



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

BÁRBARA LIE UEMATSU

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 SINTETIZADAS VIA MÉTODO SOL-
GEL UTILIZANDO ACETONA COMO CO-SOLVENTE**

UBERLÂNDIA

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

BÁRBARA LIE UEMATSU

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ SINTETIZADAS VIA MÉTODO SOL-
GEL UTILIZANDO ACETONA COMO CO-SOLVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Otavio de Toledo Patrocínio

Co-orientador: Me. Werick Alves Machado

UBERLÂNDIA

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

BÁRBARA LIE UEMATSU

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 SINTETIZADAS VIA MÉTODO SOL-
GEL UTILIZANDO ACETONA COMO CO-SOLVENTE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio

Prof. Dr. Renata Cristina de Lima

Dr. Leonardo Ferreira de Paula

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço meus pais por me apoiarem a seguir todos os caminhos que decidi trilhar até aqui.

Agradeço por me ensinarem a ter força, coragem e fé para chegar onde eu quero chegar e por sempre acreditarem que eu era capaz.

Ao Gohonzen, agradeço por sempre me mostrar o melhor caminho a seguir e por acalmar meu coração.

Ao meu irmão, à Glaucia, Julia, Wanessa, Heraldo, Giulia, Paula e Gabi meu muito obrigada por me mantarem focada no meu objetivo e serem meus grandes companheiros nessa jornada.

Agradeço a Carol, por ser minha fiel escudeira, à Mari por cuidar tão bem de mim e a Laís, por trazer tanta paz e calma para nossa casa.

Aos meus avós e tios, obrigada pelo encorajamento e apoio, e principalmente à minha prima Daniella por ser tão presente.

Agradeço ao Matheus pela paciência e carinho diário e por sempre me lembrar onde eu queria chegar.

Aos melhores amigos que eu podia ter feito na faculdade, obrigada pela companhia e por me fazerem sentir em casa. Em especial ao Higor, Loyanne e Carol, que foram meu refúgio nos dias difíceis.

Agradeço as minhas colegas de trabalho, por serem sempre tão carinhosas e não medirem esforços para me ensinarem cada dia mais.

Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado, por ter me ensinado tanto e por contribuir imensamente para o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Otavio de Toledo Patrocínio, pela orientação, oportunidade e confiança.

Ao meu co-orientador, Me. Werick Alves Machado, pela confiança em desenvolver um trabalho comigo. Obrigada pela paciência, companheirismo e instruções.

À prof. Dr. Lidiaine Maria dos Santos, que contribuiu grandemente para a elaboração desse trabalho.

Aos membros da Comissão Avaliadora, pela aceitação do convite para compô-la, pela atenção e contribuições valiosas para conclusão deste trabalho.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) pelo processo sol-gel utilizando 50% de acetona como co-solvente para controlar a hidrólise do precursor de titânio empregado e também a eficiência fotocatalítica. O intuito do trabalho é desenvolver um óxido semicondutor com atividade fotocatalítica melhorada e com diâmetro de partícula menor que a de outras matérias sintetizadas pela mesma rota de síntese. Para o estudo das mudanças estruturais e eletrônicas foram aplicadas diferentes técnicas de caracterização, incluindo difração de raios X (DRX) e espectroscopia por reflectância difusa no UV-Vis. A difração de raios X revelou a formação de um catalisador cristalino com a coexistência das fases anatase e broquita (TiO_2 -50%), sendo a anatase a fase predominante. O tamanho do cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer. A nova condição de sínteses não altera a energia de *band gap* do óxido em relação àquela observada para o TiO_2 comercial. Após as caracterizações, foi avaliado o potencial fotocatalítico do óxido por meio da fotodegradação do azocorante Ponceau 4R (P4R). Foi observado que a cinética de descoloração para o catalisador sintetizado ocorre em duas etapas, a uma constante cinética de $k_{\text{des}} = 35 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ na primeira etapa, e $k_{\text{des}} = 94 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ na segunda etapa. A mineralização alcançou 85% em 120 minutos de reação sob irradiação UV enquanto a descoloração foi de 100%. As constantes cinéticas aparentes de mineralização foram $k_{\text{min}} = 6,5 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ para a primeira fase e $k_{\text{min}} = 18 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ para a segunda fase.

Palavras-Chave: Dióxido de titânio; processo sol-gel; fotocatalise heterogênea; co-solvente; morfologia.

Abstract

In the present work, titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles were synthesized by sol-gel process using 50% of acetone as a co-solvent to control the hydrolysis of the titanium precursor and as a result, the photocatalytic activity. The intention is to develop and semiconductive oxide with the photocatalytic activity improved for application on photocatalytic process and also with a smaller size of the particle if compared with other materials synthesized by similar process. For the study of structural and electronic changes, different characterization techniques were applied, including X-ray diffraction (XRD) and spectroscopy by UV-Vis diffuse reflectance. X-ray diffraction revealed a crystalline catalyst with the coexistence of the anatase and broquita phases, with anatase being the predominant phase. The size of the crystallite was calculated from the Scherrer equation. The new condition of synthesis does not alter the *band gap* energy of oxide in relation to that observed for commercial TiO₂. After the characterizations, the photocatalytic potential of oxide was evaluated by photodegradation of the nitrogen Ponceau 4R (P4R). It was observed that the discoloration kinetics for the synthesized catalyst occurs in two stages, to a kinetic constant of $k_{des} = 35 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ in the first stage, and $k_{des} = 94 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ in the second stage. Mineralization reached 85% in 120 minutes of reaction under UV irradiation while discoloration was 100%. The apparent kinetic constants of mineralization were $k_{min} = 6,5 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ for the first phase and $k_{min} = 18 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ for the second phase.

Keywords: Titanium dioxide; sol-gel process; heterogeneous photocatalysis; co-solvent; morphology.

Lista de Abreviações

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

E_g – Energia de *band gap*

P4R – Azocorante ponceau 4R

POA – Processos oxidativos avançados

e^- – Elétron

h^+ – Buraco

F(R) – Função Kubelka-Munk

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards

k_{des} – Constante de velocidade aparente de descoloração (min^{-1})

k_{min} – Constante de velocidade aparente de mineralização (min^{-1})

Sumário

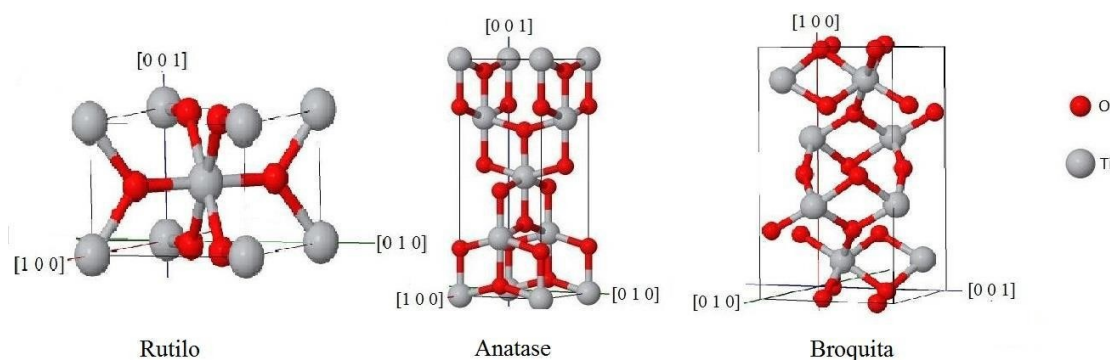
1. Introdução.....	10
1.1. Dióxido de titânio.....	10
1.2. Fotocatálise heterogênea	12
1.3. Método de síntese utilizando sol-gel.....	14
2. Objetivos.....	15
3. Metodologia.....	15
3.1. Reagentes	15
3.2. Síntese do dióxido de titânio (TiO ₂)	15
3.3. Síntese do fotocatalisador TiO ₂ -50%.....	15
3.4. Tratamento Térmico.....	16
3.5. Difração de raios X (DRX)	16
3.6. Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis.....	17
3.7. Ensaios fotocatalíticos.....	18
3.8. Análises Químicas.....	19
4. Resultados e Discussão.....	19
4.1 Caracterização dos óxidos sintetizados.....	19
4.2 Ensaios fotocatalíticos.....	22
5 Considerações finais.....	27
6 Referências bibliográficas	28
7 Anexos.....	36

1. Introdução

1.1 Dióxido de Titânio

O TiO_2 é um semicondutor encontrado sob três polimorfos principais: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica), ilustrados na **Figura 1**. A fase anatase e rutilo se diferem estruturalmente pela distorção em relação a geometria. Dentre os três, anatase e rutilo são amplamente empregadas em fotocatalise. No entanto, anatase é o polimorfo de maior fotoatividade, enquanto que o rutilo é o mais estável termodinamicamente. A broquita é metaestável termodinamicamente e por isso dificulta a síntese na forma isolada porém recentemente tem recebido atenção como material para aplicações fotocatalíticas devido ao seu intervalo de banda, morfologia e características ópticas (Menendez-Flores e Ohno, 2014).

Figura 1 :Estruturas polimórficas do TiO_2 .



Fonte: Silva, 2012.

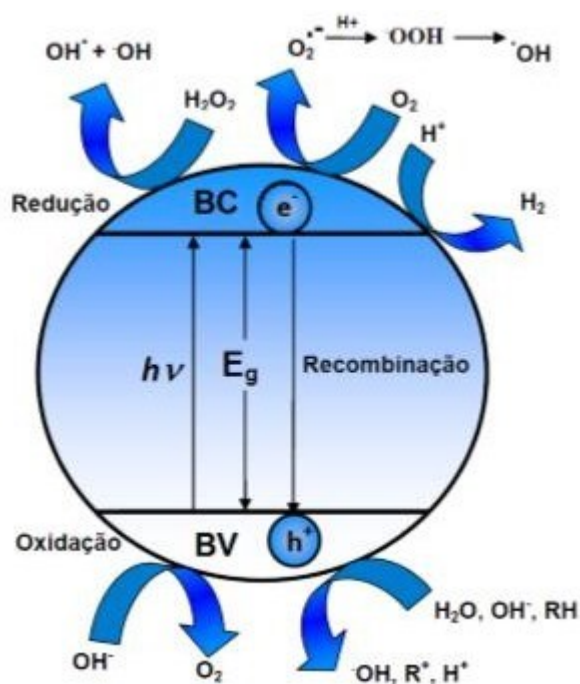
O óxido de titânio apresenta diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, em filtros absorvedores de radiação ultravioleta (filtro solar) (Wang et al., 1997), materiais cerâmicos para implantes ósseos (O'Regan et al., 199), superfícies superhidrofílicas (Hashimoto et al., 2005), dispositivos fotovoltaicos (Sheel et al., 2007), pigmento branco em tintas (Carneiro et al., 2007), revestimentos bactericidas, dispositivos autolimpantes (Kim et al., 2010), em fotocatalise na degradação de poluentes e na produção de hidrogênio (Chen et al., 2008; Machado et al., 2012; Machado et al., 2013).

No entanto, apesar do TiO_2 ser amplamente empregado e apresentar as vantagens descritas anteriormente, ainda assim possui algumas desvantagens em

relação a atividade fotocatalítica, tais como: fase mais estável termicamente (rutilo) não é a de maior atividade fotocatalítica (anatase); baixa absorção de luz visível, aglomeração de nanopartículas, resultando na diminuição da área superficial efetiva do fotocatalisador; custo e esforço na recuperação do fotocatalisador em soluções aquosas em grande escala; rápida recombinação do par elétron-buraco no TiO_2 foto-excitado, levando a diminuição do rendimento quântico de processos fotocatalíticos e alta energia de *band gap* (3,2 eV) (Cui et al., 2008).

O TiO_2 , sendo um semicondutor, apresenta as bandas de valência (BV) e de condução (BC) separadas por uma diferença finita de energia, chamada energia de *band gap* (E_g) (Housecroft, 2006; Palmisano et al., 2007; Khataee et al., 2011; Machado et al., 2012; Goldbook IUPAC, 2017), como ilustrado na **Figura 2**. A BV corresponde à região eletronicamente ocupada, enquanto que a BC corresponde à região naturalmente desprovida de elétrons. Sob incidência de quantidade de energia maior ou igual à E_g , elétrons da BV podem ser deslocados para a BC, podendo gerar campos deslocalizados sobre a estrutura cristalina do material, devido à formação de buracos (h^+) na BV e regiões com alta densidade de elétrons (e^-) BC. A **Figura 2**. (Machado et al., 2012) ilustra o processo mencionado acima, desde as reações promovidas na região da BC como as reações de oxidação, as quais ocorrem na região da BV.

Figura 2 - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.



(Fonte: Machado et al., 2012)

1.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é um processo baseado na excitação eletrônica de um óxido semicondutor e, dentre os processos oxidativos avançados (POA), é uma das tecnologias mais promissoras com diversas aplicações como, por exemplo, a remoção de compostos orgânicos em efluentes (Fujishima e Rao, 1997; Khataee et al., 2011; Ziolli e Jardim, 1996); descontaminação ambiental e produção de H_2 (Machado et al., 2013). Quando a fotocatálise heterogênea é aplicada na remoção ou descontaminação de poluentes orgânicos em meio aquoso ou gasoso, ela passa a ser denominada de degradação fotocatalítica e tem como objetivo promover a oxidação orgânica (mineralização) (Machado et al., 2012).

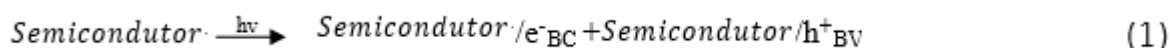
A fotocatálise heterogênea ganhou destaque no início dos anos 70 por meio de estudos onde era gerado hidrogênio e oxigênio a partir de fotoeletrocatalise da H_2O empregando o TiO_2 (Fujishima et al., 1972). São algumas as opções de catalisadores que podem ser empregados neste processo, como por exemplo compósitos, semicondutores e complexos.

Tendo em vista a estabilidade química, baixa toxicidade e fotoestabilidade, pode-se destacar o TiO_2 como sendo o principal semicondutor utilizado no processo de fotocatálise. As possibilidades de aplicações tecnológicas do óxido de titânio são amplas. O TiO_2 tem sido empregado, por exemplo, em filtros absorvedores de radiação ultravioleta (protetores solares, por exemplo), em materiais cerâmicos para implantes ósseos (Chen et al., 2008), em fotocatálise (Duarte et al., 2005; Machado et al., 2008; Machado et al., 2012), na produção de hidrogênio (Kim e Choi, 2010), dentre outras (Santos, 2013; Pai et al., 2014; Patrocínio et al., 2014; Paula et al., 2014; Tao et al., 2014; Wang e Liu, 2014).

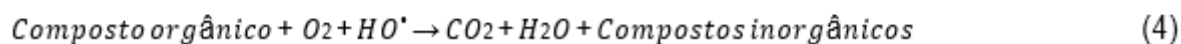
O pré-requisito para que um semicondutor seja um eficiente fotocatalisador, é que o potencial redox para evolução de hidrogênio e oxigênio a partir da água e para a formação de espécies reativas de oxigênio esteja dentro da E_g do semicondutor. Além disso, é desejável que o semicondutor apresente uma baixa velocidade de recombinação do par elétron/buraco fotogerado, para assim ter uma maior atividade fotocatalítica (Hoffmann et al., 1995; Ni et al., 2011; Machado et al., 2013; Ahmed et al., 2010). Quando ocorre à excitação eletrônica da estrutura do semicondutor, elétrons são promovidos da BV para a BC, gerando buracos (h^+) na BV (Machado et al., 2012). O deslocamento dos elétrons pode ser ilustrado através da **Equação 1**.

As regiões possuindo alta densidade eletrônica são responsáveis pelas reações de redução, que podem intermediar a produção de hidrogênio gasoso e outras espécies oxidantes. Já os buracos possuem potencial de oxidação bastante elevado, suficientemente positivo para induzir a produção de radicais $HO^\bullet$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, os quais induzem à oxidação de um expressivo número de moléculas orgânicas e espécies ionizadas, devido à sua baixa seletividade (Machado et al., 2012; Fan et al., 2015).

Os pares elétron/buraco tendem a se recombinar, liberando o excesso de energia na forma de calor, reduzindo a eficiência fotocatalítica do catalisador. Deste modo, a eficiência fotocatalítica depende da competição entre o processo de formação dos pares elétron/buraco e reações subsequentes, e o processo de recombinação desses pares (Machado et al., 2013).



Já os buracos formados na BV, promovem a formação de radicais $HO^\bullet$ a partir de moléculas de água e íons hidroxila adsorvidos na superfície do semiconductor, possibilitando a oxidação de moléculas orgânicas e espécies ionizadas, de acordo com as **Equações 2, 3 e 4**. Isso ocorre devido aos potenciais eletroquímicos positivos apresentados pelos buracos (Khataee et al., 2011; Machado, França et al., 2008; Machado et al., 2012).



No caso de misturas anatase-broquita, a mistura de fases tende a favorecer a atividade fotocatalítica do semiconductor, já que o potencial catódico da banda de condução da fase broquita é mais negativo que o da fase anatase (Kandiel et al., 2010; Patrocínio et al., 2015). A mistura anatase-rutilo, também é uma combinação de fases favorável para o processo. O importante é a fase majoritária ser a fase anatase, uma vez que é a fase mais fotoativa.

Uma forma viável de monitoramento da degradação de materiais que

apresentam cor facilmente detectável é a descoloração que está relacionada diretamente com a fragmentação da molécula. Nestes processos, são muito utilizados os azo corantes, que se caracterizam por apresentar um ou mais grupos azo ($-N=N-$) ligados a sistemas aromáticos, além de serem solúveis em água (Erdemoglu et al., 2008).

No presente estudo, o azo-corante Ponceau 4R, foi utilizado como modelo de substrato oxidável para avaliação da eficiência fotocatalítica dos óxidos sintetizados, através da mineralização e descoloração desses corantes.

1.3 Método de síntese utilizando o processo sol-gel

Os métodos de síntese podem ser diferenciados de acordo com a fase (úmida ou gás) onde a síntese é realizada. Os métodos em fase úmida são preferíveis para obtenção de pós e permitem o controle estequiométrico dos reagentes, garantindo um maior controle do processo de síntese. Destes, os mais reportados são o sol-gel (Zhu et al., 2007; Hay et al., 2001) e o hidrotérmico e solvotérmico (Zaleska et al., 2008; Qiu et al., 2013).

O sol-gel é um dos métodos mais utilizados pela versatilidade que proporciona no ajuste das propriedades físico-químicas dos óxidos, variando alguns parâmetros de síntese como: tipo de precursor, pH da solução e relação água/precursor (Kibombo et al., 2011; Kumar et al., 1999). O método sol-gel, utilizado neste trabalho, proporciona misturas homogêneas de cátions, formando compostos com elevada área superficial, filmes e fibras géis que são de grande importância. Compreende diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (“sol”), que desestabiliza o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas (“gel”). Essa definição ampla aplica-se a vários métodos. Porém, na literatura, o termo é frequentemente associado ao processo hidrolítico, ou seja, a reação de um precursor anidro em meio aquoso (Ribeiro et al., 2009)

A hidrólise influencia diretamente na formação da rede oligomérica de titânio que por sua vez interfere na homogeneidade, cristalinidade, tamanho de cristal e na área superficial, que são propriedades responsáveis pelo desempenho fotocatalítico do TiO_2 . No entanto, os óxidos sintetizados em meio de um único solvente limitam modificações estruturais. Pesquisadores ilustram que a síntese pelo processo sol-gel em um sistema co-solvente interfere fortemente na hidrólise dos precursores, melhorando assim as propriedades estruturais do óxidos, que a combinação de solventes tem sido vastamente utilizada (Kumar et al., 1999, Zaleska et al., 2010; Batista, 2010; Machado et al., 2012).

Neste trabalho pretende-se obter maior controle da taxa de hidrólise do precursor por meio da introdução de acetona como co-solvente visando reduzir a disponibilidade de água e com isso, seu poder de solvatação. Deve-se ressaltar que a acetona possui baixa tensão superficial (24×10^{-3} N/m) e constante dielétrica (21,0), o que deve favorecer o controle do processo de hidrólise, visto que a água possui elevada tensão superficial (73×10^{-3} N/m) e constante dielétrica (80,0) (Shaw, 1975).

2. Objetivos

- Sintetizar um catalisador baseado no dióxido de titânio com maior controle da morfologia no processo de síntese empregando a acetona como co-solvente na hidrólise;
- Caracterizar o fotocatalisador obtido empregando diferentes técnicas (difração de raios-X (DRX); espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS, espectroscopia no infravermelho (FTIR));
- Avaliar a atividade fotocatalítica do óxido obtido por meio da degradação do Ponceau 4R.

3. Metodologias

3.1 Reagentes

Na **Tabela 1** são apresentados os reagentes utilizados na realização do presente trabalho.

Tabela 1- Reagente empregados

Reagentes	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Tetraisopropóxido de titânio	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	97	Sigma Aldrich
Isopropanol, P.A.	C_3H_8O	99,5	Sigma Aldrich
Acetona P.A	C_4H_5O	99,5	Synth
Ponceau 4R	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	75	Sigma Aldrich

3.2 Síntese do dióxido de titânio

A metodologia de síntese dos óxidos utilizados neste trabalho é derivado de uma rota sintética previamente desenvolvida no LAFOT-CM (França, 2015) associada a rotas reportadas na literatura, com modificações de certo parâmetros (Jiang et al., 2003; Nam et al., 2013; Liu et al., 2014).

3.3 Síntese do fotocatalisador TiO₂-50% acetona

A síntese do fotocatalisador baseou-se no método sol-gel, que consiste na solubilização de 10 mL de tetraisopropóxido de titânio (tit) em isopropanol resfriado à 3° sob agitação magnética por 20 minutos. Em seguida, iniciou-se o processo de hidrólise controlada, adicionando gota a gota, por aproximadamente 30 minutos, a mistura composta por 100 mL de acetona e 100 mL de água deionizada.

O precipitado resultante foi decantado, lavado e centrifugado. Para isto, o material foi transferido para tubos cônicos, tendo o volume preenchido com água destilada. Este procedimento foi repetido por 3 vezes, descartando o líquido sobrenadante a cada lavagem. O óxido sintetizado via hidrólise empregando mistura 1:1 água/acetona foi denominado TiO₂-50%.

3.4 Tratamento térmico

Após a lavagem, o material decantado foi levado a estufa para secagem a 60 °C por um período de 24 horas. Na sequência, o sólido obtido foi tratado em mufla (procedimento térmico convencional), de acordo com a seguinte programação:

- 25 °C a 65 °C no intervalo de 8 minutos;
- mantido em 65 °C por 60 minutos;
- de 65 °C a 400 °C, no intervalo de 34 minutos, e, por fim;
- mantido a 400 °C por 300 minutos.

Após o tratamento térmico, o material foi gradualmente resfriado até 25 °C.

3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

Para detalhar características morfológicas e estruturais do oxido sintetizado foi

efetuado ensaio por difração de raios- X (DRX) utilizando um difratômetro XRD-6000 SHIMADZU, que objetiva avaliar a microestrutura do material.

O óxido sintetizado foi caracterizado por difração de raios X usando um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, locado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) da UFU, e uma fonte monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54148 \text{ nm}$), no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . Essa técnica foi utilizada para avaliar a microestrutura do material.

O tamanho do cristalito, do material, foi calculado a partir da equação de Scherrer, **Equação 6** (Lessing, 1989).

$$TC = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

onde,

TC= tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada do cobre ($\text{K}\alpha$) igual a

1,54060 Å:

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = relação de largura à meia altura do pico de intensidade 100%, que é corrigido pela

Equação 7:

$$\beta^2 = (FWHM_{amostra})^2 - (FWHM_{padrão}) \quad (7)$$

$FWHM_{amostra}$ (*Full Width at Half Maximum*) é a largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100%, e $FWHM_{padrão}$ é a largura à meia altura de um padrão.

3.4.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS

A espectroscopia por reflectância difusa é utilizada para estudar as propriedades óticas de materiais sólidos policristalinos com elevadas áreas superficiais uma vez que possuem superfícies irregulares e permitem que quando um feixe de luz incide sobre a superfície, ele é então refletido em várias direções e é nesse fenômeno que se baseia a

técnica de espectroscopia de refletância difusa (Skoog et al., 2002; Wood e Streans, 1979).

A partir do espectro de refletância difusa convertido em função de Kubelka-Munk ($F(R)$), contra a energia (eV) correspondente ao comprimento de onda (nm) da radiação absorvida pelo fotocatalisador, estima-se de forma direta a energia de *band gap* (E_g) dos materiais semicondutores. Ao traçar a regressão linear no gráfico obtido, o intercepto com o eixo das abscissas é o valor estimado da E_g (Liu e Li, 2012).

Medidas de absorção eletrônica por refletância difusa do óxido sintetizado foram efetuadas à temperatura ambiente, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu 1650-PC, a fim de estimar sua energia de *band gap*. Os espectros obtidos foram convertidos para expressar a relação entre a função Kubelka-Munk e a energia incidente, **Equação 8** (Liu e Li, 2012).

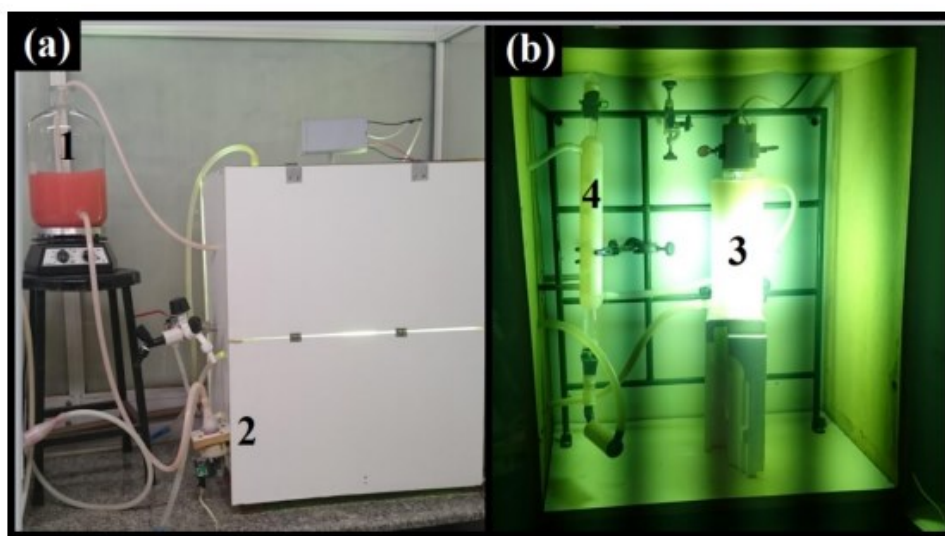
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (8)$$

onde, R é a refletância difusa absoluta do feixe e $F(R)$ é a função Kubelka-Munk (Patterson et al., 1977).

3.4.4 Ensaios fotocatalíticos

Os ensaios de fotocatálise foram efetuados em escala de laboratório utilizando um reator fotocatalítico previamente descrito (Oliveira et al., 2011), **Figura 3**, e foi avaliada pelo monitoramento da descoloração e mineralização o corante P4R. Em cada experimento foram utilizados 100 mg L⁻¹ do catalisador e 31,3 mg L⁻¹ do corante Ponceau 4R para um volume fixo de 4L.

Figura 3: Visão geral do reator fotoquímico empregado nos ensaios fotocatalíticos: a) Visão Externa, com reservatório (1), bomba hidráulica (2) e b) visão interna, com reator (3) e resfriador (4).



Fonte: Machado, 2016.

As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 2,00 L, sendo um destinado a preparação da suspensão contendo o catalisador, e outro para a solução de corante. A solução contendo o fotocatalisador em suspensão foi homogeneizada em banho ultrassônico por 30 minutos.

Posteriormente, as soluções foram transferidas para o reservatório do reator e a mistura foi deixada circulando por 5 minutos, sem irradiação, para garantir a homogeneidade da suspensão.

O tempo de reação foi limitado a 140 minutos. Alíquotas foram retiradas a cada 20 minutos com auxílio de uma seringa e um béquer, filtradas com um filtro Millex LCR Millipore com membrana PTFE modificada, para retirar o catalisador. Foram realizados experimentos em triplicata utilizando 100 mg L^{-1} de fotocatalisador.

3.6 Análises químicas

A degradação fotocatalítica do Ponceau 4R em meio aquoso foi monitorada acompanhando-se a descoloração de alíquotas das soluções irradiadas em diferentes tempos de reação com um espectrofotômetro de feixe duplo Shimadzu, modelo UV – 1201. O comprimento de onda de 507 nm foi utilizado para o acompanhamento. As medidas espectrofotométricas foram feitas na faixa de 190 a 800 nm.

A mineralização do corante Ponceau 4R foi quantificada por medidas de

Carbono Orgânico Total (COT), usando um analisador de carbono Shimadzu, modelo TOC – VCPH/CPN, equipado com um injetor automático modelo ASI– V.

4. Resultados e Discussão

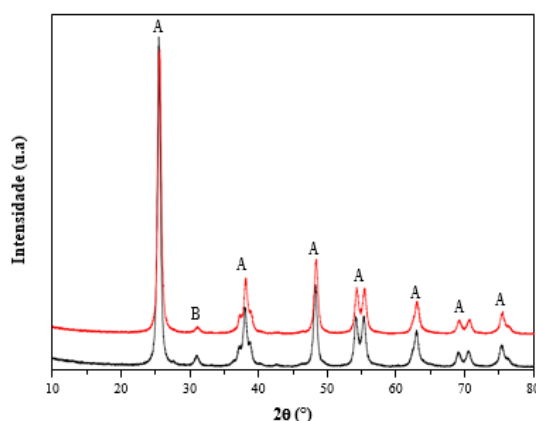
4.1 Caracterização dos óxidos sintetizados

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma importante técnica usada na determinação de propriedades estruturais dos óxidos. O óxido W1 (Machado, 2016) desenvolvido nos mesmos padrões de síntese do TiO_2 -50%, porém sem o uso de co-solvente, foi utilizado para fins comparativos.

Na **Figura 4**, são apresentados os difratogramas relativos ao fototacalisador sintetizado neste trabalho e ao fotocatalisador W1. Estes mostram por comparação com os perfis das fichas cristalográficas JCPDS, a formação de duas fases cristalinas para ambas as amostras, majoritariamente, a presença da fase anatase no material e a broquita como fase secundária. A combinação de fases era desejada, uma vez que é reportado na literatura a influência que uma combinação de fases cristalina tem na atividade fotocatalítica. O tratamento térmico programado em mufla para uma temperatura de 400 °C está relacionado à temperatura em que ainda se é possível a obtenção de fase anatase majoritariamente. A utilização de temperaturas mais elevadas levaria a formação da fase rutilo a partir da fase anatase, uma vez rutilo é a fase termodinamicamente mais estável.

Figura 4- Difratograma de raios X dos óxidos estudados (-) W1 e (-) TiO_2 -50%, (A= Anatase e B= Broquita).



Fonte: O autor, 2019

Os picos de difração bem definidos indicam que estes materiais apresentam elevada cristalinidade devido ao tratamento térmico utilizado durante a síntese dos fotocatalisadores.

De acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (21-1272) (Anexo 1) referente à fase anatase, os picos a $25,5^\circ$, $37,8^\circ$, $48,0^\circ$, $54,0^\circ$, $55,1^\circ$, $62,7^\circ$, $68,8^\circ$, $70,3^\circ$ e $75,0^\circ$, presentes nos difratogramas, correspondem respectivamente aos planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), enquanto que segundo a ficha cristalográfica JCPDS (29-1360) (Anexo 2) o pico a $30,8^\circ$ corresponde ao plano cristalino (121) da fase broquita.

Na literatura, óxidos hidrolisados somente com água, como o W1, apresentam a maior porcentagem de anatase (Machado, 2016) e, é discutido que com o aumento da quantidade de acetona, a porcentagem da fase secundária tende a aumentar, sugerindo que o uso da acetona interfere na hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, afetando a organização dos núcleos críticos na rede oligomérica de Ti (IV), de forma a favorecer a cristalização da fase broquita (Machado, 2016).

Sugere-se então que há a formação de maior porcentagem de fase broquita no óxido sintetizado no presente trabalho, porém vê-se a necessidade de estudos mais completos para comprovar tal sugestão. O refinamento pelo método de Rietveld é uma das perspectivas futuras para este trabalho.

Pela Equação 6, o tamanho médio do cristalito foi calculado utilizando a largura do pico de maior intensidade para a fase anatase, **Figura 4**. O valor encontrado para tamanho médio do cristalito é de cerca de 59,30 nm. Os dados, quando comparados com tamanho do cristalito encontrado para o W1 (61 nm), utilizando apenas a equação de Scherrer não permitem dizer que a acetona como co-solvente tende a reduzir o tamanho do cristalito.

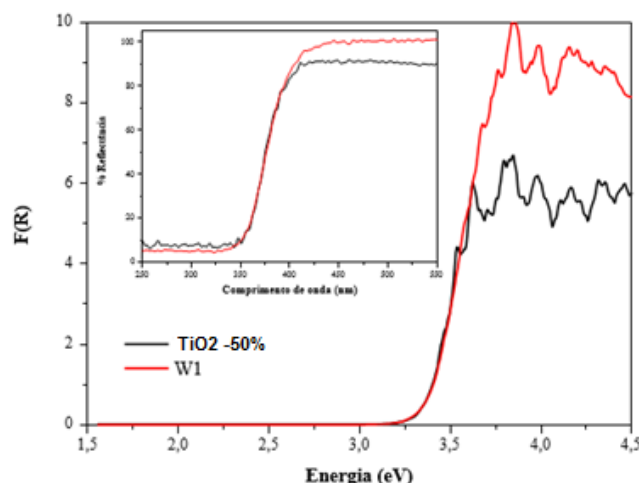
Sabe-se que o uso excessivo de acetona promove uma redução significativa no tamanho médio de cristalito da fase anatase, favorecendo o aumento do tamanho médio de cristalito da fase broquita (Machado, 2016). Para uma melhor discussão acerca de tamanho médio de cristalito, será necessário análises futuras de medidas de área superficial específica e porosidade (BET) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), uma vez que pode-se sugerir que, uma a menor velocidade de hidrólise associada à um co-solvente acarretou em uma ordenação das partículas, evitando aglomeração.

4.1.2 Espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa

A partir dos espectros de reflectância difusa, **Figura 5 (inserto)**, convertido em função de Kubelka-Munk, **Figura 5**, e usando o método direto (Liu e Li, 2012) foi possível estimar a energia limiar associada à transição de elétron da banda de valência para a banda de condução no fotocatalisador em estudo. A depender do valor de energia associado a banda de condução (Energia de *band gap*, E_g) do fotocatalisador, sua ação pode ser ou não influenciada pela incidência de radiação no visível (Devi e Kavitha, 2013).

Figura 5- Espectros de refletância difusa em função de Kubelka-Mulk. Inserto:

Espectro original % Reflectância vs. comprimento de onda (nm) para o fotocatalisador sintetizado TiO_2 -50%.



Fonte: O autor, 2019

A E_g estimada usando a teoria de Kubelka-Munk foi de 3,2 eV para o TiO_2 – 50%. Como se pode observar, a E_g praticamente não variou em função das condições de síntese. Este resultado já era esperado, visto que há uma propensão maior do deslocamento da banda de absorção para menores energias ocorrer em sínteses que promovem a dopagem dos óxidos com cátions metálicos.

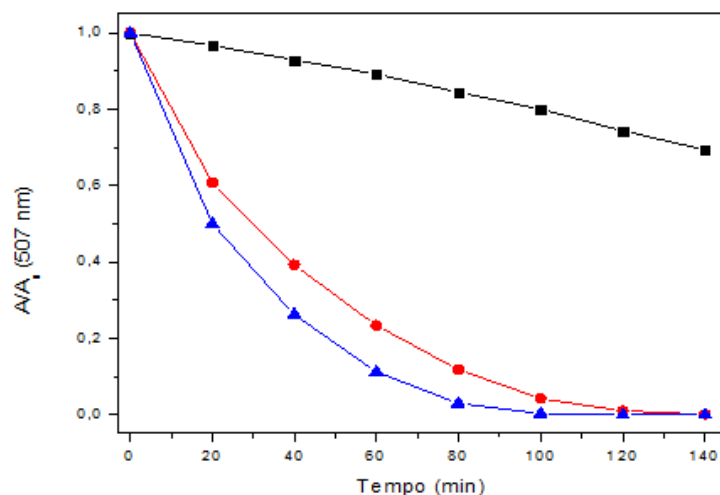
4.2 Ensaios fotocatalíticos

4.2.1 Descoloração e mineralização do corante P4R

Primeiramente, o corante P4R foi submetido a ensaio de fotólise direta, ou seja, na ausência de catalisadores. Posteriormente, o fotocatalisador foi submetido aos

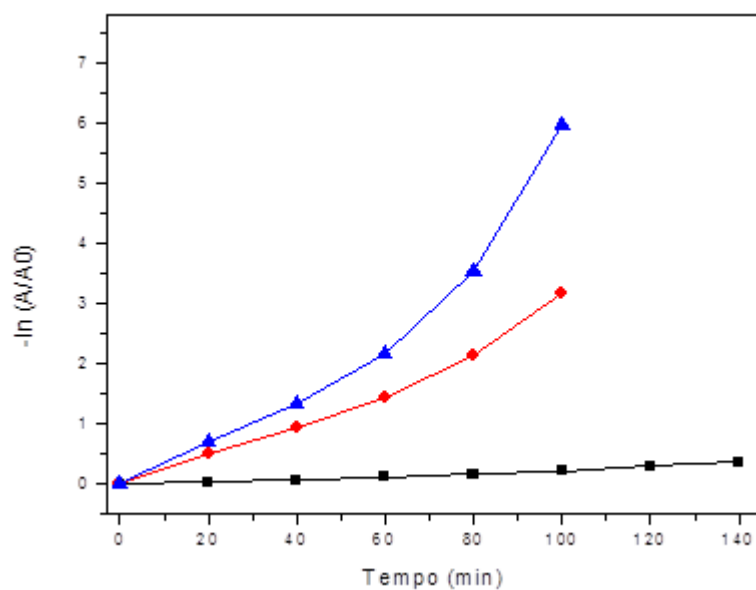
ensaios de fotodegradação. A descoloração do Ponceau 4R foi quantificada pelo monitoramento da absorbância no máximo de absorção deste corante, a 507 nm. Na **Figura 6**, observa-se como a absorção decresce com o tempo neste comprimento de onda, ao passo que na **Figura 7**, têm-se a cinética de descoloração.

Figura 6 - Redução da absorbância em 507 nm em função do tempo de reação dos fotocatalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do P4R; (●) W1; e (▲) TiO₂-50%.



Fonte: O autor, 2019

Figura 7 - Cinética de descoloração do corante P4R, por via fotocatalítica. (■) Fotólise direta do P4R; (●) W1; e (▲) TiO₂-50%.



Fonte: O autor, 2019

Observa-se que a descoloração da solução durante a fotólise direta alcança 30% em 140 minutos de reação, ao passo que para as reações com o catalisador a porcentagem alcança 100% neste período. Esta eficiência está relacionada à dependência da fotossensitividade do P4R à radiação fornecida.

Nos experimentos realizados neste trabalho, o vidro de borossilicato que constitui o reator empregado nos ensaios possui comprimento de onda de corte a 295 nm, sendo, portanto, capaz de promover a clivagem fotolítica da ligação azo ($N=N$) (Oliveira et al., 2011).

As velocidades aparentes de descoloração, apresentadas na **Tabela 2**, ocorreram em duas etapas em processos de pseudo-primeira ordem. Para o óxido TiO_2 -50%, a velocidade praticamente triplicou na segunda etapa. Este aumento nas cinéticas de reação pode ser explicado pelo crescimento no número de espécies reativas produzidas pelo fotocatalisador excitado ao longo do processo, conforme já demonstrado anteriormente por Yang (2012).

Tabela 2 - Porcentagem de descoloração e constante cinética aparente de descoloração para a degradação do P4R mediada pelo fotocatalisador sintetizado.

Catalisador	Descoloração (%)	$k_{des} (x 10^3 \text{ min}^{-1})$	
Fotólise direta	30	2,0	
W1	100	24	43
TiO_2 -50%	100	35	94

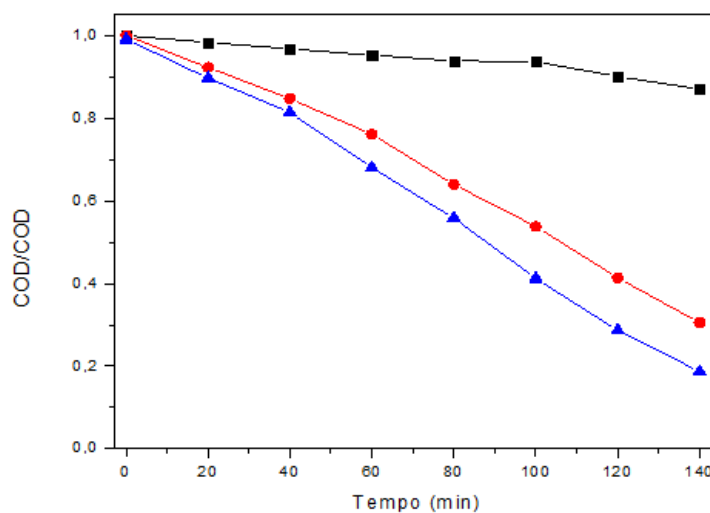
Fonte: O autor, 2019

Levando em consideração o fato de que apenas radiação de comprimento de onda maior que 295 nm incide sobre o P4R, sugere que a fotólise direta causa a fragmentação da estrutura do composto de partida, mas sem necessariamente levar à sua mineralização total. Já na presença dos fotocatalisadores, a degradação do corante foi muito superior. Com isso, demonstra-se a eficiência da fotocatalise heterogênea quando um semicondutor como o TiO_2 é ativado eletronicamente por fótons emitidos pela radiação emitida pela lâmpada (Stepnowski e Zaleska 2005; Estrada et al., 2014; Yasmina et al., 2014).

Por análise de carbono orgânico dissolvido (COD), foi possível monitorar a mineralização do P4R. As constantes aparentes de mineralização e a variação na

porcentagem de COD estão apresentadas na **Figura 8 e 9** e na **Tabela 3**.

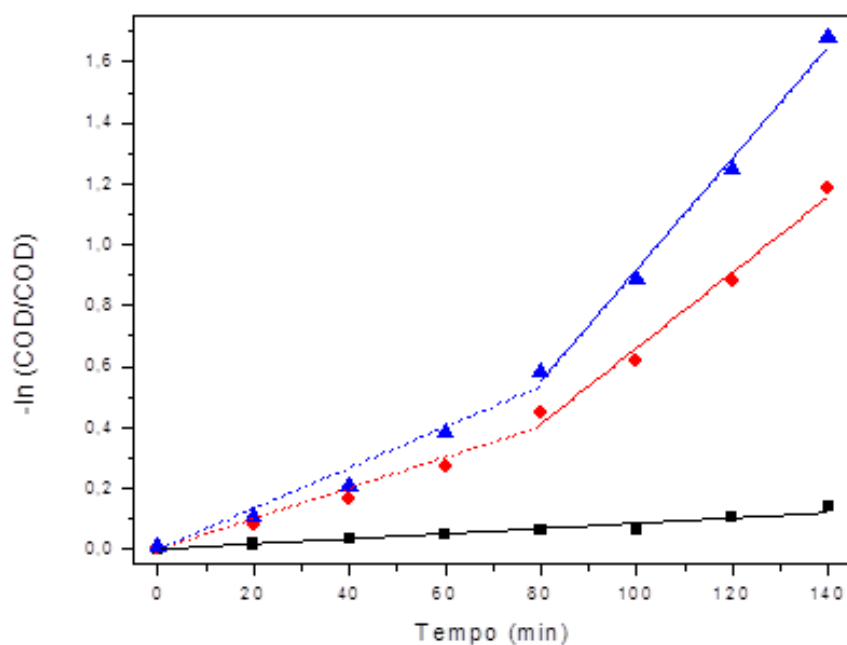
Figura 8 - Redução do COD em função do tempo de reação, promovida pelos catalisadores sintetizados. (■) Fotólise direta do P4R; (●) W1; e (▲) TiO₂-50%.



Fonte: O autor, 2019

Figura 9 - Cinética de mineralização do corante P4R, por via fotocatalítica.

(■) Fotólise direta do P4R; (●) W1; e (▲) TiO₂-50%.



Fonte: O autor, 2019

Tabela 3 - Mineralização (%) e constantes cinéticas aparentes de mineralização ($k_{\min}$) do P4R.

Catalisador	Mineralização (%)	$k_{\min} (\times 10^3 \text{ min}^{-1})$	
Fotólise direta	13	0,8	
W1	70	5,0	12
TiO ₂ -50%	85	6,5	18

Fonte: O autor, 2019

Tanto a velocidade como a percentagem de mineralização promovida pelo fotocatalisador sintetizados mediante hidrólise com mistura acetona/água é superior à percentagem de mineralização apresentada pelo óxido padrão W1, com uma diferença de $k_{\min} = 1,5 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ na primeira etapa e $k_{\min} = 5 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ na segunda etapa. A presença de uma fase adicional introduz defeitos que tendem a ampliar a atividade fotocatalítica do fotocatalisador, podendo ser esse o motivo da expressiva atividade fotocatalítica. A broquita, fase secundária do óxido sintetizado, possui banda de condução aproximadamente 0,14 eV mais negativa que a da anatase (fase principal), favorecendo a transferência interfacial de elétrons e impondo uma barreira energética para o retorno do elétron excitado para a banda de valência, o que tende a favorecer a coexistência dos portadores de carga por tempo mais longo (Kandiel et al., 2010; Patrocínio et al., 2015). Uma análise futura de refinamento pelo método de Rietveld, poderá confirmar a hipótese de uma maior percentagem da fase broquita no óxido TiO₂-50%.

Tanto a taxa como a percentagem de mineralização, que obteve uma melhora de 15%, promovida pelo fotocatalisador sintetizado mediante hidrólise com mistura acetona/água são superiores à apresentada pelo óxido padrão W1.

5. Considerações finais

Diante do estudo apresentado quanto ao óxido preparado a partir do uso de acetona como co-solvente na hidrólise do tetraisopropóxido de titânio, observou-se pelos resultados obtidos pelas análises de DRX que os óxidos sintetizados são altamente cristalinos, sendo a anatase a fase majoritária.

A adição da acetona por gotejamento permitiu uma hidrólise controlada possibilitando a obtenção de partículas com diâmetro menor àquelas sintetizadas sem o uso de co-solvente, porém apenas após a análise de BET e MEV será possível a determinação exata do tamanho médio do cristalito, além de possíveis deformações e características como porosidade.

Em relação as estimativas de energia de *band gap* do óxido sintetizado, não houveram alterações significantes em função das condições de síntese. Com base nos ensaios fotocatalíticos, o óxido sintetizado alcançou 85% de mineralização e 100% de descoloração.

Nos ensaios fotocatalíticos, o TiO₂-50% foi identificado como eficiente na degradação do P4R, alcançando 85% de mineralização e 100% de descoloração.

Os resultados obtidos no presente trabalho possibilitam concluir que as alterações causadas pelo uso da acetona como co-solvente na hidrólise acarretaram no melhor desempenho fotocatalítico do óxido sintetizado. A razão disso pode ser atribuída ao retardamento da hidrólise, colaborando para a geração de óxidos mais ordenados, além do favorecimento no aumento da composição das fases cristalinas, estimulando um possível aumento da proporção de broquita e levando a partículas menores com maior eficiência fotocatalítica (Machado, 2016).

6. Referências bibliográficas

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. 3-18, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>

Bezrodna, T.; Gavrilko, T.; Puchkovska, G.; Shimanovska, V.; Baran, J.; Marchewka, M. Spectroscopic study of TiO₂ (rutile)–benzophenone heterogeneous systems. **Journal Molecular Structure**, v. 614, n. 1, p. 315-324, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00266-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00266-1)

Borges, A. K. **Síntese, otimização e caracterização da atividade fotocatalítica de TiO₂ dopado com nitrogênio**. 2015. 103. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia. <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/19192/1/SinteseCaracterizacaoTiO2.pdf>

Carneiro, J. O.; Teixeira, V.; Portinha, A.; Magalhaes, A.; Coutinho, P.; Tavares, C. J.; Newton, R. Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 138, n. 2, p. 144-150, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.08.130>

Chen, C. Z.; Shi, J. Z.; Yu, H. J.; Zhang, S. J. Application of magnetron sputtering for producing bioactive ceramic coatings on implant materials. **Bulletin of Materials Science**, v. 31, n. 6, p. 877-884, 2008. <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0140-z>

Cheng, H.; Ma, J.; Zhao, Z.; Qi, L. Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 4, p. 663-671, 1995. <https://doi.org/10.1021/cm00052a010>

Cui, Y.; Du, H.; Wen, L. Doped-TiO₂ photocatalysts and synthesis methods to prepare

TiO₂ films. **Journal of Material Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 675-689, 2008.

Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. **Catalyst**, v. 3, n. 1, p. 36-73, 2013. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>

França, M. D. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar**. 2015. 102. Tese de Doutorado Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG.

Goldbook IUPAC. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book**. 2017. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/indexes/index-all.html>>

Hanprasopwattana, A.; Rieker, T.; Sault, A. G.; Datye, A. K. Morphology of titania coatings on silica gel. **Catalysis letters**, v. 45, n. 3-4, p. 165-175, 1997. <https://doi.org/10.1023/A:1019096419053>

Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>

Hoffmann, M.; Martin, S., et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

Hwang, D. W.; Kim, H. G.; Jang, J. S.; Bae, S. W.; Ji, S. M.; Lee, J. S. Photocatalytic decomposition of water-methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 845-850, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.084>

Iler, R. K. **The chemistry of silica**. New York: Wiley-Interscience, 1978. 866p.

International Energy Agency. **World Energy Investment Outlook**. 2014. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEIO2014.pdf>>.

IUPAC. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603, 1985.

Jankiewicz, B. J.; Jamiola, D.; Choma, J.; Jaroniec, M. Silica-metal core-shell nanostructures. **Adv. Coll. Int. Sci.**, v. 170, n. 1-2, p. 28-47, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.002>

Jiang, P.; REN, D. B.; HE, D. P.; FU, W. S.; WANG, J.; GU, M. An easily sedimentable and effective TiO₂ photocatalyst for removal of dyes in water. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 128-132, 2014.

Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, v. 155, n. 1-3, p. 231-241, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00393-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00393-3)

Kandiel, T. A. Feldohoff, 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, n. 6, p. 2050–2060, 2010.

Khataee, A. R.; Zarei, M.; Ordikhani-Seyedlar, R. Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v. 338, n. 1-2, p. 84-91, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.01.028>

Kibombo, H. S. Zhao, D.; Gonshorowski, A.; Gudhi, S.; Koppang, M. D.; Koodali, R. T. Cosolvent-induced gelation and the hydrothermal enhancement of the crystallinity of titania-silica mixed oxides for the photocatalytic remediation of organic pollutants. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 6126-6135, 2011

Kumar, S. G.; Devi, L. G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under VU/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. <https://doi.org/10.1021/jp204364a>

Li, A.; Jin, Y.; Muggli, D.; Pierce, D. T.; Aranwela, H.; Marasinghe, G. K.; Knutson, T.; Brockman, G.; Zhao, J. X. Nanoscale effects of silica particle supports on the formation and properties of TiO₂ nanocatalysts. **Nanoscale**, v. 5, n. 13, p. 5854-5862, 2013. <https://doi.org/10.1039/C3NR01287E>

Liu, M.; Piao, L. Y.; Zhao L.; Ju, S. T.; Yan Z. J.; He T.; Zhou C. L.; Wang, W. J. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46, n. 10, p. 1664-1666, 2010. <https://doi.org/10.1039/B924172H>

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

Machado, A. E. H.; França, M. D.; Velani, V.; Magnino, G. A.; Velani, H. M. M.; Freitas, F. S.; Muller, P. S.; Sattler, C.; Schumucker, M. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, Article ID 482373, 2008.

Machado, A. E. H.; Miranda, J. A.; Freitas, R. F.; Duarte, E. T. F. M.; Ferreira, I. F.; Albuquerque, Y. D. T.; Ruggiero, R.; Sattler, C.; Oliveira, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis.

Machado, A. E. H. Santo, L. M. S.; Borges, K. A.; Batista, P. S.; Paiva, V. A. B.; Muller, P. S.; Oliveira, D. F.; França, M. D. Potentia Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion. In: BABATUNDE E. B. (Ed.). **Solar Radiation**. Rijeka: InTech, cap. 19, p.339-378, 2012a.

Machado, W. A. **Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO₂, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes**. 2016. 105. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlandia-MG.

Mohamed, M. M.; Bayoumy, W. a.; Khairy, M.; Mousa, M. A. Structural features and photocatalytic behavior of titania and titania supported vanadia synthesized by polyol functionalized materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 445-457, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.055>

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. **J. Coll. Interf. Sci.**, v. 442, p. 1-7, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>

Ministério de Minas e Energia. **Expansão de Energia no Brasil – 2024, Oportunidade de Investimento**. 2015.

Nekrashevich, S.; Gritsenko, V. Electronic structure of silicon dioxide (a review). **Physics of the solid state**, v. 56, n. 2, p. 207-222, 2014. <https://doi.org/10.1134/S106378341402022X>

Ni, J. R.; Xiong, L.; Sun, W. L.; Yang, Y.; Chen, C. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: Effect of adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 211-216, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.059>

Oliveira, D.F.M., Batista, P.S., Muller Jr, P.S., Velani, V., França, M.D., 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(1), p. 563-572, 2011.

Oliveira, S. M. **Produção fotocatalítica de hidrogênio utilizando catalisadores baseados no dióxido de titânio**. 2015. 92 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17443/1/ProducaoFotocataliticaHidrogenio.pdf>

O'Regan, B.; Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. **Nature**, v. 353, p. 737-740, 1991.
<https://doi.org/10.1038/353737a0>

Palmisano, G., Augugliaro, V., et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communication**, n. 33, p. 3425-3437, 2007.
<https://doi.org/10.1039/B700395C>

Patrocínio, A. O. T.; Paula, L. F.; Paniago, R. M.; Freitag, J.; Bahneman, D. W. Layer-by-Layer TiO₂/WO₃ thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6 (19), p. 16859- 16866, Oct 8 2014.
<https://doi.org/10.1021/am504269a>

Patrocínio, A. O. T.; Scheider, J.; França, 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, p. 70536-70545, 2015
<https://doi.org/10.1039/C5RA13291F>

Santos, L. M.; Machado, W. A.; França, M. D.; Borges, K. A.; Paniago, R. M.; Patrocínio, A. O. T.; Machado, A. E. H. Structural characterization of Ag-doped TiO₂ with enhanced photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 5, p. 103753-103759, 2015.
<https://doi.org/10.1039/C5RA22647C>

Santos, L. M. **Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de**

titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise. 2013. 92. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

Schneider, J.; Bahnemann, D.W. Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 20, p. 3479-3483, 2013. <https://doi.org/10.1021/jz4018199>

Serrano, D. P.; Calleja, G.; Pizarro, P.; Gálvez, P. Enhanced photocatalytic hydrogen production by improving the Pt dispersion over mesostructured TiO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4812-4819, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.067>

Shaw, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies.** Editora Edgard Blücher, 1975

Sheel, D. W.; Evans, P. Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 22-23, p. 9319-9324, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.013>

Silva T. A. **Síntese, caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de TiO₂ modificado com nitrogênio e prata.** 2015. 118. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

Skoog, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 5. ed. Editora Bookman, 2002.

Stepnowski, P; Zaleska, A. "Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids." **Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry**, v. 170(1), p. 45-50, 2005.

Ullah, S. **Materiais nanoestruturados e filmes finos baseados em TiO₂ para aplicação em fotocatalise**. 2014. 137 p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

U.S-D.E. **US-Department of Energy (Office of Energy Efficiency & Renewable Energy)**. 2015.

Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 338, p. 431-432, 1997. <https://doi.org/10.1038/41233>

Wei, S.; Wang, Q.; Zhu, J.; Lin, H.; Guo, Z. Multifunctional composite core-shell nanoparticles. **Nanoscale**, v. 3, n. 11, p. 4474-502, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1nr11000d>

Wood, B. J.; Strens, R. G. J. Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 43, p. 509-518, 1979.

Xie, M. Y.; Su, K. Y.; Peng, X, Y.; Wu, R. J.; Chavali, M.; Chang, W. C. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped TiO₂–ZnO under visible light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 161-167, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.034>

Yang, H.; Guo, L.; Yan, W.; Liu, H. A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production. **Journal of Power Sources**, v. 159, n. 2, p. 1305-1309, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.106>

Yasmina, M.; Mourad, K.; Mohammed, S. H.; Khaloula, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability (TMREES14)**, v. 50, p. 559-566, 2014.

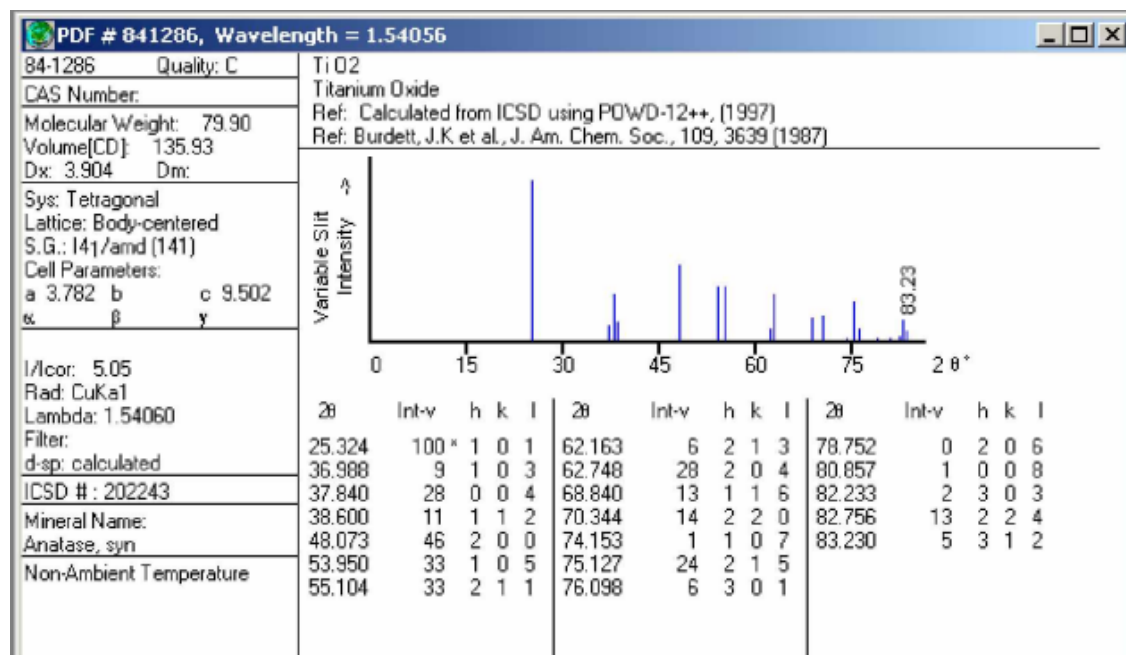
Yu, J.; Zhao, X.; Yu, J.; Zhong, G.; Han, J.; Zhao, Q. The grain size and surface

hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, n. 18, p. 1745-1748, 2001.
<https://doi.org/10.1023/A:1012458411717>.

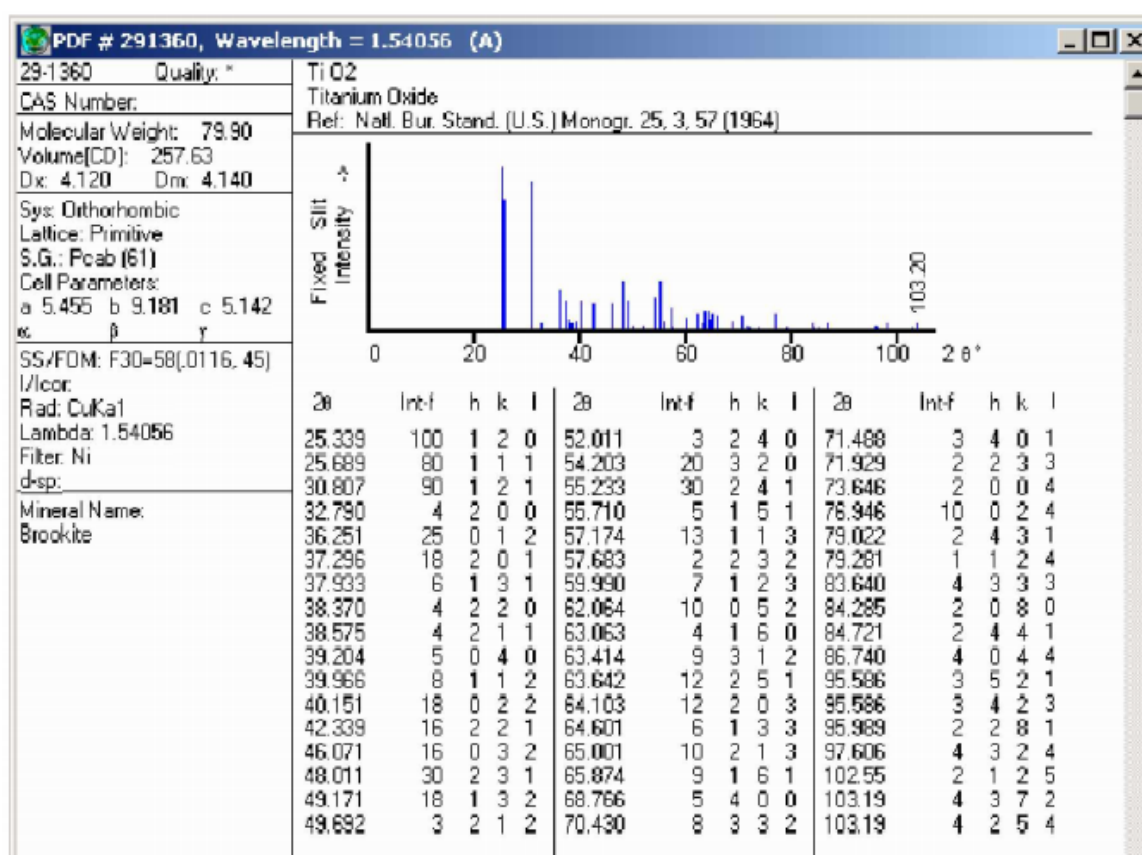
Zhu, Z.; Chen, J. Y.; Su, K. Y.; Wu, R. J. Efficient hydrogen production by water-splitting over Pt-deposited C–HS–TiO₂ hollow spheres under visible light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 222-228. 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.001>

7. Anexos

Anexo 1. Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo anatase.



Anexo 2. Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo broquita.



Anexo 3. Ficha cristalográfica JCPDS para o polimorfo rutilo.

