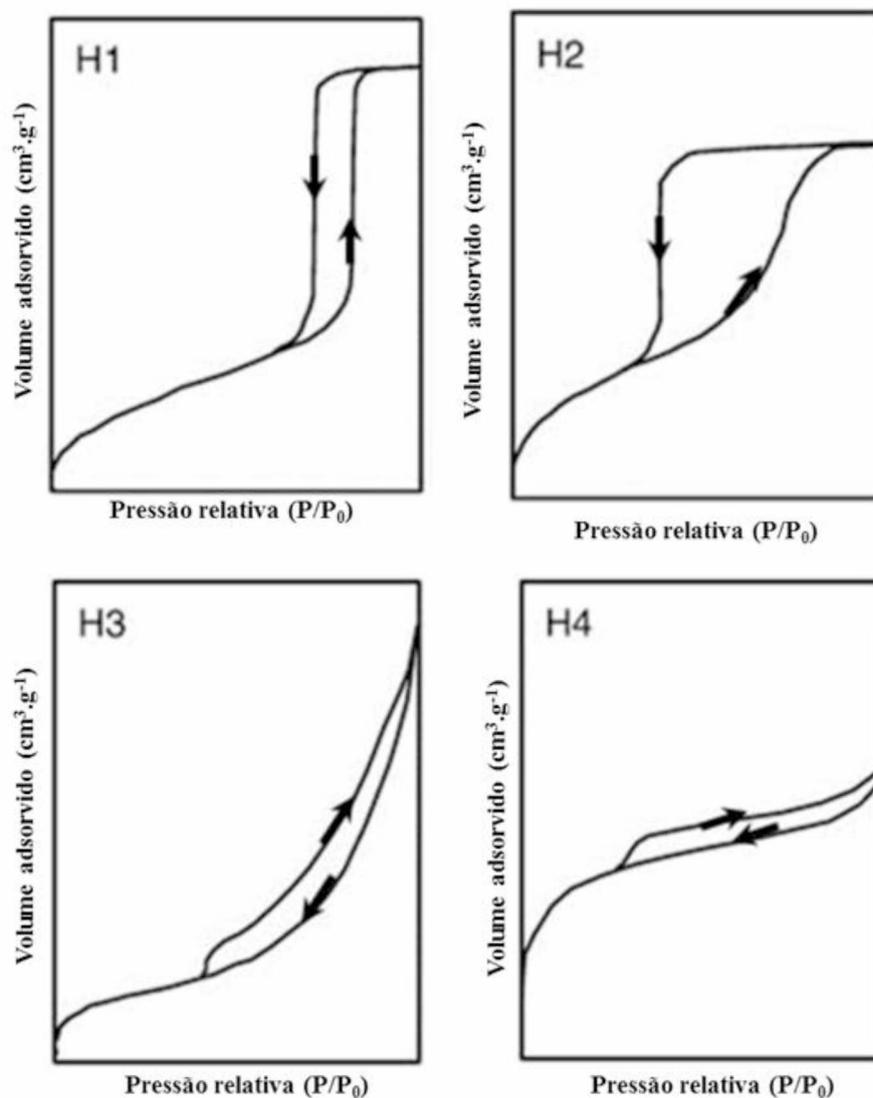
Figura 8 – Representação esquemática dos tipos de isotermas de adsorção (Tipo I ao VI), conforme classificação da IUPAC.



Fonte: (Gregg e Sing, 1982b).

O tipo de “loop” de histerese pode ser classificado como tipo H1, característico de materiais compostos por aglomerados de partículas esféricas com estreita distribuição de tamanho; H2, observado em sólidos que apresentam uma larga distribuição de tamanho de poros e partículas; H3 e H4, observados em sólidos mesoporosos formados por aglomerados de partículas primárias (Horikawa et al., 2011). Na Figura 9 são apresentados os tipos de “loop” de histerese, de acordo com classificação da IUPAC.

Figura 9 - Representação esquemática dos tipos de “loops” de histereses, conforme classificação da IUPAC.



Fonte: (Gregg e Sing, 1982a)

O método de integração numérica de Barret, Joyner e Halenda, BJH (Barrett et al., 1951) foi escolhido para a estimativa do volume, V_{poro} . Assim, a porosidade, PR, foi determinada a partir da equação 9:

$$PR = \frac{V_{\text{poro}}}{\left(1 + \frac{V_{\text{poro}}}{\delta}\right)} \quad (9)$$

Onde δ é o peso específico (para o TiO_2 anatase, $\delta = 3,893 \text{ g cm}^{-3}$).

3.5.6. Espectroscopia Raman

Na medida de espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrômetro Bruker, modelo RFS 100/S. Como fonte de excitação, foi empregado um laser de 1064 nm, com potência nominal de 100 mW. As medidas foram realizadas entre 100 e 1000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.5.7. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As medidas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foram realizadas com o objetivo de estimar o valor da energia do *band gap* (E_{gap}) das amostras sintetizadas. Os espectros de reflectância óptica foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu, modelo UV-1650, utilizando sulfato de bário como referência. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente, no intervalo de 200 a 800 nm.

Os espectros obtidos foram convertidos para expressar a relação entre a função Kubelka-Munk e a energia incidente, Equação 10 (Liu e Li, 2012).

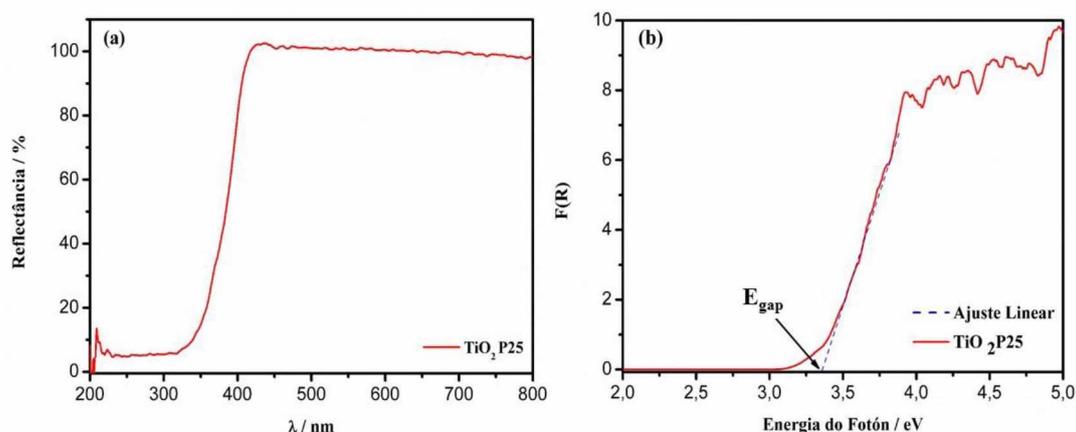
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \approx \frac{k}{s} \quad (10)$$

Onde R é a reflectância difusa absoluta do feixe, e F(R) é a função de Kubelka-Munk (Patterson et al., 1977). Os coeficientes k e s são, respectivamente, os coeficientes de absorção e de espalhamento da amostra analisada. Como s varia de forma muito lenta (Liu e Li, 2012), F(R) fornece uma boa representação do espectro de absorção do material.

Com base em metodologia proposta por (Liu e Li, 2012), foram obtidos gráficos da relação entre F(R) e a energia dos fótons incidentes, expressa em elétrons-volt (eV). A determinação do valor da E_{gap} foi realizada aplicando na Equação 10 os dados obtidos no

espectro de reflectância da amostra de interesse, Figura 10. A partir da curva obtida no gráfico $F(R)$ versus energia do fóton ($h\nu$) foi realizado um ajuste linear com base na extrapolação de uma reta que tangencia a curva. Desta forma, o ponto em que a reta intercepta o eixo das abscissas (energia do fóton) indica o valor de E_{gap} , como mostra a Figura 10(b).

Figura 10 - (a) Espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis e (b) Gráfico derivado do espectro de reflectância difusa (Função de Kubelka-Munk), usado na determinação do valor de E_{gap} de uma amostra comercial TiO_2 P25 na forma de pó.



Fonte: A autora.

3.5.8. Ensaios Fotocatalíticos: Sistemas e experimentos de fotodegradação

3.5.8.1. Ensaios fotocatalíticos em escala de bancada

Os ensaios foram realizados utilizando 100 mg L^{-1} de fotocatalisador e uma concentração de corante equivalente a $12,0 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono orgânico dissolvido (Tabela 5) (Oliveira et al., 2012).

Tabela 5 - Concentração de corante equivalente a $12,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de COD.

Corante	Ponceau 4R	Tartrazina*	Reactive Red 120*
Concentração (mg.L^{-1})	31,2	42,5	43,5

*Usados somente nos ensaios com o fotocatalisador puro que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em escala de bancada, usando um reator anular de vidro borossilicato. O reator possui as seguintes dimensões: diâmetro externo de 6,68 cm, diâmetro interno de 4,44 cm, com interior oco, onde é inserida a lâmpada. Possui um volume útil de 280 mL e altura de 23 cm (Figura 11). O sistema fotocatalítico utiliza uma bomba com vazão $0,142 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ para promover a recirculação do efluente. O efluente passa por uma camisa de resfriamento, e em seguida retorna ao reservatório para iniciar um novo ciclo. O reservatório possui capacidade de até 6 L de efluente. Embora, devido ao volume do reator, o tempo de experimento não corresponda ao tempo irradiado, o sistema foi projetado para que o efluente fosse exposto o máximo possível à luz.

Figura 11 – Visão geral do reator fotoquímico empregado nos ensaios fotocatalíticos efetuados em escala de laboratório.



Fonte: A autora.

Como fonte de irradiação, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (HP) de 400 W, com fluxo fotônico igual a $3,3 \times 10^{-6} \text{ Einstein s}^{-1}$ (Machado et al., 2008).

No reator em escala de bancada foi utilizado um volume fixo de 4 L de efluente. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2,00 L. Um balão foi empregado para preparar a suspensão contendo o fotocatalisador, e outro para o preparo da solução de corante. Essas soluções foram homogeneizadas em banho ultrassônico por 5 minutos, enquanto que as suspensões contendo os fotocatalisadores foram homogeneizadas em ultrassom por 30 minutos. Estas foram, em seguida, transferidas para o reservatório do reator. A mistura foi deixada circulando por mais 5 minutos, sem

irradiação, para garantir a homogeneidade da suspensão. Ainda para garantir a homogeneidade da suspensão aquosa, um agitador foi adaptado ao reservatório.

As soluções contendo P4R e o fotocatalisador foram preparadas imediatamente antes de cada experimento.

O tempo de reação foi limitado em 140 minutos, sendo que a cada 20 minutos de reação, alíquotas foram retiradas e filtradas através de filtros com 0,45 µm de porosidade. As alíquotas coletadas foram, em seguida, submetidas a medidas espectrofotométricas (espectrofotômetro SHIMADZU, modelo 1650PC) e de carbono orgânico dissolvido - COD (TOC-VCPH/CPN SHIMADZU).

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, e os gráficos gerados foram plotados a partir da média dos valores obtidos.

3.5.8.2. Ensaios fotocatalíticos empregando radiação solar

Os ensaios fotocatalíticos utilizando radiação solar foram realizados com alíquotas de 50 mL da mistura contendo o fotocatalisador e o corante, em condições similares às aplicadas nos experimentos em escala de bancada. Essas alíquotas foram irradiadas em placas de Petri fechadas, com diâmetro de 8,5 cm e altura de 1,5 cm, sendo uma placa para cada dose de radiação UVA acumulada. Foram realizados experimentos com e sem agitação, porém como não foram observadas diferenças significativas nos valores de mineralização. Todos os experimentos posteriores foram realizados sem agitação.

Um radiômetro Solar Light, com detector de UVA modelo PMA 2100 foi utilizado no monitoramento da radiação incidente. A dose máxima acumulada foi de 600 kJ m⁻² por conjunto de experimentos. O monitoramento da dose de radiação UVA acumulada permite a reprodutibilidade dos experimentos em diferentes latitudes (Machado et al., 2008).

4. Resultados e discussão

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações estruturais, morfológicas e ópticas das amostras de TiO₂ sintetizadas via método sol-gel modificado, empregando diferentes glicóis. Avaliou-se a influência dos diferentes glicóis (etilenoglicol, dietilenoglicol e polietilenoglicol), tipo de tratamento térmico (forno convencional e hidrotermal) e do tempo de tratamento térmico hidrotermal. O fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico testado para a degradação do corante Ponceau 4R foi modificado na superfície com uso de cobre. Finalmente, a atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados foi avaliada na degradação de um corante em fotocatalise solar.

4.1. Síntese TiO₂ via sol-gel modificado, na presença de diferentes glicóis, com tratamentos térmicos via forno mufla ou hidrotermal

4.1.1. Análise termogravimétrica

Com a finalidade de determinar as melhores condições de tratamento térmico, avaliar as temperaturas de transição de fase e a estabilidade térmica dos óxidos sintetizados, foram realizadas análises térmicas TG/DTA. Inicialmente, o material sintetizado encontra-se amorfo e para que a cinética de transição de fase seja acelerada, é necessário fornecer energia (Ionashiro, 2004; Corcione e Frigione, 2012; Alamgir et al., 2015; Anton e Braga, 2015).

Na Figura 12 (a - c), são apresentadas as variações de massa em função da temperatura, para os óxidos sintetizados, durante a realização das análises termogravimétricas. Os principais eventos de perda de massa nestes materiais ocorreram entre 41°C e aproximadamente 482°C. Uma perda de aproximadamente 23, 53 e 45% da massa inicial foi observada, respectivamente para o TiO₂G1, TiO₂G2 e o TiO₂G3, permanecendo a massa constante posteriormente.

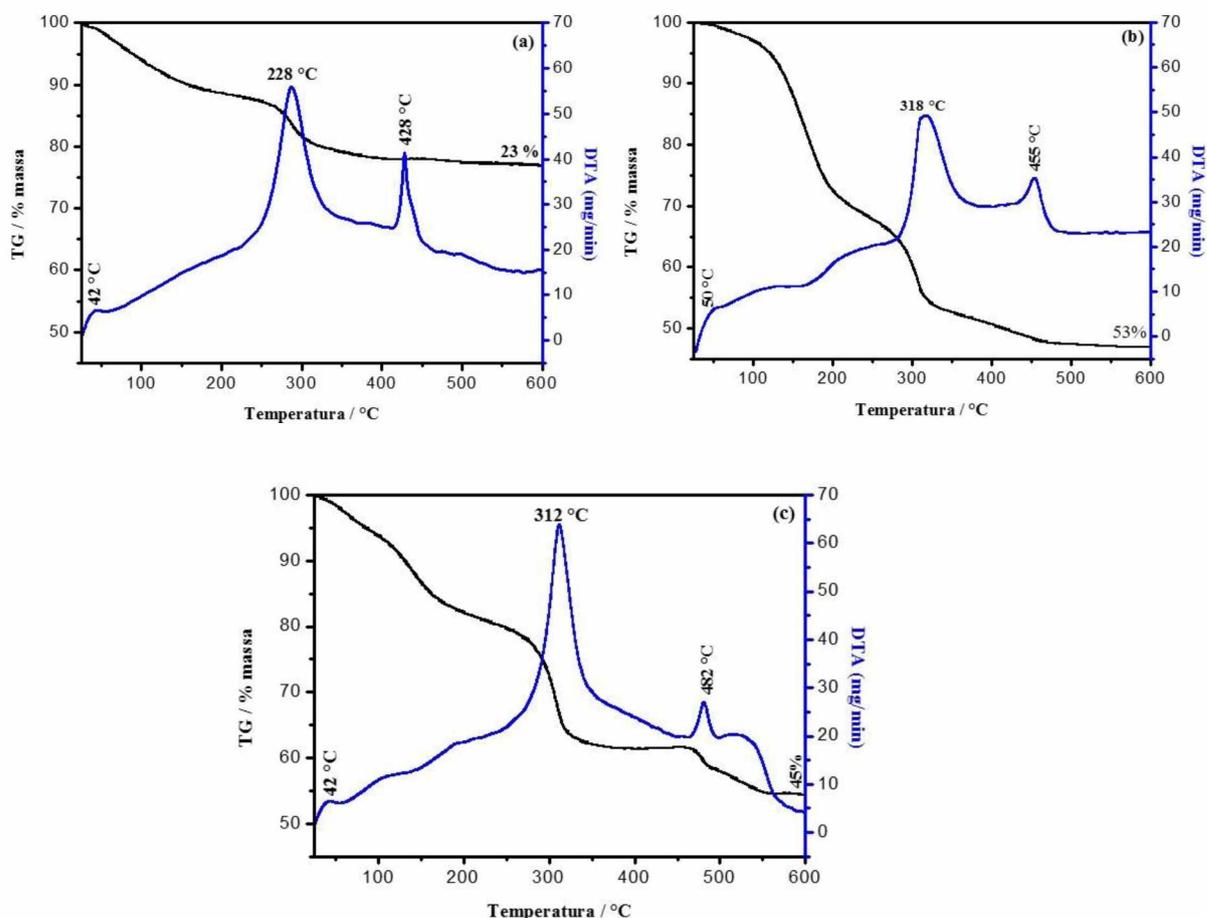
As curvas TG indicam, para todas as amostras, estágios diferentes para a perda de massa. O primeiro estágio está relacionado à dessorção de água fisicamente adsorvida, ainda presente na amostra. O segundo estágio de perda de massa deve-se à perda de água

e espécies quimissorvidas, grupos de solventes orgânicos, como a acetona e fragmentos dos glicóis empregados (Nagaveni et al., 2004; Delekar et al., 2012). O vapor de água é formado por condensação de grupos Ti-OH (Campostrini et al., 2003), de acordo com a seguinte equação:



No terceiro estágio, a perda de massa é menor e está associado à conversão de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ em TiO_2 , indicando início da organização estrutural do sistema. Um quarto estágio é observado para a amostra TiO_2 G3, provavelmente relacionado à perda de massa ainda pela decomposição de matéria orgânica (Delekar et al., 2012).

Figura 12 – Curvas termogravimétrica dos óxidos sintetizados pelo método sol-gel modificado com diferentes glicóis: (a) TiO_2 G1, (b) TiO_2 G2 e (c) TiO_2 G3, sem tratamento térmico.



Fonte: A autora.

A análise por DTA permite acompanhar os efeitos de calor associados com as alterações físicas e químicas da amostra, tais como transição de fase, desidratação, decomposição, processo de oxirredução, entre outros, capazes de causar variações de calor (Ionashiro, 2004; Alamgir et al., 2015). Nas Figuras 12 a-c também são apresentados as análises por DTA. A presença de picos a aproximadamente 41°C está relacionada à dessorção da água adsorvida na superfície. Segundo Viana et al. (Viana et al., 2010), a perda de água estrutural de formação do TiO₂ cristalino ocorre em eventos térmicos a 228°C, 318°C e 312°C. Os eventos a aproximadamente 428°C, 455°C e 482°C, respectivamente para o TiO₂ G1, TiO₂ G2 e TiO₂ G3, são exotérmicos e relacionam-se à organização do sistema, que induzirá possivelmente a formação da anatase. Este evento ocorre a temperaturas maiores para o TiO₂ G3, pois o polietileno glicol, por apresentar maior cadeia hidrofóbica em sua estrutura, tende a promover uma maior desordem estrutural, necessitando em virtude disso, de maior energia para a organização do sistema (Delekar et al., 2012). Dessa maneira, a partir dos resultados de TG/DTA, optou-se por utilizar a temperatura de 400°C para a calcinação em forno mufla das amostras em estado amorfo, por um tempo de 2 h, baseando-se em dados da literatura (Borges, 2015).

O tratamento térmico por via hidrotermal foi efetuado na temperatura de 200°C, visto que a estufa em que o reator é inserido possui uma faixa de trabalho de 50°C a 200°C, não sendo possível exceder este limite de temperatura. Neste método, com o aquecimento do reator, calor é transferido para o óxido que está sendo processado. Associado à elevação da temperatura, tem-se o aumento da pressão no interior do reator, acelerando a transição de fases, dando origem às fases desejadas, conforme será visto nos dados de DRX e espectroscopia Raman.

4.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET)

Os óxidos tratados termicamente em forno mufla e por via hidrotermal são constituídos por aglomerados de nanopartículas aproximadamente esféricas, tal como visualizado nas imagens de HRMET, Figura 13 (a, c, e, g). Os tamanhos médios estimados, a partir das imagens em alta resolução Figura 13 (b, d, f, h) são 10 nm, 2 nm, 3 nm e 4 nm, respectivamente para os óxidos TiO₂ G1M, TiO₂ G1HT4, TiO₂ G2HT4 e TiO₂ G3HT4.

As amostras constituem-se de muitos nanocristalitos, às vezes combinados em aglomerados maiores, dando origem a estruturas mesoporosas. Uma possível causa para a formação de aglomerados é o tipo de tratamento térmico, o que no caso do processamento mufla foi mais pronunciado.

A amostra calcinada em forno mufla (TiO₂ G1M) apresentou o maior tamanho de partícula. Isso ocorre devido ao processo de coalescência por difusão de partículas menores (mais instáveis), visto que essas amostras são primeiramente tratadas em estufa para a obtenção dos pós, e depois submetidas a aquecimento em forno mufla. Com isso, um processo de coalescência deve ocorrer nos contornos das partículas, dando origem a partículas maiores, além de favorecer a formação de aglomerados.

A formação de partículas menores foi observada após o tratamento hidrotermal, o que tende a resultar em partículas com maiores áreas superficiais, o que favorece o emprego desses óxidos em processos fotocatalíticos.

A nucleação das partículas deve ocorrer segundo processo conhecido como Maturação de Ostwald (Li e Zeng, 2007). Este processo consiste na redissolução das partículas pequenas, em suspensão, seguida da formação de partículas com massas maiores, e deposição desses materiais, minimizando a área interfacial, de modo que o material resultante atinja uma condição de maior estabilidade termodinâmica. O mecanismo de crescimento dos nanomateriais é de grande importância, pois o controle do tamanho e da morfologia pode levar a diferentes propriedades e aplicações destes materiais (Ohno et al., 2001).

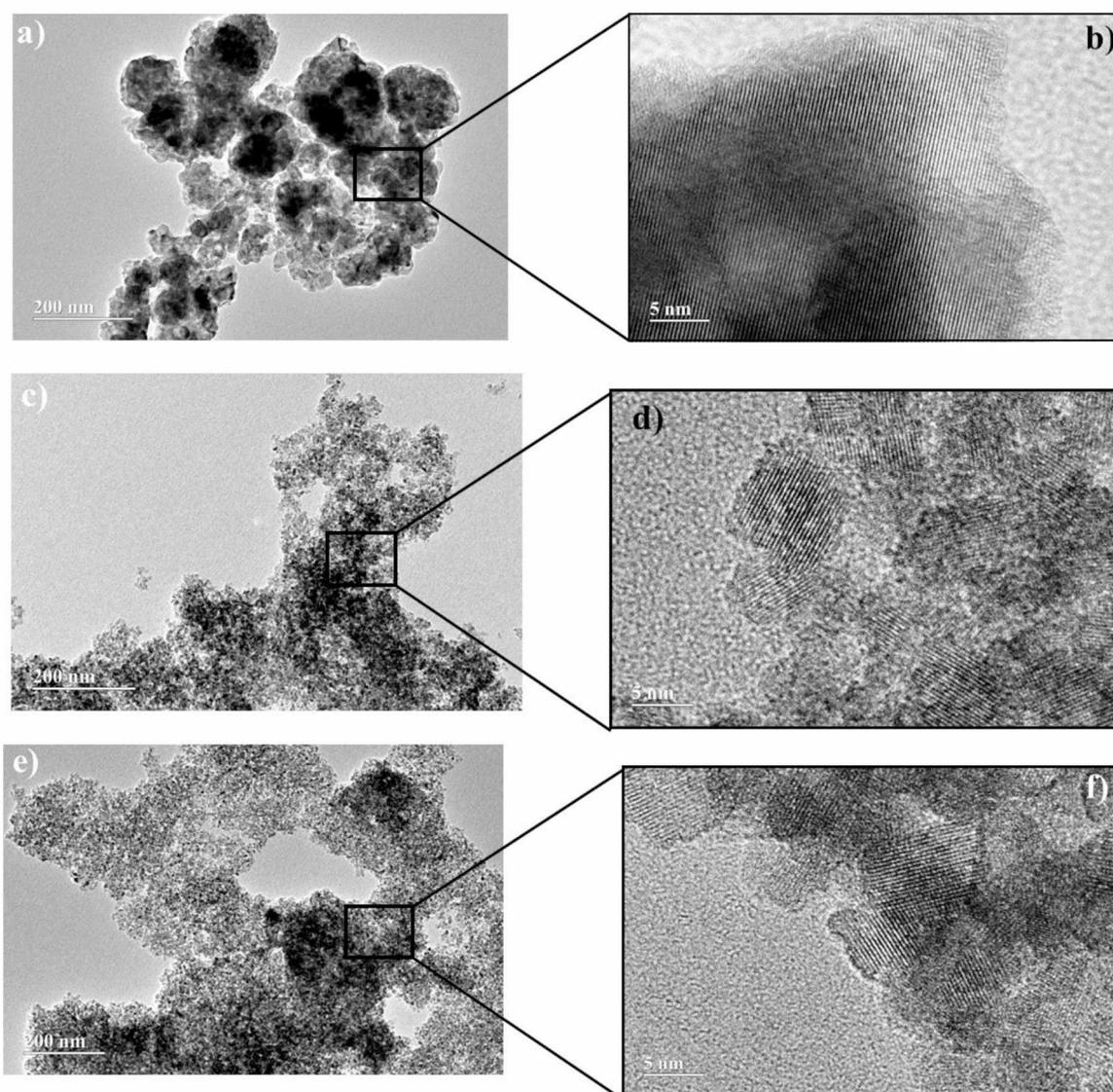
Das imagens tem-se que o uso de diferentes glicóis na síntese influenciou no tamanho das partículas, devido ao aumento da cadeia carbônica ($G1 < G2 < G3$), que resultou em partículas ligeiramente maiores.

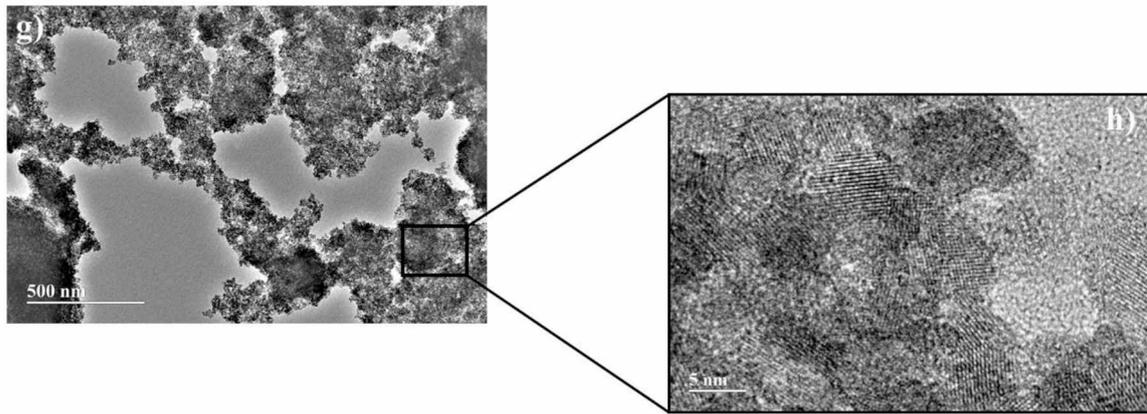
As imagens das nanopartículas em alta resolução indicam elevada cristalinidade, principalmente para amostras tratada termicamente em forno mufla (TiO₂ G1M). Os espaçamentos para todas as amostras foram estimados em 0,35 nm, correspondendo ao plano (101) da fase cristalina anatase, indicando que este é o plano preferencial de crescimento das nanopartículas, e indicado na literatura como a face termodinamicamente mais estável do polimorfo anatase (Wu et al., 2010).

A presença de planos cristalográficos referente a fase cristalina broquita e rutilo não foram verificadas nas imagens HRTEM. No caso da broquita, o espaçamento entre os planos cristalográficos de 0,38 nm, que corresponde aos planos (120) e (111) é muito próximo ao espaçamento da anatase (0,35 nm) (Kobayashi et al., 2007; Di Paola et al.,

2013), causando ambiguidade, estes planos, na presença de maior conteúdo de anatase são sobrepostos pelo plano (101). O espaçamento entre os planos cristalográficos de 0,29 nm da broquita do plano (121) não foram encontrados.

Figura 13 – Imagens de MET das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo método sol-gel modificado: (a) TiO_2 G1M; (c) TiO_2 G1HT4, (e) TiO_2 G2HT4 e g) TiO_2 G3HT4. Imagens MET de alta resolução: (b) TiO_2 G1M; (d) TiO_2 G1HT4, (f) TiO_2 G2HT4 e h) TiO_2 G3HT4





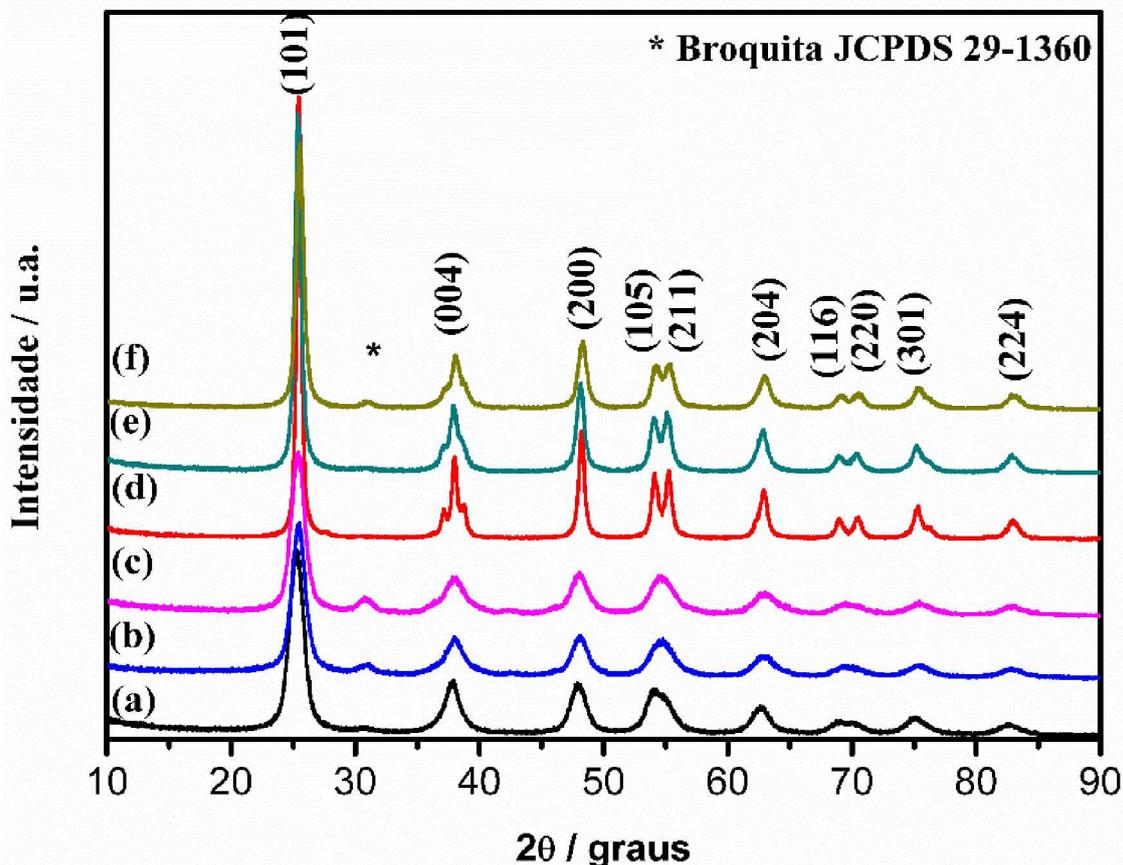
Fonte: A autora.

4.1.3. Difração de raios X

A identificação da estrutura cristalina e da fase referente aos óxidos sintetizados na presença de diferentes glicóis e tratados termicamente por mufla e por via hidrotérmica, foi obtida comparando-se os dados experimentais com as fichas cristalográficas JCPDS 21-1272 (anatase), 29-1360 (Broquita) e 21-1276 (rutilo) (Anexo A, B e C).

Os difratogramas dos produtos obtidos sob diferentes condições de síntese e processamento térmico são apresentados na Figura 14. Os padrões de DRX evidenciam a predominância da fase cristalina anatase para as amostras submetidas ao tratamento térmico por mufla (400°C/2h). No caso do processamento hidrotérmico a 200 °C por 4h, observou-se a presença das fases cristalinas anatase e traços de broquita, confirmada pela presença dos picos em 2θ igual a 25,38° (101) e 30,80° (121), respectivamente. No entanto, para a interpretação dos difratogramas é necessário considerar que o plano cristalográfico (101) do pico de difração da anatase sobrepõe-se com os planos cristalográficos (120) e (111) referentes à broquita, em 2θ igual a 25,34° e 25,69°, respectivamente (Di Paola et al., 2013). Sob as condições de tratamento a que foram submetidos esses materiais, não foi observada a formação da fase rutilo. A formação da fase broquita foi provavelmente um fator crucial na inibição da transformação de anatase em rutilo.

Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas pelo método sol-gel usando diferentes glicóis, para os óxidos tratados termicamente por via hidrotermal (4h a 200°C, P = 13,8 bar): (a) TiO₂ G1HT4; (b) TiO₂ G2HT4 e (c) TiO₂ G3HT4, e usando mufla: (d) TiO₂ G1M; (e) TiO₂ G2M e (f) TiO₂ G3M.



Fonte: A autora.

As fases anatase e broquita predominam em todos os óxidos submetidos ao tratamento hidrotermal, independentemente do tipo de glicol utilizado. Estudos anteriores relatam que as fases anatase, broquita e rutilo podem ser geradas por tratamento hidrotérmico do TiO₂ amorfo a temperaturas definidas e uso de reagentes apropriados (Reyes-Coronado et al., 2008). É reportada na literatura (Luis et al., 2011) a coexistência das fases anatase e broquita para TiO₂ tratado por via hidrotermal a baixas temperaturas. Em temperaturas menores que 600°C, esse tipo de tratamento pode retardar a formação da fase rutilo. O aparecimento da fase broquita em amostras de TiO₂ preparados pelo método hidrotermal está apoiado em estudos anteriores realizados por Lin et al. (Lin et al., 2012), onde é relatada a síntese de broquita sob diferentes condições de síntese.

Li et al. (Li et al., 2007) verificaram que a formação seletiva de diferentes fases de polimorfos de TiO₂ é fortemente dependente das características físico-químicas do sistema, como tipo de precursores, aditivos seletivos de fase, temperatura e tempo de tratamento hidrotermal.

Cihlar et al. (Cihlar et al., 2015) observaram a formação de nanopartículas de TiO₂ com as fases anatase e broquita por hidrólise e (poli) condensação de complexos solúveis de titânio sob condições hidrotermais leves, obtendo compostos eficientes para a produção fotocatalítica de hidrogênio.

A única amostra calcinada em forno mufla que apresentou a presença de traços da fase broquita foi a TiO₂ G3M. Isto pode ser devido ao aumento do grau de polimerização, visto que polietilenoglicol foi utilizado na síntese. Este reagente apresenta uma cadeia carbônica maior que a dos demais, desorganizando o sistema e introduzindo defeitos que resultam na fase secundária.

O tamanho dos cristalitos foi estimado usando a equação de Scherrer (Lessing, 1989), Equação 12, a qual relaciona o alargamento ocasionado nas linhas de difração com a diminuição do tamanho dos cristalitos,

$$TC = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta_{hkl}} \quad (12)$$

Onde:

TC é o tamanho médio do cristalito;

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada do cobre ($K\alpha$) igual a 1,54060 Å;

k é um fator de forma. É um número adimensional, com valor típico de cerca de 0,9, variando com a forma do cristalito. No caso, usou-se $k = 0,94$, considerando forma esférica.

θ é o ângulo de difração de Bragg;

β é a relação da largura à meia altura do pico em 2θ igual a 25,38° (101) de intensidade 100%, corrigida pela Equação 13:

$$\beta^2 = (FWM_{amostra})^2 - (FWM_{padrão})^2 \quad (13)$$

Em que $FWM_{amostra}$ é a largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100%, e $FWM_{padrão}$ é a largura à meia altura de um padrão, no caso SiO₂.

Os valores do tamanho de cristalito estimados para a fase anatase, são 5,88, 6,17, 6,16, 17,6, 12,8 e 10,9 nm, respectivamente para TiO₂ G1HT4, TiO₂ G2HT4, TiO₂ G3HT4, TiO₂ G1M, TiO₂ G2M e TiO₂ G3M. Tais valores estão coerentes com os obtidos por cálculos de tamanho de partículas, realizados a partir do uso de informações obtidas com a aplicação da técnica de MET (item 4.1.2). Como para nanopartículas, a aproximação feita pela equação de Scherrer é insuficiente para fornecer a distribuição de tamanho médio real devido à ausência de periodicidade translacional, a análise por DRX fornece informações acerca do grau de ordem-desordem estrutural de longo alcance, enquanto que a técnica de MET fornece informações de curto alcance.

Para compostos tratados termicamente pelo método hidrotermal, observa-se picos mais alargados (Kim e Kwak, 2007). A largura e definição dos picos de difração está relacionada à cristalinidade do material e tamanho de cristalito (Abazari et al., 2014). Neste caso, o alargamento observado para os picos está relacionado à diminuição do tamanho de cristalito, conforme observados nos valores estimados (Abazari et al., 2014).

O tipo de glicol utilizado não ocasionou alterações significativas sobre o tamanho de cristalito para as amostras tratadas por via hidrotermal, enquanto que o uso de polietilenoglicol levou à diminuição do tamanho de cristalito quanto comparado com as amostras calcinadas via forno mufla (Mutuma et al., 2015). Isto ocorre devido às distorções na rede cristalina com a presença de uma fase secundária (broquita), o que acarreta em tensionamento da rede cristalina, limitando o crescimento.

4.1.4. Refinamento usando o método de Rietveld

Com a aplicação do método de Rietveld, tornou-se possível a utilização de medidas de difração de amostras policristalinas na determinação de estruturas. Neste método, os parâmetros tanto da estrutura cristalina quanto os relacionados às características físicas das amostras e com as características instrumentais, são refinados até que se obtenha o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o calculado (Bose et al., 2003; Pradhan e Dutta, 2005; Paiva-Santos, 2009).

As estruturas cristalinas usadas como ponto de partida para o refinamento foram as fichas cristalinas (*cif*) da anatase e broquita, ICSD-94566 e ICSD-189319, respectivamente. Os gráficos finais obtidos no refinamento são apresentados na Figura 15.

No decorrer do refinamento, observou-se uma diminuição nos valores dos índices χ^2 , R_B , R_F e S . Valores de S próximos a 1 evidenciam a convergência do refinamento, ou seja, o fator de qualidade da análise. Na Tabela 6 estão os índices de qualidade do refinamento e os valores dos parâmetros estruturais das estruturas cristalinas em estudo.

Figura 15 - Gráficos finais obtidos por refinamento Rietveld aplicado aos difratogramas de raios X, obtidos para os fotocatalisadores: a) TiO_2 G1HT4, b) TiO_2 G1M, c) TiO_2 G2HT4, d) TiO_2 G2M, e) TiO_2 G3HT4, f) TiO_2 G3M.

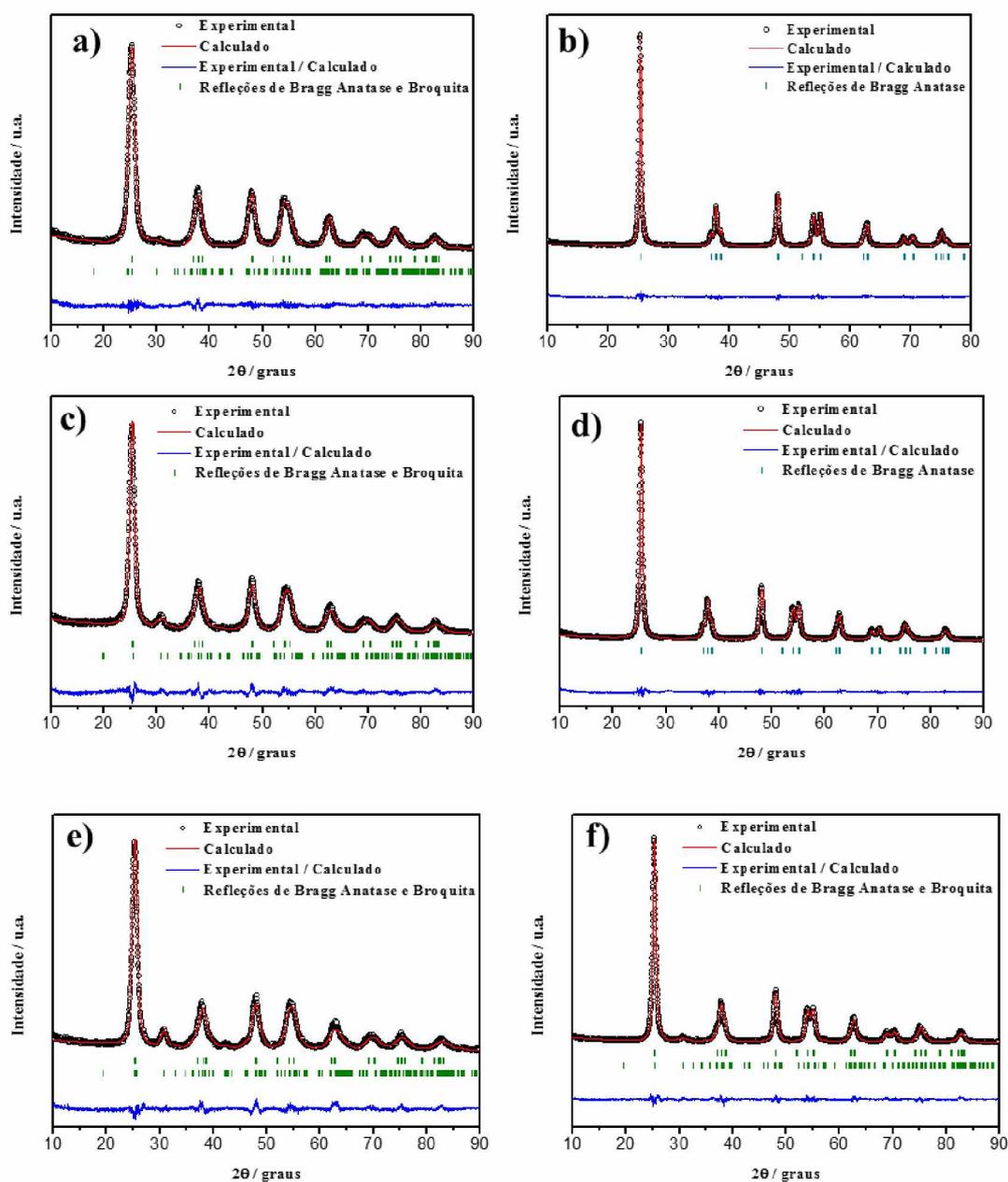


Tabela 6 - Parâmetros obtidos para os óxidos sintetizados, a partir da análise de Rietveld, juntamente com os seus desvios padrão. As letras A e B referem-se, respectivamente, à anatase e à broquita.

Parâmetros	TiO₂ G1HT4	TiO₂ G2HT4	TiO₂ G3HT4	TiO₂ G1M	TiO₂ G2M	TiO₂ G3M
S	1,40	1,47	1,42	1,36	1,40	1,33
χ²	1,98	2,17	2,01	1,84	1,96	1,78
Volume (Å³)	136,553 (A)	136,586 (A)	136,020 (A)	136,232(A)	136,109 (A)	136,113 (A) 261,799 (B)
	278,841 (B)	259,931 (B)	259,802 (B)			
Composição da fase (%)	81,40(A) 18,60(B)	80,08(A) 19,92(B)	79,49(A) 20,51(B)	100,00 (A)	100,00 (A)	82,53(A) 17,47(B)
Cristalinidade (%)	65,21	65,76	64,99	71,72	69,86	69,31
R_b	1,58 (A) 3,58 (B)	2,51 (A) 3,55 (B)	1,89 (A) 4,17 (B)	1,21	2,36	1,16 (A) 2,22 (B)
R_f	0,997 (A) 1,27 (B)	1,39 (A) 1,96(B)	1,30 (A) 2,63 (B)	0,993	2,11	0,949 (A) 1,07 (B)
Deformação (%)	72,19 (0,02) (A)	123,38 (0,09) (A)	137,38 (0,08) (A)	30,45 (0,01)	32,14 (0,01)	75,72 (0,00) (A) 505,44 (0,47) (B)
		221,08 (0,25) (B)	71,38 (0,07) (B)			
Parâmetros de rede para fase de anatase						
a (3.782)*	3,7905	3,7898	3,7920	3,7856	3,7855	3,7859
b (3.782)*	3,7905	3,7898	3,7920	3,7856	3,7855	3,7859
c (9.502)*	9,5042	9,5069	9,4593	9,5065	9,4979	9,4966

* Valores padrão (Diebold, 2003).

A partir dos dados quantitativos fornecidos pelo refinamento, confirma-se a maior presença de fase broquita nas amostras tratadas termicamente por via hidrotermal. Além

disso, observa-se que a percentagem da fase broquita se mantém praticamente constante mesmo com o uso de diferentes glicóis no processo de síntese. Nesses materiais, a deformação da fase anatase aumenta em decorrência do aumento na proporção da fase broquita (Kandiel et al., 2013).

Já para os materiais preparados com tratamento térmico em forno mufla, verifica-se que o uso de diferentes glicóis leva a maiores deformações apenas para a amostra TiO₂ G3M, devido ao uso de polietileno glicol, ocasionando a formação de 17,47% de fase broquita, o que não é observado para demais amostras calcinadas em mufla.

Os parâmetros de rede obtidos indicam uma estrutura mais distorcida para as amostras TiO₂ G3HT4 e TiO₂ G3M, especialmente no eixo c. Isto ocorre devido às deformações causadas na estrutura cristalina da anatase pelo uso do polietileno glicol.

Uma pequena variação no volume de célula foi observada para os fotocatalisadores sintetizados, devido à presença da fase broquita.

Mediante o tipo de tratamento térmico, o aumento da temperatura de calcinação ocasiona um aumento no tamanho de cristalito das amostras, e, por conseguinte, um aumento de cristalinidade, conforme verificado também pela análise das imagens de MET de alta resolução.

A única desvantagem do método de síntese proposto neste trabalho é sua incapacidade de produzir cristais de TiO₂ puros, o que pode limitar algumas aplicações para os pós obtidos. No entanto, em fotocatalise heterogênea e conversão de energia solar, materiais com fases mistas ou semicondutores de óxidos metálicos binários tais como TiO₂-SiO₂-TiO₂ e ZrO₂ são menos suscetíveis a uma recombinação rápida dos pares elétron-buraco e, por isso devem possuir melhores propriedades fotocatalíticas (Murakami et al., 2007; Shao et al., 2013; Tay et al., 2013; Patrocinio et al., 2015).

4.1.5. Propriedades texturais

A área superficial específica influencia nos processos de fotocatalise heterogênea, já que semicondutores com maiores áreas superficiais tendem a apresentar uma melhor resposta fotocatalítica devido a maior probabilidade de sítios ativos por m², permitindo um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte de radiação. É válido destacar que a área superficial não é o único parâmetro que influencia na eficiência de um processo fotocatalítico, sendo outros fatores determinantes, como a fase cristalina, tamanho das partículas, grau de cristalinidade, solubilidade em água e valor da energia de *band gap*,

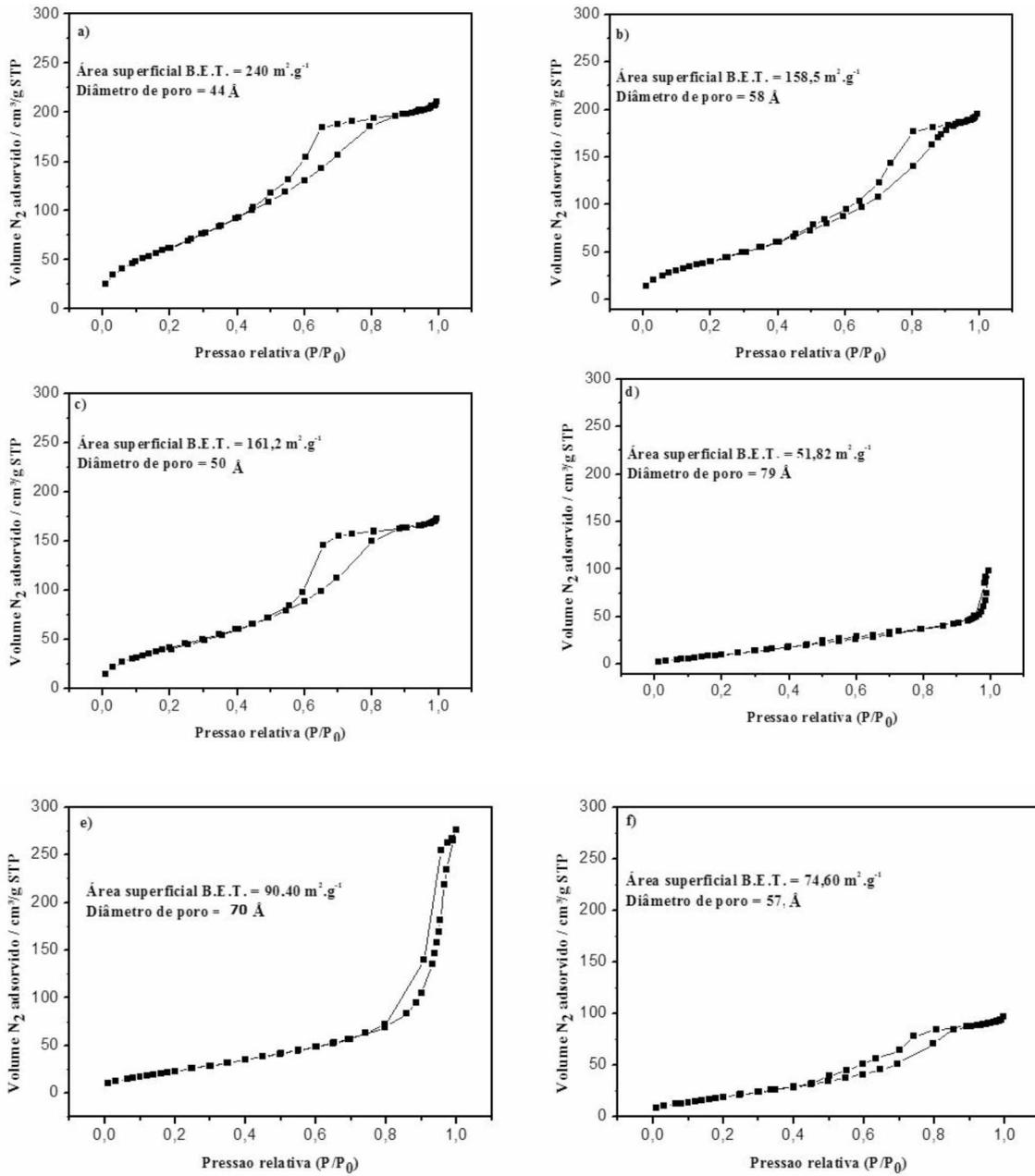
que em conjunto com a área superficial determinam a produção dos pares elétron-buraco, os processos de adsorção/dessorção superficial e, por conseguinte, os processos de oxirredução (Saif et al., 2012).

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂) são apresentadas na Figura 16. Estas, foram classificadas de acordo com as normas da IUPAC (Figura 8), sendo tipo III as amostras TiO₂ G1M e TiO₂ G2M, enquanto que as demais apresentaram um perfil do tipo IV, característico de mesoporos com forte e fraca afinidade e com diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm (Gregg e Sing, 1982a), o que é confirmado pelos dados de porosidade na Tabela 7. Além disso, observa-se nestas amostras a existência de um pequeno “*loop*” de histerese do tipo H3 e H4, característico de sólidos mesoporosos formados por partículas aglomeradas ou agregadas, que originam estruturas tridimensionais como as apresentadas na Figura 16 (Condon, 2006; Machado et al., 2015).

A presença da fase broquita influenciou no perfil da isoterma de adsorção/dessorção, como verificado pelos valores estimados com o método Rietveld. As amostras TiO₂ G1M e TiO₂ G2M apresentam 100% de fase anatase, e são classificadas como tipo III, segundo as normas da IUPAC. A presença de broquita nas amostras tratadas termicamente via hidrotérmal, e as na presença de polietilenoglicol em forno mufla, altera o perfil da isoterma para o tipo IV. Além disso, a presença de broquita acarreta na diminuição dos diâmetros médios dos poros. Em outras palavras, a presença de defeitos estruturais influencia na capacidade de adsorção e na porosidade do material.

As isotermas são divididas em três partes, monocamada, multicamada e condensação capilar (Gregg e Sing, 1982b). Quanto menor a inclinação da multicamada, mais homogênea é a distribuição do tamanho de poros. Dessa maneira, pode-se afirmar que as amostras calcinadas em forno mufla apresentam uma maior homogeneidade na distribuição dos poros. Por outro lado, as tratadas por via hidrotérmal apresentam inclinações muito fortes, sugerindo heterogeneidade na distribuição do tamanho dos poros.

Figura 16 - Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2(g)$ para os óxidos: a) TiO_2 G1HT4, b) TiO_2 G2HT4, c) TiO_2 G3HT4, d) TiO_2 G1M, e) TiO_2 G2M e f) TiO_2 G3M.



Fonte: A autora.

Tabela 7 - Parâmetros texturais obtidos para os óxidos sintetizados por via sol-gel.

Fotocatalisador	Área superficial (m² g⁻¹)	Porosidade (%)	Volume de poro (cm³ g⁻¹)	Diâmetro médio de poro (Å)
TiO ₂ G1HT4	240,0 ± 4,7	30,63	0,33	44
TiO ₂ G2HT4	158,5 ± 2,9	27,78	0,30	59
TiO ₂ G3HT4	161,2 ± 2,4	25,09	0,27	51
TiO ₂ G1M	51,8 ± 2,2	12,43	0,13	79
TiO ₂ G2M	90,4 ± 2,3	12,29	0,13	70
TiO ₂ G3M	74,6 ± 1,8	14,06	0,14	57

Os óxidos submetidos ao tratamento hidrotermal apresentam maior área específica e estrutura porosa, o que deve resultar em amostras mais adequadas para aplicações de fotocatalise heterogênea (Ahn et al., 2013; Mutuma et al., 2015).

Em relação à área superficial BET, a amostra TiO₂ G1HT4 apresentou um valor de 240,0 m².g⁻¹, um valor muito elevado na comparação com os demais óxidos. A amostra TiO₂ G1M, também sintetizada na presença de etilenoglicol, apresentou um valor de 51,82 m² g⁻¹.

As amostras que apresentaram menores tamanhos médios de cristalito e tamanhos médios de partículas, TiO₂ G1HT4, TiO₂ G2HT4 e TiO₂ G3HT4, estimados pela equação de Scherrer (equação 12, pág. 61) e pela análise das imagens de MET, respectivamente, mostraram uma relação inversamente proporcional à área superficial, sugerindo que estas amostras têm as maiores áreas BET.

Quando comparado o tipo de glicol utilizado na síntese com tratamento térmico hidrotermal, o emprego do etilenoglicol resultou em materiais com maiores áreas superficiais. Isso muito provavelmente se deve à maior semelhança entre sua estrutura e a do tetraisopropóxido de titânio, favorecendo a dispersão dos centros de titânio na hidrólise, o que explica a precipitação de longo prazo, que favorece a adesão dos centros dispersos, convergindo para a formação de TiO₂ com maior área superficial. Isso não ocorre para as amostras submetidas a tratamento térmico empregando forno mufla, provavelmente devido a um efeito mais efetivo de coalescência das partículas.

Com o tratamento térmico em mufla, as áreas superficiais e volumes de poros das amostras sintetizadas na presença de diferentes glicóis foram reduzidos. Estes resultados são corroborados pelas análises de MET e DRX, visto que há um aumento na cristalinidade e os mesmos apresentam maiores tamanho de partículas e de cristalitos.

Na Tabela 7 verifica-se também que o aumento da temperatura de calcinação, no tratamento em mufla, promove uma sinterização dos poros, o que leva a uma diminuição nos volumes totais de poros, com um aumento no diâmetro médio dos mesmos e diminuição da área superficial.

A influência mais significativa sobre a área superficial foi em relação ao tipo de tratamento térmico e não ao tipo de glicol utilizado.

Consta na literatura que a área superficial diminui com o aumento da temperatura de calcinação. He et al. (He et al., 2014) relataram que nanopartículas de TiO₂ calcinadas a 250 e 650°C tiveram valores de área BET de 56,2 e 28,9 m² g⁻¹, respectivamente. Khan et al. (Khan et al., 2010), utilizando o método BET para a estimativa da área superficial de nanopartículas de TiO₂, obtiveram valores de 80,1 m² g⁻¹ após calcinação a 400°C e 38,0 m².g⁻¹ em 600°C. Wang et al. (Wang et al., 2011) através da análise BET obtiveram valores de 289,7 m² g⁻¹ e 196,3 m² g⁻¹ e para nanopartículas de TiO₂ submetidas a calcinação entre 150°C e 300°C.

O método de síntese hidrotérmal mostrou-se mais efetivo quando comparado a outros métodos de tratamento térmico, por implicar em menor gasto energético na produção de partículas de TiO₂ com menores tamanhos e maiores áreas superficiais, que geralmente apresentam maior desempenho fotocatalítico, visto que contribuem para uma maior absorção de fótons, além de viabilizar os processos de transferência de carga (Feng et al., 2012).

4.1.6. Caracterização dos óxidos por espectroscopia Raman

A técnica de espalhamento Raman consiste no espalhamento inelástico dos feixes de luz, onde as frequências da luz incidente e da espalhada são diferentes. É uma técnica que permite a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos, fornecendo informações químicas e estruturais do material (Sekiya et al., 2001).

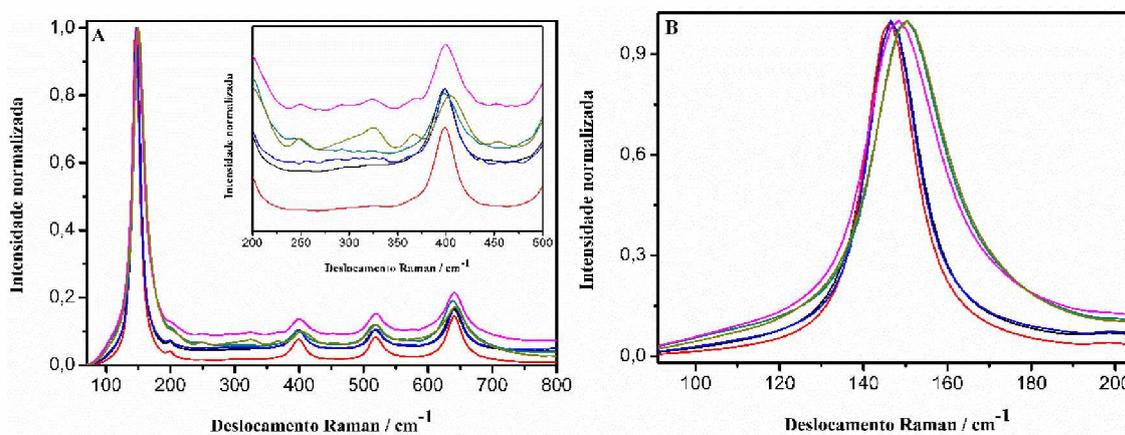
As bandas características do Ti-O-Ti ao longo da rede cristalina situam-se no intervalo entre 400 e 700 cm⁻¹, característicos das fases anatase, rutilo e broquita (Santos et al., 2015b; Wang et al., 2015; Gao et al., 2016).

A estrutura da anatase é tetragonal com grupo espacial $D_{4h}^{19}(I4_1/amd)$. A célula unitária contém duas unidades da fórmula TiO_2 (Evarestov e Panin, 2015). A análise de grupo indica a existência dos modos ópticos com a seguinte representação irreduzível dos modos vibracionais $1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u$. Os modos de A_{1g} , B_{1g} e E_g são ativos no Raman, enquanto que os A_{2u} e E_u são ativos no infravermelho (Sekiya et al., 2001).

A fase broquita tem simetria D_{2h} (grupo espacial P_{bca}) (Nagase et al., 1999). De acordo com a teoria de grupo, 69 modos ópticos podem existir, que podem ser expressos pela representação irreduzível $9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g} + 9A_{1u} + 8B_{1u} + 8B_{2u} + 8B_{3u}$. Os modos A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} são ativos nos Raman, enquanto que os modos B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} são ativos no infravermelho e A_{1u} é ativo tanto no Raman quanto no infravermelho (Tompsett et al., 1995; Su et al., 2008).

Todas as amostras apresentam modos vibracionais típicos da anatase ($3E_g + 2B_{1g} + A_{1g}$), conforme observado na Figura 17. O modo de simetria A_{1g} não pode ser visualizado, provavelmente por estar encoberto pela banda correspondente ao segundo modo, de simetria B_{1g} (Iliev et al., 2013; Fang et al., 2015).

Figura 17 - A) Espectros Raman obtidos para os diferentes óxidos. *Inserto*: Espectros normalizados evidenciando a região dos modos vibracionais da fase broquita. B) Espectros normalizados referentes à simetria E_g , cuja banda principal evidencia o deslocamento das bandas. TiO_2 G1HT4 (—); TiO_2 G2HT4 (—); TiO_2 G3HT4 (—); TiO_2 G1M (—); TiO_2 G2M (—); TiO_2 G3M (—).



Fonte: A autora.

Uma ligeira alteração nos sinais é observada dependendo do tipo de tratamento térmico empregado. As bandas referentes às amostras tratadas termicamente por via hidrotermal são mais alargadas que os observados para os óxidos calcinados em mufla. Esse alargamento está relacionado com a desordem estrutural, devido à presença da fase broquita, evidenciada por DRX e quantificada por refinamento Rietveld. Isto também se relaciona com o tamanho das partículas, pois à medida que o tamanho da partícula diminui, a distribuição de fônons aumenta, ou seja, cada vez mais fônons são confinados na partícula, resultando no alargamento dos picos (Choi et al., 2005; Campos et al., 2012). Estes resultados corroboram com os valores de tamanho de partículas, estimados por análise por HRMET. Esse alargamento das bandas ativas no Raman também está relacionado à concentração de vacâncias de oxigênio em fotocatalisadores, como mostrado por Parker e Siegel (Parker, J. C. e Siegel, R. W. , 1990; Parker, J. C. e Siegel, R. W., 1990). Assim, a análise de Raman indica que a síntese dos óxidos por via hidrotermal, e o uso de polietileno glicol na síntese com tratamento térmico em mufla, induz a formação de vacâncias de oxigênio na superfície do óxido, aumentando a desorganização do sistema.

4.1.7. Medidas de absorção óptica por reflectância difusa

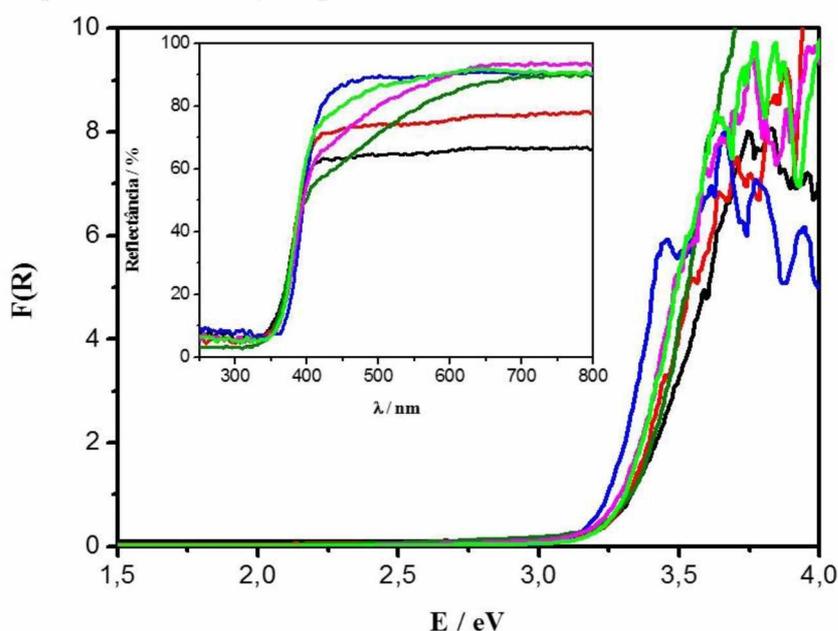
O conhecimento da estrutura de bandas eletrônicas dos polimorfos de TiO_2 é útil para compreender o comportamento fotocatalítico das fases puras e das suas misturas (Mohamad et al., 2015).

Uma vez que o TiO_2 é um semicondutor de *gap* indireto (E_g) (Koffyberg et al., 1979; Cihlar et al., 2015), o *band gap* experimental foi calculado utilizando a Função de Kubelka-Munk (Serpone et al., 1995; Reyes-Coronado et al., 2008). O *gap* indireto é aquele em que o mínimo da BC não coincide com o máximo da BV, e as transições eletrônicas de mínima energia, i.e., energia da ordem do *band gap*, só ocorrem na presença de fônons (Park et al., 2009; Landmann, M.; et al., 2012).

Os espectros de absorção óptica na região do UV-visível das amostras TiO_2 G1HT4, TiO_2 G2HT4, TiO_2 G3HT4, TiO_2 G1M, TiO_2 G2M e TiO_2 G3M, expressos em termos da $F(R)$ vs. energia dos fótons, são apresentados na Figura 18. O segmento linear é extrapolado para interceptar o eixo x e obter o valor do *gap* indireto. A estimativa das energias de E_g é apresentada na Tabela 8.

No entanto, uma simples inspeção nos espectros sugere que os valores de E_g calculados pelo método indireto não correspondem à realidade, visto que a absorção de radiação não se anula para $E < E_g$, a não ser a partir do ponto em que $F(R) \rightarrow 0$. Isto sugere a existência de estados permitidos com energias inferiores às E_g estimadas para os óxidos, ou seja, $E_{g(\text{real})} < E_g$. Assim, considerando o limiar inferior da banda de condução, que ocorre quando $F(R) \rightarrow 0$ (ou seja, os estados com energias menores ou iguais à energia associada a este limiar, são proibidos), os $E_{g(\text{real})}$ foram calculados, sendo seus valores também apresentados na Tabela 8.

Figura 18 - Relação de $F(R)$ versus energia de fóton (E) para os óxidos sintetizados: — TiO_2 G1HT4, — TiO_2 G2HT4, — TiO_2 G3HT4, — TiO_2 G1M, — TiO_2 G2M e — TiO_2 G3M. **Inserto:** Espectros de absorção óptica das amostras.



Fonte: A autora.

Tabela 8 - Energias de *band gap* calculadas para os óxidos sintetizados.

Fotocatalisador	E_g (eV)	λ (E_g) (nm)	$E_{g(\text{real})}$ (eV)	λ [$E_{g(\text{real})}$] (nm)
TiO_2 G1HT4	3,30	376	2,64	470
TiO_2 G2HT4	3,23	384	2,87	432
TiO_2 G3HT4	3,28	378	3,05	407
TiO_2 G1M	3,27	379	2,86	434
TiO_2 G2M	3,25	381	3,00	413
TiO_2 G3M	3,24	383	3,01	412

Os valores das energias de *band gap* (E_g) das amostras de TiO₂ sintetizados encontram-se entre 3,23 e 3,30 eV, ou seja, todos absorvem mais intensamente radiação na região do UV próximo. No entanto, estes fotocatalisadores apesar das altas energias de *band gap* apresentam atividade fotocatalítica significativa na região do visível, como mostrado pelos valores estimados de $E_{g(real)}$.

Os catalisadores TiO₂ G1HT4, TiO₂ G2HT4 e TiO₂ G1M mostram um perfil de absorção de radiação deslocada para a região do visível, com $E < E_g$, e por isto com maior aproveitamento de fótons. Relacionado a estes fatores, somam-se a alta área superficial, cristalinidade e mistura de fases cristalinas do TiO₂, que acabam por potencializar a aplicação fotocatalítica desses óxidos.

As propriedades eletrônicas das partículas se alteram de forma expressiva pela redução do tamanho das mesmas. Assim, novas propriedades podem ser esperadas nas nanopartículas quando comparadas ao *bulk* (Hodes, 2007). A variação de energia em função do tamanho promove o efeito de confinamento quântico e é caracterizada por um aumento na energia de *band gap* indireto (E_g), como pode ser verificado para a amostra TiO₂ G1HT4, que apresenta menor tamanho de partícula e cristalito, conforme estimado pelas análises HRMET e DRX, e E_g (3,30) maior que o do sólido estendido (3,20 eV para o TiO₂) (Kumar e Devi, 2011).

Como apresentado na Figura 18, as energias de *band gap* não dependem da composição do conteúdo de broquita (Tabela 6). Estes valores são similares aos apresentados por sistemas bifásicos anatase/broquita, que dependem da interação entre as duas fases e a fase amorfa remanescente (Shen et al., 2012).

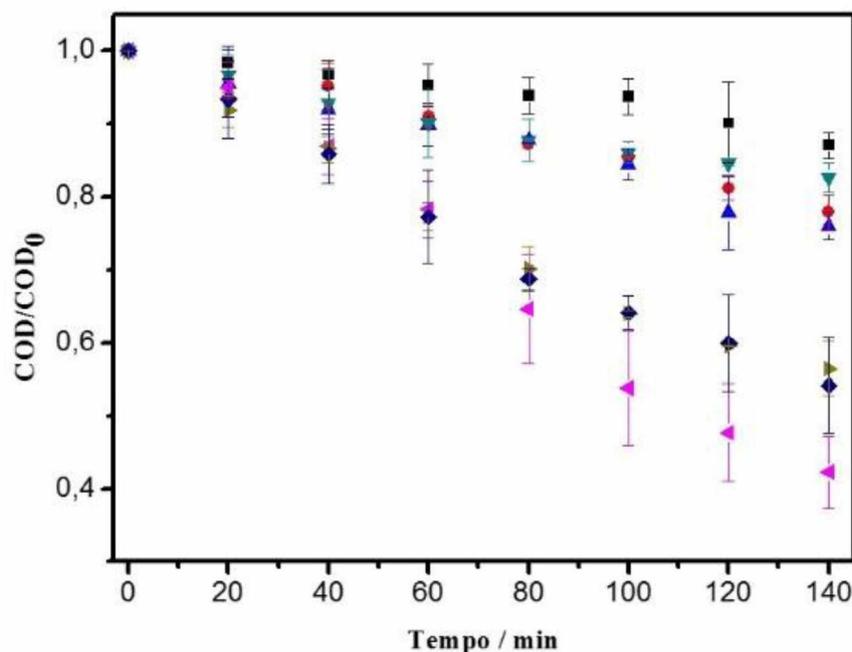
A absorção crescente é observada a partir de 384 nm, e corresponde a transições eletrônicas envolvendo orbitais 2p antiligantes do O²⁻ (BV) e orbitais 3d do Ti⁴⁺ (BC) (Lukac et al., 2007).

Conforme relatado na literatura, a presença de mais de um polimorfo de TiO₂ reduz o efeito de recombinação e aumenta o desempenho fotocatalítico em relação ao TiO₂ puro, que apresenta uma única fase. Acredita-se que a existência de diferentes fases no mesmo fotocatalisador causa um efeito sinérgico, dificultando a recombinação dos portadores de carga (Kumar e Devi, 2011; Boppella, R. et al., 2012; Cihlar et al., 2015).

4.1.8. Ensaios de degradação fotocatalítica do Ponceau 4R

Com a finalidade de definir qual dos óxidos preparados apresenta o melhor desempenho fotocatalítico, estudou-se a degradação do corante P4R sem a correção de pH das suspensões preparadas (pH em torno de 6,9), em escala de laboratório. A Figura 19 apresenta os perfis de mineralização do P4R para cada óxido estudado. Por medida de comparação, o corante foi também submetido a degradação apenas por ação de radiação, quando se alcançou uma mineralização de apenas 13% em 120 min de irradiação. Os valores apresentados na Tabela 9 indicam o grau de mineralização obtido após 140 min de ensaio.

Figura 19 – Avaliação da atividade fotocatalítica dos pós de TiO_2 sintetizados empregando diferentes glicóis e diferentes tratamentos térmicos: (●) TiO_2 G1M; (▲) TiO_2 G2M; (▼) TiO_2 G3M; (◀) TiO_2 G1HT4; (▶) TiO_2 G2HT4 e (◆) TiO_2 G3HT4. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 140 min; $[\text{P4R}] = 31,2 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{Fotocatalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,9$; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W. O símbolo (■) representa a mineralização obtida por fotólise de soluções contendo apenas o corante.



Fonte: A autora.

Tabela 9 - Mineralização e descoloração do P4R em 140 minutos de reação. Constantes cinéticas aparentes para mineralização, k_{app} , nos processos mediados por TiO_2 sintetizado na presença de diferentes glicóis, e sob tratamento térmico hidrotermal ou empregando forno mufla.

Óxidos	Mineralização* / %	k_{app1} / ($\times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$)	k_{app2} / ($\times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$)	Descoloração / %
TiO ₂ G1HT4	58	3,8	7,7	100
TiO ₂ G2HT4	44	4,3	-	100
TiO ₂ G3HT4	46	4,4	-	100
TiO ₂ G1M	23	1,7	-	70
TiO ₂ G2M	24	1,9	-	74
TiO ₂ G3M	17	1,5	-	67

* Por fotólise direta (fotodegradação), alcançou-se 13% de mineralização do corante com 120 minutos de reação.

Os óxidos tratados por via hidrotermal mostraram-se mais eficientes na promoção da degradação e mineralização do corante em estudo. A elevada atividade fotocatalítica desses óxidos deve-se provavelmente às suas maiores áreas superficiais, conforme apresentado na Tabela 7, assim como ao conteúdo de broquita. Apesar da área superficial ser um parâmetro importante para fotocatalise, não é o predominante, pois outros parâmetros físicos e químicos do catalisador também favorecem (Yang et al., 2012).

A calcinação em forno mufla levou a um aumento na cristalinidade dos materiais, conforme visto nos dados de DRX, e a uma diminuição da área superficial, Tabela 6 e 7, respectivamente. Consequentemente, a atividade catalítica desses óxidos foi comprometida pela forma de calcinação (Kandiel et al., 2013).

Nanocompósitos baseados na combinação de semicondutores, e materiais que contenham TiO_2 tanto como anatase e broquita ou anatase e rutilo, permitem o deslocamento dos elétrons de uma fase para outra, levando a uma eficiente separação dos pares elétron-buraco (Shen et al., 2012; Cihlar et al., 2015).

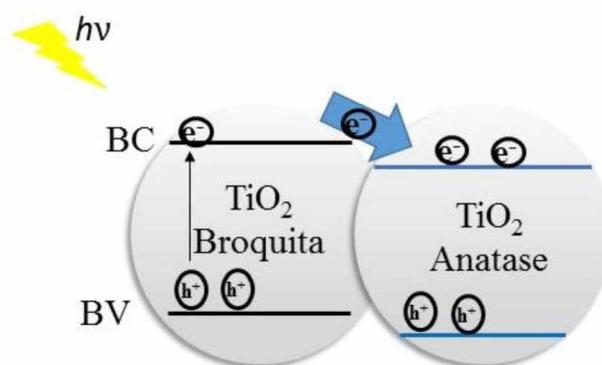
O desempenho fotocatalítico exibido pelas amostras sintetizadas na presença de diferentes glicóis e tratadas termicamente por via hidrotermal pode ser atribuído à coexistência das fases anatase e broquita, à elevada área superficial, mesoporosidade, e

tamanhos de partículas desejáveis. Materiais cristalinos com menores tamanhos de partículas são mais propensos a exibir propriedades fotocatalíticas expressivas (Ohno et al., 2001).

Apesar do TiO₂ G3M apresentar também uma mistura dos polimorfos anatase e broquita, o mesmo não apresentou atividade fotocatalítica significativa, o que provavelmente está relacionado à sua menor área superficial e à desordem estrutural causada pelo uso de polietilenoglicol durante a síntese envolvendo tratamento térmico em mufla.

O aumento da atividade fotocatalítica das amostras que apresentam anatase e broquita pode ser explicado pelo efeito sinérgico entre esses polimorfos (Figura 20). Embora anatase e broquita apresentem E_g muito próximos (Machado et al., 2012), cálculos teóricos mostraram que as energias das BC e BV da fase anatase são ligeiramente mais baixas do que os níveis de energia correspondentes da broquita (Li et al., 2008), sugerindo certa facilidade de migração dos elétrons da broquita para a anatase, pois os buracos ficam mais disponíveis para as reações de oxidação, já que a banda de condução da broquita é cerca de 0,14 eV mais positiva do que a da anatase (Kandiel et al., 2010), implica em transferência interfacial de elétron facilitada. Além disto, a barreira de energia entre os polimorfos tenderá a dificultar a recombinação entre os portadores de carga. Por conseguinte, com tempo de vida ampliado, os buracos na banda de valência da broquita possuem maiores possibilidades de oxidar a matéria orgânica, enquanto que os elétrons “aprisionados” na anatase poderão participar de reações de redução, levando a um aumento da atividade fotocatalítica (Li et al., 2007; Patrocínio et al., 2015).

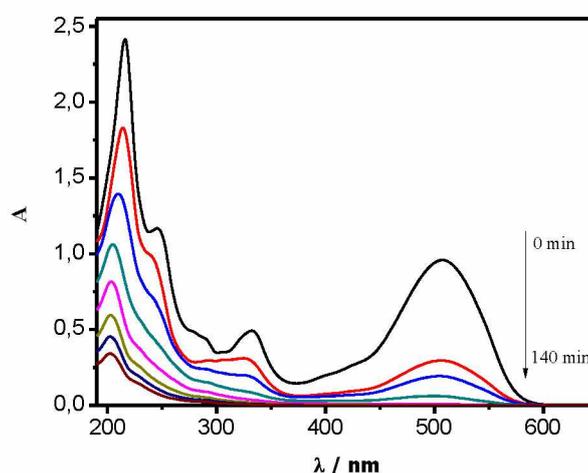
Figura 20 - Diagrama simplificado ilustrando o processo de transferência de elétrons e buracos em TiO₂ constituído pelos polimorfos anatase e broquita.



Fonte: A autora.

A Figura 21 apresenta as mudanças observadas no espectro de absorção de solução contendo o corante P4R durante sua degradação mediada pelo óxido TiO₂ G1HT4. O perfil de absorção dos demais óxidos sintetizados na presença de diferentes glicóis e tratados termicamente por via hidrotermal é semelhante, e pode ser visto no Apêndice A.

Figura 21 – Variação no espectro UV-Vis, observada durante a degradação do corante P4R, monitorada por espectrofotometria. A degradação fotocatalítica foi mediada pelo TiO₂ G1HT4: — 0 min, — 20 min, — 40 min, — 60 min, — 80 min, — 100 min, — 120 min e — 140 min. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



Fonte: A autora.

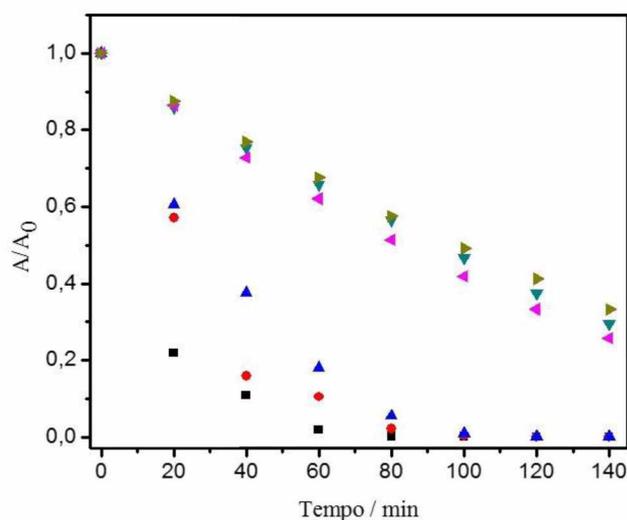
Analisando o espectro apresentado na Figura 21, pode-se observar que ao final do processo fotocatalítico, a banda centrada em 500 nm, referente a uma transição eletrônica com componente majoritariamente $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo as estruturas naftalênicas e o grupo azo, associada à coloração do corante, diminui significativamente. A natureza dessa transição pode ser comprovada mediante cálculos mecânico-quânticos empregando a Teoria do Funcional de Densidade. Detalhes dos cálculos e dos resultados obtidos podem ser visualizados no Apêndice B. Os produtos formados não apresentam novas ou significativas bandas de absorção na região analisada, sugerindo que o processo de degradação não apenas induz a uma rápida descoloração do corante (Tabela 9), mas também deve provocar uma fragmentação significativa da estrutura do corante, e esses

fragmentos não absorvem significativamente na região monitorada do espectro eletromagnético.

Um mecanismo complexo de degradação é esperado nos processos fotocatalíticos heterogêneos. As reações ocorrem inicialmente na interface líquido-sólido, e envolvem espécies reativas geradas na superfície do fotocatalisador excitado, ou por interação direta entre o fotocatalisador excitado e o substrato (Grabowska et al., 2012; Oliveira et al., 2012; Santos et al., 2015a)

A descoloração do corante está provavelmente relacionada com a cisão homolítica do grupo azo. Os radicais hidroxila (HO^\bullet), formados na interface sólido/solução, podem ser um dos responsáveis por este processo (Oliveira et al., 2012). A Figura 22 e a Tabela 9 apresentam os dados de percentagem de descoloração usando os óxidos sintetizados neste estudo. O melhor desempenho observado ocorreu com os óxidos submetidos a tratamento hidrotermal.

Figura 22 – Relação entre a absorbância normalizada e o Tempo de reação para a remoção da cor do P4R intermediada por TiO_2 sintetizado com diferentes glicóis e tratamentos térmicos: (■) TiO_2 G1HT4; (●) TiO_2 G2HT4; (▲) TiO_2 G3HT4; (▼) TiO_2 G1M; (◄) TiO_2 G2M; (►) TiO_2 G3M. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; $[\text{P4R}] = 31,2 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fotocatalisador}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 9$; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

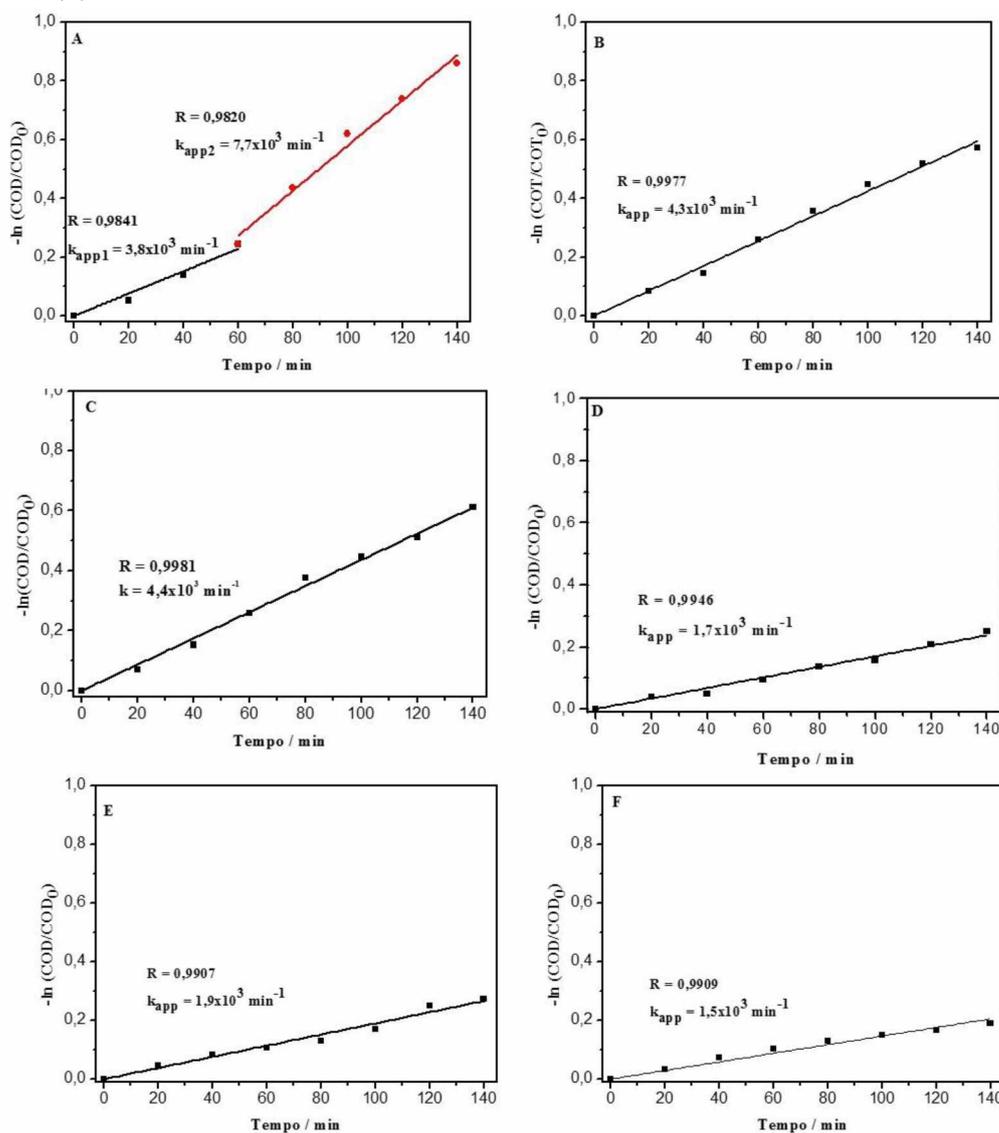


Fonte: A autora.

A Figura 23 mostra que a relação entre o logaritmo da razão COD/COD_0 e o tempo de reação. A oxidação fotocatalítica do P4R segue um perfil cinético de pseudo primeira

ordem. Tem-se sugerido que a degradação da matéria orgânica por fotocatalise heterogênea segue uma cinética tipo Langmuir-Hinschelwood (Hoffmann et al., 1995). As constantes cinéticas são apresentadas na Tabela 9.

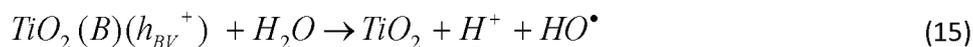
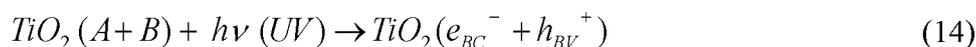
Figura 23 - Logaritmo da relação COD/COD₀ para a mineralização do P4R usando os fotocatalisadores (A) TiO₂ G1HT4; (B) TiO₂ G2HT4; (C) TiO₂ G3HT4; (D) TiO₂ G1M; (E) TiO₂ G2M; (F) TiO₂ G3M.



Fonte: A autora.

Nesses ensaios, constatou-se que apenas 4,0% (Apêndice C) do corante chegou a ser adsorvido, sugerindo que o mecanismo observado é exclusivamente via fotodegradação da matéria orgânica, através da ação de espécies reativas de oxigênio (ERO), como HO• ou O₂•⁻ (Oliveira et al., 2012; Suwarnkar et al., 2014), com ação preponderante do radical HO•, um agente oxidante muito forte (potencial padrão de

redução 2,8 V). De acordo com isso, as reações (14 - 21) - onde TiO_2 (A) é o polimorfo anatase e TiO_2 (B) é o polimorfo broquita - devem ocorrer na interface sólido/solução, resultando na degradação do corante.



O óxido TiO_2 G1HT4 além de apresentar o melhor desempenho fotocatalítico, seguiu um perfil cinético diferente dos demais, visto que o processo ocorre em duas etapas, indicando duas constantes cinéticas para o processo ($k_{app1} = 3,8 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$; $R = 0,9841$, e $k_{app2} = 7,7 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$; $R = 0,9820$). Verificou-se (Figura 22) que a descoloração ocorre mais rapidamente no início da reação sob ação desse fotocatalisador do que com os demais. Isto ocorre porque a disponibilidade de espécies reativas torna-se proporcionalmente superior à medida que a concentração do P4R diminui, visto que a fonte dessas espécies é praticamente constante durante toda a reação fotocatalítica (França et al., 2016). Logo, o P4R deve sofrer uma fragmentação mais rápida no início, o que deve estar favorecendo uma rápida mineralização no segundo estágio da reação.

4.2. Influência do tempo de tratamento térmico hidrotermal na síntese sol-gel na presença de etilenoglicol

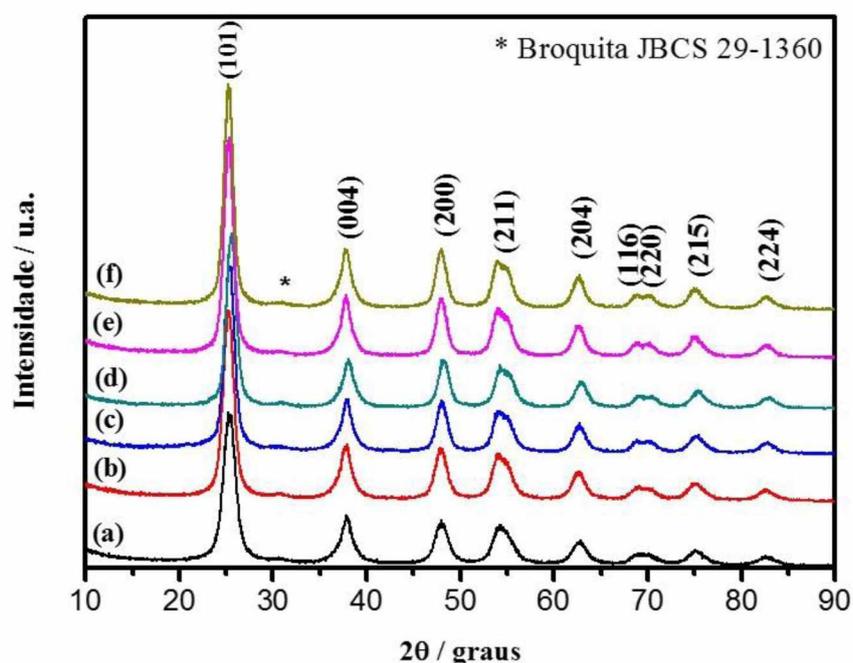
Na sequência deste trabalho avaliou-se o efeito da variação do tempo de tratamento hidrotermal sobre as propriedades estruturais e ópticas do óxido sintetizado na presença de etileno glicol (TiO_2 G1HT4), visto que este apresentou o melhor desempenho fotocatalítico para a degradação do P4R, conforme mostrado no item 4.1.8. Para isto, foram preparados seis óxidos seguindo o mesmo procedimento adotado no preparo do TiO_2 G1HT4, variando o tempo de tratamento hidrotermal. Estas amostras foram

denominadas como TiO₂ G1HT2 (2 horas), TiO₂ G1HT4 (4 horas), TiO₂ G1HT6 (6 horas), TiO₂ G1HT8 (8 horas), TiO₂ G1HT10 (10 horas) e TiO₂ G1HT12 (12 horas).

4.2.1. Análise por difração de raios X dos óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal

Uma vantagem do tratamento hidrotermal é que o tamanho médio das nanopartículas pode ser controlado ajustando o tempo e a temperatura de síntese. A Figura 24 apresenta os picos de DRX em função do tempo de tratamento hidrotermal. Em todas as amostras foram identificados picos de difração correspondentes à fase anatase do TiO₂ (JCPDS 21-1272) e a presença da fase broquita (JCPDS 29-1360). A presença da broquita em todos os tempos de tratamento hidrotermal pode estar relacionada a distorções estruturais impostas por este tipo de tratamento térmico (Naghibia et al., 2014).

Figura 24 - Difrátogramas de raios X do TiO₂ G1HT tratado por via hidrotermal a 200 °C (P = 13,8 bar), utilizando diferentes tempos de tratamento: (a) TiO₂ G1HT2, (b) TiO₂ G1HT4, (c) TiO₂ G1HT6, (d) TiO₂ G1HT8, (e) TiO₂ G1HT10 e (f) TiO₂ G1HT12.



Fonte: A autora.

O tamanho de cristalito associado às amostras foi estimado para a fase anatase empregando a Equação de Scherrer (Lessing, 1989), Equação 12. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 10. Observa-se uma relação direta entre o tempo de tratamento e o tamanho dos cristalitos, tendência esperada em virtude dos processos de agregação-

recristalização. O processo de “engrossamento” é baseado na presença de uma distribuição de tamanho de partículas onde a estabilidade das nanopartículas depende do seu tamanho (Naghbia et al., 2014). Reyes-Coronado et al. (Reyes-Coronado et al., 2008) sugerem que no caso da anatase, o raio da partícula varia de 3 a 6 nm para um processamento hidrotermal a 200°C, sendo que o aumento do tempo de tratamento e da temperatura eleva a taxa de engrossamento da partícula.

A fase broquita pode transformar-se em fase rutilo dependendo das condições experimentais, como por exemplo, o tempo de tratamento térmico. Porém, nas amostras tratadas sob diferentes tempos neste estudo não se observou a formação da fase rutilo, mas sim da fase broquita, independente do tempo de tratamento hidrotermal.

Os dados de raios X foram obtidos por refinamento de Rietveld. A estrutura cristalina usada como ponto de partida para o refinamento foram as fichas cristalinas (*cif*) da anatase e broquita, ICSD-94566 e ICSD-189319, respectivamente. Os resultados são apresentados no Apêndice D. Os principais parâmetros de ajuste são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de qualidade do refinamento obtido pela aplicação do método de Rietveld para a amostra TiO₂ G1HT tratada termicamente a 200 °C (P = 13,8 bar) utilizando diferentes tempos de tratamento hidrotermal (2 a 12 horas). As letras A e B referem-se, respectivamente, à anatase e a broquita.

Parâmetros	R_{wp}	R_B	S	χ²	Composição da fase %	Cristalinidade / %	Tamanho de cristalito / nm
TiO₂ G1HT2	8,85	6,13	1,44	2,08	82,10(A) 17,90(B)	64,43	5,24
TiO₂ G1HT4	8,47	6,01	1,41	1,99	81,40 (A) 18,60 (B)	65,21	5,88
TiO₂ G1HT6	8,13	6,10	1,33	1,78	82,11 (A) 17,89 (B)	66,13	6,37
TiO₂ G1HT8	9,13	6,14	1,47	2,21	90,79 (A) 9,21 (B)	69,13	6,45
TiO₂G1HT10	8,59	6,08	1,41	2,00	93,19 (A) 6,81 (B)	68,00	6,67
TiO₂G1HT12	7,69	6,04	1,27	1,92	95,21 (A) 4,79 (B)	71,00	6,85

Pelo refinamento microestrutural das amostras em estudo, verificou-se uma diminuição nos valores dos índices R_{wp} , R_B e S . Como já mencionado, valores próximos a 1 para o índice χ^2 e S indicam um bom ajuste dos padrões de DRX.

Com o aumento do tempo de tratamento hidrotermal, ocorreu uma maior definição dos picos, denotando um aumento na cristalinidade dos materiais, conforme observado nos dados da Tabela 10.

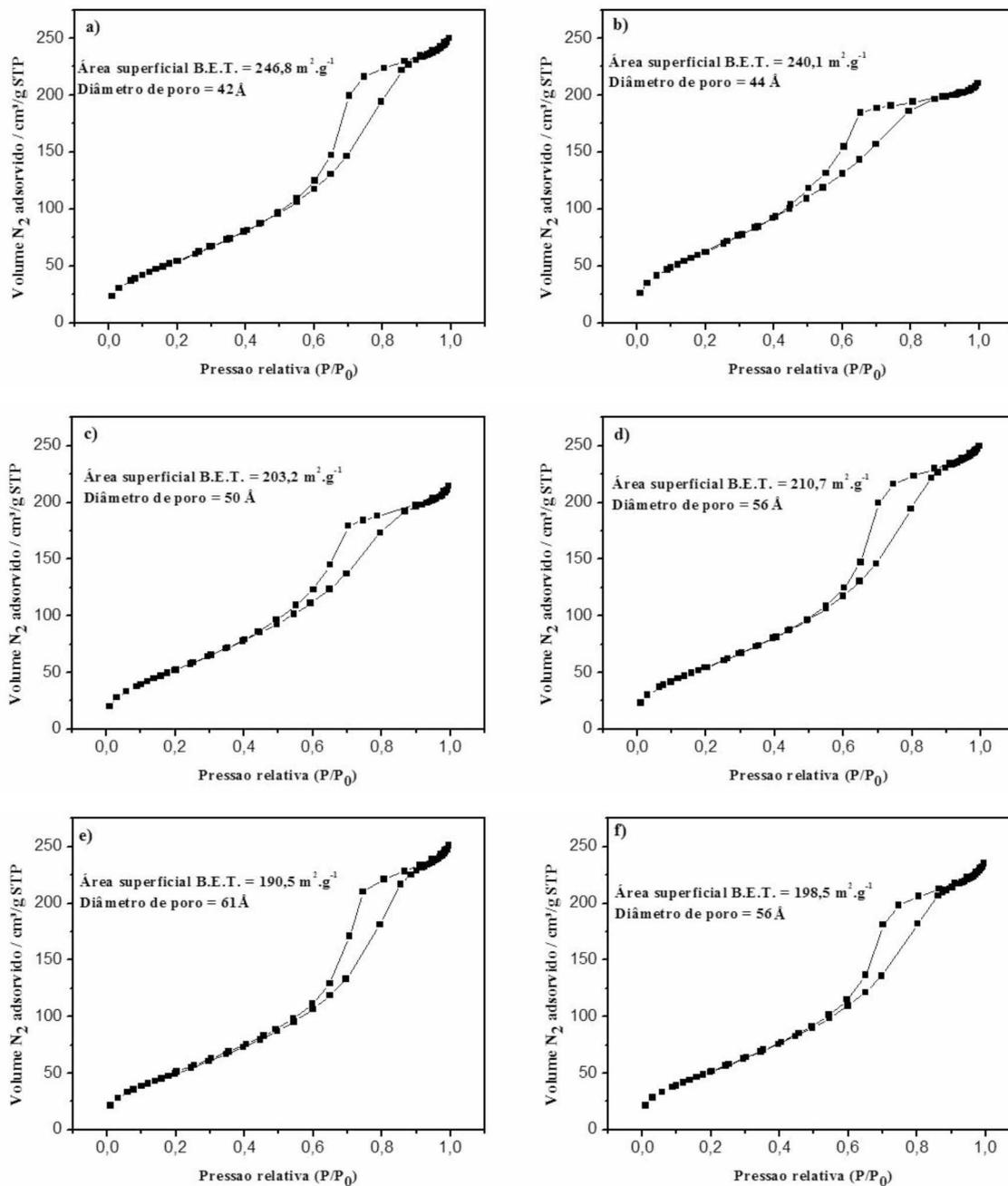
Pelos dados fornecidos pelo refinamento de Rietveld, observa-se que o aumento do tempo de tratamento hidrotermal ocorre concomitante com a diminuição da fração de broquita e aumento da cristalinidade do material. Isto decorre do fato de que o aumento do tempo de tratamento hidrotermal aumenta a solubilidade dos cristalitos e como consequência a cristalinidade, levando à redução na proporção da fase secundária (broquita).

4.2.2. Parâmetros texturais dos óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal

As isotermas de adsorção/dessorção, obtidas para nanopartículas de TiO_2 G1HT tratados (2 h, 4 h, 8 h, 10 h, e 12h), são ilustradas na Figura 25, e mostram um perfil do tipo IV, com curvas de histerese H3, conforme classificação de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), e característica de mesoporos com forte e fraca afinidade. O valor estimado para o diâmetro médio de poros situa-se entre 2 e 50 nm, de acordo com a classificação da IUPAC.

Pelo método BET, foi determinada a área superficial, através das isotermas de adsorção/dessorção, enquanto que a porosidade, volume de poro e diâmetro médio de poro foram estimados pelo método BJH, conforme apresentado na Tabela 11. Os óxidos apresentam elevada área superficial, não afetada pela agregação das partículas.

Figura 25 - Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2(g)$ para os óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotérmal: (a) TiO_2 G1HT2, (b) TiO_2 G1HT4, (c) TiO_2 G1HT6, (d) TiO_2 G1HT8, (e) TiO_2 G1HT10 e (f) TiO_2 G1HT12.



Fonte: A autora.

Tabela 11 – Propriedades texturais para os TiO₂ sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal

Óxidos	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Porosidade (%)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (Å)
TiO ₂ G1HT2	246,8 ± 4,4	15,63	0,16	42
TiO ₂ G1HT4	240,1 ± 4,7	30,63	0,33	44
TiO ₂ G1HT6	203,2 ± 4,8	30,77	0,33	50
TiO ₂ G1HT8	210,7 ± 3,4	35,37	0,39	56
TiO ₂ G1HT10	190,5 ± 3,3	35,37	0,39	61
TiO ₂ G1HT12	198,5 ± 4,3	33,44	0,37	56

Os fotocatalisadores submetidos a tempos de tratamento hidrotermal mais longos (10 e 12h) mostraram menores áreas superficiais, provavelmente devido à maior sinterização dessas amostras e maior tamanho de cristalito, calculado pela aplicação da equação de Scherrer (equação 12, pág. 61).

A amostra TiO₂ G1HT2 apresentou a menor porosidade e volume de poro quando comparado às demais, provavelmente devido ao baixo tempo de processamento hidrotermal, o qual não se mostrou suficiente para a estruturação dos poros. Por outro lado, esse material apresentou a maior área superficial do conjunto. É possível que isto se deva à presença de materiais ainda não convertidos em TiO₂.

4.2.3. Espectroscopia Raman dos óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal

A Figura 26 apresenta os espectros de Raman dos óxidos sintetizados e tratados em diferentes tempos de tratamento hidrotermal. Todas as amostras exibem modos de vibração característicos da fase cristalina anatase (A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g), com o modo A_{1g} sobreposto com o pico em 537 cm⁻¹ do modo B_{1g} (Chen et al., 2005; Iliev et al., 2013; Mathpal et al., 2013; Fang et al., 2015). Os valores da largura-a-meia-altura (FWHM) foram estimados para cada material sintetizado, visto que a largura de banda é muito

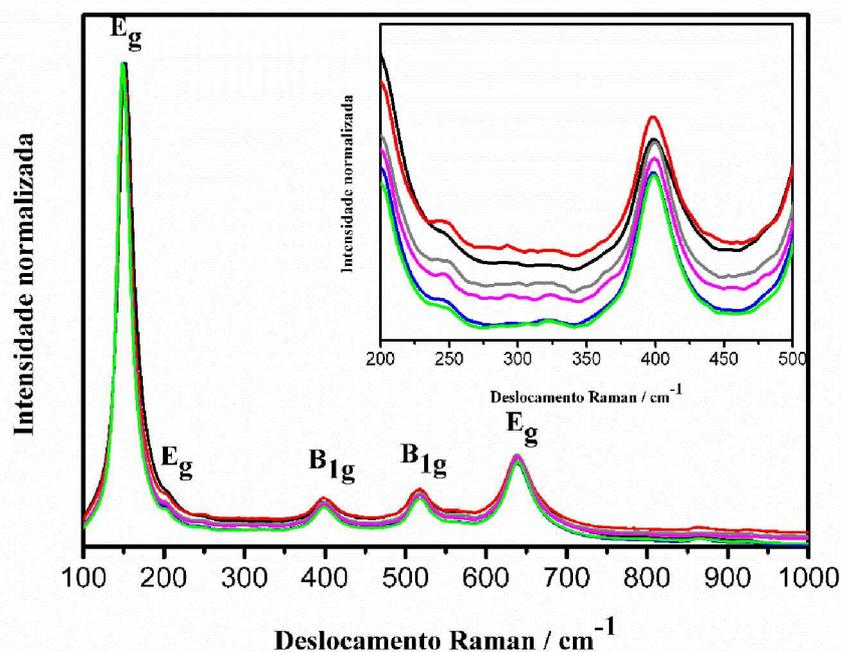
sensível à dispersão de tamanho de partícula e organização estrutural (England et al., 2002). Tomou-se como referência o modo vibracional E_g , assim como seu deslocamento Raman. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Estimativa da largura à meia altura (FWHM) para cada um dos óxidos estudados.

Óxido	FWHM referentes à banda da simetria E_g (150 cm^{-1})	Deslocamento Raman / cm^{-1}
TiO ₂ G1HT2	27,76	153
TiO ₂ G1HT4	24,93	151
TiO ₂ G1HT6	23,20	151
TiO ₂ G1HT8	23,36	151
TiO ₂ G1HT10	23,08	150
TiO ₂ G1HT12	22,55	150

Verifica-se que os valores das larguras à meia altura (FWHM) tendem a sofrer alargamento à medida que se diminui o tempo de processamento hidrotermal, o que pode ser decorrente do tempo de vida finito dos modos vibracionais que as partículas de menor tamanho apresentam, e sua baixa cristalinidade (Chen et al., 2005). Esse comportamento era esperado, visto que as amostras tratadas termicamente em menores tempos hidrotermais tendem a promover desordem na estrutura do TiO₂, limitando o crescimento das partículas, confirmando os resultados obtidos por DRX e HRMET.

Figura 26 - Espectros Raman obtidos para os diferentes catalisadores sintetizados. *Inserto*: Espectros normalizados evidenciando a região dos modos vibracionais da fase broquita: TiO₂ G1HT2 (—); TiO₂ G1HT4 (—); TiO₂ G1HT6 (—); TiO₂ G1HT8 (—); TiO₂ G1HT10 (—); TiO₂ G1HT12 (—).

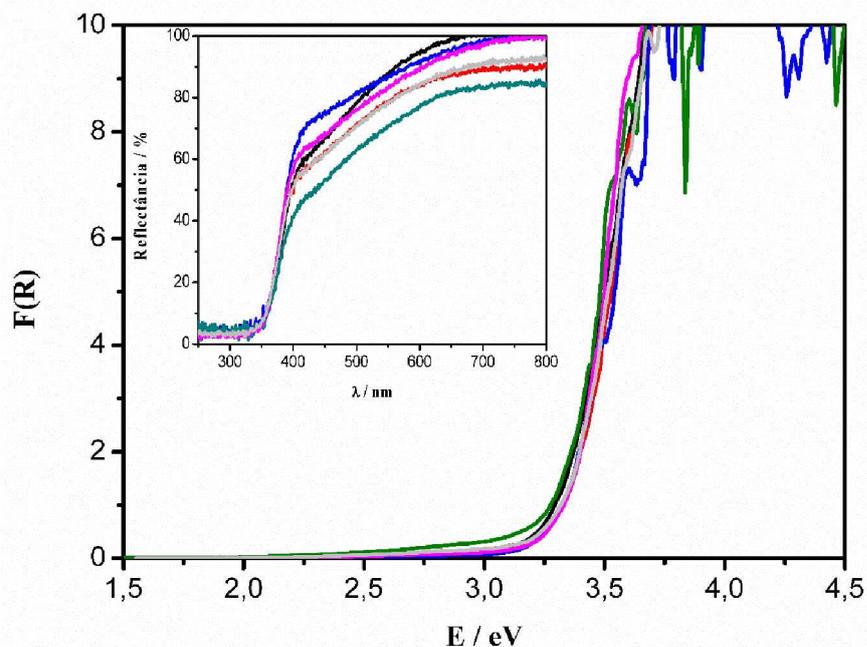


A presença de broquita é confirmada em todas as amostras, evidenciada pelos picos de modos vibracionais no intervalo entre 230 e 350 cm⁻¹, indicado no *Inserto* da Figura 26. Conforme mostrado pelos dados de DRX, Tabela 10, o conteúdo de broquita diminui com o aumento do tempo de tratamento hidrotermal, o que justifica o estreitamento da largura-a-meia-altura observado para o modo vibracional E_g.

4.2.4. Medidas de absorção óptica por reflectância difusa, para os óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, e com diferentes tempos de tratamento hidrotermal

A Figura 27 apresenta os espectros de absorção das amostras TiO₂ G1HT, em função do tempo de tratamento térmico.

Figura 27- Relação entre F(R) e energia do fóton (E) incidente, para os catalisadores: — TiO₂ G1HT2 e — TiO₂ G1HT4, — TiO₂ G1HT6, — TiO₂ G1HT8, — TiO₂ G1HT10, — TiO₂ G1HT12. *Inserto*: Espectros de reflectância difusa das amostras.



Fonte: A autora.

As E_g estimadas usando o método indireto (e tempos de tratamento hidrotérmal) e $E_{g(\text{real})}$, considerando o limiar inferior da banda de condução, que ocorre quando $F(R) \rightarrow 0$ estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Energias de *band gap* e energias de *band gap* reais para os óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotérmal.

Óxido	E_g (eV)	$E_{g(\text{real})}$ (eV)
TiO ₂ G1HT2	3,29	2,76
TiO ₂ G1HT4	3,30	2,66
TiO ₂ G1HT6	3,27	3,00
TiO ₂ G1HT8	3,28	2,10
TiO ₂ G1HT10	3,38	2,70
TiO ₂ G1HT12	3,40	2,79

Observa-se que o perfil de absorção do TiO₂ G1HT8 estende-se até aproximadamente 2,10 eV (cerca de 590 nm), sugerindo ser este um catalisador com capacidade de absorção de radiação deslocada para a região do visível, com maior aproveitamento de fótons com $E_{g(\text{real})} < E_g$, possibilitando, com isto, uma maior gama de

aplicações tecnológicas para este material (Zallen e Moret, 2006; Landmann, M. et al., 2012; Machado et al., 2013a).

Os valores de E_g obtidos usando o método indireto sugerem que as partículas de TiO_2 sintetizadas apresentam efeito de confinamento quântico por tamanho, visto que, os valores de E_g calculados para essas amostras são maiores que o do TiO_2 *bulk* (3,20 eV) (Diebold, 2003; Kumar e Devi, 2011).

Embora uma análise das energias de *band gap* obtidas pelo método indireto possa sugerir uma relação entre esses valores e a relação entre os teores de anatase e broquita, visto que as amostras G1HT8, G1HT10 e G1HT12, que apresentam as menores porcentagens de broquita (Tabela 10) são as que apresentam os maiores E_g , uma análise dos valores reais estimados para as energias de *band gap* mostra que não há qualquer relação entre ambos. Por outro lado, sabe-se que o conteúdo de broquita tende a retardar a recombinação entre os portadores de carga, em razão da barreira energética entre a banda de condução da anatase e da broquita, “aprisionando” os elétrons na anatase e os buracos na broquita (Patrocínio et al., 2015), favorecendo a atividade fotocatalítica (Zhang et al., 2011; Kandiel et al., 2013). No entanto, tal efeito não possui nenhuma relação com o valor da energia de *band gap*.

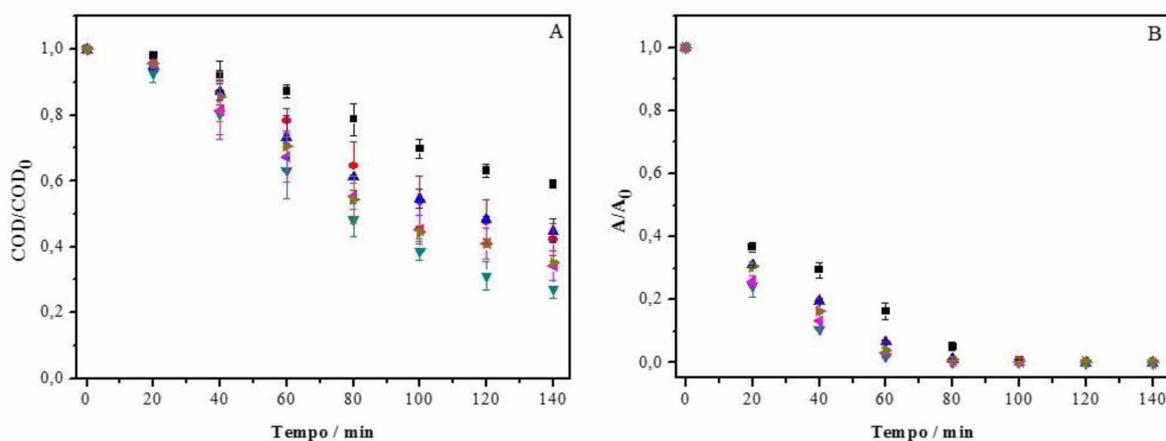
Tem-se estudado este efeito para sistemas anatase/broquita, onde a porcentagem de broquita foi variada 9,5 a 95% (Shen et al., 2013), neste estudo, a atividade fotocatalítica do TiO_2 foi avaliada pela degradação do corante Rodamina B e a mistura de fase que exibiu o maior desempenho foi o catalisador que possui 53,4% de broquita e 46,6% de anatase. De modo a ampliar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , uma boa porcentagem de broquita em um material constituído por anatase e broquita, situa-se em 20 e 40% (Boppella et al., 2012). Estas porcentagens são dependentes do método de síntese (Di Paola et al., 2013; Cihlar et al., 2015). Shen et al., (Shen et al., 2012) sintetizaram nanopartículas de TiO_2 , a partir do aquecimento a 200°C de uma suspensão obtida pela adição de ácido tartárico e NaOH a uma solução aquosa de $TiCl_3$. O controle do conteúdo de anatase e broquita foi feito pela variação da razão molar entre o ácido tartárico e o Titânio. A amostra contendo o menor conteúdo de broquita (21,3% de broquita e 78,7% de anatase) apresentou a maior atividade fotocatalítica na degradação do corante Rodamina B, quando comparada aos catalisadores contendo broquita ou anatase em suas formas puras.

4.2.5. Ensaios de fotodegradação do Ponceau 4R empregando os óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal

A ação fotocatalítica dos óxidos tratados em diferentes tempos de tratamento hidrotermal foi estudada através do monitoramento da degradação do corante Ponceau 4R. Esses ensaios também ocorreram usando suspensões aquosas sem ajuste do pH do meio. O pH medido foi de cerca de 6,9.

A Figura 28 apresenta dados relativos à mineralização e descoloração do P4R em reação fotocatalítica mediada pelos óxidos sintetizados na presença de etilenoglicol, com diferentes tempos de tratamento hidrotermal.

Figura 28 – Curvas de mineralização (A) e descoloração (B) do P4R, por via fotocatalítica, em reações induzidas pelos TiO₂ sintetizados e tratados por diferentes tempos de processamento hidrotermal: (■) TiO₂ G1HT2; (●) TiO₂ G1HT4; (▲) TiO₂ G1HT6; (▼) TiO₂ G1HT8; (◄) TiO₂ G1HT10 e (►) TiO₂ G1HT12. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



Fonte: A autora.

A descoloração observada, através do emprego de todos os fotocatalisadores, foi de 100%, estando diretamente relacionada à cisão homolítica da ligação azo. Os radicais

hidroxila formados na interface TiO₂/solução devem ser um dos principais responsáveis por este processo (Oliveira et al., 2012; Santos et al., 2015a).

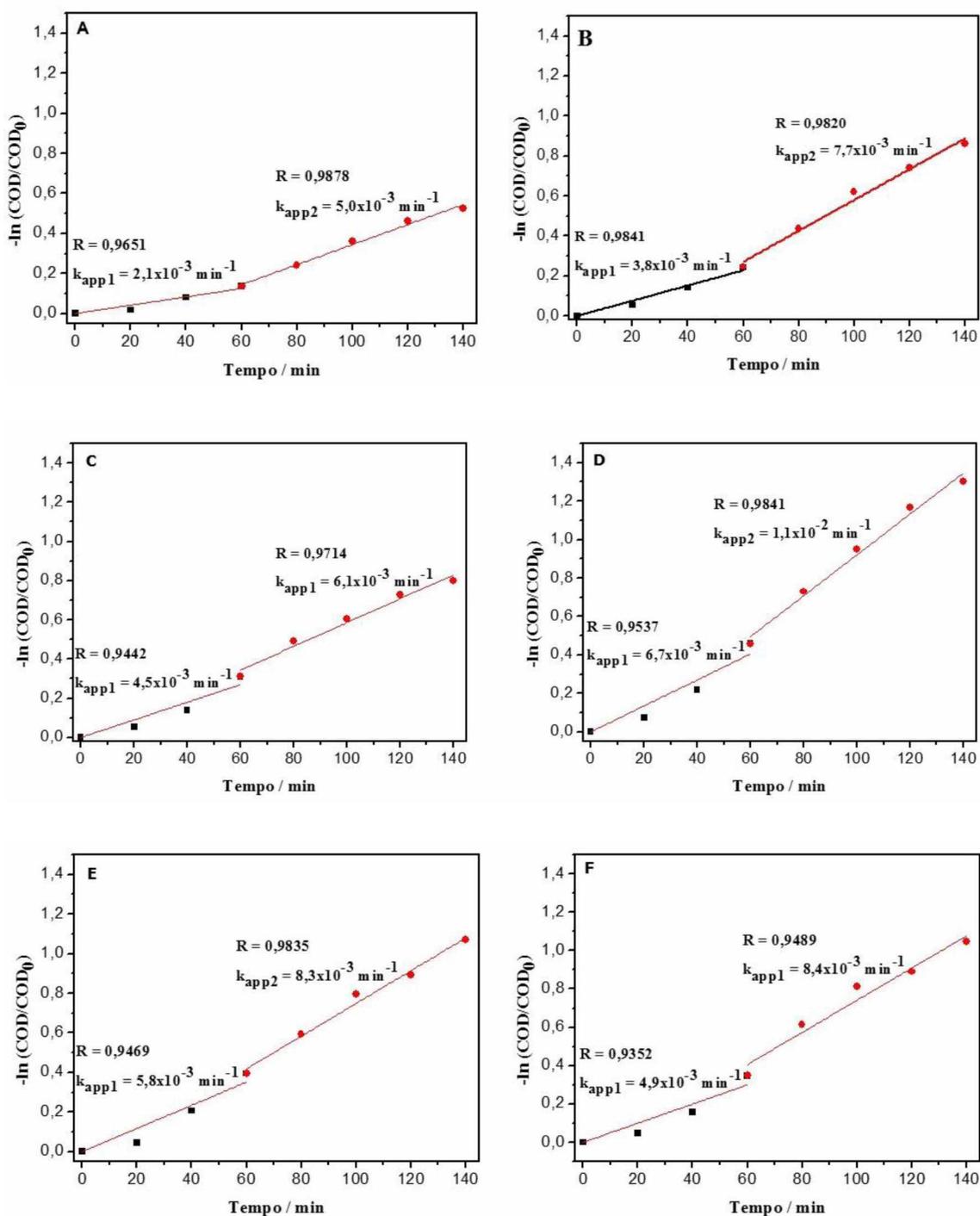
A mineralização mostrou-se dependente do tempo de tratamento hidrotermal, atingindo um máximo com o óxido tratado por 8 horas (TiO₂ G1HT8), quando se obteve uma mineralização de 73%, com uma constante aparente de mineralização de $11 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ ($R=0,9841$), seguido de declínio para tempos maiores que este, sugerindo que o controle do tempo de processamento hidrotermal é fundamental para a obtenção de óxidos com atividade fotocatalítica otimizada. A Tabela 14 mostra os dados numéricos correspondentes à mineralização do P4R em 140 minutos de irradiação, e as respectivas constantes aparentes de mineralização.

Tabela 14 – Totalização dos resultados obtidos na mineralização do P4R por via fotocatalítica (porcentagens de mineralização e constantes cinéticas aparentes para mineralização, k_{app}), obtidos em 140 minutos de reação. Os catalisadores foram sintetizados via sol-gel e tratados em diferentes tempos de processamento hidrotermal.

Fotocatalisador	Mineralização / %	$k_{app1}/$ ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)	$k_{app2}/$ ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)
TiO ₂ G1HT2	41	2,1	5,0
TiO ₂ G1HT4	58	3,8	7,7
TiO ₂ G1HT6	55	4,5	6,1
TiO ₂ G1HT8	73	6,7	11
TiO ₂ G1HT10	66	5,8	8,3
TiO ₂ G1HT12	65	4,9	8,4

As constantes de mineralização observadas, apresentadas na Tabela 14, assim como os perfis cinéticos, Figura 29, indicam que a mineralização segue uma lei de velocidade de pseudo primeira ordem com relação à concentração de P4R, e que o processo ocorre em duas etapas com duas constantes cinéticas aparentes. Para todos os catalisadores sintetizados, verificou-se que a k_{app1} é menor no intervalo entre 0 e 60 min, aumentando no segundo estágio, já que a disponibilidade de ERO torna-se superior à medida que o P4R sofre fragmentação (Santos et al., 2015b; França et al., 2016).

Figura 29 – Logaritmo do grau de mineralização do P4R em reações usando os fotocatalisadores (A) TiO₂ G1HT2; (B) TiO₂ G1HT4; (C) TiO₂ G1HT6; (D) TiO₂ G1HT8; (E) TiO₂ G1HT10 e (F) TiO₂ G1HT12. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



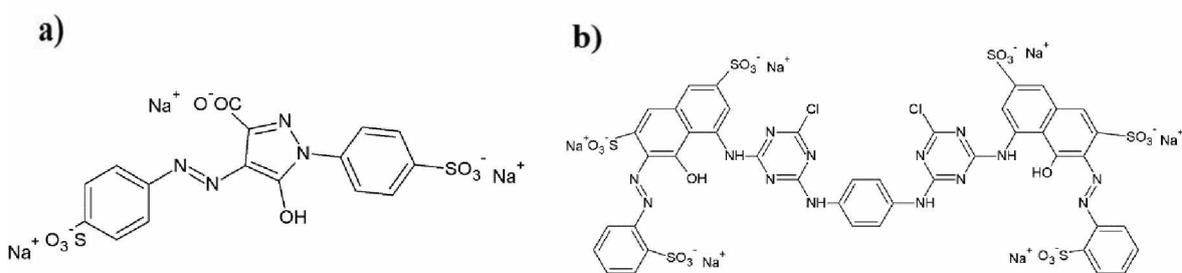
Os espectros de absorção relativos ao monitoramento espectrofotométrico da degradação do P4R por ação dos fotocatalisadores estudados encontram-se no Apêndice E. Pode-se notar um perfil similar para a diminuição das bandas de absorção, para todos os óxidos estudados, sem o surgimento de novas bandas de absorção na região analisada, sugerindo que o processo de degradação deve provocar fragmentação significativa da estrutura do corante, sem a formação de cromóforos importantes.

Conforme discutido ao longo do presente trabalho, a atividade fotocatalítica de um semiconductor depende de diversos fatores. O melhor desempenho fotocatalítico atribuído ao catalisador TiO₂ G1HT8 em relação aos demais óxidos sintetizados, deve-se à correlação de fatores físicos e químicos. Este catalisador apresentou elevada área superficial e porosidade, alta capacidade de absorção de fótons na região do UV-visível, cristalinidade e conteúdo de broquita satisfatório. Tais fatores, em conjunto, podem promover, com maior eficácia, a formação de espécies reativas de oxigênio, que promoverão a degradação e mineralização do poluente orgânico. Não se pode descartar, também, a minimização da recombinação dos pares e^-/h^+ , permitindo assim que os buracos fiquem disponíveis para as reações de oxidação.

4.2.5.1. Descoloração e mineralização empregando diferentes corantes

A descolorização e mineralização de outros corantes também foram testadas para o óxido TiO₂G1HT8 de modo a complementar a avaliação fotocatalítica e comparar o desempenho deste fotocatalisador ao TiO₂ P25. Os dois corantes escolhidos foram a tartrazina (TTZ) e o *reactive red* 120 (RR120), as estruturas químicas destes corantes são apresentadas na Figura 30.

Figura 30 - Representação da estrutura dos corantes: a) Tartrazina e b) Reative Red 120.



Fonte: (Santos et al., 2015a; Machado, 2016)

Os resultados de descoloração e mineralização dos corantes TTZ e, RR120 são apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15 - Descoloração, mineralização e constante cinética aparente de mineralização dos corantes TTZ e RR120 por ação dos fotocatalisadores TiO₂ G1HT8 e TiO₂ P25. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [TTZ] = 42,5 mg L⁻¹ e [RR120] = 43,5 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

Fotocatalisador	Corante	Descoloração / %	Mineralização / %	k_{app1}/ (× 10³ min⁻¹)	k_{app2} / (× 10³ min⁻¹)
TiO ₂ G1HT8	TTZ*	82	52	5,5	-
	RR 120*	100	65	8,1	-
TiO ₂ P25	TTZ*	90	44	4,9	-
	RR 120*	100	81	5,5	20

* Por fotólise direta (fotodegradação), alcançou-se 2,4% e 21% de mineralização do corante TTZ e RR120, respectivamente com 140 minutos de reação.

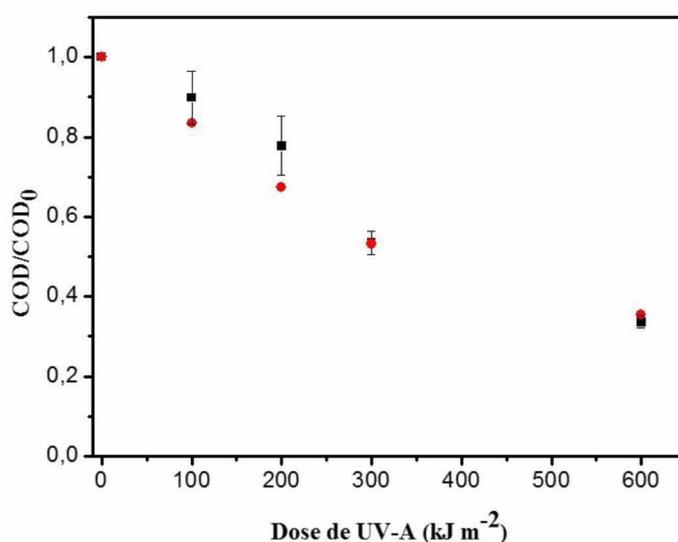
A taxa de degradação fotocatalítica é fortemente dependente da estrutura da molécula e da natureza dos grupos auxiliares ligados aos núcleos aromáticos dos corantes (Khataee e Kasiri, 2010). Os corantes TTZ e RR120 apresentam em sua estrutura (Figura 30) grupos triazina, e, no caso do RR120, grupos triazinaclorados, os quais são resistentes à degradação (Khataee e Kasiri, 2010). A TTZ é reconhecida por ser recalcitrante à degradação, uma vez que sua estrutura apresenta ampla conjugação eletrônica, proporcionando forte deslocalização eletrônica, dificultando sua oxidação pela ação de espécies radiculares (Santos et al., 2015a).

Ambos os fotocatalisadores, TiO₂ G1HT8 e TiO₂P25, mostraram-se eficientes para a degradação e mineralização dos corantes em estudo. Em relação ao corante TTZ, o catalisador sintetizado mostrou uma taxa de mineralização cerca de 1,2 vezes maior que a apresentada pelo P25.

4.2.5.2. Degradação do Ponceau 4R por fotocatalise solar

Os resultados obtidos para a mineralização do P4R, em ensaios efetuados por irradiação solar, encontram-se apresentados na Figura 31. Essas reações foram mediadas pelos catalisadores $\text{TiO}_2\text{P25}$ (comercial) e $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$. Este último foi escolhido por apresentar o melhor desempenho nos ensaios fotocatalíticos em escala de bancada.

Figura 31 - Mineralização do corante P4R por via fotocatalítica, sob irradiação solar, usando (●) $\text{TiO}_2\text{P25}$ e (■) $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$. Condições experimentais: Dose acumulada = 600 kJ m^{-2} ; $\text{pH} = 6,9$; $[\text{P4R}] = 31,2\text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fotocatalisador}] = 100\text{ mg L}^{-1}$.



Para uma dose acumulada de radiação UVA igual a 600 kJ m^{-2} , que corresponde em média a 6 horas de irradiação durante o mês de outubro, no município de Uberlândia, MG ($18^{\circ}55'07''\text{ S}$; $46^{\circ}16'38''\text{ W}$), obteve-se 65% e 66% de mineralização mediada, respectivamente, pelos fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{P25}$ e $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$. Observa-se, Figura 39, que os fotocatalisadores $\text{TiO}_2\text{P25}$ e $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$ apresentaram desempenhos bastante similares. Embora a energia de *band gap* para o catalisador $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$ tenha sido estimada como sendo 3,28 eV, conforme relatado no tópico 4.2.4, este catalisador mostra atividade fotocatalítica apreciável, mesmo considerando que a radiação UVA corresponde a menos que 5% da radiação solar incidente na biosfera (Kumar e Devi, 2011). O melhor resultado obtido em escala de laboratório, em 140 minutos de irradiação, foi de 73% de mineralização do P4R – empregando uma lâmpada que produz um fluxo apreciável de fótons, sobretudo no ultravioleta. Logo, é muito provável que fótons na região do visível, responsáveis por cerca de 66% do fluxo fotônico incidente na biosfera (Machado et al., 2008), estejam atuando neste processo. Isto confirma os resultados

quanto às energias de *band gap* reais estimadas para esta classe de óxidos, apresentados no item 4.2.4, que apontam para o TiO₂ G1HT8 um valor igual a 2,10 eV, sugerindo que fótons com energia maior ou igual a cerca de 590 nm são aproveitados no desencadeamento do processo fotocatalítico.

O catalisador comercial TiO₂ P25, absorve em quase toda a faixa espectral entre 290 e 408 nm (Guisbiers et al., 2008), conforme observado na Figura 10, o que pode ser considerado, combinado com os defeitos estruturais causados pela coexistência das fases cristalinas anatase e rutilo, como razão para a eficiência fotocatalítica deste material comparável à do fotocatalisador TiO₂ G1HT8.

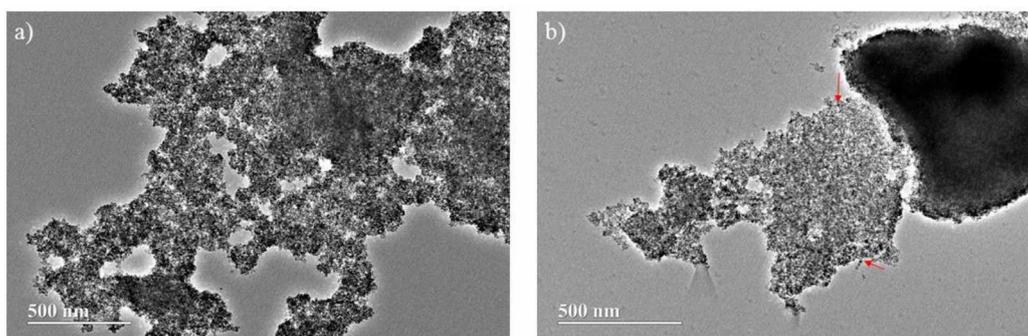
4.3. Modificação superficial do TiO₂G1HT8

Nesta etapa do trabalho avaliou-se o efeito da modificação superficial do fotocatalisador TiO₂G1HT8, que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico até o presente momento, usando três diferentes percentagens nominais (0,5, 2,0 e 5,0%) de cobre, sendo a fonte desta espécie o nitrato de cobre.

4.3.1. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), dos óxidos puro e modificados com cobre

As micrografias, Figura 32 (a e b), das amostras TiO₂G1HT8 e do Cu 5,0%/ TiO₂ exibem uma semelhança no comportamento de aglomeração, constituídos por nanopartículas apresentando um formato esférico irregular. A deposição de cobre não afetou a morfologia ou agregação, isto era esperado visto que a porcentagem de metal fotodepositado é pequena (Figura 32b). O tamanho médio de partícula, obtido através destas imagens em alta resolução, foram estimados em 4,7 e 5,3 nm, respectivamente para TiO₂G1HT8 e do Cu 5,0%/ TiO₂.

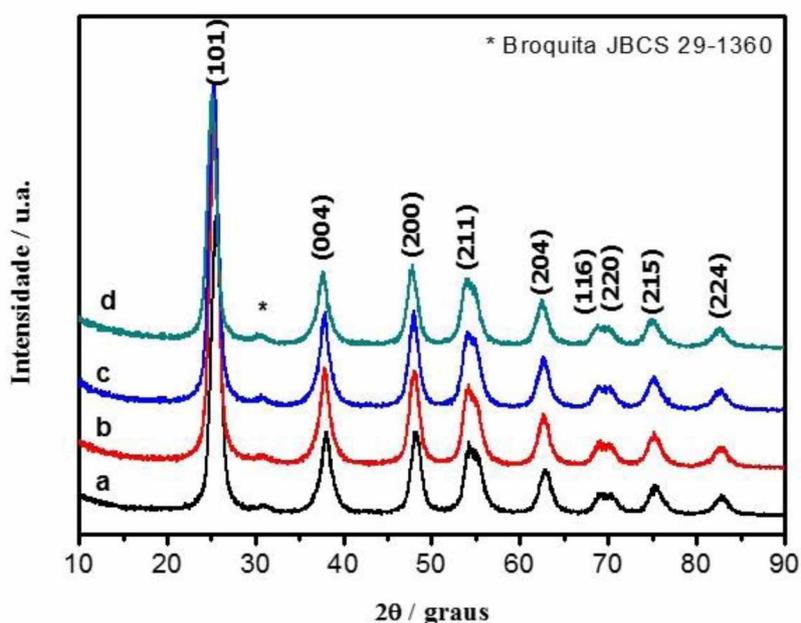
Figura 32 – Imagens de MET das amostras: a) TiO₂G1HT8 e b) Cu 5,0%/ TiO₂.



4.3.2. Difração de raios X e refinamento usando o método de Rietveld, dos óxidos puro e modificados com cobre

Os padrões de difração de raios X de TiO_2 puro ($\text{TiO}_2\text{G1HT8}$) e dos produtos modificados com cobre são indicados na Figura 33. Todas as reflexões podem ser atribuídas a fase anatase (JCPDS 21-1272) do TiO_2 e traços de broquita (JCPDS 29-1360), sem reflexão fase rutilo. A cristalinidade da fase anatase foi mantida, sugerindo que a redução de cobre sobre a superfície do TiO_2 não alterou a estrutura cristalina inicial óxido. O tamanho médio de cristalito das amostras foi calculado a partir da Equação 12 utilizando a reflexão a $25,38^\circ$. A ausência de reflexões características, relativa ao cobre, pode ser devido à baixa quantidade de cobre e apropriada dispersão de cobre sobre a superfície do óxido (Eskandarloo et al., 2015).

Figura 33 - Difrátogramas de raios X das amostras TiO_2 G1HT8, modificada com cobre: a) TiO_2 G1HT8, b) Cu 0,5%/ TiO_2 , c) Cu 2,0%/ TiO_2 e d) Cu 5,0%/ TiO_2 .



Fonte: A autora.

O método de refinamento Rietveld foi utilizado, utilizando as fichas cristalinas (*cif*) da anatase e broquita, ICSD-94566 e ICSD-189319, respectivamente e não foi observada nenhuma influência da presença de cobre durante o tratamento desses dados. Os difratogramas e os índices de ajuste dos padrões de DRX são apresentados no

Apêndice F. O refinamento apresentou-se confiável, visto que os valores do índice χ^2 foram próximos a 1.

Não houve alteração na composição das fases das amostras modificadas com Cu em relação a amostra pura TiO₂ G1HT8, mantendo-se em 90,79% de anatase e 9,21% de broquita. A cristalinidade dessas amostras também não foi alterada, permanecendo na faixa de 69 - 70% de cristalinidade.

O tamanho de cristalito obtido para as amostras foram 6,45, 6,55, 6,58 e 6,53 nm, respectivamente para TiO₂ G1HT8, Cu 0,5%/ TiO₂, Cu 2,0%/ TiO₂ e Cu 5,0%/ TiO₂ evidenciando que também não ocorreram alterações significativas devido a modificação com cobre.

4.3.3. Propriedades texturais dos óxidos puro e modificados com cobre

A Figura 34 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂) das amostras TiO₂ G1HT8, Cu 0,5%/ TiO₂, Cu 2,0%/ TiO₂ e Cu 5,0%/ TiO₂. As isotermas que apresentam um perfil similar foram, de acordo com as normas da IUPAC, (Gregg e Sing, 1982a) classificadas como tipo IV, com curvas de histerese H3, característico de sólidos formados por partículas aglomeradas ou agregadas (Li et al., 2011), como as apresentadas na Figura 8, sugerindo que a modificação da superfície do fotocatalisador puro praticamente não afeta o tipo de histerese. Os dados de área superficial específica BET, porosidade, volume de poro e diâmetro médio de poro são apresentados na Tabela 16.

Figura 34 - Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2(g)$ para os óxidos: a) TiO_2 G1HT8, b) Cu 0,5%/ TiO_2 , c) Cu 2,0%/ TiO_2 e d) Cu 5,0%/ TiO_2 .

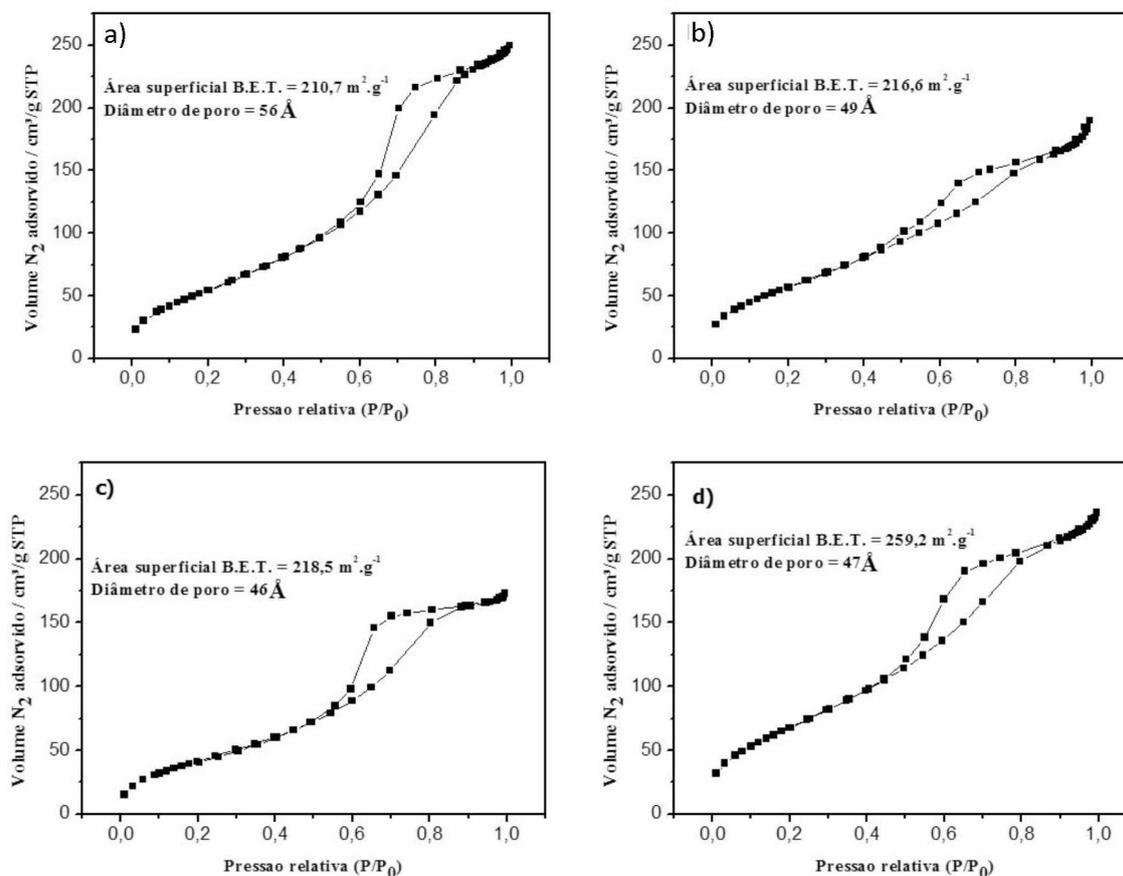


Tabela 16 – Propriedades texturais dos óxidos TiO_2 G1HT8, Cu 0,5%/ TiO_2 , Cu 2,0%/ TiO_2 e Cu 5,0%/ TiO_2 .

Óxidos	Área superficial ($m^2.g^{-1}$)	Porosidade (%)	Volume de poro ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (Å)
TiO_2 G1HT8	$210,7 \pm 3,4$	35,37	0,39	56
Cu 0,5%/ TiO_2	$216,6 \pm 2,8$	27,78	0,30	49
Cu 2,0%/ TiO_2	$218,5 \pm 3,8$	31,89	0,32	46
Cu 5,0%/ TiO_2	$259,2 \pm 4,0$	33,92	0,37	47

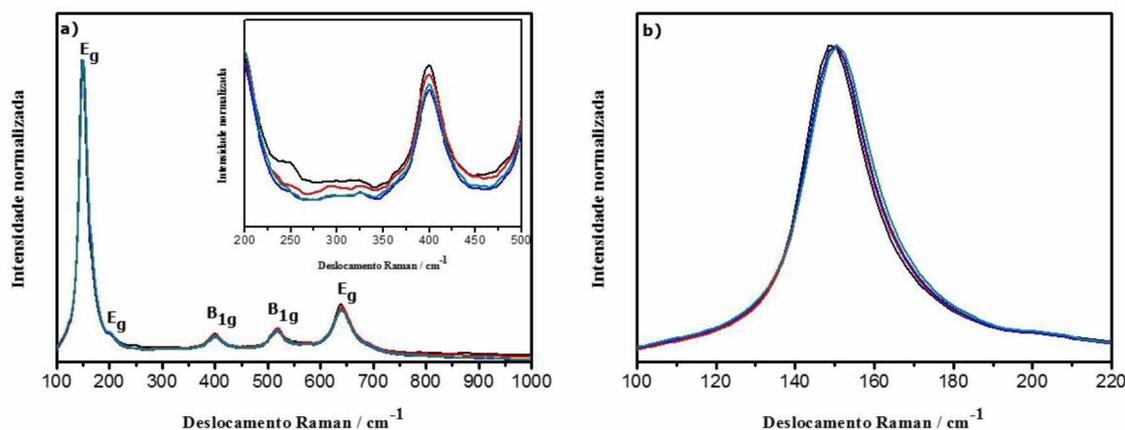
Com a adição 0,5 e 2,0% de Cu praticamente não houve alterações nos valores de área superficial e porosidade, porém a adição de 5,0% de Cu aumentou a área superficial, o que pode ser atribuído à formação de espécies contendo cobre. Apesar das modificações

superficiais, estes materiais ainda apresentam mesoporosidade, que pode ser confirmada pelos valores de diâmetro médio dos poros, entre 47 e 56 Å.

4.3.4. Espectroscopia Raman dos óxidos puro e modificados com cobre

Os catalisadores puros e modificados com Cu também foram avaliados utilizando espectroscopia Raman (Figura 35 a e b). Todas as amostras exibem modos vibracionais típicos da fase anatase ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), com o modo A_{1g} sendo sobreposto com o B_{1g} e também modos vibracionais característicos da fase broquita (Figura 35a - inserto).

Figura 35 - A) Espectros Raman obtidos para os diferentes óxidos. *Inserto*: Espectros normalizados evidenciando a região dos modos vibracionais da fase broquita. B) Espectros normalizados referentes à simetria E_g , cujo pico principal evidencia o deslocamento das bandas. TiO_2 G1HT8 (—); Cu 0,5%/ TiO_2 (—); Cu 2,0%/ TiO_2 (—); Cu 5,0%/ TiO_2 (—).



Fonte: A autora.

Observa-se um ligeiro desvio nos sinais das bandas ativas no Raman à medida que o teor de Cu aumenta. Este desvio pode estar relacionado à concentração de vacâncias de oxigênio, como previamente sugerido por Parker e Siegel (Parker e Siegel, 1990). Por outro lado, a análise Raman indica que ambos, o TiO_2 puro e o com modificação superficial, exibem uma estrutura cristalina tipo anatase, com a presença de broquita, conforme apresentado tanto por DRX como pela aplicação do método de refinamento Rietveld. Isto também é responsável pela formação de vacância de oxigênio na superfície

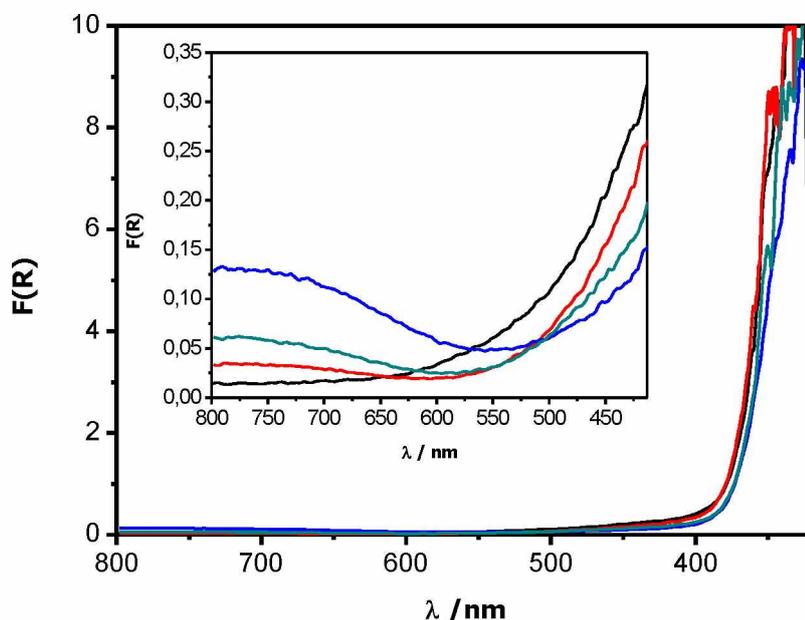
do óxido, em decorrência do aumento de desordem do sistema (Parker, J. C. e Siegel, R. W. , 1990; Iliev et al., 2013).

4.3.5. Medidas de absorção óptica por reflectância difusa: Comparação entre o óxido puro e os modificados com cobre

A fim de confirmar o efeito da incorporação de cobre sobre as transições eletrônicas do óxido TiO₂ G1HT8, medidas de absorção óptica por refletância difusa foram realizadas na região do UV-vísivel (UV-vis) (Figura 36). A partir destas medidas foi possível estimar o valor da energia de *band gap*, E_g , das amostras na forma de pó.

Figura 36 - Relação entre F(R) e comprimento de onda (λ) incidente, para os catalisadores: — TiO₂ G1HT8, — Cu 0,5%/ TiO₂, — Cu 2,0%/ TiO₂, — Cu 5,0%/ TiO₂.

Inserto: Região evidenciando as bandas referentes ao efeito SPR à medida que o teor de Cu aumenta.



Fonte: A autora.

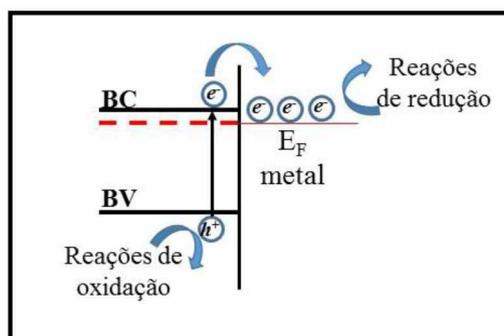
Os espectros são caracterizados por uma intensa absorção na região UV atribuída à energia de *band gap* do TiO₂, estimada como sendo 3,30 eV pelo método indireto, valor muito próximo ao obtido para o TiO₂ puro (3,28 eV, Tabela 13, pág. 88). Por outro lado,

a presença de cobre na superfície introduz estados eletrônicos na região entre a BV e a BC do TiO₂, o que pode ser constatado nas alterações ocorridas nos espectros referentes aos óxidos impregnados com cobre (Figura 36 – Inseto). Nota-se que o aumento da absorção eletrônica a partir de 570 nm é proporcional à concentração de cobre metálico na superfície do semiconductor. Efeito similar foi constatado em estudo prévio envolvendo TiO₂ dopado com prata (Santos et al., 2015b). Observa-se uma absorção crescente entre 570 - 800 nm, relacionada estados de absorção plasmônica dos aglomerados de Cu⁰ presentes na superfície do TiO₂ (Pinho et al., 2015; Cheng et al., 2016), que contribuem para a melhoria do aproveitamento da radiação, com a introdução de componentes na região do visível-infravermelho próximo. Este efeito está associado à ressonância plasmônica na superfície (efeito SPR) do óxido causada pela presença do metal.

A fotodeposição do cobre metálico na superfície do TiO₂ aumenta a eficiência fotocatalítica sob irradiação na região do visível, o que pode levar à transferência de carga interfacial e impedir a recombinação dos elétrons e buracos foto gerados. Este efeito é atribuído aos níveis de Fermi deste metal, abaixo da banda de condução do TiO₂, que podem atuar como reservatórios dos portadores de carga foto induzidos, retardando a recombinação dos pares e^-/h^+ . Como o nível de Fermi do TiO₂ é mais alto que o do metal, a transferência de elétrons do TiO₂ para o cobre é termodinamicamente favorável, criando uma barreira de Schottky na interface semiconductor-metal (Kochuveedu et al., 2013; Cheng et al., 2016).

Como os clusters de cobre estão na interface sólido-solução, eles atuam como sítios ativos, aumentando a eficiência fotocatalítica para os processos envolvendo redução, e os buracos, por permanecerem mais tempo disponíveis na BV do óxido, melhoram o processo de oxidação. Este processo é ilustrado na Figura 37.

Figura 37 – Diagrama simplificado ilustrando o processo da transferência de elétrons em nanocompósito semiconductor-metal.



Fonte: Adaptação (Subramanian et al., 2004)

O conjunto das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas, como elevada área superficial, tamanho de partícula reduzidos, cristalinidade e aproveitamento dos fótons da região do visível, devido ao efeito SPR, evidenciam que os fotocatalisadores de TiO₂ modificados com cobre são fortes candidatos à aplicação em fotocatalise heterogênea solar, tanto para degradação de poluentes orgânicos, quanto para geração fotocatalítica de hidrogênio.

4.3.6. Ensaios de degradação fotocatalítica do Ponceau 4R

Para estudar a atividade fotocatalítica dos catalisadores modificados com cobre, foram realizados ensaios de fotodegradação do corante P4R, monitorando as mudanças ocorridas tanto no espectro de absorção UV-vis, como no conteúdo de carbono orgânico dissolvido. Os resultados obtidos em escala de laboratório são apresentados na Tabela 17 e Figura 38.

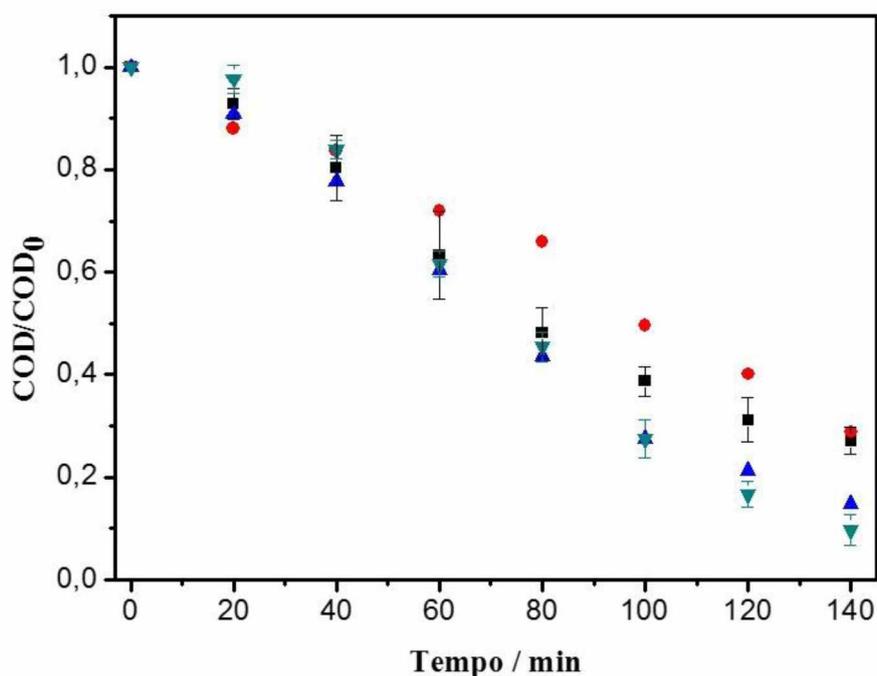
Tabela 17 – Descoloração e mineralização do P4R por via fotocatalítica (porcentagens de mineralização e constantes cinéticas aparentes para mineralização, k_{app}). Os resultados limitaram-se ao monitoramento das reações por até 140 minutos. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

Fotocatalisador	Mineralização / %	$k_{app1}/$ ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)	$k_{app2}/$ ($\times 10^3 \text{ min}^{-1}$)	Descoloração / %
TiO ₂ G1HT8	73	6,7	11	100
Cu 0,5%/ TiO ₂	71	5,3	12	100
Cu 2,0%/ TiO ₂	85	7,5	18	100
Cu 5,0%/ TiO ₂	90	6,5	24	100

A Figura 38 apresenta o consumo do COD para as amostras TiO₂G1HT8 e modificadas com cobre. A mineralização do P4R, promovida pelo Cu 0,5%/ TiO₂, é

praticamente inalterada em relação ao $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$, conforme apresentado na Tabela 17. No entanto, observa-se que o aumento no conteúdo de Cu para 2 e 5% melhorou a atividade fotocatalítica na mineralização do P4R. A taxa de mineralização máxima (90%) foi obtida após 140 min de irradiação, empregando-se o fotocatalisador Cu 5,0%/TiO₂.

Figura 38 – Avaliação fotocatalítica dos fotocatalisadores: (●) $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$, (■) Cu 0,5%/ TiO₂, (▲) Cu 2,0%/ TiO₂ e (▼) Cu 5,0%/ TiO₂. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



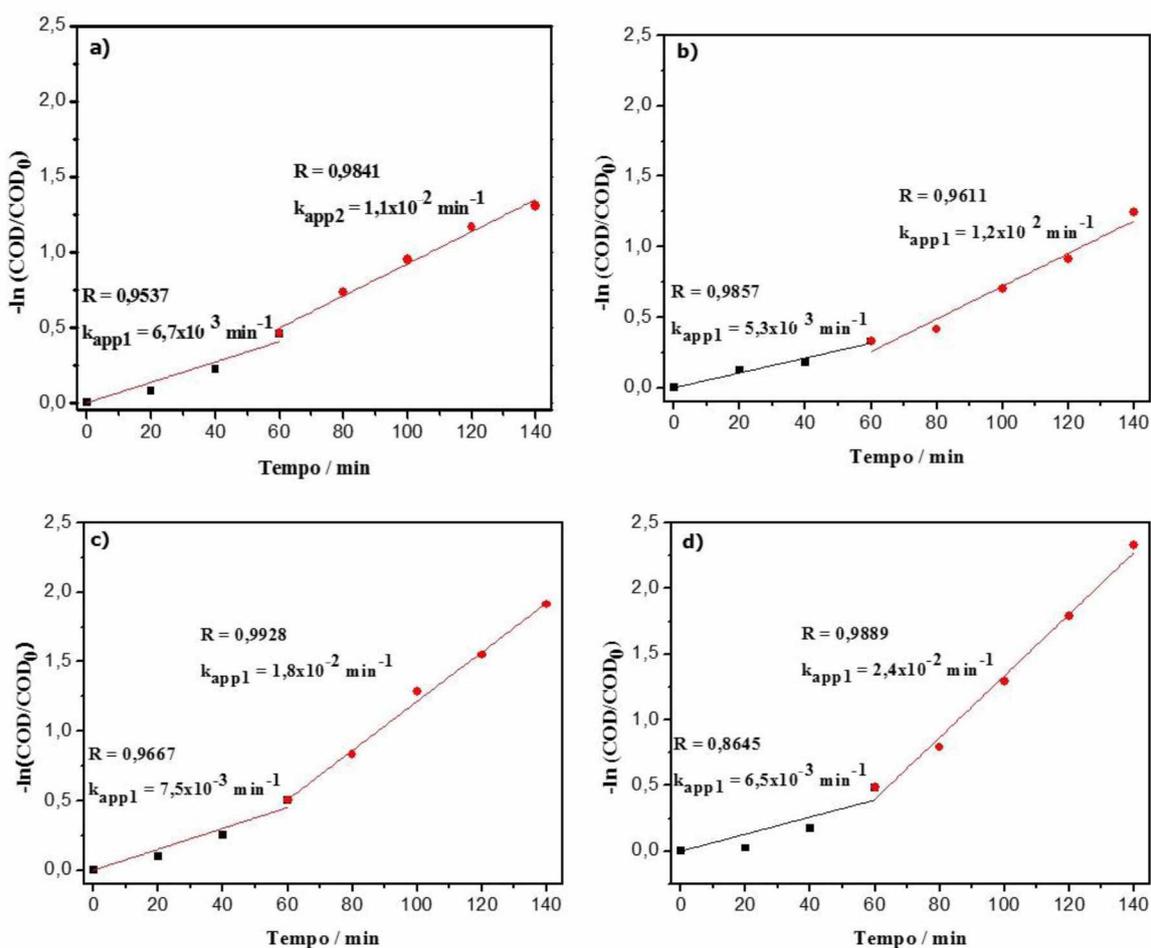
Fonte: A autora.

A descoloração observada foi de 100% tanto para o fotocatalisador puro como para os modificados com Cu. Os espectros de absorção do corante durante a degradação estão apresentados no Apêndice G, mostrando a diminuição das bandas de absorção, sem o surgimento de novas bandas de absorção na região analisada, durante a reação.

A mineralização mostrou-se dependente do conteúdo de cobre. Os perfis cinéticos (Figura 39) indicam que a mineralização também segue uma lei de velocidade de pseudo primeira ordem em relação à concentração do corante P4R, ocorrendo em duas etapas, tanto para o $\text{TiO}_2\text{G1HT8}$ como para os óxidos modificados com Cu. Nos primeiros 60

minutos, a reação fotocatalítica ocorre a uma menor taxa quando comparado ao segundo estágio da reação, entre 60 a 140 minutos, Tabela 17. Isto pode estar relacionado à mineralização parcial do corante, concomitante com a formação de derivados parcialmente oxidados nos primeiros 60 minutos da reação. Como a disponibilidade de espécies reativas é proporcionalmente maior à medida que a concentração de P4R diminui, há um favorecimento da mineralização no segundo estágio da reação (França et al., 2016). Este mesmo mecanismo ocorre para os óxidos sem modificações superficiais.

Figura 39 - Logaritmo da relação COD/COD₀ para a mineralização do P4R usando os fotocatalisadores: (a) TiO₂ G1HT8; (b) Cu 0,5%/ TiO₂; (c) Cu 2,0%/ TiO₂ e (d) Cu 5,0%/ TiO₂. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



Fonte: A autora.

O melhor desempenho fotocatalítico apresentado para os óxidos Cu 2,0%/ TiO₂ e Cu 5,0%/ TiO₂ pode ser explicado pelas seguintes considerações: redução da recombinação do par e^-/h^+ devido à presença de cobre na superfície, defeitos gerados na superfície do catalisador formando vacâncias de oxigênio que também retardam os processos de recombinação, maior disponibilidade para o aproveitamento dos fótons, cristalinidade, tamanho de partículas reduzidos e elevada área superficial.

O Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) vem, nos últimos anos, desenvolvendo fotocatalisadores baseados no TiO₂ que apresentem atividade fotocatalítica igual ou superior à apresentada pelo TiO₂ P25 Degussa-Evonick, e que seja também capaz de absorver eficientemente radiação na região do visível (Machado et al., 2003; Machado et al., 2004; Machado et al., 2008; Machado et al., 2013b; Patrocínio et al., 2015; Santos et al., 2015a; Borges et al., 2016). A atividade fotocatalítica desses catalisadores, especialmente dos óxidos modificados com cobre, representa um avanço frente a outros catalisadores sintetizados no LAFOT-CM.

Machado (Machado, 2016) estudando a síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de fotocatalisadores baseados no TiO₂, sintetizados utilizando acetona para controlar a hidrólise do precursor de titânio, utilizando diferentes misturas de água/acetona (25%, 50%, 75% v/v de acetona), constatou que todos estes óxidos apresentam as fases anatase e broquita em diferentes proporções. Esses materiais mostraram-se adequados para a degradação do corante Ponceau P4R, sendo que o catalisador nomeado W1-75 (78% anatase e 22% broquita) apresentou uma expressiva capacidade para a mineralização deste corante (87% em 140 minutos de reação em escala de bancada) – um desempenho similar ao do fotocatalisador Cu 5,0%/TiO₂, reportado nesta Tese de Doutorado. No entanto, medidas de reflectância difusa do óxido W1-75 não evidenciaram para este óxido alguma capacidade de absorção na região do visível.

Oliveira et al. (Oliveira et al., 2012), avaliando o desempenho fotocatalítico de diferentes catalisadores de TiO₂ sintetizados pelo método Pechini e sol-gel e um compósito baseado na associação entre TiO₂ P25 e 1,6% m/m de Ftalocianina de Zinco (TiO₂/ZnPc 1,6%), constatou que este compósito mineralizou 50% do corante P4R em 120 minutos de reação, atribuindo isto ao sinergismo entre a ZnPc e o TiO₂. Por outro lado, um óxido sintetizado por via sol-gel mineralizou apenas 15,1% do corante P4R em 120 minutos de reação. Este compósito apresenta absorção estendida para a região do visível. No entanto, neste trabalho, sua aplicação em fotocatalise solar não foi discutida.

Machado et al. (Machado et al., 2008) estudaram a síntese e caracterização de um compósito baseado na associação de ftalocianina de zinco (ZnPc) e TiO₂ para aplicação em descontaminação de águas residuais, usando como efluente modelo uma solução aquosa contendo 160 mg.L⁻¹ de lignossulfonatos, mediada por radiação solar. Duas bandas de absorção intensa foram observadas para o compósito, uma na região do espectro visível até 460 nm (2,70 eV) e outra em 475 nm até 683 nm. A formação das espécies ativas na interface sólido/solução foi atribuída aos seguintes passos: a formação dos pares e⁻/h⁺ por excitação direta do TiO₂ ($\lambda_{exc} \leq 390$ nm), formação do e⁻ por fotoexcitação da ftalocianina de zinco agregada à superfície do óxido e transferência de eletrônica da ZnPc para a banda de condução do TiO₂. Estes compósitos mostraram-se vantajosos para aplicação em fotocatalise solar uma vez captam 450% mais fótons que o TiO₂ puro.

Olya e Pirkarami (Olya e Pirkarami, 2015) estudaram o efeito de vários fatores operacionais sobre a degradação fotocatalítica do corante Ponceau 4R em suspensão aquosa, empregando como fotocatalisador Cu-TiO₂ dopado *in situ* com N₂. Verificaram que os valores de concentração de fotocatalisador de 0,8 mg L⁻¹, concentração de corante 20 mg.L⁻¹ e pH 7, foram as condições em que se obteve as melhores eficiências de fotodegradação e de redução da carga orgânica (97%), avaliada por medidas de demanda química de oxigênio (DQO).

5. Conclusões

Nanopartículas mesoporosas de TiO_2 foram sintetizadas com sucesso pelo método sol-gel modificado, empregando diferentes glicóis como moldes estruturais. A taxa de hidrólise do precursor, observada no método sol-gel convencional, foi significativamente retardada com o uso dos glicóis. O uso do etileno glicol associado ao tratamento térmico hidrotermal mostrou-se o meio mais eficaz para a obtenção de nanopartículas com propriedades fotocatalíticas melhoradas.

Por análise térmica diferencial estimou-se a melhor temperatura para obtenção da fase cristalina anatase, sendo a temperatura definida para calcinação em forno mufla, igual a 400°C . A temperatura para o tratamento térmico por via hidrotermal foi definida como sendo 200°C em virtude dos limites operacionais da fonte de aquecimento empregada.

Os fotocatalisadores sintetizados apresentaram a formação majoritária da fase cristalina anatase, uma vez que, para todos os óxidos sintetizados e tratados por processamento hidrotermal, independente do tempo, obteve-se uma mistura binária de fases anatase e broquita, conforme verificado pelos modos vibracionais dos espectros de Raman e pelos padrões de raios X. O refinamento de Rietveld mostrou que o tempo de tratamento hidrotermal influenciou no conteúdo de broquita, visto que o aumento do tempo diminuiu a composição de broquita, acompanhado pelo aumento da cristalinidade dos óxidos. Diante do tipo de tratamento térmico, as amostras calcinadas em forno mufla apresentaram maiores tamanhos de cristalito e maiores cristalinidades devido ao processo de coalescência das partículas.

O tipo de tratamento térmico empregado para a obtenção dos óxidos resultou em ligeiro deslocamento dos modos vibracionais da simetria E_g nos espectros de Raman, provocado pela formação de broquita, causando desordem estrutural e induzindo a formação de vacâncias de oxigênio sobre a superfície do óxido, contribuindo para a melhoria da atividade fotocatalítica.

A análise das imagens de MET e dos dados de BET mostrou que os óxidos obtidos pelo tratamento térmico hidrotermal possuem partículas menores e maior porosidade, com formação de nanopartículas aproximadamente esféricas e com tamanhos de até 5 nm. O uso de diferentes glicóis influenciou no tamanho das partículas, promovendo a formação de partículas menores. A diminuição no tamanho das partículas corrobora com

os processos de transferência de carga e contribui para o retardamento dos processos de recombinação.

A atividade fotocatalítica foi mais significativa para as amostras tratadas termicamente por via hidrotermal, principalmente para o catalisador TiO₂G1HT8, devido à formação de óxidos binários compostos por anatase e broquita, elevada área superficial BET, partículas em escala nanométrica e mesoporosidade.

A atividade fotocatalítica do catalisador TiO₂G1HT8 foi expressivamente melhorada com a incorporação de cobre em sua superfície, sendo que a amostra modificada com 5,0% de cobre (Cu5,0%/TiO₂) apresentou o melhor desempenho fotocatalítico na mineralização do corante P4R. Não houve mudanças significativas nas propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas dos catalisadores modificados com cobre, quando comparados ao TiO₂G1HT8. Entretanto, as medidas de reflectância difusa dessas amostras revelaram uma ampla banda de absorção, do infravermelho próximo até por volta de 570 nm, associada ao efeito SPR, que contribui para a melhoria do aproveitamento da luz visível.

Os resultados obtidos na presente Tese de Doutorado permitem concluir que foram obtidos catalisadores com modificações superficiais com eficiência fotocatalítica potencializada para aplicação em fotocatalise heterogênea solar, além de serem potenciais candidatos a aplicações tais como produção fotocatalítica de hidrogênio.

6. Proposta para trabalhos futuros

- i. Realizar experimentos complementares de Espectroscopia por Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) para melhor compreender o ambiente químico do cobre nas amostras modificadas;
- ii. Estimar o ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos catalisadores modificados com cobre, com a finalidade de melhorar as taxas de fotodegradação;
- iii. Avaliar a atividade fotocatalítica sob irradiação solar dos fotocatalisadores modificados com Cu, analisando o percentual residual de cobre nos ensaios;
- iv. Avaliar o potencial de aplicação dos fotocatalisadores sintetizados na produção fotocatalítica de hidrogênio e como componentes de células solares;
- v. Avaliar novas metodologias de síntese para o controle da morfologia das nanopartículas de TiO_2 , visando obter materiais com uma dispersão mais homogênea no tamanho das partículas;
- vi. Estudar novas metodologias de síntese para a impregnação de cobre ou outros metais na superfície do TiO_2 , visando aproveitar melhor o efeito da ressonância plasmônica sobre a atividade fotocatalítica. Uma alternativa muito estudada é o uso de agentes redutores.

7. Referências bibliográficas

ABAZARI, R.; MAHJOUR, A. R.; SANATI, S. A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination. **Rsc Advances**, v. 4, n. 99, p. 56406-56414, 2014.

ABRAHART, E. N., 2016. Disponível em: < Britannica Academic. <http://academic-eb-britannica.ez34.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/108379> >. Acesso em: 14 de dezembro de 2016.

AHMADI, K.; ZIABARI, A. A.; MIRABBASZADEH, K.; SHAL, A. A. Synthesis and characterization of ZnO/TiO₂ composite core/shell nanorod arrays by sol-gel method for organic solar cell applications. **Bulletin of Materials Science**, v. 38, n. 3, p. 617-623, 2015.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination** v. 261, n. 1-2, p. 2-18, 2010.

AHN, K. H.; LEE, Y. H.; KIM, M.; LEE, H. S.; YOUN, Y. S.; KIM, J.; LEE, Y. W. Effects of Surface Area of Titanium Dioxide Precursors on the Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate by Dissolution-Precipitation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 37, p. 13370-13376, 2013.

AKURATI, K. K., VITAL, A., DELLEMANN, J. P., MICHALOW, K., GRAULE, T., FETTI, D. E., BAIKER, A. Flame-made WO₃/TiO₂ nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 79, n. 1-2, p. 53-62, 2008.

ALAMGIR; KHAN, W.; AHMAD, S.; AHAMMED, N.; NAQVI, A. H. Thermal analysis and temperature dependent dielectric responses of Co doped anatase TiO₂ nanoparticles. **Proceedings of the International Conference on Condensed Matter Physics 2014 (Iccmp 2014)**, v. 1661, 2015.

ALEV, O.; ŞENNIKC, E.; KILINÇ, N.; ÖZTÜRK, Z. Z. Gas Sensor Application of Hydrothermally Growth TiO₂ Nanorods. **Procedia Engineering**, v. 120, p. 1162 – 1165, 2015.

ANTON, L. B.; BRAGA, N. A. Nanopartículas de TiO₂: Síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v. 4, n. 2, p. 36-59, 2015.

ANVISA. Informe Técnico n. 68, de 3 de setembro de 2015. 2015. Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/388729/Informe+T%C3%A9cnico+n%C2%BA+68,+de+3+de+setembro+de+2015/b4c841fc-b6b5-4d5a-af18-d4b9ad16158f> >.

BANERJEE, S.; GOPAL, J.; MURALEEDHARAN, P.; TYAGI, A. K.; RAJ, B. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. **Current Science** v. 90, n. 10, p. 1378–1383, 2006.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society** v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BENETTI, D.; DEMBELE, K. T.; BENAVIDES, J.; ZHAO, H.; CLOUTIER, S.; CONCINA, I.; VOMIERO, A.; ROSEI, F. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 16, p. 3555-3562, 2016.

BOPPELLA, R.; BASAK, P.; MANORAMA, S. V. Viable Method for the Synthesis of Biphasic TiO₂ Nanocrystals with Tunable Phase Composition and Enabled Visible-Light Photocatalytic Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1239-1246, 2012.

BOPPELLA, R.; BASAK, P.; MANORAMA, S. V. Viable method for the synthesis of biphasic TiO₂ nanocrystals with tunable phase composition and enabled visible-light photocatalytic performance. **ACS Appl. Mater. Interfaces** v. 4, p. 1239–1246, 2012.

BORGES, K. A. **Síntese, otimização e caracterização da atividade fotocatalítica de TiO₂ dopado com nitrogênio**. 2015. 103 f. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG.

BORGES, K. A.; SANTOS, L. M.; PANIAGO, R. M.; NETO, N. M. B.; SCHNEIDER, J.; BAHNEMANN, D. W.; PATROCINIO, A. O. T.; MACHADO, A. E. H. Characterization of a highly efficient N-doped TiO₂ photocatalyst prepared via factorial design **New Journal of Chemistry**, v. 40, p. 7846--7855, 2016.

BOSE, P.; PRADHAN, S. K.; SEN, S. Rietveld analysis of polymorphic transformations of ball milled anatase TiO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 1, p. 73-81, 2003.

CAMPOS, C. S.; SPADA, E. R.; DE PAULA, F. R.; REIS, F. T.; FARIA, R. M.; SARTORELLI, M. L. Raman and XRD study on brookite-anatase coexistence in cathodic electrosynthesized titania. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 3, p. 433-438, 2012.

CAMPOSTRINI, R.; ISCHIA, M.; PALMISANO, L. Pyrolysis study of sol-gel derived TiO₂ powders - Part II. TiO₂-anatase prepared by reacting titanium(IV) isopropoxide with oxalic acid. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, n. 3, p. 1011-1021, 2003.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

CHEN, X. B.; LOU, Y. B.; SAMIA, A. C. S.; BURDA, C.; GOLE, J. L. Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: Comparison to a commercial nanopowder. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 1, p. 41-49, 2005.

CHENG, Y.; LIN, Y.; XU, J.; HE, J.; WANG, T.; YU, G.; SHAO, D.; WANG, W.-H.; LU, F.; LI, L.; DU, X.; WANG, W.; LIU, H.; ZHENG, R. Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu₂O microspheres for degrading organic pollutants. **Applied Surface Science** v. 366, p. 120–128, 2016.

CHEQUER, F. M. D.; OLIVEIRA, G. A. R.; FERRAZ, E. R. A.; CARDOSO, J. C.; ZANONI, M. V. B.; OLIVEIRA, D. P. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. In: GÜNAY, M. (Ed.). **Eco-Friendly textile dyeing and finishing**. Rijeka: InTech, 2013. p.151-176.

CHOI, H.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D. D. Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 63, n. 1-2, p. 60-67, 2006.

CHOI, H. C.; JUNG, Y. M.; KIM, S. B. Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Vibrational Spectroscopy**, v. 37, n. 1, p. 33-38, 2005.

CIHLAR, J.; KASPAREK, V.; KRALOVA, M.; CASTKOVA, K. Biphasic anatase-brookite nanoparticles prepared by sol-gel complex synthesis and their photocatalytic activity in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 7, p. 2950-2962, 2015.

CONDON, J. B. **Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory**. Elsevier, 2006.

CORCIONE, C. E.; FRIGIONE, M. Characterization of nanocomposites by thermal analysis. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2960-2980, 2012.

DARBANDI, M.; DICKERSON, J. H. Nanoscale engineering of TiO₂ nanoparticles: Evolution of the shape, phase, morphology, and facet orientation. **Materials Letters** v. 180, p. 212–218, 2016.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 2002.

DELEKAR, S. D.; YADAV, H. M.; ACHARY, S. N.; MEENA, S. S.; PAWAR, S. H. Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 536-545, 2012.

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 36-73, 2013.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DONG, W. B.; PAN, F.; XU, L. L.; ZHENG, M. R.; SOW, C. H.; WU, K.; XU, G. Q.; CHEN, W. Facile synthesis of CdS@TiO₂ core-shell nanorods with controllable shell thickness and enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 279-286, 2015.

Dossiê corantes. **Disponível em:** <http://www.revista-fi.com/materias/106.pdf>, 2009. Acesso em: 14 Agosto, 2016.

EL-HAZEK, N.; LASHEEN, T. A.; EL-SHEIKH, R.; ZAKI, S. A. Hydrometallurgical criteria for TiO₂ leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. **Hydrometallurgy**, v. 87, n. 1-2, p. 45-50, 2007.

EL-SHEIKH, S. M.; KHEDRA, T. M.; HAKKIB, A.; ISMAILA, A. A.; BADAWY, W. A.; BAHNEMANN, D. W. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 258–268, 2017.

ELEFThERIADIS, G. K.; FILIPPOUSI, M.; TSACHOURIDOU, V.; DARDA, M.-A.; SYGELLOU, L.; KONTOPOULOU, I.; BOUROPOULOS, N.; STERIOTIS, T.; CHARALAMBOPOULOU, G.; VIZIRIANAKIS, I. S.; TENDELOO, G. V.; FATOUROS, D. G. Evaluation of mesoporous carbon aerogels as carriers of the non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 515, n. 1-2, p. 262-270, 2016.

ENGLAND, R.; FANG, H.; WATKINS, T. R.; LANCE, M. J.; BLOM, D. X-ray Diffraction and Vibrational Spectroscopy of Catalysts for Exhaust After treatment. In: (Ed.). **Advances in X-ray Analysis**, v.45, 2002.

ESKANDARLOO, H.; BADIÉ, A.; BEHNAJADY, M. A.; ZIARANI, G. M. Photo and Chemical Reduction of Copper onto Anatase-Type TiO₂ Nanoparticles with Enhanced Surface Hydroxyl Groups as Efficient Visible Light Photocatalysts. **Photochemistry and Photobiology**, v. 91, p. 797–806, 2015.

ETIENNE, M.; GUILLEMIN, Y.; GROSSO, D.; WALCARIUS, A. Electrochemical approaches for the fabrication and/or characterization of pure and hybrid templated mesoporous oxide thin films: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 5, p. 1497–1512, 2013.

EVARESTOV, R. A.; PANIN, A. I. Symmetry Classification of Electron and Phonon States in TiO₂-Based Nanowires and Nanotubes. **Journal of Computational Chemistry**, v. 36, n. 13, p. 957-969, 2015.

FANG, H.; ZHANG, C. X.; LIU, L.; ZHAO, Y. M.; XU, H. J. Recyclable three-dimensional Ag nanoparticle-decorated TiO₂ nanorod arrays for surface-enhanced Raman scattering. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 64, p. 434-441, 2015.

FENG, H. J.; ZHANG, M. H.; YU, L. Y. E. Hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of metal-ions doped TiO₂. **Applied Catalysis a-General**, v. 413, p. 238-244, 2012.

FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; SILVA, T. A.; BORGES, K. A.; SILVA, V. M.; PATROCINIO, A. O. T.; TROVÓ, A. G.; MACHADO, A. E. H. Efficient Mineralization of Paracetamol Using the Nanocomposite TiO₂/Zn(II) Phthalocyanine as Photocatalyst. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 26, n. 7, p. 1094-1102, 2016.

FU, X.; PAN, L. J.; LI, S.; WANG, Q.; QIN, J.; HUANG, Y. Y. Controlled preparation of Ag nanoparticle films by a modified photocatalytic method on TiO₂ films with Ag seeds for surface-enhanced Raman scattering. **Applied Surface Science**, v. 363, p. 412-420, 2016.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37+, 1972.

GAO, X.; WANG, Q.; SUN, G.; LI, C. X.; HU, L. Vibrational features of confined water in nanoporous TiO₂ by Raman spectra. **Chinese Physics B**, v. 25, n. 2, 2016.

GONDAL, M. A.; RASHID, S. G.; DASTAGEER, M. A.; ZUBAIR, S. M.; ALI, M. A.; LIENHARD, J. H.; MCKINLEY, G. H.; VARANASI, K. K. Sol-Gel Synthesis of Au/Cu-TiO₂ Nanocomposite and Their Morphological and Optical Properties. **Ieee Photonics Journal**, v. 5, n. 3, 2013.

GRABOWSKA, E.; RESZCZYNSKA, J.; ZALESKA, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. **Water Research**, v. 46, n. 2012, p. 5453-5471, 2012.

GRÄTZEL, M.; ROTZINGER, F. P. The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV). **Chemical Physics Letters**, v. 118, n. 5, p. 474-477, 1985.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1982a. Adsorption, surface area and porosity. **Academic Press, London**, 1982b.

GUISBIERS, G.; OVERSCHELDE, O. V.; WAUTELET, M. Teoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO₂ nanostructures. . **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 103-121, 2008.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Physical Chemistry** v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

HE, F.; MA, F.; LI, J. L.; LI, T.; LI, G. X. Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO₂ hollow nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6441-6446, 2014.

HODES, G. When Small Is Different: Some Recent Advances in Concepts and Applications of Nanoscale Phenomena. **Advance Materials**, v. 19, p. 639-655 2007.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HORIKAWA, T.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, n. 1, p. 40-58, 2011.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts** v. 3, n. 3, p. 189-218, 2013.

ILIEV, M. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUK, A. P. Raman and infrared spectra of brookite (TiO₂): Experiment and theory. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 148-152, 2013.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: 2004.

JAISWAL, R.; BHARAMBE, J.; PATEL, N.; DASHORA, A.; KOTHARI, D. C.; MIOTELLO, A. Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 168, p. 333-341, 2015.

JANES, R.; EDGE, M.; RIGBY, J.; MOURELATOU, D.; ALLEN, N. S. The effect of sample treatment and composition on the photoluminescence of anatase pigments. **Dyes and Pigments**, v. 48, n. 1, p. 29-34, 2001.

JIN, C. Y.; LIU, B.; LEI, Z. X.; SUN, J. M. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, 2015.

KANDIEL, T. A.; FELDHOFF, A.; ROBBEN, L.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2050-2060, 2010.

KANDIEL, T. A.; ROBBEN, L.; ALKAIM, A.; BAHNEMANN, D. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 12, n. 4, p. 602-609, 2013.

KHAN, M.; CAO, W.; LI, J.; ZAMAN, M. I.; MANAN, A. Density functional theory calculations for the investigation of (Ag, N) codoping effect on the electronic and optical properties of anatase TiO₂. **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, n. 18, 2014.

KHAN, M. A.; AKHTAR, M. S.; YANG, O. B. Synthesis, characterization and application of sol-gel derived mesoporous TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 84, n. 12, p. 2195-2201, 2010.

KHAN, M. R.; CHUAN, T. W.; YOUSUF, A.; CHOWDHURY, M. N. K.; CHENG, C. K. Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 5, p. 2522-2531, 2015.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 328, n. 1-2, p. 8-26, 2010.

KIM, D. S.; KWAK, S. Y. The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO₂ with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis a-General**, v. 323, p. 110-118, 2007.

KIM, E.-Y.; KIM, D. S.; AHN, B.-T. Synthesis of Mesoporous TiO₂ and Its Application to Photocatalytic Activation of Methylene Blue and E. coli. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 30, n. 1, p. 193-196, 2009.

KOBAYASHI, M.; PETRYKIN, V. V.; KAKIHANA, M. One-Step Synthesis of TiO₂(B) Nanoparticles from a Water-Soluble Titanium Complex. **Chemical Materials**, v. 19, p. 5373-5376, 2007.

KOCHUVEEDU, S. T.; JANG, Y. H.; KIM, D. H. A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 8467-8493, 2013.

KOFFYBERG, F. P.; DWIGHT, K.; WOLD, A. Interband-Transitions of Semiconducting Oxides Determined from Photoelectrolysis Spectra. **Solid State Communications**, v. 30, n. 7, p. 433-437, 1979.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, 2012.

LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012.

LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 10002, 1989.

LI, J.; ZENG, H. C. Hollowing Sn-Doped TiO₂ Nanospheres via Ostwald Ripening. **Journal of the American Chemical Society** v. 129, n. 51, p. 15839-15847, 2007.

LI, J. G.; ISHIGAKI, T.; SUN, X. D. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 13, p. 4969-4976, 2007.

LI, Q.; GUO, B.; YU, J.; RAN, J.; ZHANG, B.; YAN, H.; GONG, J. R. Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 28, p. 10878-10884, 2011.

LI, W.; LIU, C.; ZHOU, Y.; BAI, Y.; FENG, X.; YANG, Z.; LU, L.; LU, X.; K-Y, C. Enhanced photocatalytic activity in anatase/TiO₂ (B) core– shell nanofiber. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 51, p. 20539-20545, 2008.

LI, Y.; SHI, J. Hollow-Structured Mesoporous Materials: Chemical Synthesis, Functionalization and Applications **Advanced materials** v. 26, n. 20, p. 3176 -3205, 2014.

LIN, H. F.; LI, L. P.; ZHAO, M. L.; HUANG, X. S.; CHEN, X. M.; LI, G. S.; YU, R. C. Synthesis of High-Quality Brookite TiO₂ Single-Crystalline Nanosheets with Specific Facets Exposed: Tuning Catalysts from Inert to Highly Reactive. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 20, p. 8328-8331, 2012.

LIU, C. S.; LI, F. Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra. **Optics Communications**, v. 285, n. 12, p. 2868-2873, 2012.

LUIS, A. M.; NEVES, M. C.; MENDONÇA, M. H.; MONTEIRO, O. C. Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1-2, p. 20-25, 2011.

LUKAC, J.; KLEMENTOVA, M.; BEZDICKA, P.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J.; SZATMARY, L.; BASTL, Z.; JIRKOVSKY, J. Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 74, n. 1-2, p. 83-91, 2007.

MACHADO, A. E. H.; FRANCA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MÜLLER, P. S.; SATTTLER, C.; SCHMUCKER, A. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/Zinc Phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, 2008.

MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L. **Compósitos de ftalocianina de zinco e óxido de titânio, para emprego em processos fotocatalíticos e método para sua obtenção**. INPI. Brasil. PI0300920-3 2003.

MACHADO, A. E. H.; MIRANDA, J. A. D.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L. **Zinc phthalocyanine and titanium dioxide composites used as, e.g. catalyst for wastewater decontamination, prepared by combining titanium oxide and photosensitizer dye capable of potencializing photocatalytical action of titanium oxide**. Holanda. EP1646443-A2 2004.

MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T.; FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; PAULA, L. F. Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye-sensitized solar cell applications. In: MÉNDEZ-VILAS, A. (Ed.). **Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments**. Spain: Formatex, 2013a. p.867-879.

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; PAIVA, V. A. B.; MÜLLER JR., P. S.; OLIVEIRA, D. F. M.; FRANÇA, M. D. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: BABATUNDE, E. B. (Ed.). **Solar Radiation**. Rijeka: InTech, 2012. p.339 - 378.

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; FRANCA, M. D. **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES BASEADOS EM ÓXIDO DE TITÂNIO DOPADO, E SUAS UTILIZAÇÕES. BR 10 2013 005372-4.** Brazil. BR 10 2013 005372-4 2013b.

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; SILVA, T. A.; BORGES, M. F.; MACHADO, W. A.; CAIXETA, B. P.; FRANÇA, M. D.; OLIVEIRA, S. M.; TROVÓ, A. G.; PATROCÍNIO, A. O. T. Applications of Mesoporous Ordered Semiconductor Materials — Case Study of TiO₂. In: BELLO, R. (Ed.). **Solar Radiation Applications**, 2015. cap. 5, p.87-118.

MACHADO, W. A. **Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO₂, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes.** 2016. (Dissertação de mestrado) Instituto de Química-UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

MARINHO, J. Z.; SANTOS, L. M.; MACARIO, L. R.; LONGO, E.; MACHADO, A. E. H.; PATROCÍNIO, A. O. T.; LIMA, R. C. Rapid Preparation of (BiO)₂CO₃ Nanosheets by Microwave-Assisted Hydrothermal Method with Promising Photocatalytic Activity Under UV-Vis Light. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 3, p. 498-505, 2015.

MATHPAL, M. C.; TRIPATHI, A. K.; SINGH, M. K.; GAIROLA, S. P.; PANDEY, S. N.; AGARWAL, A. Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 555, p. 182-186, 2013.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts-(IUPAC recommendations 2001). **Pure and Applied Chemistry** v. 73, n. 2, p. 381-394, 2001.

MOHAMAD, M.; UL HAQ, B.; AHMED, R.; SHAARI, A.; ALI, N.; HUSSAIN, R. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs. **Materials Science in Semiconductor Processing** v. 31, n. 2015, p. 405-414, 2015.

MOHAMED, A.; EL-SAYED, R.; OSMAN, T. A.; TOPRAK, M. S.; MUHAMMED, M.; UHEIDA, A. Composite nanofibers for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes from contaminated water. **Environmental Research**, v. 145, p. 18-25, 2016.

MORSELLI, D.; NIEDERBERGER, M.; BILECKA, I.; BONDIOLI, F. Double role of polyethylene glycol in the microwaves-assisted non-hydrolytic synthesis of nanometric TiO₂: Oxygen source and stabilizing agent. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 2645, p. 1-11, 2014.

MURAKAMI, S. Y.; KOMINAMI, H.; KERA, Y.; IKEDA, S.; NOGUCHI, H.; UOSAKI, K.; OHTANI, B. Evaluation of electron-hole recombination properties of

titanium(IV) oxide particles with high photocatalytic activity. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, n. 3-5, p. 285-296, 2007.

MUTUMA, B. K.; SHAO, G. N.; KIM, W. D.; KIM, H. T. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1-7, 2015.

NAGASE, T.; EBINA, T.; IWASAKI, T.; HAYASHI, K.; ONODERA, Y.; CHATTERJEE, M. Hydrothermal synthesis of brookite. **Chemistry Letters**, n. 9, p. 911-912, 1999.

NAGAVENI, K.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Structure and photocatalytic activity of Ti_{1-x}MxO₂ +/-delta (M = W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) synthesized by solution combustion method. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 20204-20212, 2004.

NAGHIBIA, S.; SANI, M. A. F.; HOSSEINI, H. R. M. Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO₂ nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique. **Ceramics International**, v. 40, n. 2014, p. 4193-4201, 2014.

OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1 p. 82-86, 2001.

OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER, P. S.; VELANI, V.; FRANCA, M. D.; DE SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012.

OLYA, M. E.; PIRKARAMI, A. On the positive role of doping Cu and N on TiO₂ in improving dye degradation efficiency: Providing reaction mechanisms. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 32, n. 8, p. 1586-1597, 2015.

ORENDORZ, A.; BRODYANSKI, A.; LÖSCH, J.; BAI, L. H.; CHEN, Z. H.; LE, Y. K.; ZIEGLER, C.; GNASER, H. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analysed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, v. 601, p. 4390-4394, 2007.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do método de Rietveld, Tese de livre docência e potencialidades do método de Scarlett-Madsen**. p.26. 2009

PARK, J.-Y.; LEE, C.; JUNG, K.-W.; JUNG, D. Structure related photocatalytic properties of TiO₂. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 402-404, 2009.

PARKER, J. C.; SIEGEL, R. W. Calibration of the Raman-Spectrum to the Oxygen Stoichiometry of Nanophase TiO₂. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 9, p. 943-945, 1990.

PARKER, J. C.; SIEGEL, R. W. Raman Microprobe Study of Nanophase TiO₂ and Oxidation-Induced Spectral Changes. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 6, p. 1246-1252, 1990.

PASTORE, M.; ETIENNE, T.; DE ANGELIS, F. Structural and electronic properties of dye-sensitized TiO₂ for solar cell applications: from single molecules to self-assembled monolayers. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 20, p. 4346-4373, 2016.

PATROCINIO, A. O. T.; SCHNEIDER, J.; FRANCA, M. D.; SANTOS, L. M.; CAIXETA, B. P.; MACHADO, A. E. H.; BAHNEMANN, D. W. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **Rsc Advances**, v. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Applied Optics**, v. 16, n. 3, p. 729-732 1977.

PAULA, L. F.; AMARAL, R. C.; MURAKAMI, I.; PANIAGO, R. M.; MACHADO, A. E. H.; PATROCINIO, A. O. T. New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye-sensitised solar cells. **RSC Advances**, v. 4, n. 20, p. 10310-10316, 2014.

PINHO, L.; ROJAS, M.; MOSQUERA, M. J. Ag-SiO₂-TiO₂ nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 178, p. 144-154, 2015.

PRADHAN, S. K.; DUTTA, H. Microstructure characterization and phase transformation kinetic study of ball-milled m-ZrO₂-30 mol% a-TiO₂ mixture by Rietveld method. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 27, n. 4, p. 405-419, 2005.

QIN, Y.; HU, Z.; LIM, B. H.; CHANG, W. S.; CHONG, K. K.; ZHANG, P.; ZHANG, H. Sol-hydrothermal synthesis of TiO₂:Sm³⁺ nanoparticles and their enhanced photovoltaic properties **Journal of Alloys and Compounds** v. 686, p. 803-809, 2016.

REYES-CORONADO, D.; RODRIGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C.; DE COSS, R.; OSKAM, G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, 2008.

RIEGEL, G.; BOLTON, J. R. Photocatalytic efficiency variability in TiO₂ particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 12, p. 4215-4224, 1995.

RIERVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

RIYAPAN, S.; ZHANG, Y.; WONGKAEW, A.; PONGTHAWORNSAKUN, B.; MONNIER, J. R.; PANPRANOT, J. Preparation of improved Ag-Pd/TiO₂ catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 5608-5617, 2016.

SAIF, M.; ABOUL-FOTOUH, S. M. K.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHIM, M. M.; ISMAIL, L. F. M. Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO₂ for solar treatment of industrial wastewater. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 1227, p. 1-11, 2012.

SANTOS, L. M.; DE AMORIM, K. P.; ANDRADE, L. S.; BATISTA, P. S.; TROVÓ, A.; MACHADO, A. E. H. Dye Degradation Enhanced by Coupling Electrochemical Process and Heterogeneous Photocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 9, p. 1817-1823, 2015a.

SANTOS, L. M.; MACHADO, W. A.; FRANCA, M. D.; BORGES, K. A.; PANIAGO, R. M.; PATROCINIO, A. O. T.; MACHADO, A. E. H. Structural characterization of Ag-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **Rsc Advances**, v. 5, n. 125, p. 103752-103759, 2015b.

SASIKUMAR, C.; RAO, D. S.; SRIKANTH, S.; RAVIKUMAR, B.; MUKHOPADHYAY, N. K.; MEHROTRA, S. P. Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India. **Hydrometallurgy**, v. 75, n. 1-4, p. 189-204, 2004.

SCHAEFER, A.; RAGAZZON, D.; WALLE, L. E.; FARSTAD, M. H.; WICHMANN, A.; BÄUMER, M.; BORGIC, A.; SANDELL, A. Controlled modification of nanoporous gold: Chemical vapor deposition of TiO₂ in ultrahigh vacuum. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 439-443, 2013

SECK, E. I.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; MELIÁN, E. P.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O. M.; PORTILLO-CARRIZO, D.; PÉREZ-PEÑA, J. Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 400, p. 31-40, 2013.

SEKIYA, T.; OHTA, S.; KAMEI, S.; HANAKAWA, M.; KURITA, S. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, n. 4, p. 717-721, 2001.

SERPONE, N.; LAWLESS, D.; KHAIRUTDINOV, R. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles - Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 45, p. 16646-16654, 1995.

SHAO, D.; SUN, H.; XIN, G.; LIAN, J.; SAWYER, S. High quality ZnO-TiO₂ core-shell nanowires for efficient ultraviolet sensing. **Applied Surface Science**, v. 314, n. 30, p. 872-876, 2014.

SHAO, G. N.; HILONGA, A.; JEON, S. J.; LEE, J. E.; ELINEEMA, G.; QUANG, D. V.; KIM, J. K.; KIM, H. T. Influence of titania content on the mesostructure of titania-silica composites and their photocatalytic activity. **Powder Technology**, v. 233, p. 123-130, 2013.

SHEN, X.; TIAN, B.; ZHANG, J. Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkalescent hydrothermal route. **Catalysis Today**, v. 201, p. 151–158, 2013.

SHEN, X.; ZHANG, J.; TIAN, B.; ANPO, M. Tartaric acid-assisted preparation and photocatalytic performance of titania nanoparticles with controllable phases of anatase and brookite. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 5743–5751, 2012.

Solar Radiation Spectrum. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png>. Acesso em: 20/01/2017.

SU, W. G.; ZHANG, J.; FENG, Z. C.; CHEN, T.; YING, P. L.; LI, C. Surface phases of TiO₂ nanoparticles studied by UV Raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 20, p. 7710-7716, 2008.

SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E. E.; KAMAT, P. V. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. **Journal of the American Chemical Society** v. 126, p. 4943-4950, 2004.

SUGIMOTO, T.; KOJIMA, T. Formation mechanism of amorphous TiO₂ Spheres in organic solvents. 3- Effects of water, temperature and solvent composition. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 18445-18454, 2008.

SUWARNKAR, M. B.; DHABBE, R. S.; KADAM, A. N.; GARADKAR, K. M. Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5489-5496, 2014.

TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 1, p. 296–302, 2015.

TAY, Q. L.; LIU, X. F.; TANG, Y. X.; JIANG, Z. L.; SUM, T. C.; CHEN, Z. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO₂ Nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 14973-14982, 2013.

TERUHISA OHNO, K. S., KOJIRO TOKIEDA, MICHIO MATSUMURA. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86, 2001.

TOMPSETT, G. A.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P.; METSON, J. B.; RODGERS, K. A.; SEAKINS, J. M. The Raman-Spectrum of Brookite, TiO₂ (Pbca, Z=8). **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 26, n. 1, p. 57-62, 1995.

VALIZADEH, S.; RASOULIFARD, M. H.; DORRAJI, M. S. S. Adsorption and photocatalytic degradation of organic dyes onto crystalline and amorphous hydroxyapatite: Optimization, kinetic and isotherm studies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 2, p. 481-489, 2016.

VIANA, M. M.; SOARES, V. F.; MOHALLEM, N. D. S. Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 36, n. 7, p. 2047-2053, 2010.

WANG, A. J.; YU, W.; FANG, Y.; SONG, Y. L.; JIA, D.; LONG, L. L.; CIFUENTES, M. P.; HUMPHREY, M. G.; ZHANG, C. Facile hydrothermal synthesis and optical limiting properties of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites. **Carbon**, v. 89, p. 130-141, 2015.

WANG, D. S.; XIAO, L. B.; LUO, Q. Z.; LI, X. Y.; AN, J.; DUAN, Y. D. Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300 degrees C. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 150-159, 2011.

WANG, L.; CAI, Y.; SONG, L. Y.; NIE, W.; ZHOU, Y.; CHEN, P. High efficient photocatalyst of spherical TiO₂ particles synthesized by a sol-gel method modified with glycol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 461, p. 195-201, 2014.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 11, p. 2139-2177, 2014.

WETCHAKUN, N.; INCESSUNGVORN, B.; WETCHAKUN, K.; PHANICHPHANT, S. Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. **Materials Letters** v. 82, p. 195-198, 2012.

WONGWANWATTANA, P.; KRONGKITSIRI, P.; LIMSUWAN, P.; TIPPARACH, U. Fabrication and photocatalysis of nanostructured TiO₂ for solar hydrogen production. **Ceramics International**, v. 38, p. S517-S519, 2012.

WU, M. M.; SHEN, Y.; GU, F.; XIE, Y. A.; ZHANG, J. C.; WANG, L. J. Preparation and photoelectric properties of mesoporous ZnO films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, n. 2, p. 470-474. , 2010.

WU, N.; WANG, J.; TAFEN, D. N.; WANG, H.; ZHENG, J.-G.; LEWIS, J. P.; LIU, X.; LEONARD, S. S.; MANIVANNAN, A. Shape-Enhanced Photocatalytic Activity of Single-Crystalline Anatase TiO₂ (101) Nanobelts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 6679-6685, 2010.

WU, S.; WENG, Z.; LIU, X.; YEUNG, K. W. K.; CHU, P. K. Functionalized TiO₂ Based Nanomaterials for Biomedical Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 35, p. 5464-5481, 2014.

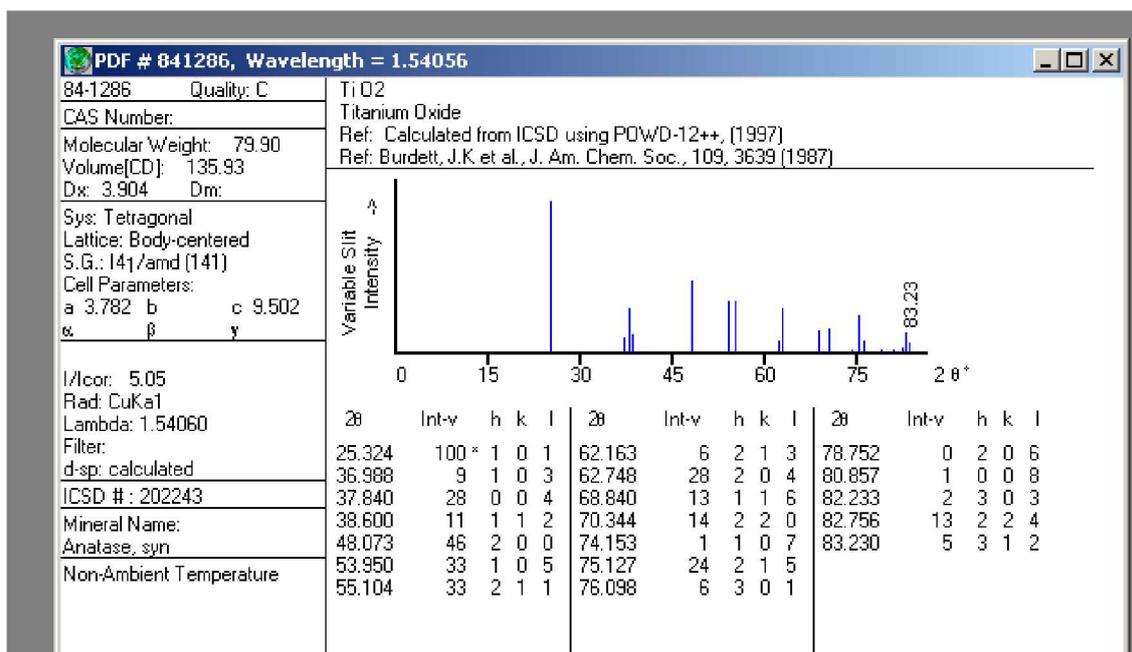
XIE, Y. B.; JIN, Y. Y.; ZHOU, Y. Z.; WANG, Y. SERS activity of self-cleaning silver/titania nanoarray. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 549-557, 2014.

XINGWANG, Z.; ZHOU, M.; LEI, L. C. Preparation of anatase TiO₂ supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, p. 285-293, 2005.

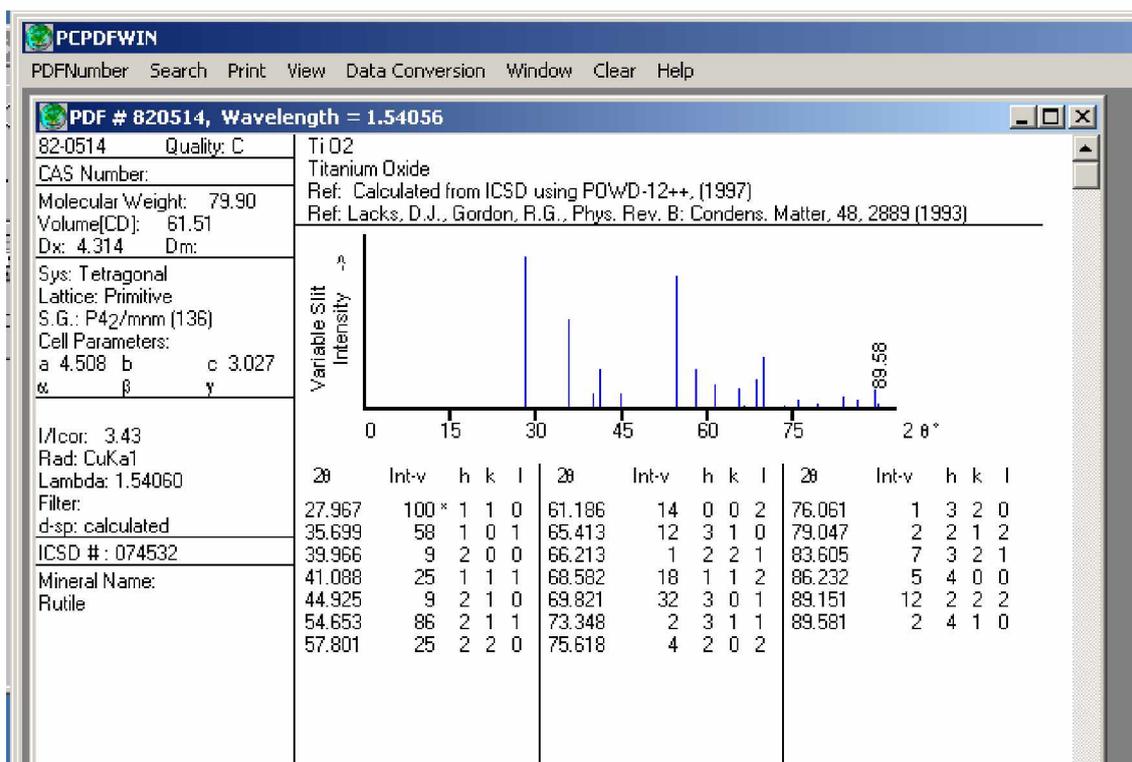
XIONG, X.; WANG, Z.; WU, F.; LI, X.; GUO, H. Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis. **Advanced Powder Technology** v. 24, n. 1, p. 60-67, 2013.

- XU, M.; WANG, Y.; GENG, J.; JING, D. Photodecomposition of NO_x on Ag/TiO₂ composite catalysts in a gas phase reactor. **Chemical Engineering Journal** v. 307, p. 181–188, 2017.
- YANG, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; WANG, C.; LIU, S.; SUN, P.; WANG, L.; LIU, Y. Heterostructured TiO₂/WO₃ porous microspheres: Preparation, characterization and photocatalytic properties. **Catalysis Today** v. 201, p. 195–202, 2013.
- YANG, X. H.; FU, H. T.; YU, A. B.; JIANG, X. C. Large-surface mesoporous TiO₂ nanoparticles: Synthesis, growth and photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 387, p. 74-83, 2012.
- YEUNG, K. L.; HAN, W. Zeolites and mesoporous materials in fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 236, p. 182–205, 2014.
- YUN, J.; HWANG, S. H.; JANG, J. Fabrication of Au@Ag Core/Shell Nanoparticles Decorated TiO₂ Hollow Structure for Efficient Light-Harvesting in Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 3, p. 2055-2063, 2015.
- ZAKI, M. I.; FOUAD, N. E.; MEKHEMER, G. A. H.; JAGADALE, T. C.; OGALE, S. B. TiO₂ nanoparticle size dependence of porosity, adsorption and catalytic activity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 385, n. 1-3, p. 195–200, 2011.
- ZALLEN, R.; MORET, M. P. The optical absorption edge of brookite TiO₂. **Solid State Communications**, v. 137, p. 154–157, 2006.
- ZHANG, J.; YAN, S.; FU, L.; WANG, F.; YUAN, M.; LUO, G.; XU, Q.; WANG, X.; LI, C. Photocatalytic degradation of Rhodamine B on anatase, rutile, and brookite TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 32, p. 983–991, 2011.
- ZHANG, R.; ELZATAHRY, A. A.; AL-DEYAB, S. S.; ZHAO, D. Mesoporous titania: From synthesis to application. **NanoToday**, v. 4, n. 4, 2012.
- ZHANG, X. Y.; LI, H. P.; CUI, L.; LIN, Y. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 20, n. 14, p. 2801-2806, 2010.
- ZHAO, B.; CHEN, F.; HUANGA, Q.; ZHANGA, J. Brookite TiO₂ nanoflowers. **Chemical Communications**, v. 5115, n. 34, p. 5115–5117, 2009.
- ZIELINSKA, A.; KOWALSKA, E.; SOBCZAK, J. W.; LACKA, I.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; HUPKA, J.; ZALESKA, A. Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 309-318, 2010.

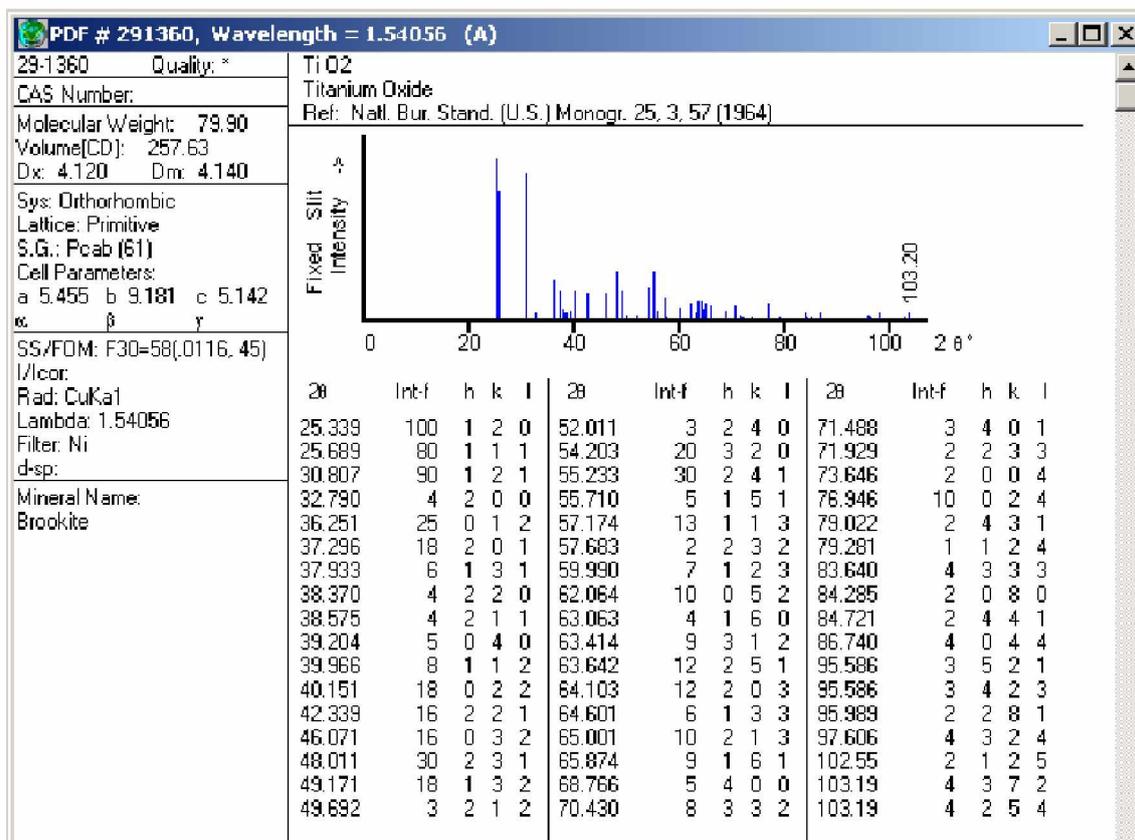
Anexo A – Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase.



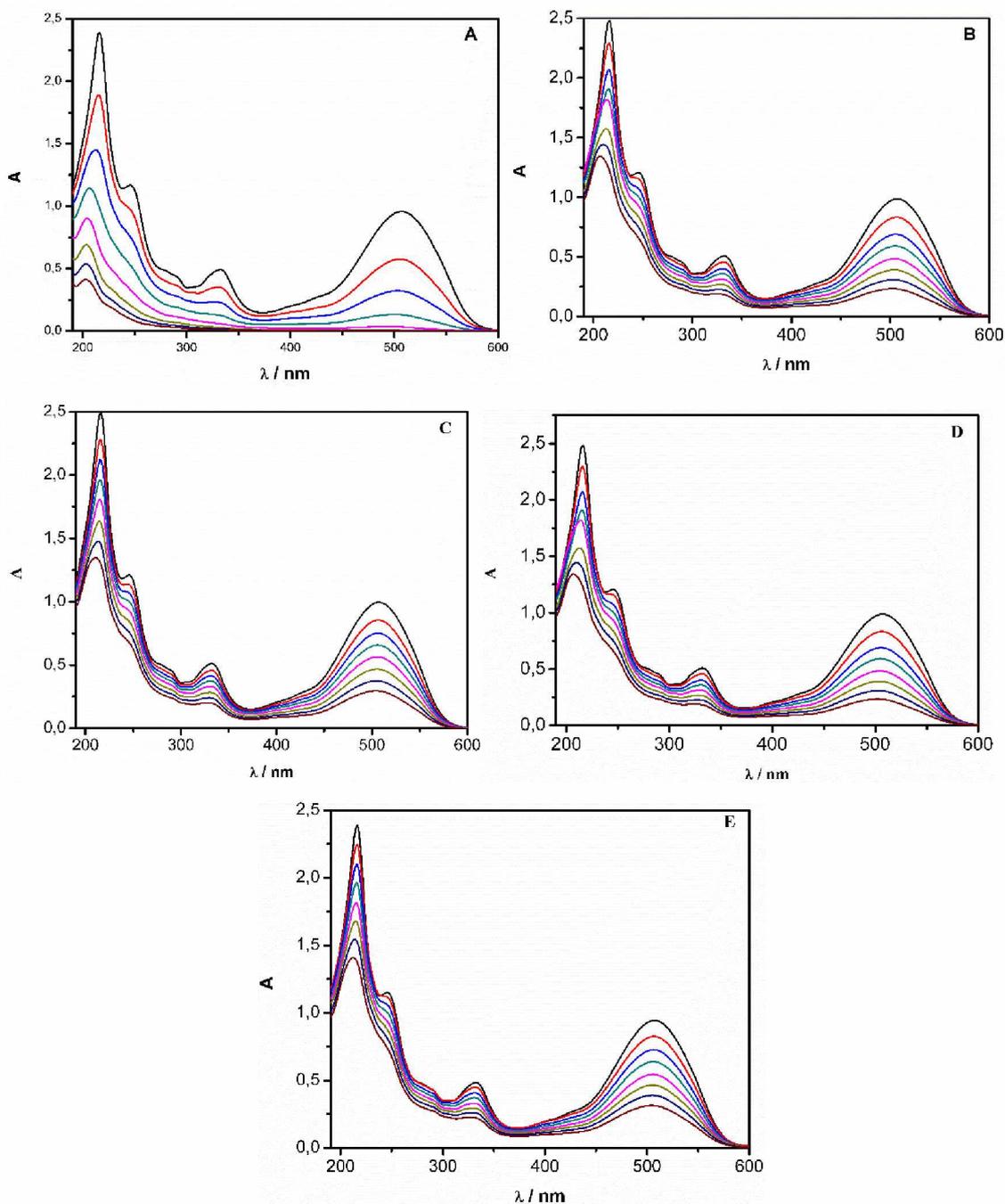
Anexo B - Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo.



Anexo C - Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo broquita.



Apêndice A – Espectros no UV-Vis relativos à degradação fotocatalítica do corante P4R, obtidos para diferentes tempos de reação: (A) TiO₂ G2HT4; (B) TiO₂ G3HT4; (C) TiO₂ G1M; (D) TiO₂ G2M; (E) TiO₂ G3M. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; Tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



Apêndice B – Otimização da estrutura do corante Ponceau 4R

O corante P4R teve sua estrutura otimizada mediante emprego de cálculos mecânico quânticos, empregando o funcional híbrido B3LYP, da Teoria do Funcional de Densidade (Becke, 1993), em combinação com o conjunto de bases atômicas 6-311G(d,p) (Curtiss et al., 1995; Blaudeau et al. 1997). Os cálculos foram executados sem quaisquer restrições de simetria, e usando o modelo de contínuo dielétrico IEFPCM (Tomasi et al., 2005) para descrever o corante solvatado em água. Em seguida, usando o funcional híbrido CAM-B3LYP (Yanai et al., 2004), simulou-se o espectro de absorção espécie solvatada, em cálculo envolvendo os 60 primeiros estados singleto excitados, a partir de onde as configurações eletrônicas envolvidas na primeira transição singleto-singleto (S_1), cuja absorção, segundo a simulação teórica, ocorre em 495 nm, puderam ser construídas.

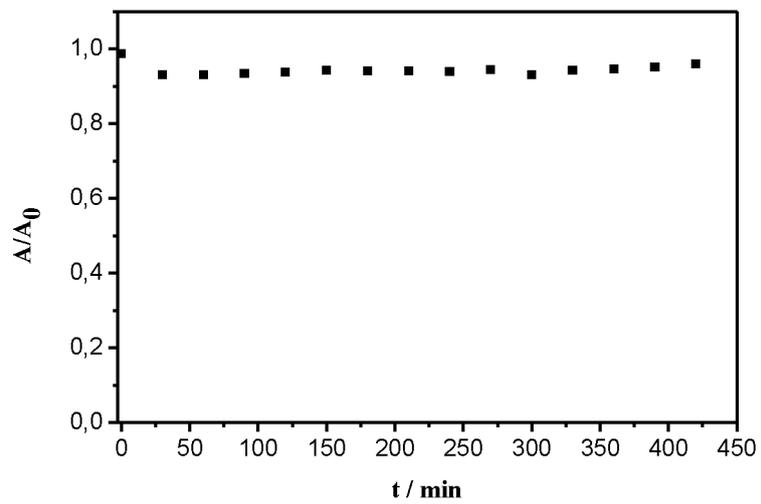
A transição $S_0 \rightarrow S_1$, referente ao máximo de absorção da banda de alta intensidade, que ocorre por volta de 500 nm em meio aquoso, é composta por seis diferentes configurações, sendo duas delas responsáveis por 80% do peso na descrição da transição. São elas:

HOMO-2 \rightarrow LUMO, com 11% do peso;

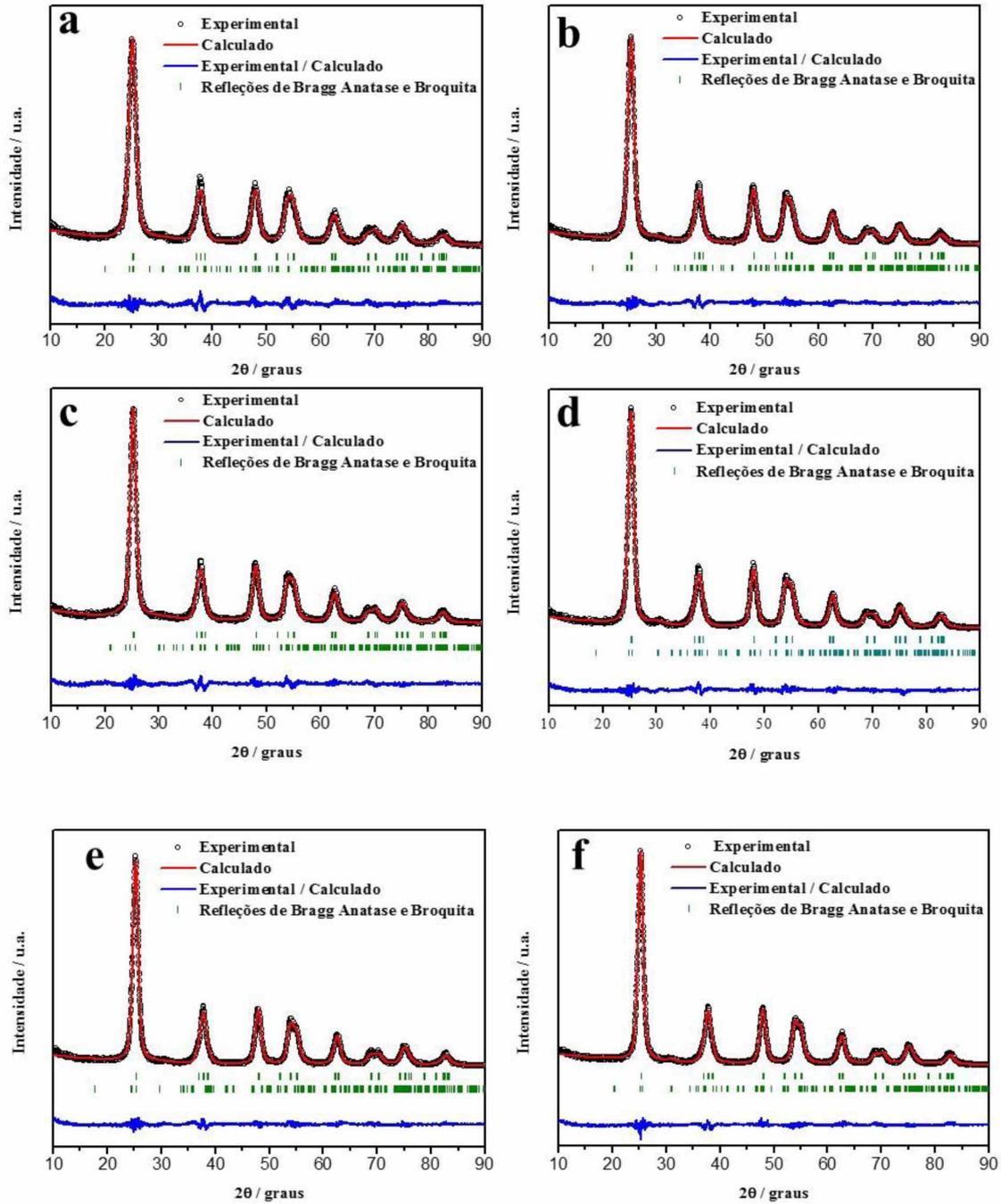
HOMO \rightarrow LUMO, com 69%.

Os orbitais moleculares correspondentes, são apresentados a seguir,

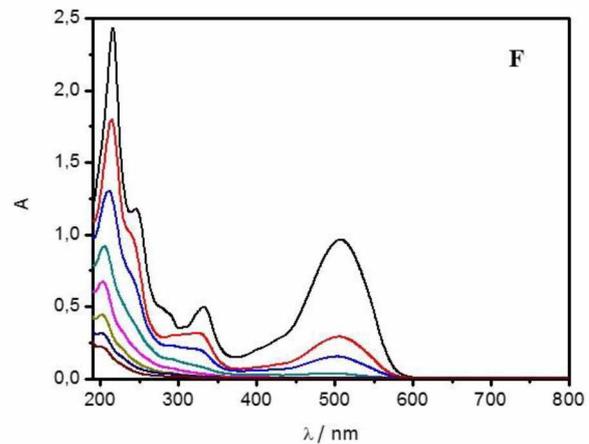
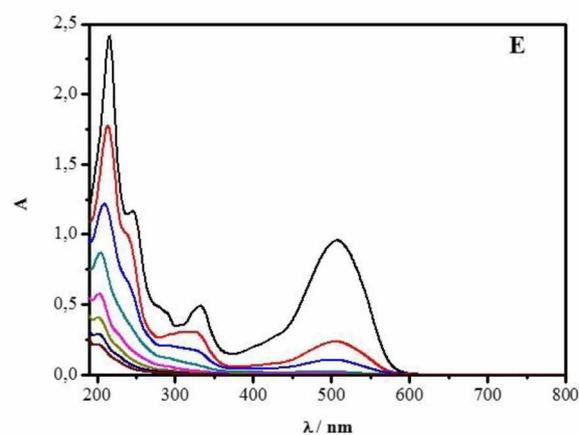
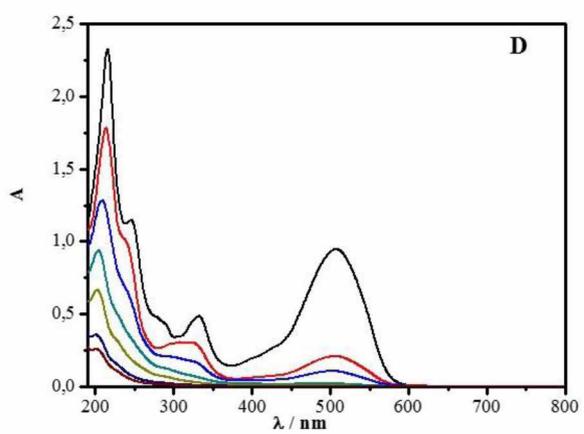
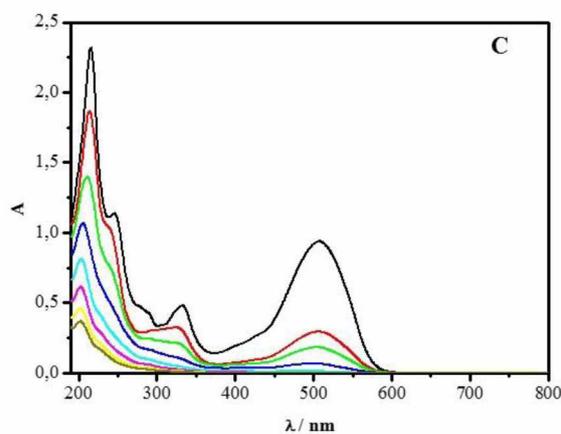
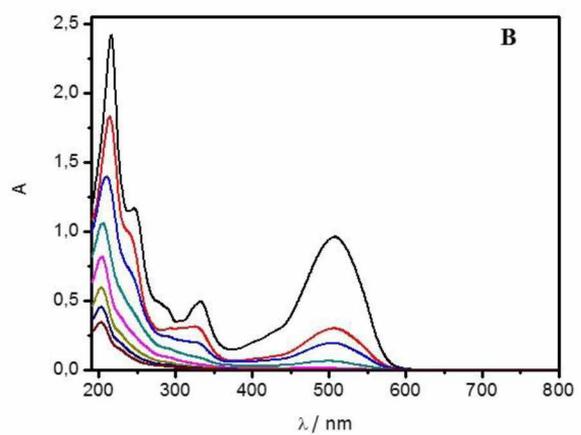
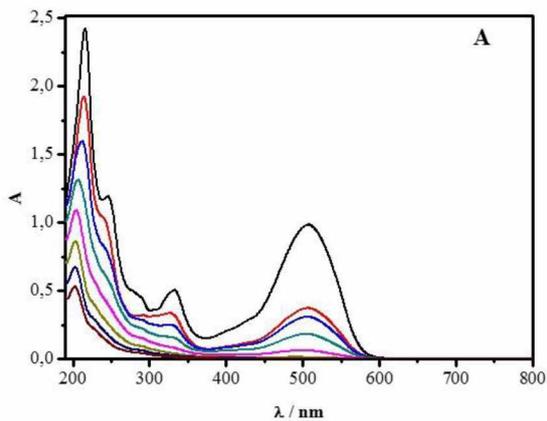
Apêndice C – Adsorção do Ponceau 4R no TiO₂G1HT8. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 420 min; [P4R] = 31,2 mg.L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg.L⁻¹; pH = 6,9 (sem ajuste); Experimento realizado no escuro, com agitação.



Apêndice D – Gráficos finais obtidos por refinamento Rietveld, para os óxidos a) TiO_2 G1HT2, (b) TiO_2 G1HT4, (c) TiO_2 G1HT6, (d) TiO_2 G1HT8, (e) TiO_2 G1HT10 e (f) TiO_2 G1HT12.



Apêndice E – Espectros de absorção relativos à degradação fotocatalítica do P4R em função do tempo, empregando diferentes catalisadores. A) TiO₂ G1HT2; (B) TiO₂ G1HT4; (C) TiO₂ G1HT6; (D) TiO₂ G1HT8; (E) TiO₂ G1HT10 e (F) TiO₂ G1HT12. Condições experimentais: Reator em escala de laboratório; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.



Apêndice F - Gráficos finais obtidos por refinamento Rietveld, para os óxidos a) TiO₂ G1HT8, b) Cu 0,5%/ TiO₂, c) Cu 2,0%/ TiO₂ e d) Cu 5,0%/ TiO₂.

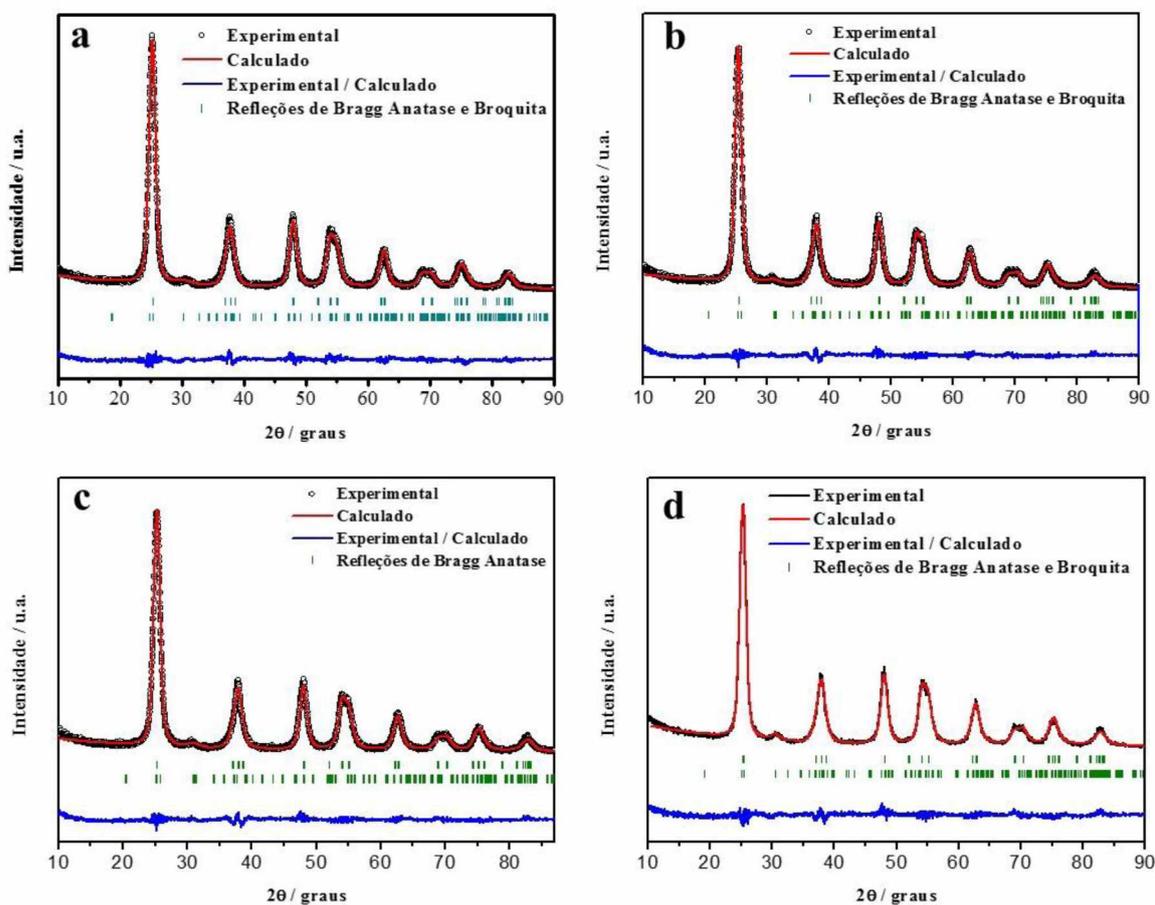


Tabela - Parâmetros de qualidade do refinamento obtido pela aplicação do método de Rietveld para as amostras TiO₂ G1HT8, Cu 0,5%/ TiO₂, Cu 2,0%/ TiO₂ e Cu 5,0%/ TiO₂.

Parâmetros	R _f	R _B	S	χ ²
TiO ₂ G1HT8	2,26	3,13	1,47	2,21
Cu 0,5%/ TiO ₂	1,70	2,91	1,47	2,10
Cu 2,0%/ TiO ₂	1,63	2,40	1,43	2,07
Cu 5,0%/ TiO ₂	2,29	3,51	1,41	2,01

Apêndice G - Variação no espectro UV-Vis observado durante a degradação do corante P4R, monitorada por espectrofotometria. A degradação fotocatalítica foi mediada pelos fotocatalisadores: (a) Cu 0,5%/ TiO₂, (b) Cu 2,0%/ TiO₂, (c) Cu 5,0%/ TiO₂: — 0 min, — 20 min, — 40 min, — 60 min, — 80 min, — 100 min, — 120 min e — 140 min. Condições experimentais: Reator em escala de bancada; tempo de reação: 140 min; [P4R] = 31,2 mg L⁻¹; [Fotocatalisador] = 100 mg L⁻¹; pH = 6,9; Fonte de irradiação = lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, de 400 W.

