

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

HUGO GUIMARÃES PALHARES

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS TiO_2 - SiO_2 SINTETIZADOS POR TECNOLOGIA
SOL-GEL E PROCESSO HIDROTERMAL**

**BELO HORIZONTE - MG
2019**

HUGO GUIMARÃES PALHARES

**OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS TiO_2 - SiO_2 SINTETIZADOS POR TECNOLOGIA
SOL-GEL E PROCESSO HIDROTHERMAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Materiais e Energia

Orientador: Manuel Houmard

Coorientador: Eduardo H. M. Nunes

BELO HORIZONTE - MG
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
NANOCOMPÓSITOS TiO₂-SiO₂ SINTETIZADOS POR TECNOLOGIA
SOL-GEL E PROCESSO HIDROTHERMAL”**

HUGO GUIMARÃES PALHARES

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20 DE FEVEREIRO DE 2019 POR:

.....
Prof. Dr. Túlio Matêncio
QUI / UFMG

.....
Profa. Dra. Susana Fátima Resende
SENAI (ARG)

.....
Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes
Coorientador – DEMET / UFMG

.....
Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Hourmard
Orientador – DEQ / UFMG

RESUMO

A fotocatalise é considerada uma tecnologia promissora para redução da poluição ambiental através da mineralização foto-oxidativa de compostos orgânicos. Dentre os fotocatalisadores empregados atualmente, o dióxido de titânio (TiO_2 ou titânia) é o mais utilizado devido à sua natureza não-tóxica, insolubilidade em água, expressivas estabilidades térmica e química, baixo custo e alta fotoatividade. A eficiência catalítica do TiO_2 é influenciada por fatores como sua estrutura cristalina e área superficial específica. Neste trabalho foi investigado o efeito do tratamento hidrotermal e da adição de sílica sobre a estrutura e o desempenho fotocatalítico de catalisadores à base de TiO_2 . Estes materiais foram preparados combinando o processo sol-gel e o tratamento hidrotermal, sem a utilização de estruturadores de poros ou surfactantes. As condições ideais de síntese foram investigadas com base na variação dos parâmetros de síntese. Apesar da obtenção de cristais de anatásio sem tratamento hidrotermal, este processo pareceu necessário para melhorar a cristalinidade da titânia e assim obter a fase anatásio com boa qualidade estrutural e alta fotoatividade. A etapa de tratamento térmico mostrou-se responsável pela geração de efeitos tanto positivos quanto negativos em relação às propriedades estruturais do TiO_2 e sua atividade fotocatalítica. Contudo, de modo geral, mostrou-se vantajosa desde que a estrutura de poros, a fase anatásio e uma alta área superficial específica fossem mantidas. A adição de sílica foi então justificada, visando estabilizar a estrutura cristalina do TiO_2 no tratamento térmico. Os melhores resultados foram obtidos com razão molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ de 0,2. Um aumento na temperatura do tratamento hidrotermal mostrou estabilizar ainda mais a estrutura, o que correspondeu a uma performance catalítica superior aos demais materiais quando utilizadas altas temperaturas de tratamento térmico (i.e. 700 °C). A alta eficiência fotocatalítica dos nanocompósitos sintetizados se deve ao efeito combinado da fotoatividade do TiO_2 e da capacidade de adsorção do SiO_2 . Quando comparado a uma amostra comercial de TiO_2 (Evonik Degussa P25), o melhor desempenho do nanocompósito é notado principalmente quando utilizado em maiores quantidades.

Palavras-chave: TiO_2 - SiO_2 ; Nanocompósito; Fotocatalise; Sol-gel; Tratamento hidrotermal

ABSTRACT

Photocatalysis is considered a promising technology for reducing environmental pollution through the photo-oxidative mineralization of organic compounds. Among the photocatalysts currently used, titanium dioxide (TiO_2 or titania) is the most used due to its non-toxic nature, water insolubility, expressive thermal and chemical stabilities, low cost and high photoactivity. The catalytic efficiency of TiO_2 is influenced by factors such as its crystalline structure and specific surface area. In this work we investigated the effect of hydrothermal treatment and silica addition on the structure and photocatalytic performance of synthesized TiO_2 -based catalysts. These materials were prepared by combining sol-gel process and hydrothermal treatment, and no templates or surfactants were used in these syntheses. The optimal synthesis conditions were investigated based on the variation of the preparation parameters. Despite obtaining anatase TiO_2 crystals without hydrothermal treatment, this one appeared necessary to complete the anatase crystallization to form anatase phase with good structural quality and high photoactivity. The heat treatment step was responsible for the generation of both positive and negative effects in relation to the TiO_2 structural properties and its photocatalytic activity. However, in general, it has proved to be advantageous as long as the pore structure, the anatase phase and a high specific surface area were maintained. The addition of silica was then justified, aiming to stabilize the crystalline structure of TiO_2 upon heat treatment. The best results were obtained with $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ molar ratio of 0.2. An increase in the temperature of the hydrothermal treatment showed to stabilize the structure even more, which corresponded to a higher catalytic performance than the other materials when considering high heat treatment temperatures (i.e., 700 °C). The high photocatalytic efficiency of the synthesized nanocomposites is due to the combined effect of TiO_2 photoactivity and SiO_2 adsorption capacity. When compared to a commercial sample of TiO_2 (Evonik Degussa P25), the best performance of the nanocomposite is observed mainly when it is used in larger quantities.

Keywords: TiO_2 - SiO_2 ; Nanocomposite; Photocatalysis; Sol-gel; Hydrothermal treatment.

LISTA DE SIGLAS

AM – Azul de Metileno

ASE – Área Superficial Específica

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CS – “*Crystalline Suspension*” – Suspensão Cristalina

EtOH – Etanol

IsoOH – Isopropanol

MS – “*Mother Solution*” – Solução Mãe

TIPT – Tretraisopropóxido de Titânio (precursor de titânia)

TEOS – Tetraetoxissilano (precursor de sílica)

UV – Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVOS GERAIS	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	4
3.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	5
3.3. PROPRIEDADES DO TiO ₂	6
3.3.1. TiO ₂	6
3.3.2. Estrutura Cristalina do TiO ₂	6
3.3.3. Propriedades Fotocatalíticas do TiO ₂	9
3.3.4. Processo de Transferência dos Transportadores de Carga	14
3.4. SÍNTESE DE TiO ₂ CRISTALINO	15
3.4.1. Processo Sol-gel.....	16
3.4.2. Tratamento Hidrotermal	19
3.5. SINERGISMO TiO ₂ -SiO ₂	21
4. METODOLOGIA.....	25
4.1. MATERIAIS	25
4.2. PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE	25
4.2.1. Influência dos Tratamentos Térmico e Hidrotermal na Síntese da Titânia.....	26
4.2.2. Influência do Teor de SiO ₂ no Nanocompósito	27
4.2.3. Influência do Momento de Adição do TEOS e Estabilidade Térmica do Compósito TiO ₂ -SiO ₂	28
4.2.4. Influência da Temperatura do Tratamento Hidrotermal.....	29
4.3. CARACTERIZAÇÃO	29
4.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	29
4.3.2. Difração de Raio X	30
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	30
4.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	31
4.3.5. Ensaios de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	31
4.3.6. Medição do <i>Band Gap</i> por Espectroscopia UV-Vis	32
4.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	33
5. RESULTADOS	36
5.1. INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO HIDROTERMAL E TRATAMENTO TÉRMICO DA TITÂNIA.....	36

5.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	36
5.1.2. Caracterização Estrutural e Eletrônica	38
5.1.2.1. Difração de Raio X	38
5.1.2.2. Avaliação do <i>Band Gap</i> por Espectroscopia UV-Vis	40
5.1.2.3. Adsorção e Dessorção de N ₂	41
5.1.2.4. Considerações Estruturais Gerais.....	43
5.1.2.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	45
5.1.3. Avaliação da Atividade Fotocatalítica	47
5.2. INFLUÊNCIA DO TEOR DE SiO₂ NO NANOCOMPÓSITO	49
5.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	49
5.2.2. Caracterização Estrutural e Eletrônica	50
5.2.2.1. Difração de Raio X	50
5.2.2.2. Espectroscopia UV-Vis.....	51
5.2.2.3. Adsorção e dessorção de N ₂	52
5.2.2.4. Considerações Estruturais Gerais.....	53
5.2.2.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	55
5.2.3. Avaliação da Atividade Fotocatalítica	56
5.3. INFLUÊNCIA DO MOMENTO DE ADIÇÃO DO PRECURSOR DE SÍLICA	59
5.3.1. Caracterização estrutural e eletrônica	59
5.3.1.1. Difração de Raio X	59
5.3.1.2. Espectroscopia UV-Vis.....	60
5.3.1.3. Adsorção e Dessorção de N ₂	61
5.3.1.4. Considerações Estruturais Gerais.....	62
5.3.1.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	64
5.3.2. Avaliação da Atividade Fotocatalítica	65
5.4. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO TRATAMENTO HIDROTERMAL	68
5.4.1. Caracterização Estrutural e Eletrônica	68
5.4.1.1. Difração de Raio X	68
5.4.1.2. Espectroscopia UV-Vis.....	69
5.4.1.3. Adsorção e Dessorção de N ₂	70
5.4.1.4. Considerações Estruturais Gerais.....	71
5.4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	72
5.4.2. Avaliação da Atividade Fotocatalítica	73
6. CONCLUSÕES	78
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea pode ser descrita como a catálise de uma reação fotoquímica sobre uma superfície sólida, geralmente um semicondutor. Nesse processo, podem ocorrer simultaneamente duas reações. A primeira delas envolve a oxidação a partir dos buracos fotogerados, enquanto a segunda está relacionada à redução a partir de elétrons fotogerados ¹. Com relação à sua utilização prática, a fotocatalise é considerada uma tecnologia alternativa para redução da poluição ambiental através da degradação foto-oxidativa de compostos orgânicos ¹⁻³. Os denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs) se baseiam na formação de radicais livres como o radical hidroxila (HO•), um agente oxidante forte ($E^\circ = 2,8 \text{ eV}$) que pode promover a total mineralização de poluentes orgânicos ⁴. Um exemplo dessa possível aplicação é o tratamento de efluentes da indústria têxtil. Estima-se que aproximadamente 50.000 toneladas de rejeitos de corantes são produzidas no mundo a cada ano ⁵. Além do fato de que essas indústrias consomem grandes quantidades de água no processo de tingimento, seus efluentes podem conter poluentes que exibem efeitos tóxicos em microrganismos e podem ser cancerígenos em mamíferos ⁵. Métodos tradicionais empregados no tratamento de efluentes contendo corantes como floculação, adsorção de carbono, osmose reversa e o processo de lamas ativadas têm dificuldades na total eliminação dos corantes poluentes ⁶ e apresentam ainda o risco da poluição secundária ⁷. Dessa forma, a fotocatalise se mostra como uma alternativa promissora para o tratamento desses efluentes, onde é possível atingir a mineralização completa dos poluentes com um baixo consumo energético ⁸.

É interessante ressaltar que o estudo da degradação de corantes não se limita apenas ao fato em si, pois seu estudo pode ser estendido para outros tipos de poluentes. Uma importante vantagem associada ao uso de corantes como poluentes-modelo é a simplicidade no monitoramento da sua degradação através de técnicas como a espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis). A quebra de ligações em uma molécula de corante e a sua subsequente descoloração simulam a ação de um fotocatalisador quando utilizado na degradação de poluentes ⁹. Dentre os fotocatalisadores empregados atualmente, o TiO_2 merece destaque devido à sua natureza não-tóxica, insolubilidade em água, expressivas estabilidades térmica e química, baixo custo e fotoatividade ^{2,10,11}.

A eficiência catalítica do TiO_2 é bastante influenciada pela sua estrutura cristalina ¹² e área superficial específica ¹¹. Em geral, o desempenho fotocatalítico do anatásio é considerado superior ao do rutilo (fase polimórfica mais estável em condições ambientes)

^{13,14}. Isso se deve à maior densidade de estados localizados no anatásio, o que acarreta em uma maior concentração de radicais hidroxila adsorvidos em sua superfície, e a uma maior taxa de recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados no rutilo ^{13,15}. Esse efeito é atribuído ao tamanho de grão tipicamente maior do rutilo ^{16,17} e à sua menor capacidade resultante para adsorver espécies ^{15,18}. Entretanto, um efeito sinérgico entre as fases anatásio e rutilo na atividade catalítica do TiO_2 é frequentemente observado ¹². Além disso, a fotocatalise é bastante favorecida quando realizada em materiais nanoparticulados, já que em geral apresentam elevadas áreas superficiais específicas ¹¹.

Nanopartículas de titânia têm sido preparadas com uma baixa aglomeração e sob temperaturas moderadas através de tratamento hidrotermal e peptização ¹⁹. Sabe-se que é mais eficaz obter uma transformação de fases cristalinas em temperaturas mais baixas por peptização do que pela calcinação de precipitados hidrolisados ^{19,20}. Além disso, o processo de peptização também pode diminuir acentuadamente a agregação das partículas ^{4,20}.

Muitas outras estratégias têm sido desenvolvidas visando a melhoria das propriedades fotocatalíticas de materiais à base de TiO_2 , dentre eles a adição de sílica ²¹. A adição de sílica está geralmente associada a uma maior estabilidade térmica, melhor capacidade de adsorção e diminuição da taxa de recombinação dos elétrons e buracos fotogerados ^{21,22}. Embora alguns estudos tenham obtido materiais aprimorados usando tratamento hidrotermal e compósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, outros não obtiveram resultados tão satisfatórios ^{21,23-26}.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de sílica em conjunto com o tratamento hidrotermal na síntese de TiO_2 via processo sol-gel. Para isso, diferentes parâmetros da síntese foram variados para a obtenção de materiais que promovam o sinérgismo entre o TiO_2 e SiO_2 na fotodegradação do corante azul de metileno. Por fim, análises estruturais foram realizadas para se estabelecer a influência das diferentes variáveis na estrutura final do material e correlacioná-las com sua atividade fotocatalítica.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

- Estudar as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 e as possíveis modificações estruturais que acarretariam na melhoria de seu desempenho.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 por rota sol-gel/tratamento hidrotermal avaliando o efeito da presença de sílica no material.
- Avaliar a síntese de nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a fim de promover um maior sinergismo entre as fases presentes nos materiais preparados
- Correlacionar estrutura-propriedade visando uma melhor performance fotocatalítica por meio de uma maior eficiência na degradação do azul de metileno (AM).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TRATAMENTO DE EFLUENTES

Como consequência da intensa atividade industrial desenvolvida pela sociedade contemporânea, a contaminação ambiental tem sido um dos principais problemas enfrentados no mundo. A contaminação provém, principalmente, da ineficiência inerente dos processos industriais e da má gestão dos resíduos gerados ²⁷. Estima-se, por exemplo, que aproximadamente 50.000 toneladas de rejeitos de corantes são produzidas no mundo anualmente ⁵. Além do fato de que essas indústrias consomem grandes quantidades de água no processo de tingimento, seus efluentes podem conter poluentes que exibem efeitos tóxicos em microrganismos e podem ser cancerígenos em mamíferos ⁵. Dessa maneira, o desenvolvimento de medidas que minimizem os impactos gerados pela atividade industrial tem sido de grande importância. Os métodos tradicionais empregados no tratamento de efluentes contendo corantes como floculação, adsorção de carbono, osmose reversa e o processo de lamas ativadas apresentam dificuldades na total eliminação dos corantes poluentes ⁶ e apresentam ainda o risco da poluição secundária ⁷. A Figura 3-1 ilustra os principais métodos utilizados e estudados no tratamento de efluentes. De modo geral, os processos físicos, apesar de permitirem a descontaminação do efluente, não eliminam o problema completamente, já que uma fase mais concentrada do contaminante é obtida, sem que haja a degradação do mesmo. Os processos biológicos por sua vez, apesar de permitirem degradar os contaminantes orgânicos, em geral requerem altos custos de implantação e são de difícil operação devido ao rigoroso controle dos microrganismos que deve ser feito com um preciso ajuste das condições ótimas do processo. Além disso, podem gerar poluição secundária devido à grande quantidade de biomassa gerada e requerem um tempo relativamente longo de tratamento ²⁷. Dessa forma, os métodos químicos, principalmente os processos oxidativos avançados (POAs), aparecem como uma das tecnologias mais promissoras para o tratamento desses efluentes, onde é possível atingir a mineralização completa dos poluentes com um baixo consumo energético ⁸. Os POAs podem ser divididos em Fotocatálise, Fenton e Ozonização, sendo que o primeiro tem recebido grande destaque nas últimas décadas.

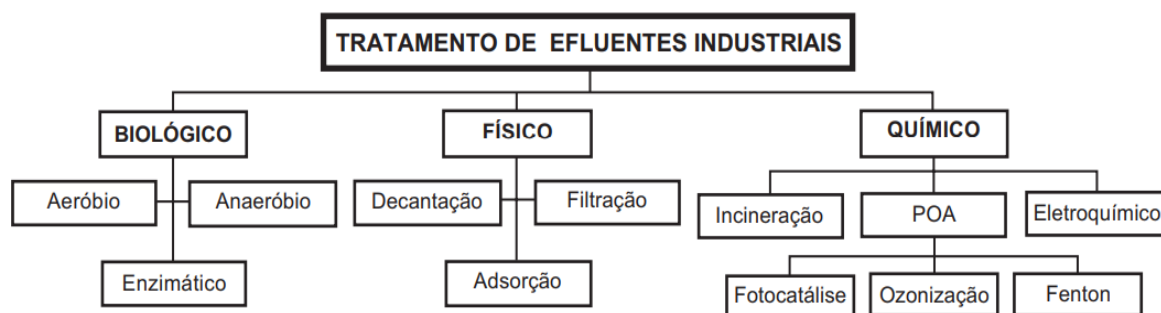


Figura 3-1 – Principais classes de tratamento de efluentes ²⁷.

3.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dentre os POAs, a fotocatalise tem sido amplamente estudada. Esse processo se divide em sistemas heterogêneos e homogêneos, ambos consistindo na formação de radicais livres, em especial radicais hidroxila, altamente reativos como já discutido anteriormente. Um dos benefícios dos processos heterogêneos é a maior facilidade de recuperação e reutilização do catalisador, que no caso são constituídos de semicondutores. A fotocatalise heterogênea é geralmente descrita como a catálise de uma reação fotoquímica em uma superfície sólida, geralmente um semicondutor. Em tal processo devem ocorrer simultaneamente pelo menos duas reações. A primeira envolve oxidação a partir dos buracos fotogerados, enquanto a segunda trata da redução a partir de elétrons fotogerados. Ambos os processos devem ser equilibrados precisamente para que o fotocatalisador não sofra alterações como desbalanceamento de cargas, o que é, afinal, um dos requisitos básicos para um catalisador ¹. Dentre os semicondutores geralmente empregados em fotocatalise, o TiO_2 é mais utilizado devido à sua natureza não-tóxica, insolubilidade em água, expressivas estabilidades térmica e química, baixo custo e alta fotoatividade ^{2,10,11}.

3.3. PROPRIEDADES DO TiO_2

3.3.1. TiO_2

Dentre os fotocatalisadores atualmente empregados na fotodegradação de poluentes orgânicos, o TiO_2 é o mais comumente utilizado devido à sua natureza não-tóxica, insolubilidade em água, elevadas estabilidades térmica e química, baixo custo e alta fotoatividade^{2,10,11}. A eficiência catalítica do TiO_2 é bastante influenciada pela sua área superficial específica¹¹ e estrutura cristalina¹².

3.3.2. Estrutura Cristalina do TiO_2

O TiO_2 apresenta três principais fases polimórficas: rutilo e anatásio com estrutura cristalina tetragonal ($a=b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) e bruquita com estrutura ortorrômbica ($a \neq b \neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), com distintas atividades catalíticas³. A Figura 3-2 mostra as células unitárias desses polimorfos²⁸ e a Tabela 3-1 os parâmetros de cada célula. Devido à dificuldade em se obter bruquita, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura foram realizados utilizando rutilo e anatásio¹. Portanto, este trabalho focará nestas duas estruturas, as quais podem ser descritas em termos de cadeias de octaedros TiO_6 , nas quais cada íon Ti^{4+} é coordenado por seis íons O^{2-} . As estruturas do anatásio e do rutilo se diferem na distorção de cada octaedro e pelo padrão de repetição destas cadeias. No rutilo, o octaedro TiO_6 exibe uma ligeira distorção, enquanto que no anatásio o octaedro está significativamente distorcido. As distâncias Ti-Ti no anatásio são maiores, ao passo que as distâncias de Ti-O são mais curtas que no rutilo²⁹. Na estrutura do rutilo, cada octaedro TiO_6 está em contato com dez octaedros adjacentes (dois através das arestas formadas por pares de oxigênio compartilhados e oito por meio dos vértices), formando uma cadeia linear. Na estrutura do anatásio, cada octaedro está em contato com oito vizinhos (quatro compartilhando uma aresta e quatro compartilhando um vértice), formando uma cadeia em ziguezague. Essas diferenças estruturais acarretam em diferentes densidades (menor para o anatásio) (Tabela 3-1) e distintas estruturas de banda eletrônica para essas duas formas polimórficas do TiO_2 ²⁹, como será discutido mais adiante.

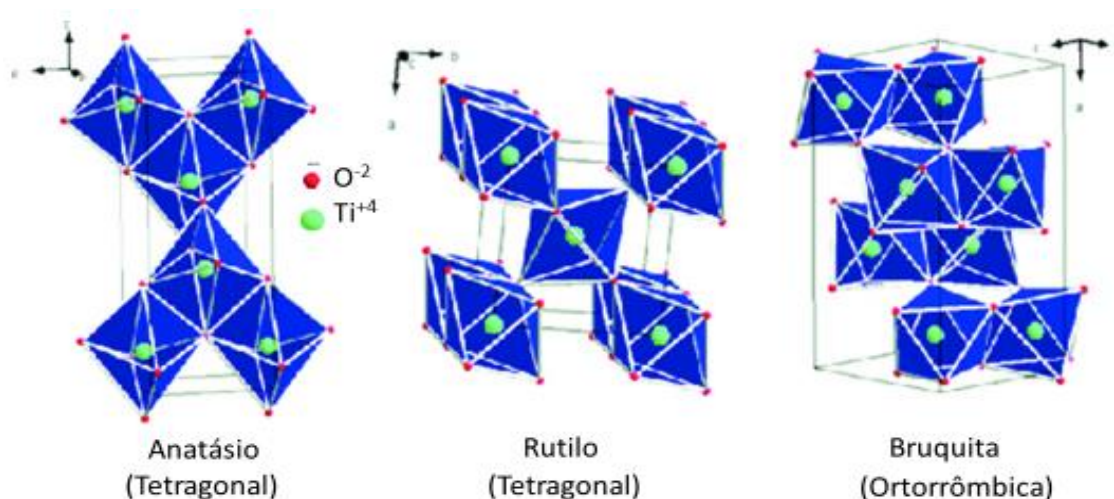


Figura 3-2 - Estruturas cristalinas dos diferentes polimorfos da titânia ²⁸.

Tabela 3-1 - Dados cristalográficos das fases rutilo, anatásio e bruquita. As informações foram obtidas a partir das fichas cristalográficas ICSD de códigos 034372, 009855 e 036411, respectivamente.

Estrutura cristalina	Simetria	Grupo	Parâmetros de rede (Å)			Densidade (g/cm ³)
			a	b	c	
Rutilo	Tetragonal	P42/mnm	4,5930	4,5930	2,9590	4,25
Anatase	Tetragonal	I41/amd	3,8040	3,8040	9,6140	3,87
Bruquita	Ortorrômbica	Pbca	9,2110	5,4720	5,1710	4,07

O rutilo tem três faces cristalinas principais, as quais duas apresentam menor energia e são, portanto, consideradas importantes para materiais policristalinos ou em pó. São elas: (110) e (100) (Figura 3-3a-I e II) ¹. A face termicamente mais estável é a (110) e, portanto, tem sido a mais estudada. Esta face tem fileiras de pontes de oxigênio (conectados a apenas dois átomos de Ti). Os átomos de Ti correspondentes têm coordenação 6. Em contraste, existem fileiras de átomos de Ti com coordenação 5 que correm paralelamente e alternadas às fileiras de ponte de oxigênio. A superfície (100) também tem fileiras alternadas de pontes de oxigênio e átomos Ti com coordenação 5, mas estes existem em uma relação geométrica diferente entre si. A face (001) (Figura 3-3a-III) é termicamente menos estável, reestruturando acima de 475 °C. Há duas fileiras de ponte de oxigênio alternando com fileiras simples de átomos de Ti expostos, que são do tipo equatorial e não do tipo axial ¹.

O anatásio também apresenta duas superfícies de baixa energia, (101) e (001) (Figura 3-3b-I e II), que são comuns para os cristais naturais. A superfície (101), que é a face mais prevalente para nanocristais de anatásio, é ondulada, também com fileiras alternadas de átomos de Ti de coordenação 5 e pontes de oxigênio. A superfície (001) (Figura 3-3b-II) é bastante plana, mas pode sofrer uma reconstrução (1×4). A superfície (100) (Figura 3-3b-III) é menos comum em nanocristais típicos. Esta superfície tem fileiras duplas de átomos de Ti de coordenação 5 alternando-se com fileiras duplas de ponte de oxigênio ¹.

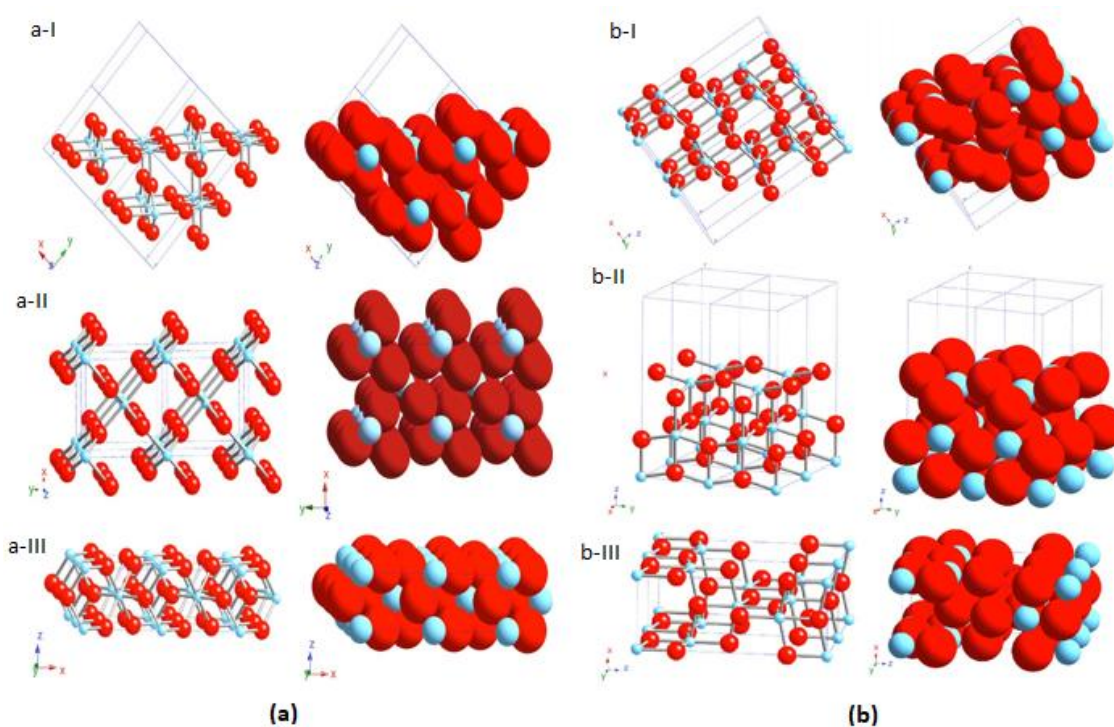


Figura 3-3 - Representação esquemática das faces do (a) rutilo e (b) anatásio ¹. Superfícies a-I) 110; a-II) 100; a-III) 001; b-I) 101; b-II) 001 e b-III) 100.

Cálculos termodinâmicos baseados em dados calorimétricos reforçam a suposição que a fase rutilo seja de fato a fase mais estável em todas as faixas de temperatura e pressões até 60 kbar ³⁰. As pequenas diferenças na energia livre de Gibbs entre as três fases (4-20 kJ/mol) sugerem que os polimorfos metaestáveis são quase tão estáveis quanto o rutilo às pressões e temperaturas normais. Entretanto, quando o tamanho das partículas diminui para valores suficientemente baixos, os efeitos da energia superficial (energia livre de superfície e tensão superficial) passam a ter grande influência sobre a energia livre de Gibbs e consequentemente sobre a estabilidade das fases ³¹. Segundo Zhang e

Banfield ³¹, enquanto o anatásio é a estrutura mais encontrada em partículas com diâmetros inferiores a 11 nm, materiais com diâmetros entre 11 e 35 nm apresentam a bruquita como fase majoritária. Partículas com tamanhos acima de 35 nm exibem grandes frações de rutilo em suas estruturas ³¹. Hwu et al. ³² reportaram que a estrutura cristalina das nanopartículas de TiO₂ depende largamente do método de preparação utilizado. Eles observaram que nanopartículas menores que 50 nm apresentam o anatásio como fase majoritária. Todavia, o tratamento desses materiais em temperaturas superiores a 700 °C acarretava na formação de rutilo. Gribb e Banfield ³³ produziram nanopartículas de TiO₂ que possuíam estruturas de anatásio e/ou bruquita que se transformaram em rutilo após atingir um certo tamanho de partícula, tipicamente em torno de 14 nm. Uma vez formado, o rutilo apresentou taxa de crescimento bastante superior à do anatásio. Portanto, pode-se dizer que o anatásio é cineticamente estável, já que sua transformação em rutilo à temperatura ambiente é tão lenta que a transformação praticamente não ocorre até altas temperaturas, tipicamente em torno de 600 °C ¹⁴. As diferentes estruturas do TiO₂ possuem atividades catalíticas distintas, mas a razão para essa diferença não é completamente elucidada.

3.3.3. Propriedades Fotocatalíticas do TiO₂

O comportamento fotocatalítico do TiO₂ é ilustrado na Figura 3-4 ³⁴. Na presença de uma fonte de luz com comprimento de onda adequado, um elétron (e⁻) é excitado da banda de valência para a de condução, gerando um buraco (h⁺) na banda de valência. O elétron fotoexcitado pode, por sua vez, se recombinar com o buraco e reduzir a eficiência global do processo. Os portadores de carga (buracos e elétrons fotogerados) que escapam da reação de aniquilação de carga migram para a superfície da titânia, onde os elétrons fotogerados podem reduzir o oxigênio atmosférico para gerar radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e hidroperóxil ($\text{HO}_2\bullet$). Já os buracos presentes na banda de valência podem oxidar moléculas de água ou íons OH⁻ adsorvidos na superfície e produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Essas espécies reativas de oxigênio (ROS) podem converter poluentes orgânicos em CO₂ e água ³⁴. Os processos químicos que envolvem este tipo de oxidação são os chamados processos oxidativos avançados POAs.

Uma grande limitação no desenvolvimento de materiais à base de TiO₂ para aplicações fotocatalíticas é o grande *gap* de energia deste semiconductor, correspondendo

a 3,0 eV para o rutilo e 3,2 eV para o anatásio^{11,34,35}. Estes valores do *band gap* podem ser ainda maiores quando os cristais, principalmente de anatásio, são suficientemente pequenos (na ordem de alguns nanômetros), o que pode ser explicado pelo efeito do tamanho quântico dos semicondutores³⁶⁻³⁸. De modo geral, no efeito de tamanho quântico o *band gap* diminui à medida que os cristalitos aumentam, até um limite correspondente a cristalitos suficientemente grandes, quando o *gap* de energia se estabiliza (aproximadamente 3,2 eV para o anatásio). Esse cenário limita a utilização da titânia para situações onde a radiação ultravioleta (UV) é utilizada como fonte de excitação. Todavia, a radiação UV corresponde a apenas 3-5% do espectro solar^{34,39}. Visando a utilização mais eficiente da luz solar, várias estratégias foram desenvolvidas como a dopagem do TiO₂ para diminuição do seu *gap* de energia³⁹.

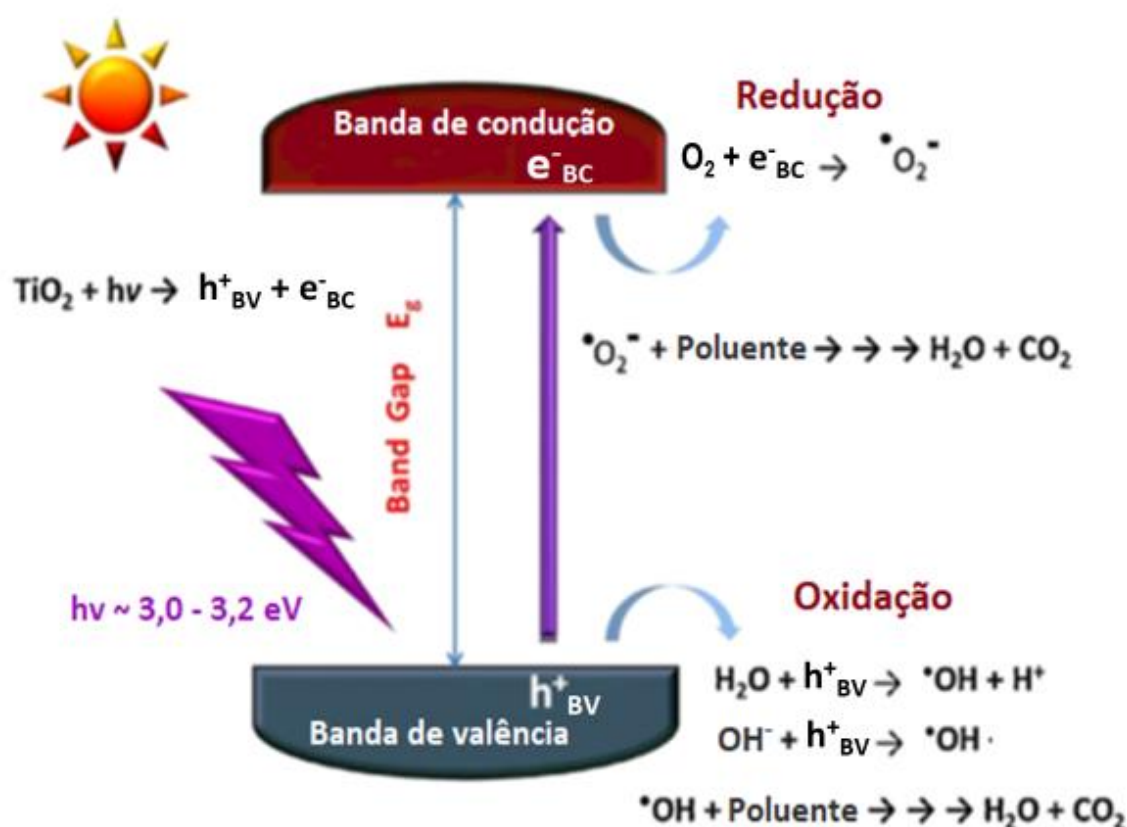


Figura 3-4 - Representação esquemática da fotoexcitação do TiO₂ e dos processos subsequentes³⁴.

A geração de transportadores de carga por radiação UV e sua tendência de recombinação são fenômenos concorrentes, cujas taxas definem se um semiconductor pode

ou não funcionar como um bom fotocatalisador ⁴⁰. Um fator importante na capacidade fotocatalítica da titânia é a sua elevada área superficial específica. É bem estabelecido que uma elevada área superficial acarreta em uma maior densidade de estados localizados, que envolvem elétrons com energia entre as bandas de condução e valência ⁴¹. Esses elétrons estão presentes devido a ligações terminadas e não-saturadas nas superfícies, o que fornece uma separação benéfica de carga na forma de locais de aprisionamento para os transportadores de carga foto gerados ⁴². A titânia possui uma taxa de recombinação relativamente baixa em comparação com outros semicondutores, o que é uma vantagem em termos práticos. Acredita-se que essa menor taxa de recombinação seja auxiliado pelo tipo de transição eletrônica, que no caso da titânia é geralmente aceito ser do tipo indireta ⁴³⁻⁴⁷. A Figura 3-5 mostra que em semicondutores reais (Figura 3-5B), a estrutura da banda é mais complexa que o modelo de banda plana (Figura 3-5A).

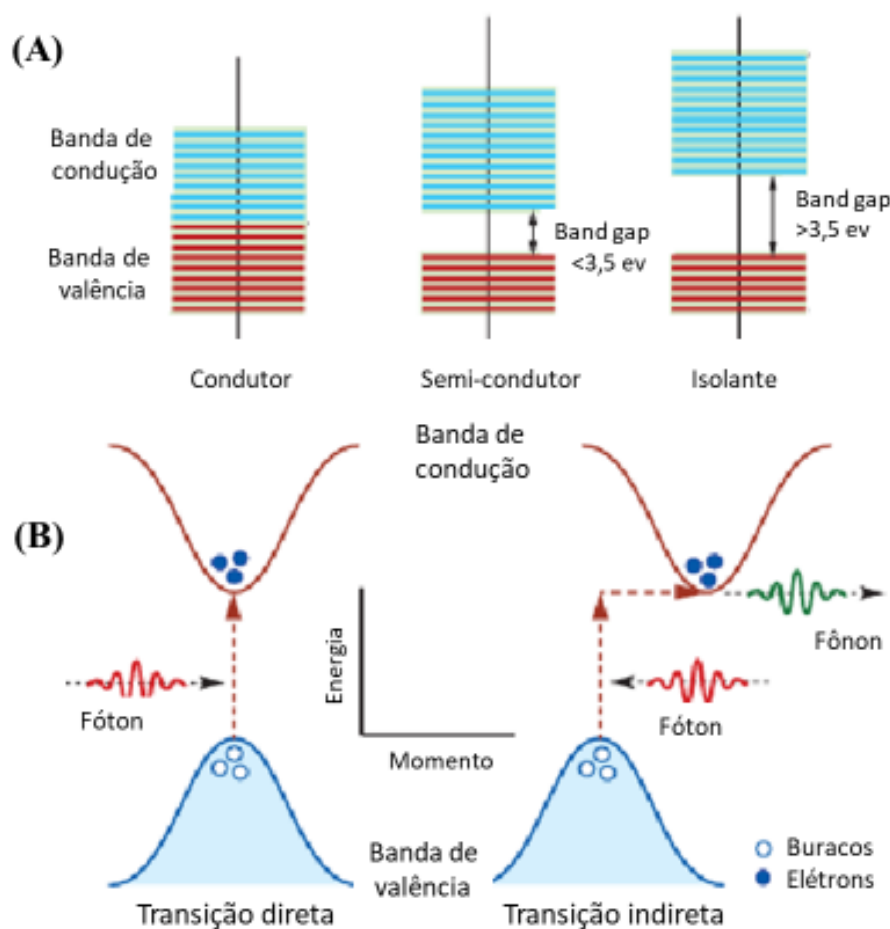


Figura 3-5 - (A) Diagrama simplificado da estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes. (B) Excitação de um elétron em um semicondutor de transição direta e indireta ⁴⁸.

A energia das bandas de valência e de condução, na realidade, varia dependendo do momento dos portadores de carga. Em semicondutores diretos, a energia mínima da banda de condução ocorre no mesmo momento que a energia máxima da banda de valência. Em semicondutores indiretos os máximos e mínimos não coincidem. Isso significa que, para um elétron ser promovido para a banda de condução, um fônon também deve ser criado. Estima-se que um par de elétron-buraco fotogerado necessita de uma vida útil de ao menos 0.1 ns para que as reações químicas sejam facilitadas ⁴⁹.

Na presença de espécies reativas adsorvidas na superfície do catalisador, os transportadores de carga fotogerados podem ser transferidos para estes adsorbatos, formando radicais no lugar de sofrerem recombinação ⁵⁰. Assim, é esperado que um fotocatalisador eficaz também tenha uma alta densidade de espécies reativas adsorvidas.

Apesar de apresentar maior *gap*, o anatásio exibe melhor desempenho fotocatalítico quando comparado ao rutilo. Esse comportamento se deve a uma maior densidade de estados localizados e de radicais hidroxila adsorvidos na superfície. Ainda, a taxa de recombinação dos transportadores de carga é mais lenta no anatásio que no rutilo ^{13,15}. A maior taxa de recombinação de elétron-buraco no rutilo é tida como resultado do tamanho de grão tipicamente maior deste material ^{16,17} e da sua menor capacidade resultante para adsorver espécies ^{15,18}.

Apesar da superioridade fotocatalítica associada ao anatásio, algumas publicações sugerem que o rutilo pode ser vantajoso em certas aplicações ^{11,12}. Esses estudos envolvem o uso de amostras de rutilo de alta área superficial ¹¹ e também de rutilo contendo anatásio residual ¹². É possível que a transferência de elétrons entre o rutilo e a fração residual de anatásio ¹² possa facilitar a ocorrência de reações foto-oxidativas, como em catalisadores de titânio de fase mista. Um bom exemplo disso é a titânia comercializada pela Evonik, denominada Degussa P25. Esse material é constituído por cerca de 80% de anatásio e 20% de rutilo. Por apresentar expressiva atividade catalítica, esse material é bastante utilizado como referência em diversos estudos ⁵¹⁻⁵⁴. O potencial da banda de condução do rutilo é mais positivo que a do anatásio, o que significa que a fase rutilo pode atuar como um dissipador dos elétrons fotogerados a partir da banda de condução da fase anatásio. Muitos pesquisadores atribuem a atividade fotocatalítica desse material ao contato íntimo entre as fases anatásio e rutilo, o que amplia a separação entre elétrons e buracos e minimiza a ocorrência de reações de recombinação ^{51,53}. De forma semelhante, estruturas bicristalinas de TiO₂ (anatásio e bruquita) também têm apresentado uma melhora em relação a estruturas 100% anatásio ⁵⁵, justificado pela melhor separação

elétron-buraco e ao maior *gap* de energia da bruquita, o que gera um maior poder oxidativo ⁵⁵.

A natureza fotoeletroquímica do TiO_2 pode ser entendida utilizando a Figura 3-6. A partir dessa figura se nota que a energia da banda de condução do rutilo é essencialmente coincidente com o potencial de hidrogênio reversível em todos os valores de pH, enquanto que a anatásio é mais negativa em 0,20 V. Para valores de pH mais baixos, a banda de condução do rutilo também coincide com o potencial reversível para a redução de O_2 no radical hidroperóxido $\text{HO}_2^\bullet$. Todavia, para valores de pH superiores essa banda de condução se torna ainda mais negativa, enquanto o potencial de redução de O_2 para o radical superóxido $\bullet\text{O}_2^-$ permanece constante em -0,284 V. Isto implica que este processo deve se tornar mais favorável na região de pH alcalino. O fato que a banda de condução do anatásio é suficientemente negativa para reduzir o O_2 em $\bullet\text{O}_2^-$ em uma ampla faixa de pH é consistente com sua maior atividade fotocatalítica. As energias das bandas de valência do rutilo e anatásio situam-se aproximadamente no mesmo potencial, o que é suficientemente positivo para produzir radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de H_2O ou OH^- . Na Tabela 3-2 são exibidos os potenciais de redução de alguns oxidantes geralmente estudados, o que evidencia o grande potencial oxidativo de espécies $\bullet\text{OH}$.

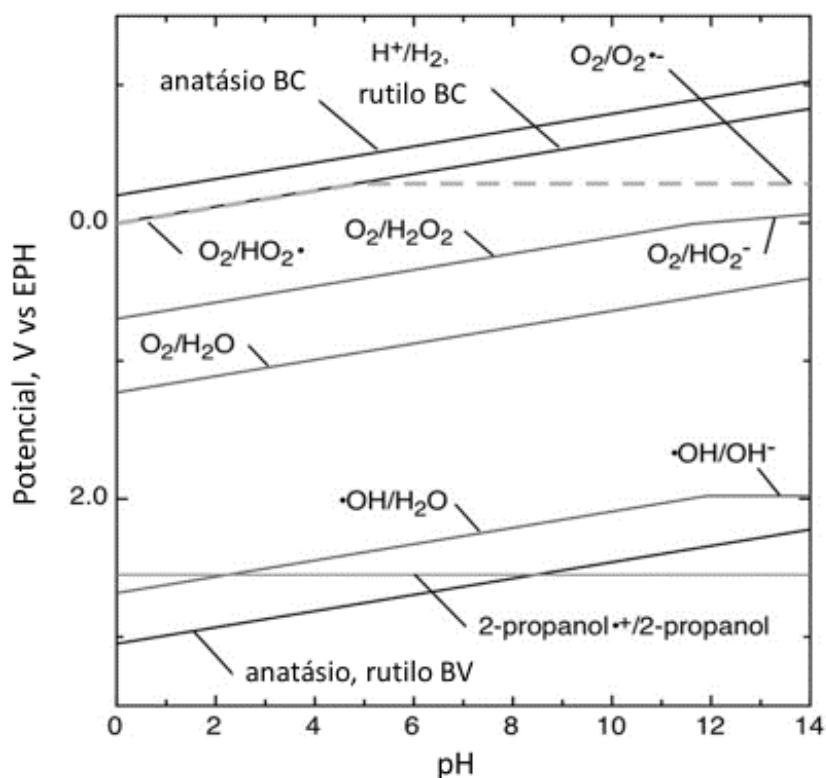


Figura 3-6 - Bandas de energia no TiO_2 em função do pH ¹.

Tabela 3-2 - Potenciais eletroquímicos padrão de redução de alguns oxidantes comumente usados ³.

Oxidante	Semi-reação	Potencial de redução (V)
•OH	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
O ₃	$\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})}$	2,07
H ₂ O ₂	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
HClO	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	1,49

3.3.4. Processo de Transferência dos Transportadores de Carga

Após formação do par elétron-buraco por excitação de luz, eles podem ser presos em defeitos do tipo Ti^{3+} (elétron) ou O^- (buraco) na rede da titânia ou podem se recombinar, dissipando energia na forma de luz ou calor ⁵⁶. Alternativamente, os transportadores de carga podem migrar para a superfície do catalisador e iniciar reações de redox com as espécies adsorvidas ^{34,57} (Figura 3-4). A eficiência dessas reações depende da taxa de transferência de carga na interface, da taxa de recombinação dentro da partícula e do tempo de trânsito dos transportadores de carga fotogerados para a superfície ⁵⁸. A Figura 3-7 sumariza os tempos médios observados para cada processo.

A recombinação de transportadores de carga fotogerados é a principal limitação na fotocatalise de semicondutores, pois reduz a eficiência do material ⁵⁸. Quando a recombinação ocorre, o elétron excitado volta para a banda de valência preenchendo um buraco, sem reagir com espécies adsorvidas e eliminando a energia na forma luz ou calor ^{13,29}. A recombinação pode ocorrer na superfície ou no volume do semicondutor ⁵⁹. Serpone et al. ⁶⁰ identificaram que o aprisionamento de elétrons excitados na forma de Ti^{3+} ocorreram em tempos da ordem de 30 ps e que ao menos 90% dos elétrons fotogerados se recombinaem em até 10 ns. A dopagem com íons ⁴⁹, o acoplamento de heterojunção incluindo anatásio-rutilo ^{51,53,61} e a síntese de cristais nanométricos ^{62,63} foram relatados como responsáveis por aumentar a separação do par elétron-buraco, reduzindo assim a probabilidade de ocorrência de recombinação e melhorando a atividade fotocatalítica do material.

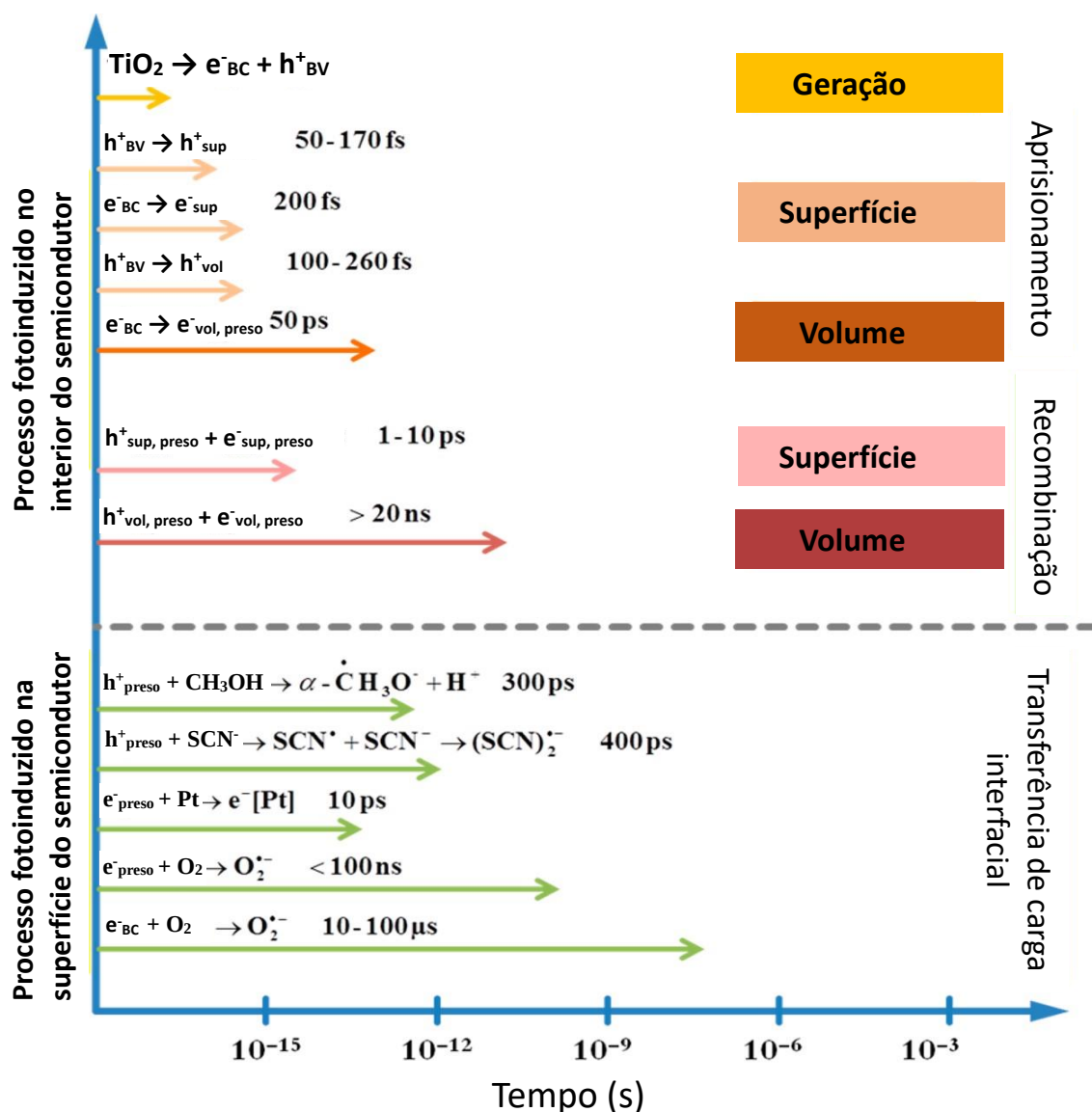


Figura 3-7 - Reações fotoinduzidas na fotocatalise do TiO_2 e as escalas de tempo correspondentes ⁶⁴.

3.4. SÍNTESE DE TiO_2 CRISTALINO

Na síntese do TiO_2 , a fase inicialmente formada é geralmente o anatásio ³³. Do ponto de vista estrutural, isso pode ser devido à maior facilidade de organização dos octaedros TiO_6 na estrutura do anatásio ⁶⁵. Alternativamente, a partir de uma perspectiva termodinâmica, a recristalização mais rápida do anatásio pode ser devida à energia livre de superfície inferior deste polimorfo, apesar da menor energia livre de Gibbs do rutilo. Assim, a energia livre de superfície mais alta dos cristalitos de rutilo pode favorecer a cristalização do anatásio, sobretudo em cristais com tamanhos da ordem de poucos nanômetros ³³.

3.4.1. Processo Sol-gel

Dentre as diversas técnicas empregadas na síntese do TiO_2 , o método sol-gel tem sido amplamente utilizado pois permite adaptar as condições de síntese para produzir nanopartículas cristalinas com elevadas áreas superficiais específicas^{19,20,66,67}. O Processo Sol-gel refere-se a qualquer rota de síntese de materiais, geralmente óxidos metálicos, onde em um determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel por meio de reações de hidrólise e condensação. As reações de hidrólise e condensação dos precursores metálicos, geralmente alcóxidos metálicos, permitem a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). A Figura 3-8 ilustra a versatilidade e os diferentes materiais possíveis de se obter a partir do processo sol-gel.

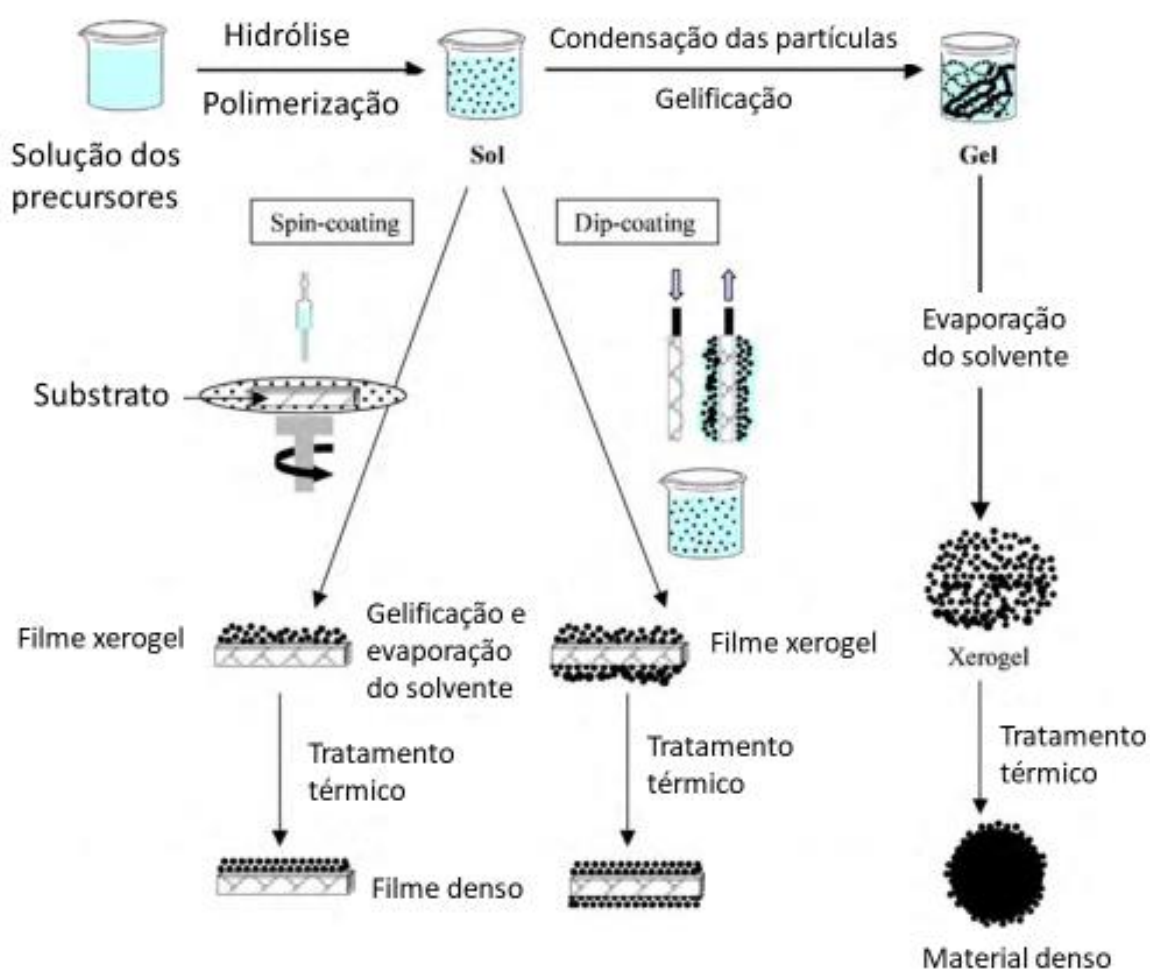
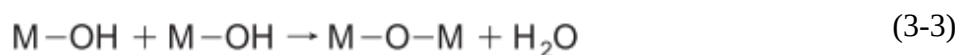
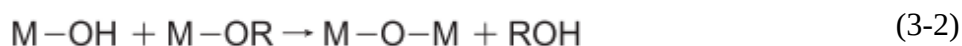


Figura 3-8 – Diferentes rotas possíveis pelo método sol-gel⁶⁸.

Esse processo envolve a hidrólise de um precursor alcóxido de Ti com água, na presença de um álcool. A equação (Eq. 3-1) representa de forma geral o processo para um alcóxidos metálico M qualquer, em que R representa um grupo alcano normalmente presente. Em seguida, ocorrem reações de condensação que dão origem à rede de Ti-O-Ti (Eq. 3-2 e 3-3) ⁶⁹. Finalmente, materiais particulados podem ser obtidos mediante secagem em baixas temperaturas. Caso seja desejado, o material preparado pode ser calcinado para promover a remoção de resíduos orgânicos ⁷⁰ e a sua cristalização ²⁰.



O aumento da relação água/alcóxidos parece diminuir o tamanho final dos cristalitos após o tratamento térmico do sol-gel, o que pode ser explicado pelo favorecimento da etapa de hidrólise em relação à condensação, ou seja, nucleação em relação ao crescimento dos cristais ⁶⁹.

O processo sol-gel, entretanto, apresenta algumas dificuldades. Durante a etapa de hidrólise, a precipitação de aglomerados rígidos frequentemente ocorre, pois esses precursores exibem alta reatividade com a água, favorecendo tanto as etapas de hidrólise quanto de condensação ^{20,69}. Uma redução nas taxas de hidrólise e condensação pode ser obtido ao se utilizar precursores alcóxidos ramificados, como o isopropóxido, o que auxilia a obtenção de aglomerados mais finos e de tamanho mais uniforme ⁶⁹. Além disso, o desenvolvimento de fases cristalinas requer tratamento térmico em temperaturas relativamente altas, ao custo da área superficial específica das partículas ²⁰. Para precipitados amorfos produzidos a partir do método sol-gel, tratamentos térmicos em temperaturas entre 300 e 450 °C são necessários para obtenção da fase anatásio ^{69,71}. Entretanto, a transformação anatásio-rutilo somente ocorre em temperaturas em torno de 600-800 °C ^{67,69}.

Quando o alcóxido é adicionado diretamente na água, ele reage muito rapidamente, produzindo uma grande quantidade de titânio hidroxilado ⁷². A alta taxa de nucleação dessas partículas faz com que seja formado titânio amorfo ⁷³ e partículas altamente

aglomeradas devido à sua elevada área superficial específica ²⁰. Aditivos tais como eletrólitos ácido/base são normalmente utilizados para diminuir a reatividade dos precursores alcóxidos, sendo responsáveis pela inibição das reações de condensação ⁶⁹. Tal fato é comumente observado em rotas sol-gel com precursores alcóxidos de titânio, onde a utilização de ácido produz um sol mais estável, evitando a gelificação e a formação de precipitados ⁶⁹. Isso se explica devido à uma maior promoção das taxas de hidrólise em relação às de condensação ao se utilizar aditivos.

Aditivos ácidos, entretanto, não servem apenas como catalisadores, mas também auxiliam na dispersão de partículas de TiO₂, evitando a formação de aglomerados ⁶⁹. Quando se adiciona ácido, os aglomerados de titânio hidroxilados são carregados eletrostaticamente, dando origem a pequenas partículas e produzindo uma solução dispersa ^{19,20,74}. Este fenômeno é chamado de peptização, que por definição é o processo inverso da floculação. Assim, a peptização é a obtenção de um sol (suspensão coloidal estável) a partir da dispersão de aglomerados ⁷⁵. É geralmente aceito que a adsorção de prótons na superfície de partículas de TiO₂ hidratadas cria uma carga positiva líquida e, assim, produz um sol eletrostaticamente estabilizado durante a peptização ácida ^{72,76}. Isso ocorre devido ao fato de o ponto de carga zero (PCZ) do TiO₂ corresponder tipicamente a pH entre 5 e 6 (em média 5,9 para o anatásio e 5,6 para o rutilo) ⁷⁷. Tais valores tendem a diminuir com o aumento do tamanho das partículas primárias ^{78,79}, podendo variar de 6 (partículas de anatásio de 6 nm) a 3,8 (partículas com tamanhos em torno de 104 nm) ⁷⁹.

O processo de peptização é também considerado uma abordagem eficiente para se obter fases cristalinas em temperaturas relativamente mais baixas quando comparada com a calcinação ^{72,76,80}. Portanto, é mais eficaz obter uma transformação de fases cristalinas em temperaturas mais baixas por peptização do que pela calcinação de precipitados hidrolisados ^{19,20}. Dessa forma, o problemático crescimento das partículas durante o tratamento térmico pode ser evitado. A formação da fase anatásio ou rutilo é significativamente influenciada pela modificação química dos precursores de titânio ⁸¹, pelo peptizador utilizado (ácido ou básico) e pelo procedimento de adição do mesmo (antes ou depois da formação das partículas de TiO₂) ¹⁹. A adição de ácido junto à hidrólise parece promover uma estrutura cristalina mais fina (menor tamanho de cristalito) ^{19,69}.

Bischoff e Anderson ⁷² estudaram as variáveis para a peptização do TiO₂ e concluíram que em meios ácidos (HNO₃ ou HCl) o aumento da temperatura de peptização (80 °C sob refluxo) e do tempo favorece a formação da fase anatásio. Em contrapartida,

à temperatura ambiente a formação de rutilo é privilegiada. Neste estudo uma proporção de 0,5/1 ($[H^+]/[Ti^{4+}]$) produziu cerca de 50% rutilo à temperatura ambiente (utilizando o precursor etóxido de titânio) ⁷². Em outro estudo, quando se utilizou isopropóxido de titânio como precursor, a proporção de 1/1 não foi suficiente para produzir rutilo, sendo que numa proporção de 4/1, somente rutilo foi produzido ^{19,82}.

A formação de partículas de rutilo bem dispersas é atribuída às elevadas forças eletrostáticas de longo alcance entre partículas na presença de alta concentração do peptizador. A peptização ácida quebra facilmente as ligações de oxolação entre $\equiv Ti-O-Ti \equiv$, promove a formação de espécies de titânio com menos ligações de oxolação e cria condições para a formação de núcleos de rutilo após rearranjos estruturais ⁸². Em temperaturas próximas à ambiente, devido à baixa taxa de cristalização, o rutilo é produzido. Em temperaturas mais elevadas (70-80 °C), o número de colisões entre partículas aumenta, elevando a taxa de cristalização e resultando na formação dos polimorfos metaestáveis anatásio ou bruquita ^{72,83}

3.4.2. Tratamento Hidrotermal

O tratamento hidrotermal é uma técnica normalmente conduzida em meio aquoso e em vasos de pressão de aço chamados autoclaves, com ou sem revestimento de Teflon, sob temperatura e/ou pressão controladas. A temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo a pressão de saturação de vapor. A temperatura e a quantidade de solução adicionada à autoclave determinam em grande parte a pressão interna gerada ²⁹. Nessa técnica, a geração simultânea de calor e pressão permitem a formação de particulados cristalinos a temperaturas consideravelmente mais baixas (tipicamente entre 100-200°C) do que na rota sol-gel ^{20,29,69}. Tal tratamento permite, ainda, a formação de partículas nanocristalinas dispersas e não-aglomeradas ⁸² e de alta área superficial específica ²⁴, características desejáveis para se atingir uma alta capacidade fotocatalítica ¹¹. A Tabela 3-3 mostra uma comparação entre as diferentes possíveis rotas na síntese de materiais à base de TiO_2 , em comparação com o processo hidrotermal.

Tabela 3-3 – Principais rotas utilizadas na síntese de materiais à base de TiO_2 ⁸⁴.

Características	Hidrolítico			Não hidrolítico
	Xerogel	Aerogel	Hidrotermal	
ASE	Baixa	Muito alta	Alta	Alta
Cristalinidade	Baixa	Alta	Alta	Moderada
Porosidade	Baixa	Muito alta	Alta	Alta
Vantagens	Simplicidade e baixo custo de operação	Manutenção dos grandes poros presentes no gel úmido	Método relativamente simples e rápido. Promove uma maior taxa das reações sol-gel e melhora a homogeneidade do material	Métodos simples e eficiente, sem a necessidade de aditivos químicos
Desvantagens	Materiais densos e de baixa cristalinidade	Requer a utilização de equipamentos caros que operem a altas pressões	Requer passos adicionais de lavagem/secagem	Requer a utilização da linha Schlenck e ambientes inertes.

Por questões de eficiência e praticidade, o processo hidrotermal se mostra como uma interessante escolha na síntese da titânia. De fato, a técnica hidrotermal tem sido amplamente utilizada na preparação de nanopartículas de TiO_2 de alta cristalinidade em baixas temperaturas ^{19,81,85}, com alta estabilidade térmica da fase anatásio (início transformação anatásio-rutilo acima de 800°C) ⁶⁹ e menor crescimento dos cristalitos com o aumento da temperatura ²⁴. A presença de uma fase secundária, a bruquita, após o tratamento hidrotermal, parece favorecer a nucleação da fase rutilo, o que também é auxiliado pela presença de cristalitos anatásio de menor tamanho. Em geral, tais características são observadas principalmente a temperaturas mais baixas e tempos menores de tratamento hidrotermal ⁸⁶. A explicação reside no fato de uma estrutura cristalina mais fina apresentar um maior número de defeitos, facilitando a nucleação de rutilo.

O emprego simultâneo dos processos de peptização e tratamento hidrotermal tem se mostrado bem sucedido para a preparação de nanopartículas de rutilo e anatásio quando ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de tetraetilamônio (TENOH) são utilizados como peptizadores, respectivamente ^{19,20,82,87}. Entretanto, quando essas espécies ácidas e básicas foram utilizadas juntamente com a solução de hidrólise (hidrólise ácida e básica), ambas favoreceram a formação da fase anatásio ¹⁹. Apesar de a peptização com HNO_3 do

precursor Isopropóxido de Titânio só gerar fase rutilo para relações de $[H^+]/[Ti^{4+}]$ próximas de 4/1, verificou-se que o tratamento hidrotermal (em temperatura próxima de 200 °C) em conjunto com a peptização foi capaz de gerar cristalização completa do rutilo, independentemente da concentração inicial de ácido ⁸².

Um estudo conduzido por Andrés e colaboradores ⁷⁰ avaliou a influência das diferentes variáveis de processo na atividade fotocatalítica da titânia sintetizada por rota hidrotermal, dentre elas o tipo de álcool utilizado e as frações de água e álcool utilizados. Os autores concluíram que o aumento da razão molar $[H_2O]/[Ti]$ de 1/1 para 5/1 aumentou consideravelmente a atividade do catalizador, enquanto que o aumento da razão molar $[IsoOH]/[Ti]$ de 10/1 para 62,5/1, não produziu mudança perceptível. Tal comportamento pode estar relacionado ao fato de a hidrólise ser mais favorecida na presença de uma quantidade maior de água, o que tem como consequência uma maior cristalinidade ⁸⁸. Com relação ao tipo de solvente alcoólico utilizado, foram obtidos melhores resultados com o uso do isopropanol quando comparado ao metanol ou etanol. A explicação reside no fato de álcoois ramificados promoverem a formação de uma partícula mais defeituosa e, conseqüentemente, uma maior área superficial ⁶⁶ quando comparado a álcoois de cadeia linear ⁷⁰.

Apesar de o tratamento hidrotermal ser normalmente associado a materiais com maior atividade fotocatalítica quando comparado a procedimentos sol-gel tradicionais, alguns estudos sugerem que nem sempre este é o caso. Por exemplo, Seck et al. (2013) ²⁴ identificaram uma menor atividade da amostra tratada hidrotermalmente, o que foi atribuído a uma maior interação de resíduos orgânicos na superfície do material. Outro estudo identificou uma pior atividade de materiais produzidos a partir de tratamento hidrotermal a temperaturas mais altas, o que foi creditado a um maior tamanho de cristalito e menor área superficial específica ²³.

3.5. SINERGISMO TiO_2 - SiO_2

O amplo *band gap* do SiO_2 em relação ao do TiO_2 e a relativa localização do nível de Fermi sugerem que a sobreposição completa de TiO_2 por SiO_2 deveria dificultar o transporte dos pares elétron/buraco fotogerados no TiO_2 para a superfície, bloqueando a fotoatividade e aumentando a recombinação ⁸⁹. De fato, o revestimento de dióxido de silício em dióxido de titânio é frequentemente usado em tintas para evitar a degradação

de ingredientes orgânicos que levam à pulverização da tinta em objetos pintados expostos a UV, bem como na área de cosméticos e protetor solar, onde a formação de radicais hidroxila deve ser evitada ⁸⁹. Tal tendência pôde ser confirmada com o revestimento de partículas de P25 com um invólucro de sílica com uma espessura de 8-20 nm, que resultou na diminuição da taxa de degradação fotocatalítica de azul de metileno, sendo que quanto maior a espessura, menor foi a atividade registrada ²⁵. Similarmente, outro estudo também avaliou o recobrimento de P25 com sílica (espessura próxima de 2 nm) e chegaram à mesma conclusão ²⁶. Aguado et al. (2006) ²³ realizaram um extensivo estudo na síntese de compósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a partir dos precursores TIPT e TEOS em rota sol-gel e hidrotermal, onde diversos parâmetros da síntese foram estudados. Verificaram que a fotoatividade dos catalisadores sintetizados na degradação de cianeto foi maior quando apenas TiO_2 foi utilizado, mesmo mantendo a mesma concentração de TiO_2 em todos os testes. Verificaram, entretanto, um pequeno aumento da atividade quando partículas de TiO_2 foram sintetizadas sobre substrato de sílica mesoporoso.

Entretanto, há muitos casos documentados em que não só a presença de sílica não foi prejudicial, mas, de fato, melhorou a propriedade fotocatalítica do TiO_2 ^{21,22,52,89,90}. Em geral, as propriedades fotocatalíticas melhoradas observadas nas misturas binárias $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ foram justificadas em termos de supressão da transformação anatásio-rutilo e do crescimento excessivo dos cristais durante a calcinação, levando a uma maior cristalinidade do catalisador ^{91,92}. Neste ponto, uma consideração importante deve ser feita: como visto anteriormente, o efeito quântico de semicondutores gera um aumento do *gap* de energia à medida que o tamanho dos cristalitos diminui, o que aliado à interface Ti-O-Si provoca um aumento ainda maior do *band gap* ⁹³. Dessa maneira, a escolha de uma fonte de luz condizente com o propósito do estudo se mostra de grande importância.

Outro efeito também geralmente atribuído à atividade superior é a transferência de massa melhorada. Este mecanismo baseia-se na adsorção superior do contaminante na superfície da sílica seguido pelo transporte superficial desses contaminantes aos domínios da titânia, onde a degradação de fato ocorrerá. Exemplos incluem a incorporação de partículas de P25 na sílica mesoporosa para a degradação de alquilfenóis ⁹⁴, uso de nanocompósito sílica-titânia mesoporoso utilizado na decomposição de diversos corantes catiônicos e aniônicos ²¹, incluindo o azul de metileno, e recobrimento de partículas de P25 com sílica (aproximadamente 2,5%) para aplicações biológicas ⁵² e de partículas de anatásio industrial (1,5-4,8%) ⁹⁵. De acordo com estudo realizado por Nussbaum e Paz, o recobrimento ultra fino de SiO_2 pode ainda promover a degradação seletiva de compostos

orgânicos a partir de uma maior ou menor afinidade poluente/catalisador dependendo da espessura do recobrimento de sílica em sistema core-shell ⁸⁹. Tal habilidade atribuída à mudança gradual no ponto isoelétrico da superfície do material à medida que mais camadas são depositadas, o que encontra respaldo no fato de o ponto isoelétrico da sílica ser próximo de 2-3, enquanto que o da titânia é frequentemente relatado entre 5-6 ^{21,77,96}. Nussbaum e Paz concluíram que o efeito positivo observado na degradação de ácido salicílico não foi devido a uma melhor adsorção do composto, já que não houve evidências disso, mas a uma melhor dessorção do produto aniônico formado em sua degradação realizada em pH 3. Dessa forma, a sílica, que estaria carregada negativamente nessa faixa de pH, seria responsável pela repulsão do produto gerado, resultando em uma dessorção superior.

Diferentemente do observado por Nussbaum e Paz, uma melhor atividade do composto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ geralmente é explicada por uma maior capacidade de adsorção do catalisador e/ou devido a uma maior número de sítios ácidos gerado, além de uma maior área superficial específica ^{21,22,90}. Segundo Dong et al. ²¹, uma maior capacidade de adsorção geralmente é observada quando o composto orgânico é catiônico, já que para pH acima de 2 a superfície da sílica é carregada negativamente, conferindo uma atração eletrostática entre eles. Quando o composto é aniônico, uma melhor atividade é geralmente justificada pela existência de sítios ácidos (Bronsted) devido à ligação Ti-O-Si presente na interface entre as duas fases $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ e o subsequente desequilíbrio de cargas gerado entre o silício com coordenação 4 e o titânio com coordenação 6 ^{21,22,97,98}. Essa região se mostrou eficiente em aprisionar buracos fotogerados, evitando a recombinação e assim promovendo uma maior oxidação dos compostos orgânicos por meio da produção de radicais hidroxila ^{21,22}. Os resultados obtidos por Dong et al. (2012) ²¹, presentes na Figura 3-9, ilustram bem essa característica de adsorção superior de corantes catiônicos em relação aos corantes aniônicos em materiais contendo sílica.

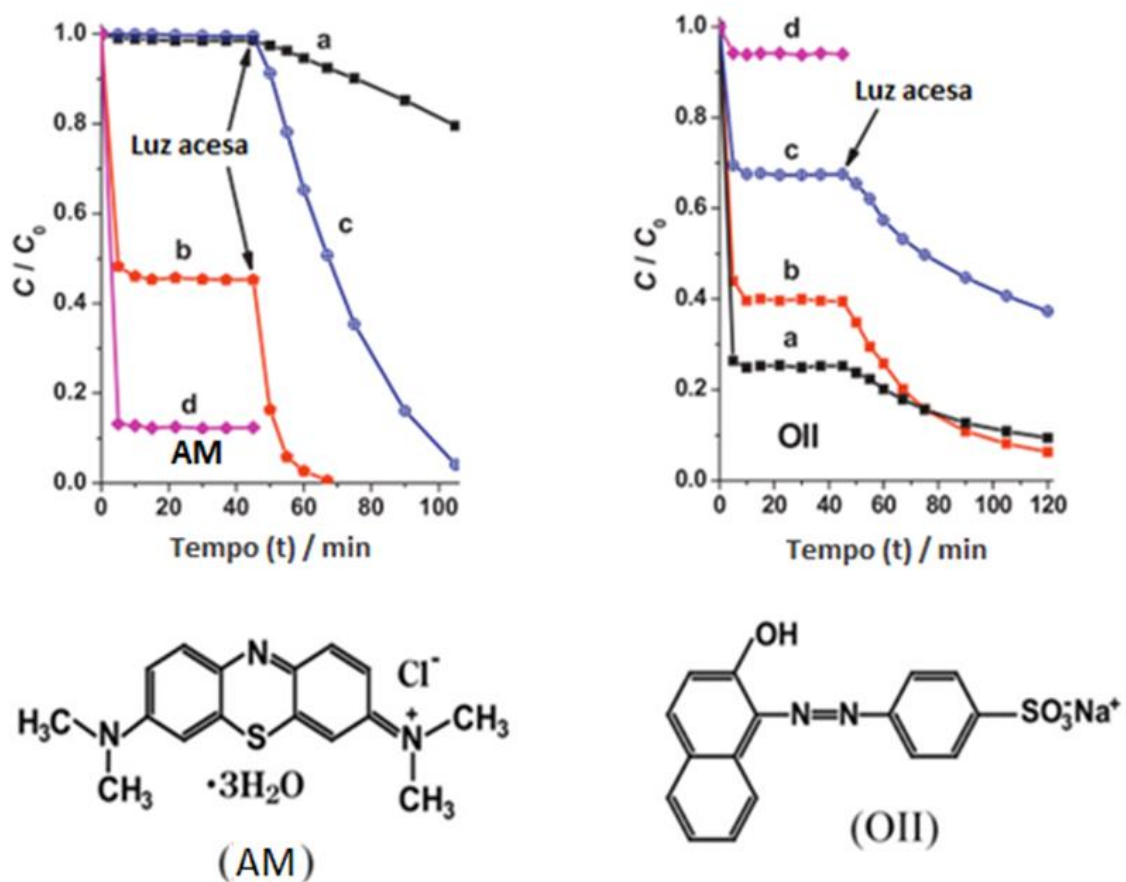


Figura 3-9 - Performance de adsorção e fotodegradação e estrutura molecular do azul de metileno AM (corante catiônico) – esquerda; e do laranja II – OII (corante aniônico) – direita. Catalisadores (a) TiO_2 , (b) TiO_2/SiO_2 , (c) P25 e (d) SiO_2 .²¹

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

Os principais reagentes e materiais que foram utilizados nas sínteses realizadas nesse trabalho estão listados na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Principais reagentes utilizados nesse estudo.

Reagentes/materiais	Sigla	Fornecedores	Pureza
Tetraaisopropóxido de Titânio	TIPT	Sigma-Aldrich	97%
Tetraetoxissilano	TEOS	Sigma-Aldrich	98%
Etanol	EtOH	Synth	99,5%
Ácido Clorídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37%
Dugussa P25	Degussa P25	Evonik	-
Azul de Metileno	AM	Sigma-Aldrich	97%

4.2. PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

A síntese padrão de TiO_2 cristalino foi realizada seguindo procedimento descrito por Langlet et al. (2003)⁹⁹ com modificações. Esse método tem sido frequentemente utilizado por gerar nanopartículas finamente cristalizadas (5-6 nm de diâmetro) e sol altamente estável, o que acarreta em um baixo grau de aglomeração das partículas⁹⁹⁻¹⁰². Entretanto, esse procedimento foi inicialmente desenvolvido para produção de filmes nanocristalinos de TiO_2 e possui algumas etapas que demandam muito tempo para serem executadas. Assim, esse trabalho tem como objetivo adaptar e simplificar a rota visando a produção de nanopartículas de TiO_2 e principalmente de nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. De modo geral, esse procedimento foi realizado como descrito a seguir. Uma solução-mãe polimérica (MS) foi inicialmente preparada misturando tetraaisopropóxido de titânio (TIPT) com solução constituída de água deionizada, ácido clorídrico (HCl) e etanol absoluto (EtOH)¹⁰³. A concentração de TIPT na solução é de 0,4 M, e a relação molar TIPT/ H_2O /HCl é 1/0,82/0,13. A MS foi então envelhecida à temperatura ambiente durante dois dias antes da sua utilização.

Em seguida, uma suspensão nanocristalina (CS) de TiO_2 em etanol absoluto foi preparada a partir da MS ⁹⁹. Essa etapa foi executada a partir da diluição da MS em excesso de água deionizada (razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TIPT}$ de 90/1). A solução obtida foi então mantida em autoclave a 130 °C por 6 h. Por fim, a CS foi submetida a agitação magnética por 30 min para a quebra dos aglomerados maiores e depois 1h sob banho ultrassônico para total redispersão da CS. O material em pó foi obtido por secagem em estufa durante 24 h a 70 °C e seguinte cominuição em almofariz de ágata, obtendo-se a série SH-CS, ou S-MS quando a autoclave não foi utilizada. Neste caso a solução MS diluída em água foi mantida em estufa por 6 h a 130 °C, seguindo a etapa de secagem.

A adição do precursor de sílica TEOS (Tetraetoxissilano) foi realizada em diferentes momentos da síntese. A quantidade adicionada foi variada a fim de obter diferentes razões molares de sílica ($\text{Si}/\text{Si}+\text{Ti}$), tipicamente 0.05, 0.10, 0.20 ou 0.30. Tratamentos térmicos de 350 °C por 8 h, 500 °C por 6 h, 700 °C por 4h e 900 °C por 2 h também foram realizados a fim de verificar a estabilidade, bem como a influência de tais tratamentos na propriedade fotocatalítica dos materiais obtidos.

4.2.1. Influência dos Tratamentos Térmico e Hidrotermal na Síntese da Titânia

Inicialmente, nanopartículas de TiO_2 sem adição de SiO_2 foram sintetizadas. Nesta etapa, avaliou-se a influência do tratamento térmico a 350, 500 e 700 °C após a etapa de secagem, tanto para amostras obtidas a partir do uso de autoclave (série SH-CS) quanto para as que foram secas sem serem previamente submetidas ao tratamento hidrotermal (série S-MS). A Figura 4-1 ilustra a metodologia empregada para a síntese dessas amostras.

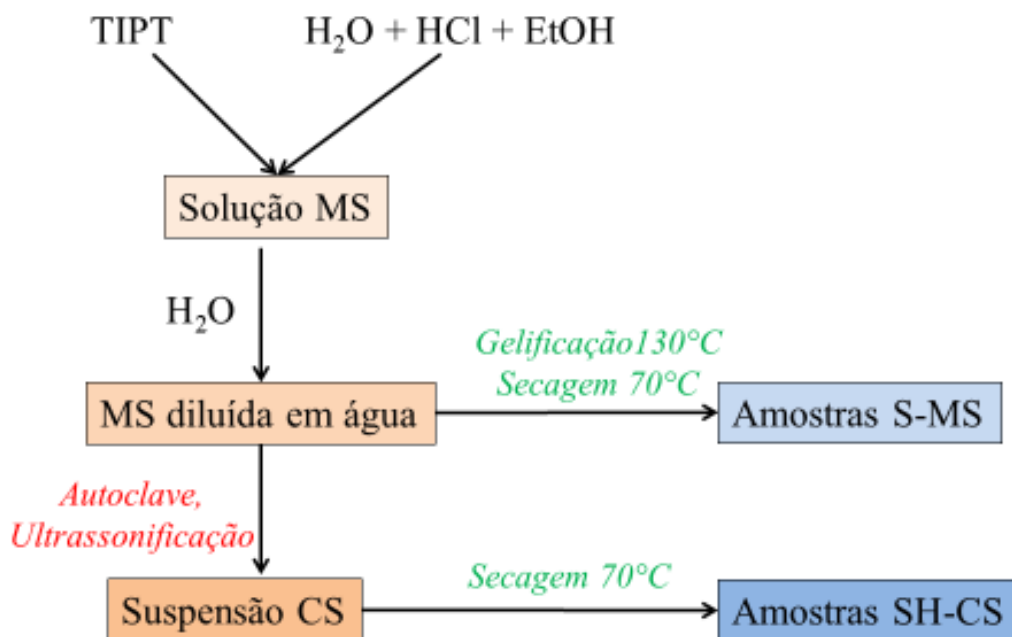


Figura 4-1 - Esquema da síntese realizada do TiO_2 particulado, sem (S-MS) e com (SH-CS) tratamento hidrotermal.

4.2.2. Influência do Teor de SiO_2 no Nanocompósito

Esta etapa tem como objetivo verificar a fração ideal de SiO_2 no compósito visando um máximo sinergismo entre as fases. O precursor de sílica foi adicionado depois da formação dos cristais de TiO_2 em autoclave (Figura 4-2) de modo que houvesse a formação de uma camada de sílica sobre a superfície dos cristais de titânia, permitindo assim uma melhor adsorção do corante a ser degradado. Como é esperado que o aumento no teor de sílica aumente a estabilidade térmica do compósito, diferentes temperaturas de tratamento térmico foram testadas dependendo da fração de SiO_2 presente na amostra, 0,05, 0,10, 0,20 ou 0,30. As amostras SH-CS/Si-X foram então produzidas, em que X representa a fração de sílica na amostra. A temperatura do tratamento térmico é informada logo após essa nomenclatura. Por exemplo, a amostra SH-CS/Si-10 500 possui fração molar de 0,10 de SiO_2 e foi tratada termicamente a 500°C .

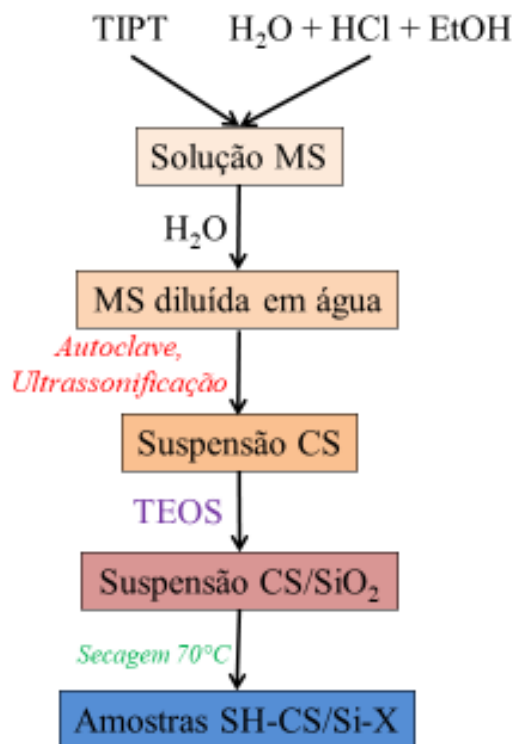


Figura 4-2 - Esquema da síntese do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

4.2.3. Influência do Momento de Adição do TEOS e Estabilidade Térmica do Compósito $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Esta etapa teve como finalidade verificar se o momento de adição do precursor de SiO_2 tem alguma influência sobre a estrutura e propriedades do material, já que uma menor ou maior interação com o TiO_2 pode ocorrer. Para este teste uma fração molar de 0,2 de SiO_2 (0,8 de TiO_2) foi escolhida baseado em resultados obtidos no item anterior. Assim, o precursor TEOS foi adicionado em diferentes momentos da síntese: juntamente à adição de TIPT durante o preparo da MS (amostras SH-Ti/Si-20) seguido pela adição de água após envelhecimento do sol, e processo hidrotermal; ou no sol MS já envelhecido, sob agitação por 30 min antes de adicionar água e colocar na autoclave (amostras SH-MS/Si-20); ou após obtenção da CS redispersa como no item anterior (amostras SH-CS/Si-20), também sob agitação por 30 min. A Figura 4-3 sumariza os diferentes procedimentos realizados. Os materiais obtidos após secagem foram então submetidos a tratamento térmico a 500 ou 700 °C, de acordo com os resultados obtidos no item anterior.

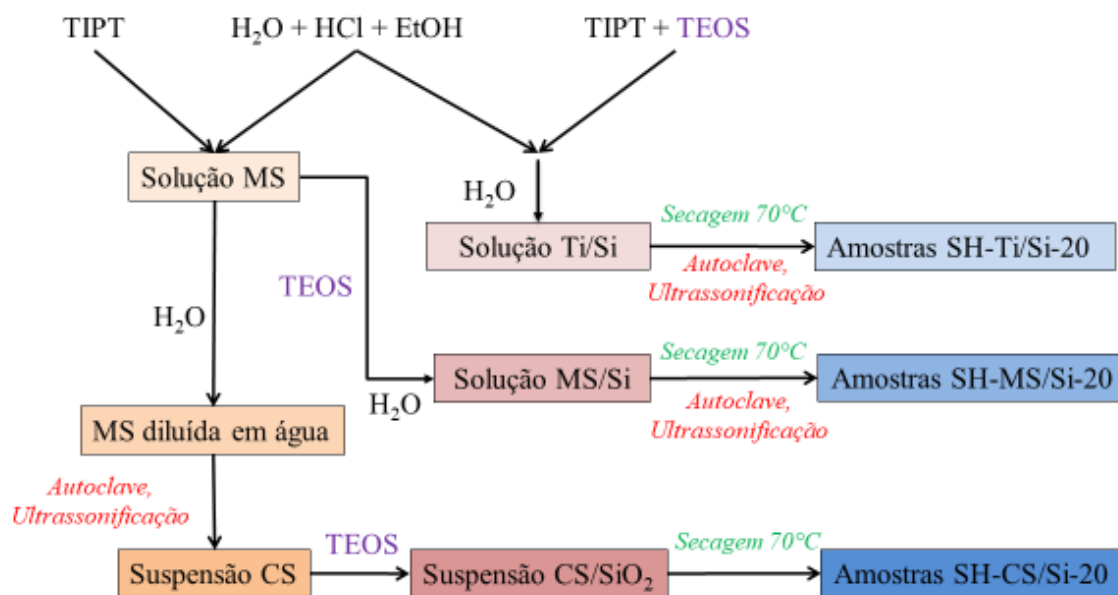


Figura 4-3 - Esquema da síntese de nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizados a partir de diferentes momentos de adição de TEOS.

4.2.4. Influência da Temperatura do Tratamento Hidrotermal

A fim de verificar a influência da temperatura do tratamento hidrotermal, a autoclave foi submetida a uma temperatura de 180°C ao invés de 130°C , mantendo o mesmo tempo de tratamento e os demais procedimentos realizados na série SH-MS/Si-20, em concordância com os resultados obtidos no item anterior. Acredita-se que uma maior temperatura, e consequentemente uma maior pressão, poderá alterar a interação $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ e influenciar na cristalinidade do material, modificando suas propriedades.

4.3. CARACTERIZAÇÃO

As seguintes técnicas analíticas serão utilizadas nesse trabalho.

4.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no analisador térmico Shimadzu modelo TGA-51, em atmosfera de ar sintético a uma vazão de 100 mL/min . A perda de massa dos materiais analisados foi registrada em temperaturas entre 30°C e 800°C , a

uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para a realização das análises utilizou-se cadinho de platina e aproximadamente 30 mg de material. Foi efetuada a derivada primeira em relação ao tempo das curvas termogravimétricas obtidas, o que evidencia detalhes presentes na curva TGA.

4.3.2. Difração de Raio X

Esta técnica foi utilizada para a identificação das diferentes fases polimórficas da titânia (anatásio, broquita e rutilo) e avaliação do tamanho dos cristalitos que compõe o material. Para a sua execução, foi utilizado o equipamento Philips-PANalytical PW 1710 presente no Laboratório de Difração de Raios X do DEMET-UFMG, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e passo de 0,06 °/s.

Para a estimativa do tamanho dos cristalitos foi utilizada a equação de Scherrer descrita como ²⁹:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-1)$$

onde K é uma constante adimensional cujo valor é aproximadamente 0,9 ¹⁰⁴, 2θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X, e β é a largura total à metade do máximo (fwhm – full width at half maximum) do pico de difração, medido em radianos.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) tem como pontos fortes a sua alta resolução espacial lateral em altas tensões (melhor do que 0,2 nm em alguns instrumentos) e sua capacidade de fornecer imagem e informações de difração a partir de uma única amostra ¹⁰⁵. Dessa forma, tal técnica foi utilizada para se confirmar os valores de tamanho de cristalito obtidos por Rietveld-DRX e também para se ter um melhor entendimento do grau de aglomeração das partículas, bem como da morfologia das partículas sintetizadas. Os testes foram conduzidos no Microscópio Eletrônico de

Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV. Esse equipamento possui resolução de linha de 0,10 nm e resolução de ponto de 0,24 nm e aumento de até 1.100.000 vezes.

4.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A absorção de radiação infravermelha envolve transições vibracionais características das ligações químicas, permitindo a identificação dos diferentes grupos funcionais presentes no material. Dessa forma, a técnica será útil para avaliar a interação da sílica com a matriz de titânia e especialmente a existência da interface entre essas duas fases através das ligações Si-O-Ti (pico em $\sim 950\text{-}960\text{cm}^{-1}$)^{92,98,106}.

As análises FTIR foram feitas nas amostras secas em espectrômetro Bruker Alpha. Os espectros foram obtidos na faixa espectral compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras. Foi utilizada a metodologia da reflectância total atenuada (ATR), que exige pouca preparação do material a ser analisado.

4.3.5. Ensaios de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A técnica consiste na medição do volume de gás adsorvido sobre a amostra com o aumento da pressão sob temperatura constante. A partir das isotermas obtidas, informações acerca da área superficial específica e distribuição e volume de poros podem ser obtidas. As áreas superficiais específicas são frequentemente estimadas por meio dos modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Como as propriedades fotocatalíticas são dependentes da área superficial do material, essa técnica se mostra bastante útil na caracterização dos materiais obtidos.

Os ensaios de adsorção de nitrogênio nos materiais sintetizados foram realizados no equipamento Quantachrome Nova 1200e, disponível no Laboratório de Hidrometalurgia DEMET-UFMG. Para tal, as amostras foram previamente desgaseificadas sob vácuo a 150 °C por até 12 horas.

4.3.6. Medição do *Band Gap* por Espectroscopia UV-Vis

Visando um melhor entendimento da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados, o cálculo do *band gap* é de grande importância. O *band gap* de semicondutores é frequentemente medido por meio do espectro de refletância obtido através da espectroscopia UV-Vis. Para tal, uma esfera integradora (acessório de refletância difusa) deve ser utilizada para se obter o espectro R vs λ . O cálculo do *band gap* é geralmente feito a partir da transformação de R por meio do método Kubelka–Munk modificado $(F(R)h\nu)^m$, onde $h\nu$ é a energia do fóton e $F(R)$, que é proporcional ao coeficiente de extinção (ou coeficiente de absorção) α ⁴⁴, é calculado pela Equação (4-2):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4-2)$$

O expoente m pode assumir diferentes valores, dependendo do tipo de transição eletrônica considerada. Tipicamente, assume valor $\frac{1}{2}$ para transição indireta permitida e 2 para transição direta permitida. Para o TiO_2 tem sido mais frequentemente utilizado m igual a $\frac{1}{2}$ por gerar resultados mais consistentes, o que indica essa ser a principal transição eletrônica desse material⁴⁴⁻⁴⁷.

Assim, um gráfico $(F(R)h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ é utilizado para se fazer o cálculo do *band gap* a partir da extrapolação da porção linear da curva gerada para $F(R) = 0$, como é sugerido pela Equação (4-3)^{46,107} em que A é uma constante de proporcionalidade.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/m} \quad (4-3)$$

Dessa forma, o *band gap* dos materiais obtidos foram determinados por meio da Espectroscopia por Refletância Difusa UV-Vis com o equipamento Shimadzu UV-2600 e resolução de 1 cm^{-1} . O espectro de refletância foi obtido na faixa de 200-800 nm utilizando BaSO_4 como referência. O cálculo do *band gap* foi feito a partir do procedimento descrito acima.

4.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados, uma lâmpada Osram dulux 9W/78 UVA (1.5W entre 315-400 nm) foi posicionada no centro de um reator encamisado semelhante ao da Figura 4-4. Um tubo de quartzo envolve a lâmpada para evitar o contato direto da lâmpada com a solução. Para os testes, 50 mg do catalisador foram adicionados a uma solução aquosa de 500 mL contendo 10 mg/L do corante azul de metileno. Alíquotas da solução foram obtidas em diferentes intervalos de tempo e centrifugadas por 5 min a 5000 rpm. Em seguida, foram analisadas por espectroscopia UV-Vis para avaliação da concentração de azul de metileno remanescente na solução. Os testes fotocatalíticos foram precedidos por testes de adsorção, com ausência de radiação, com duração de 30 minutos. Com isso, foi possível comparar a performance dos diferentes materiais, inclusive com o padrão industrial Degussa P25, quanto às suas atividades fotocatalíticas. Tal técnica foi escolhida por ser quantitativamente precisa¹⁰⁸ e de fácil operação.

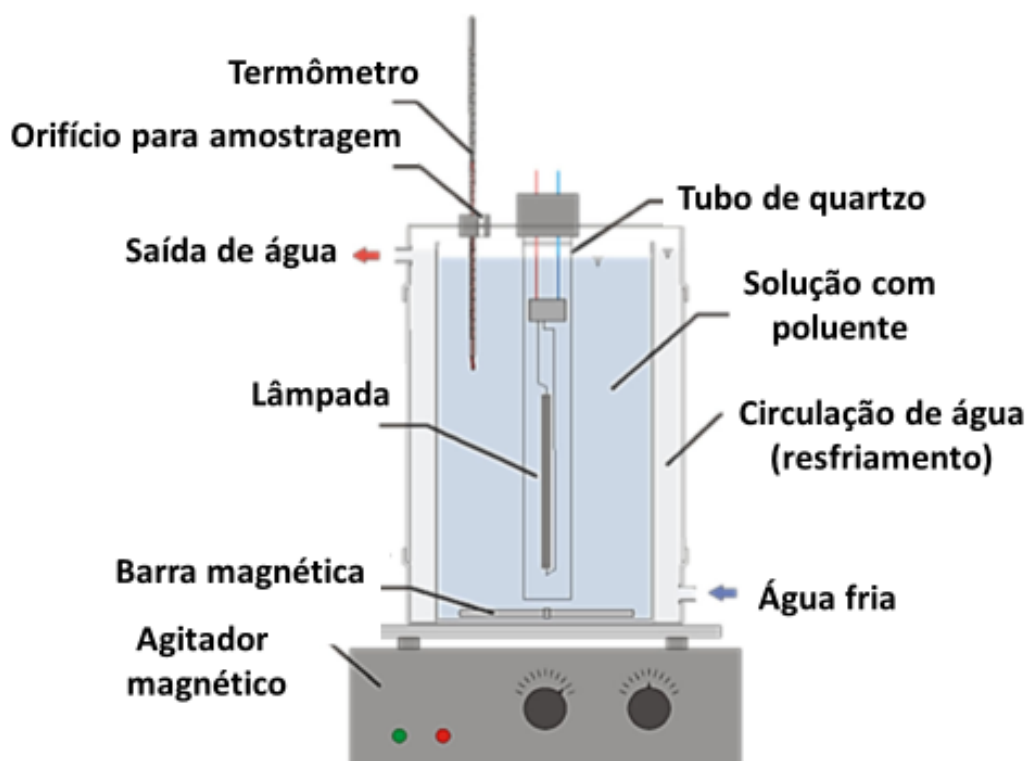


Figura 4-4 - Representação esquemática do fotoreator utilizado¹⁰⁹.

Para a identificação da concentração das alíquotas foi utilizada a Lei de Beer-Lambert, que afirma que a fração de radiação incidente absorvida é proporcional ao número de moléculas absorventes em seu caminho ¹⁰⁸, descrita pela Equação (4-4):

$$\text{Log}(I_0/I) = A = \epsilon c b \quad (4-4)$$

Em que I_0 = Intensidade da luz incidente; I = Intensidade da luz transmitida através da solução; A = absorvância; c = concentração do soluto em mol/L; b = comprimento do percurso da amostra em cm; e ϵ = absorção molar ou o coeficiente de extinção molar da substância cuja absorção de luz está sob investigação.

Como o coeficiente de extinção molar é de difícil predição, uma curva de calibração ou de trabalho para a substância a ser analisada é geralmente construída usando soluções padrão com concentrações conhecidas do analito. Uma vez que a curva de calibração é estabelecida para uma determinada substância, a concentração dessa substância em uma solução pode ser estabelecida a partir da absorção lida no equipamento.

Para a utilização da técnica, como a concentração inicial da solução de azul de metileno (AM) é de 10 mg/L, uma curva de calibração com pontos entre 0 e 20 mg/L foi utilizada para identificar as concentrações das alíquotas obtidas. O comprimento de onda utilizado foi escolhido a partir do espectro de absorvância obtido na faixa de 200 a 800 nm (Figura 4-5) de uma solução de 10 mg/L de AM por meio do espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 (Dep. de Química da UFMG). O comprimento de onda de 664 nm foi então considerado a melhor opção por corresponder ao máximo de absorção da moléculas AM e assim possibilitar análises com maior sensibilidade ¹¹⁰⁻¹¹². As medidas das alíquotas utilizadas tanto para a calibração quanto para avaliação da fotodegradação da solução foram realizadas no espectrômetro Gold Spectrumlab 53 (Laboratório de Biocombustíveis DEMEC-UFMG).

A comparação da atividade fotocatalítica dos diferentes materiais foi feita em termos da cinética de fotodegradação do azul de metileno a partir do momento que a lâmpada UV foi acesa. A cinética de oxidação fotocatalítica de corantes segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) que é dado pela Equação (4-5) ¹¹³, onde r é a taxa de oxidação do corante ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), C a concentração de corante (mg.L^{-1}) durante radiação UV, t o tempo de irradiação (min), k a taxa de reação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e K o coeficiente de adsorção (L.mg^{-1}).

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (4-5)$$

Para soluções altamente diluídas, a Equação (4-5) pode ser descrita por uma expressão aparente de primeira ordem, Equação (4-6):

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} t \quad (4-6)$$

em que k_{app} (min^{-1}) representa a constante de taxa aparente de primeira ordem. O k_{app} pode ser avaliado plotando-se $\ln (C_0/C)$ como uma função do tempo, onde C_0 é a concentração do corante no momento em que a fonte de UV é ligada. O valor de k_{app} é dado pela inclinação da reta gerada.

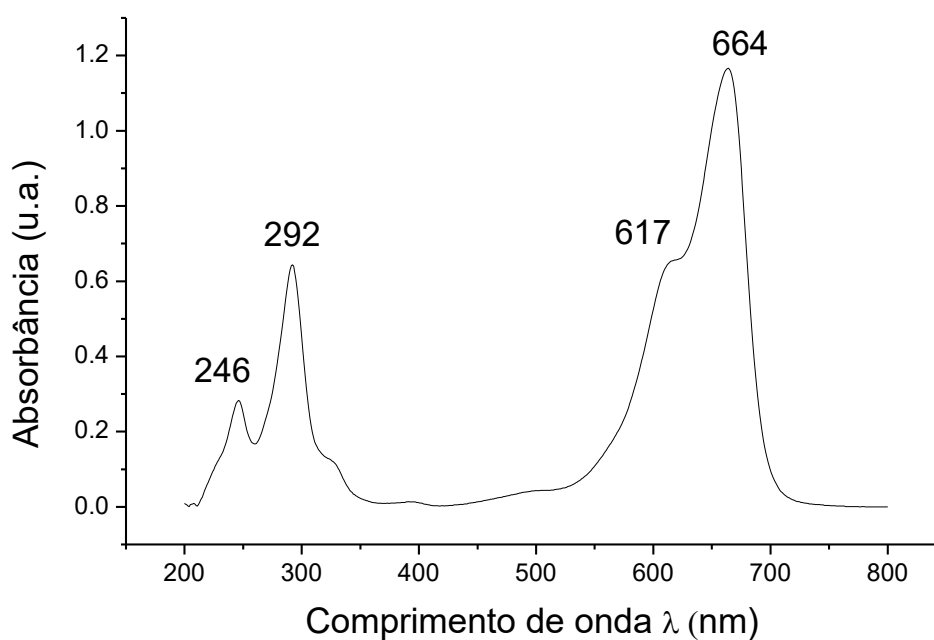


Figura 4-5 - Espectro de absorvância nas regiões UV-Vis de solução 10 g/L de azul de metileno

5. RESULTADOS

Como a caracterização dos materiais foi realizada à medida que os diferentes parâmetros foram variados, os resultados serão apresentados e discutidos de forma cronológica a fim de se ter um melhor entendimento do que foi feito e dos resultados obtidos.

5.1. INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO HIDROTERMAL E TRATAMENTO TÉRMICO DA TITÂNIA

As nanopartículas de TiO_2 produzidas com e sem tratamento hidrotérmico, SH-CS e S-MS respectivamente, com e sem tratamento térmico de 350, 500 e 700 °C, foram caracterizadas e testadas quanto à sua atividade fotocatalítica. Essas temperaturas foram escolhidas baseadas em ensaios de caracterização térmica (TGA). Os resultados obtidos encontram-se descritos a seguir.

5.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Ensaio de termogravimetria (TGA) foram realizados com o intuito de melhor entender o comportamento das amostras sintetizadas sob tratamento térmico e assim identificar temperaturas características a serem utilizadas. As curvas então obtidas estão presentes na Figura 5-1: Figura 5-1A para a amostra sem tratamento hidrotérmico (S-MS) e 5.1B com tratamento hidrotérmico (SH-CS). Pode ser observado que há um rápido decréscimo da massa de ambas amostras na faixa entre 50 e 150 °C, o que provavelmente corresponde à perda de água adsorvida na superfície. Tal perda é, entretanto, mais significativa na amostra tratada hidrotérmicamente, correspondendo a uma redução de aproximadamente 12% da massa inicial, enquanto que esse valor cai para 8% na amostra sem tratamento hidrotérmico. Uma segunda perda de massa observada entre 200 e 400 °C pode corresponder à perda de grupos OH presentes na superfície do material e/ou queima de resíduos orgânicos resultantes da síntese. Essa segunda redução corresponde a uma massa de aproximadamente 5-6% da massa inicial de ambas amostras. Dessa forma, com o intuito de melhor investigar a influência de tais grupos químicos nas propriedades dos

materiais, tratamentos térmicos a 350 °C foram realizados em ambas amostras. Além disso, tratamentos a 500 e 700 °C foram também realizados para se verificar a estabilidade estrutural das amostras. A caracterização das diferentes amostras será discutida nos próximos itens.

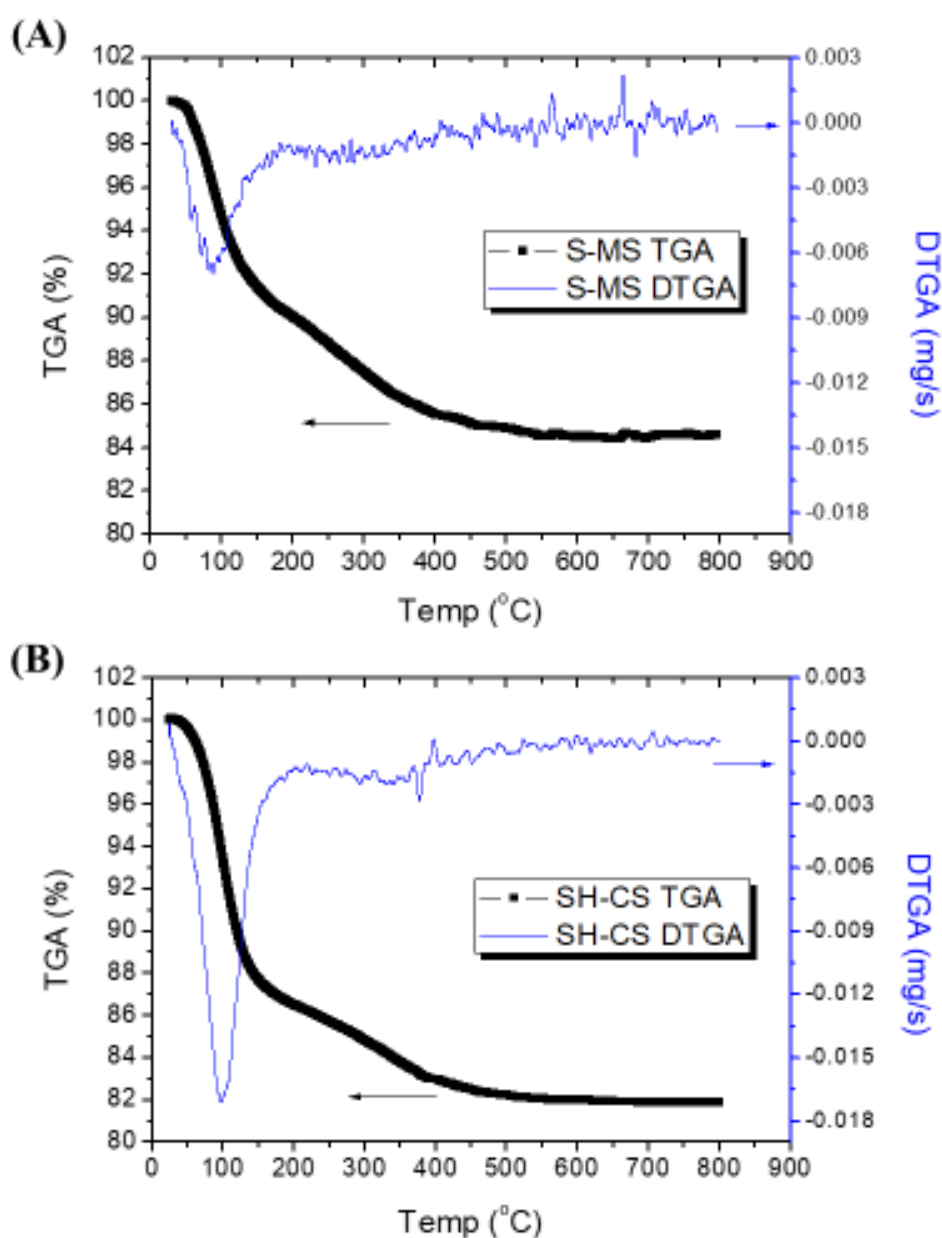


Figura 5-1 - Análise térmica TG e DTG das amostras de TiO₂ (A) sem e (B) com tratamento hidrotermal

5.1.2. Caracterização Estrutural e Eletrônica

5.1.2.1. Difração de Raio X

Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 5-2A para a série S-MS e Figura 5-2B para a série SH-CS, onde são mostrados os picos correspondentes às fases anatásio, rutilo e bruquita. Bruquita aparece apenas como uma fase minoritária e desaparece por completo após tratamentos térmicos acima de 350°C. Em ambas as figuras é possível observar que o tratamento térmico promoveu um estreitamento dos picos, o que corresponde a um aumento dos cristalitos do material. Concomitantemente ao aumento dos cristalitos, observa-se também uma transformação de fases de anatásio em rutilo, caracterizado principalmente pelo desaparecimento (ou diminuição) do pico correspondente ao plano 101 da fase anatásio e aparecimento do pico correspondente ao plano 110 da fase rutilo. Tal comportamento já era esperado uma vez que o aumento da temperatura favorece uma maior mobilidade dos átomos, o que possibilita a coalescência dos cristalitos e assim diminuição da energia de superfície do material. Tal aumento de mobilidade favorece ainda a transformação da fase metaestável anatásio em rutilo (polimorfo termodinamicamente mais estável). Com isso, estruturas cristalinas mais estáveis são obtidas por meio do tratamento térmico.

Interessantemente, as amostras apresentaram picos de difração deslocados para ângulos maiores. Por exemplo, o principal pico das fases anatásio (101) e rutilo (110) estão deslocados aproximadamente 0,2° no difratograma, de 25,3 para 25,5° e de 27,4° para 27,6, respectivamente. De acordo com a Lei de Bragg, isso indica que os parâmetros de rede diminuíram ligeiramente. Isso está de acordo com Tsega e Dejene (2017) ¹¹⁴, cujo trabalho identificou uma mudança para ângulos mais altos com acidez aumentada, o que foi atribuído a deformações na rede. Além disso, acredita-se que esse menor tamanho da rede esteja provavelmente relacionado às lacunas de oxigênio, o que é suportado pela aparência branco-amarelada dos materiais sintetizados ^{115,116}. Após o tratamento térmico ao ar, as amostras apresentaram uma aparência menos amarelada, sugerindo que as lacunas vão sendo parcialmente preenchidas por átomos de oxigênio, confirmando a hipótese anterior. Conforme relatado na literatura, esse mecanismo é observado principalmente em temperaturas superiores a 600 °C ^{115,116}. No entanto, nenhum deslocamento significativo dos picos de difração foi observado, indicando que tal deformação ainda permaneceu mesmo após tratamentos térmicos de até 700 °C. Assim,

temperaturas superiores a 700 °C são provavelmente necessárias para a completa eliminação das lacunas de oxigênio e relaxamento das tensões.

Pode também ser observado a partir da Figura 5-2 que a amostra S-MS apresenta picos ligeiramente mais largos e com menor intensidade em relação ao SH-CS. Isto indica uma menor cristalinidade da amostra S-MS em comparação com SH-CS ¹¹⁷. A principal diferença entre as duas séries é que a 500 °C a série S-MS já apresenta o rutilo como fase majoritária, enquanto que a presença de rutilo é praticamente desprezível na série SH-CS. A 700 °C, ambas as séries apresentam transformação completa em rutilo.

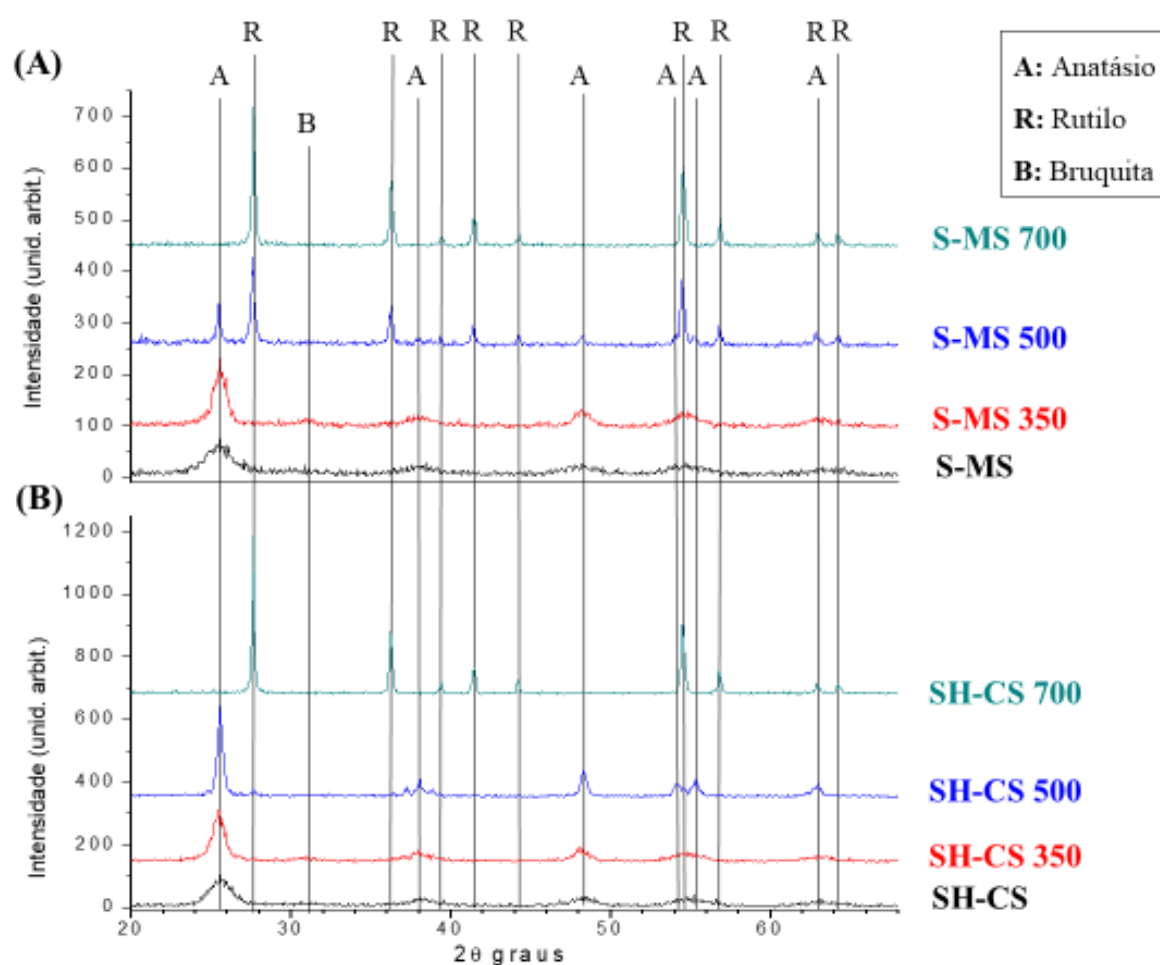


Figura 5-2 - Padrões de difração das amostras de titânia preparadas (A) sem e (B) com tratamento hidrotermal. Os materiais foram tratados termicamente a diferentes temperaturas e tempos após a síntese. O arquivo ICSD 172914 foi usado como referência para a fase anatásio. Os códigos do banco de dados COD 9001681 e 9004137 foram usados como referência para as fases rutilo e bruquita, respectivamente.

5.1.2.2. Avaliação do *Band Gap* por Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de refletância obtidos estão representados na Figura 5-3A para a série S-MS e Figura 5-3B para a série SH-CS, com os respectivos valores de *band gap* calculados a partir da extrapolação da parte linear da curva gerada. De modo geral, observa-se que o aumento da temperatura do tratamento térmico diminui o *band gap* do catalisador. Tal comportamento se deve principalmente à combinação do efeito de tamanho quântico das partículas com a transformação de anatásio em rutilo, como já explicado anteriormente. O desaparecimento da fase bruquita também pode ter contribuído para tal comportamento. Entretanto, não se há consenso na literatura sobre o fato de o *band gap* da bruquita ser maior ou menor que a da fase anatásio ¹¹⁸, muito provavelmente por tal fase ser dificilmente sintetizada e geralmente se apresentar como uma mistura de outros polimorfos ¹. Outra importante observação é que os *band gaps* das amostras com fração desprezível de rutilo são relativamente menores do que o *band gap* geralmente encontrado da fase anatásio (3,2 eV). Isso pode estar associado às lacunas de oxigênio, que são capazes de criar níveis intermediários de energia dentro da banda proibida, possibilitando assim a foto-excitação do material na região do visível ¹¹⁹.

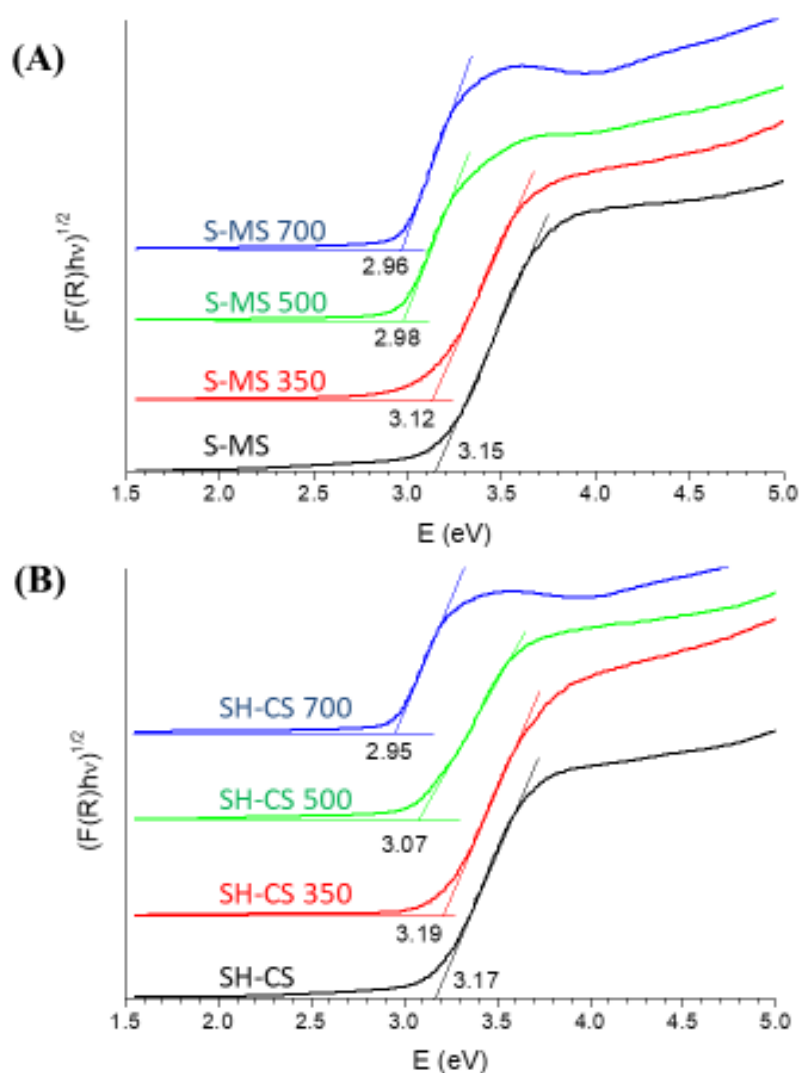


Figura 5-3 - Espectros de refletância obtidos para as amostras (A) sem e (B) com tratamento hidrotermal, sujeitos a diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando transição eletrônica indireta. Os *band gaps* foram calculados a partir da extrapolação da parte linear da curva gerada.

5.1.2.3. Adsorção e Dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de TiO₂ com e sem tratamento hidrotermal estão presentes na Figura 5-4. As isotermas das amostras tratadas a 700 °C não foram incluídas por os resultados gerados não serem confiáveis devido à baixa área superficial específica destes materiais. Por (A) percebe uma mudança na natureza das isotermas das amostras S-MS, S-MS 350 e S-MS 500, correspondendo aos tipos II, IV e III, respectivamente, segundo a IUPAC ¹²⁰. Os tipos II e III correspondem a materiais não porosos ou macroporosos, enquanto que o tipo IV indica

um material mesoporoso. A principal diferença entre o tipo II e III está relacionado ao grau de interação do adsorbato (N_2) com o adsorvente (TiO_2). Enquanto a curva II, assim como a curva do tipo IV, mostra uma boa interação adsorvente-adsorbato, o tipo III mostra uma fraca interação. Neste caso, a interação entre o adsorbato com a camada adsorvida na superfície são favorecidas. O fato de a isoterma da amostra tratada a 500 °C ser identificada como do tipo III pode ser explicada em termos da transformação de fase anatásio-rutilo observada nos ensaios de DRX (Figura 5-2), já que como discutido anteriormente, a fase rutilo apresenta uma menor capacidade de adsorção comparado ao anatásio. Já na Figura 5-4(B), apesar de as amostras SH-CS e SH-350 terem comportamento semelhante ao observado nas S-MS e S-MS 350, percebe-se a manutenção de uma estrutura mesoporosa (tipo IV) mesmo quando tratadas a temperaturas de até 500 °C. Isso mostra que o tratamento hidrotermal foi importante não apenas para a estrutura porosa do material, mas também para a manutenção de uma boa interação com o adsorbato por meio da supressão da transformação anatásio-rutilo (Figura 5-2). Os demais parâmetros obtidos pelos testes de sorção de nitrogênio encontram-se compilados na seção a seguir.

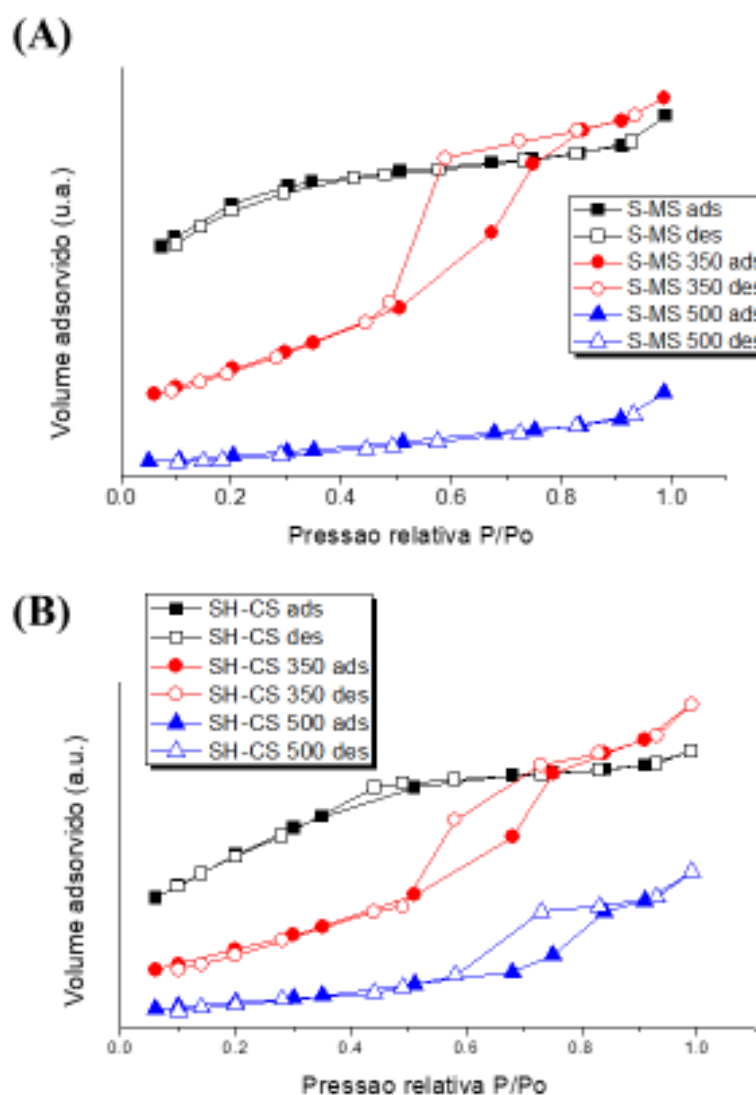


Figura 5-4 - Comparação das isotermas de adsorção-dessorção das amostras sintetizadas (A) sem e (B) com tratamento hidrotérmico.

5.1.2.4. Considerações Estruturais Gerais

A Tabela 5-1 reporta os tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer a partir dos espectros de DRX obtidos, propriedades estruturais avaliadas por sorção de N_2 e o *band gap* calculado a partir da espectroscopia UV-Vis. A Figura 5-5 mostra micrografias de MET da amostra SH-CS, que foi a amostra de titânia com o melhor desempenho fotocatalítico como será discutido mais à frente. Cristais de titânia com tamanhos em torno de 5 ou 6 nm e aglomerados de partículas de cerca de 150 nm são observados nessas micrografias, o que está de acordo com o tamanho de cristalito avaliado por DRX (Tabela 5-1).

Ainda pela tabela, observa-se que as amostras preparadas por tratamento hidrotermal exibiram maior estabilidade térmica, pois a transformação de fase de anatásio em rutilo foi significativa apenas quando o tratamento térmico foi realizado em temperaturas de até 700 °C (Tabela 5-1 e Figura 5-2). Por outro lado, materiais sem autoclave apresentaram uma significativa transformação de fase quando aquecidos a apenas 500 °C. Nota-se também que o aumento da temperatura de tratamento térmico diminuiu a área superficial específica e o volume de poros, enquanto aumentou o tamanho do cristalito. No entanto, nenhuma mudança significativa no volume de poros foi observada para tratamentos térmicos até 350 °C em ambas as amostras (Tabela 5-1). Além disso, o aumento do tamanho do cristalito foi acompanhado por uma diminuição na energia do *band gap*. De fato, tem sido relatado que o aumento do tamanho de cristalito em semicondutores nanométricos pode diminuir o *band gap* do material devido ao chamado efeito de tamanho quântico^{36,38,121}. Além disso, a transformação de anatásio em rutilo também contribui para uma diminuição do *band gap*, uma vez que o *gap* do anatásio é tipicamente 0,20 maior que o do rutilo^{11,34,35}.

Tabela 5-1 - Propriedades estruturais e eletrônicas de amostras de titânia preparadas com ou sem tratamento hidrotermal. As amostras cujos valores de área superficial específica, volume de poro e tamanho médio de poros não são mostrados nesta tabela, exibiram pequenas áreas de superfície, tipicamente próximo de 1 m².g⁻¹. Como os valores obtidos apresentaram baixa confiabilidade, eles não foram exibidos.

Amostra	Fase cristalina majoritária	Tamanho cristalito (nm)*	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Volume específico de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)	Band gap (eV)
S-MS	Anatásio	5,3	177	0,12	2,6	3,15
S-MS 350	Anatásio	9,2	78	0,12	6,4	3,12
S-MS 500	Rutilo	32,6	12	0,02	7,8	2,98
S-MS 700	Rutilo	39	-	-	-	2,96
SH-CS	Anatásio	5,8	213	0,15	2,8	3,17
SH-CS 350	Anatásio	10,2	103	0,17	6,6	3,18
SH-CS 500	Anatásio	19,9	33	0,08	10,2	3,07
SH-CS 700	Rutilo	42,9	-	-	-	2,95

* Tamanho de cristalito calculado baseado no pico principal da fase majoritária: anatásio (101) e rutilo (110)

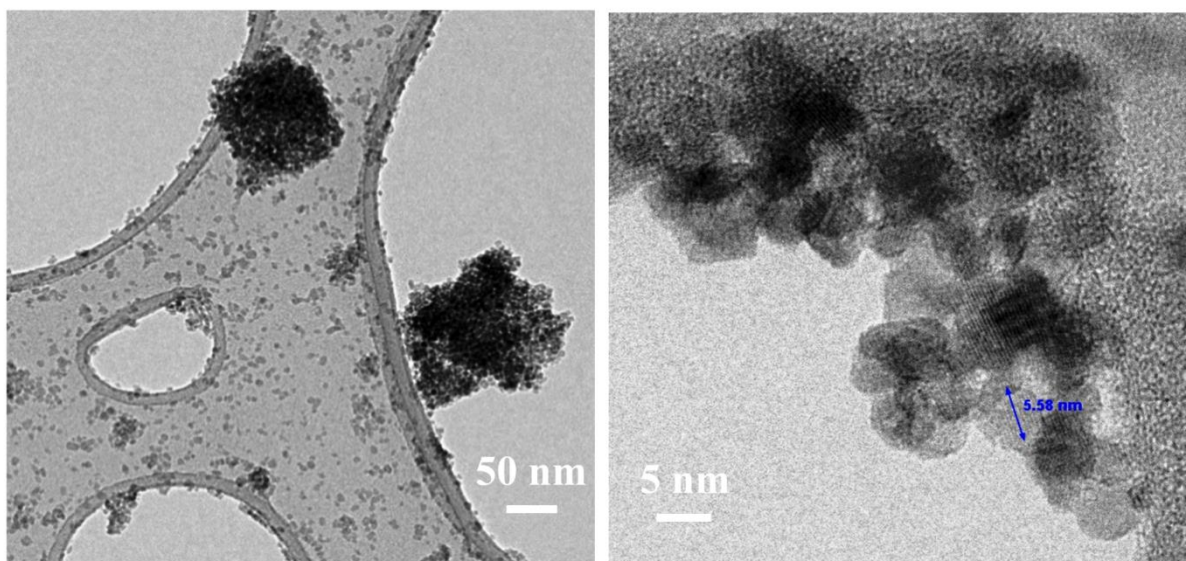


Figura 5-5 - Micrografias MET da amostra SH-CS

5.1.2.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As curvas obtidas estão presentes na Figura 5-6A para a série S-MS e Figura 5-6B para a série SH-CS. A ampla banda de absorção centrada em cerca de 3100 cm^{-1} se deve aos grupos OH, enquanto o pico em 1630 cm^{-1} foi atribuído à água adsorvida ^{122,123}. É perceptível que ambas as bandas são mais fortes na amostra SH-CS em comparação com S-MS, o que pode ser explicado uma vez que a primeira possui uma área superficial específica mais alta capaz de reter água em sua estrutura mesoporosa. Além disso, observa-se que ambas as bandas em 3100 e 1630 cm^{-1} apresentaram uma grande diminuição de intensidade após o tratamento térmico, revelando que essas espécies químicas foram removidas do TiO_2 durante a etapa de aquecimento. Por um lado, o desaparecimento de tal banda foi observado para a amostra não tratada hidrotermalmente quando submetida a temperaturas próximas de 350 °C . Por outro lado, isso só foi notado na amostra tratada hidrotermalmente (SH-CS) quando aquecida a 500 °C . Isto pode ser devido a uma interação mais forte da água adsorvida com a superfície do TiO_2 preparado hidrotermalmente, impulsionada pela alta pressão de vapor observada nesta rota. Nenhuma banda relacionada a resíduos orgânicos foi identificada, especialmente os fortes estiramentos C-H entre $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ e C-O entre $1050\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ esperados do precursor TIPT ^{124,125}. Esta é também uma indicação de que o TIPT foi completamente hidrolisado, como esperado devido ao excesso de água usado para produzir ambos os materiais de TiO_2 . As bandas em 410 e 500 cm^{-1} estão relacionadas às ligações Ti-O-Ti

¹²⁶. A banda a 500 cm^{-1} foi observada para S-MS quando tratada termicamente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que foi observada para SH-CS apenas quando calcinada a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao comparar esta observação com os padrões de difração mostrados na Figura 5-2, parece que a banda de absorção em 500 cm^{-1} corresponde à fase rutilo, uma vez que seu aparecimento coincide com a transformação anatásio-rutilo. De fato, o mesmo comportamento foi relatado em outros estudos ^{127,128}.

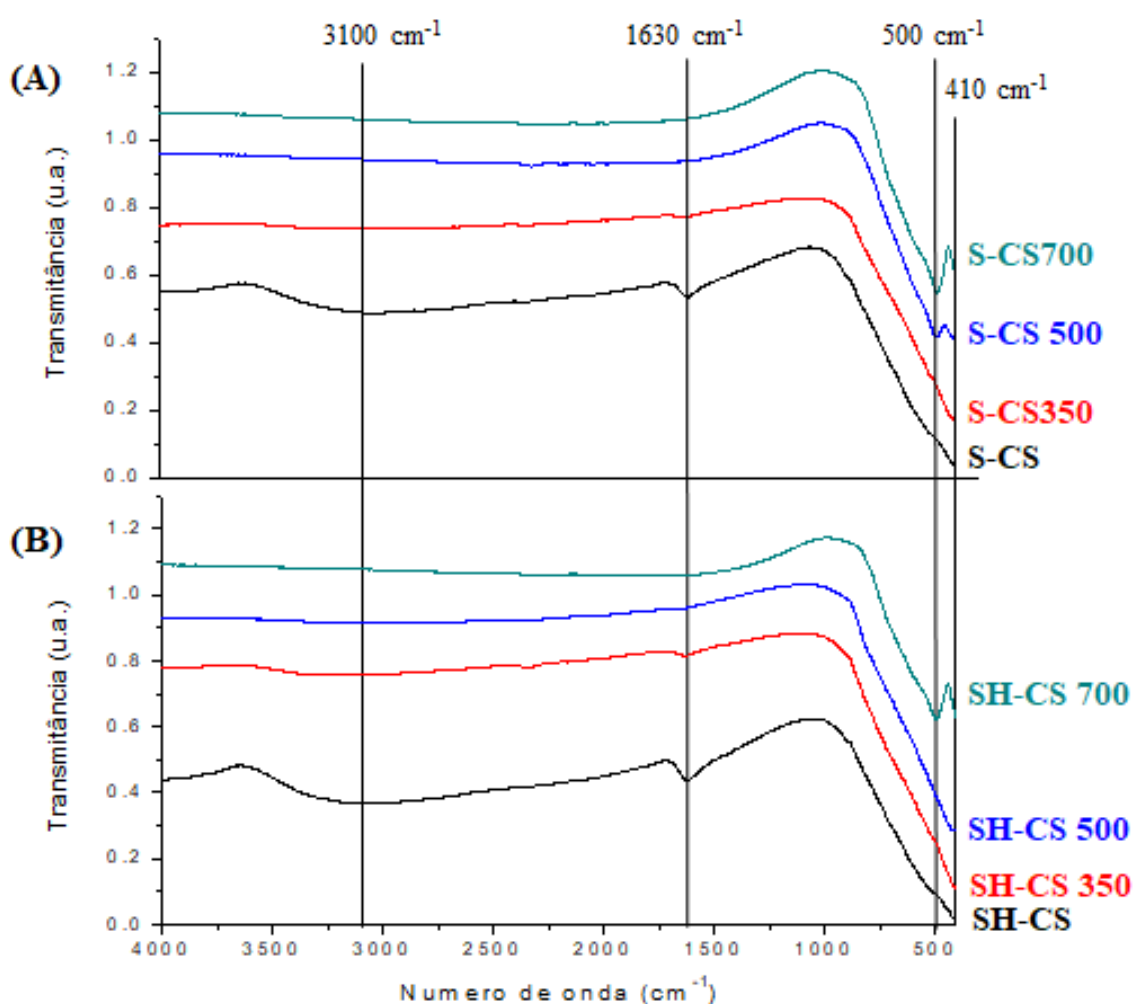


Figura 5-6 - Espectros de FTIR das amostras de TiO_2 obtidas (A) sem e (B) com tratamento hidrotermal, com diferentes temperaturas de calcinação.

5.1.3. Avaliação da Atividade Fotocatalítica

A Figura 5-7 mostra a adsorção (sem radiação) e o comportamento fotocatalítico (com radiação UV) de amostras de TiO_2 preparadas com ou sem tratamento hidrotermal. Não foi observada fotólise (decomposição do composto orgânico sem auxílio de catalisador) detectável do corante azul de metileno durante o período de tempo dos testes (não mostrado aqui). Como descrito na metodologia, as amostras testadas foram mantidas em contato com a solução de AM por 30 min antes da iluminação UV para avaliar seu comportamento de adsorção. Nenhuma adsorção expressiva foi observada para o TiO_2 independentemente do método usado para prepará-lo, com ou sem tratamento hidrotermal. Isso já era esperado por o ponto de carga zero da titânia ser próximo de pH 5-6 e, portanto, sua superfície não estar carregada negativamente o suficiente para promover uma boa interação com moléculas catiônicas na solução reacional (pH medido em torno de 6)^{21,77,96}.

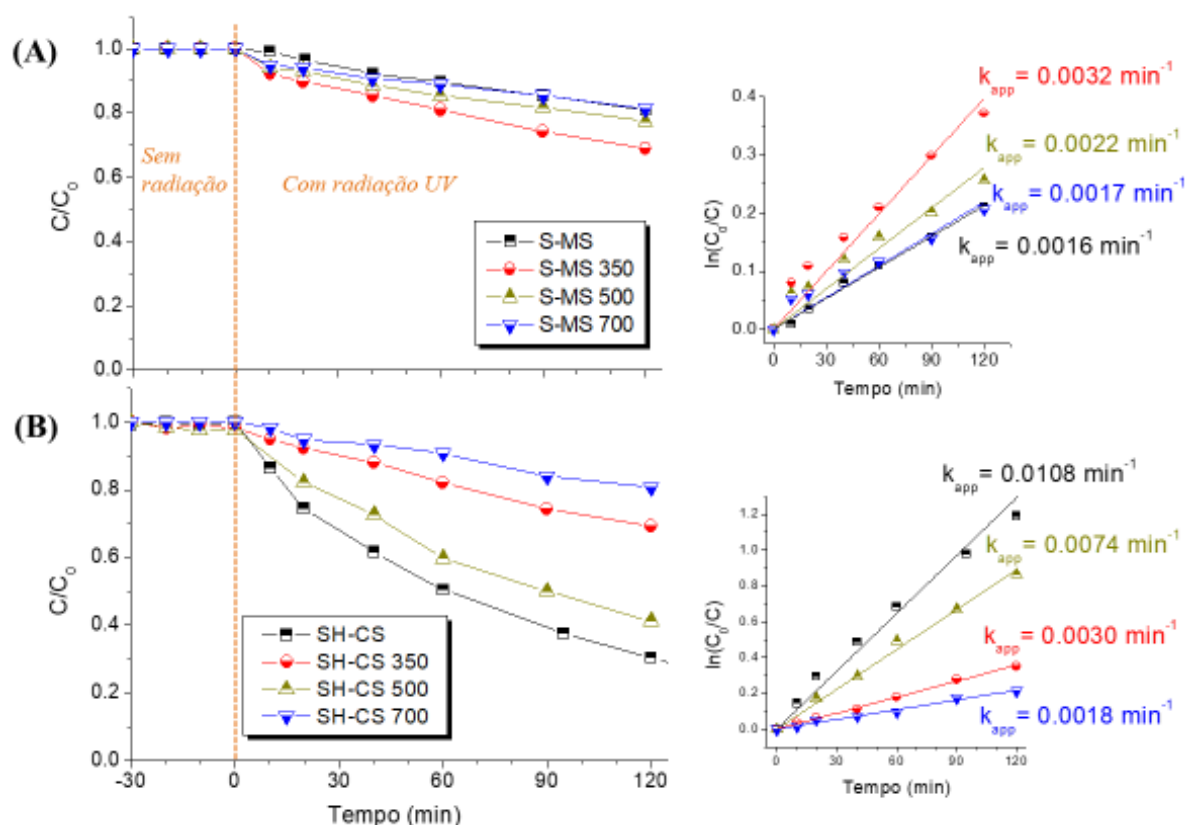


Figura 5-7 - Adsorção e comportamento fotocatalítico das amostras de TiO_2 preparadas neste estudo. As curvas apresentadas foram obtidas utilizando amostras derivadas de sínteses sem (A) e com (B) tratamento hidrotermal, respectivamente. As regressões lineares do cálculo de k_{app} tiveram coeficiente R^2 entre 0,971 e 0,999.

Os valores de k_{app} obtidos para amostras de TiO_2 também são mostrados na Figura 5-7. Observa-se claramente que as amostras derivadas do tratamento hidrotérmico exibiram uma atividade fotocatalítica maior do que aquelas preparadas apenas com tratamento térmico. Isso pode estar relacionado a uma estrutura e morfologia bem desenvolvidas dos nanocristais primários produzidos sob tratamento hidrotérmico, levando a uma redução no número de defeitos no volume do material nos quais a recombinação de pares de elétrons-buraco poderia ocorrer^{23,129}.

Pode-se notar que o tratamento térmico a 350 °C melhorou o comportamento fotocatalítico da amostra S-MS, enquanto que um efeito negativo sobre a SH-CS foi obtido. Como tal tratamento produziu uma diminuição similar na ASE, manutenção do volume específico do poro e aumento no tamanho médio dos poros e tamanho do cristalito para ambas as amostras, este comportamento é provavelmente devido à posterior cristalização da amostra S-MS e à diminuição do seu *band gap*. A amostra SH-CS 350, por outro lado, mostra um ligeiro aumento no *band gap* em comparação com SH-CS. Isso, juntamente com o fato de que o tratamento hidrotérmico produz materiais melhor cristalizados do que apenas o sol-gel, como mencionado anteriormente, explica essa atividade reduzida, uma vez que o ganho na cristalização é provavelmente muito menos relevante para o SH-CS do que para as amostras S-MS. Apesar de um considerável aumento no tamanho do cristal que pode favorecer a recombinação de pares de elétron-buraco no volume, o SH-CS 500 mostra uma atividade aprimorada em comparação com o SH-CS 350, provavelmente devido a uma importante diminuição do *band gap*. Para as amostras com rutilo como a fase principal (S-MS 500 e 700, e SH-CS 700 - Tabela 5-1), os cristalitos tornaram-se muito grandes e as estruturas têm ASE extremamente baixa, levando à baixa fotoatividade. Como já discutido, é bem aceito que o rutilo apresenta uma fotoatividade menor do que a anatásio^{13,15}, o que também contribui para essa baixa atividade.

Estes resultados mostram a importância de um *band gap* menor, desde que o material preserve uma ASE razoável, bem como a fase anatásio bem cristalizada em vez de rutilo, com tamanho de cristalito também pequeno. O tratamento hidrotérmico permite sintetizar partículas de anatásio bem cristalizadas, com aparentemente menos defeitos estruturais, sem a necessidade de tratamento térmico, o que explica a maior fotoatividade das amostras de SH-CS em comparação com as de S-MS. Mas tanto a titânia com ou sem tratamento hidrotérmico apresentam um comportamento complexo em função da temperatura onde fenômenos concorrentes parecem competir para favorecer ou

desfavorecer a fotodegradação do AM. Em geral, o aumento da temperatura diminui a ASE e aumenta o tamanho dos cristais, levando a materiais com baixa fotoatividade. No entanto, o tratamento térmico também parece ter efeitos positivos sobre a fotoatividade desses materiais nanoestruturados. De fato, pode completar a cristalização de anatásio, diminuir o *band gap* e eliminar possíveis resíduos orgânicos da síntese sol-gel, que prejudicam a fotodegradação do corante. De acordo com alguns estudos^{130–132}, uma vez que a adição de sílica na estrutura da titânia poderia evitar os pontos negativos previamente descritos com o aumento de temperatura sem afetar os aspectos positivos, a síntese de materiais de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ tratados termicamente a temperaturas superiores a 500 °C podem levar a materiais com alta fotoatividade. Além disso, como o tratamento hidrotermal foi a rota mais promissora para a preparação de amostras de TiO_2 para aplicações fotocatalíticas, também foi utilizado na preparação de nanocompósitos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

5.2. INFLUÊNCIA DO TEOR DE SiO_2 NO NANOCOMPÓSITO

Nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ foram produzidas com tratamento hidrotermal, série SH-CS/Si-X, em que X representa a fração molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ utilizada na síntese da amostra, variando entre 0,05 e 0,30. Tratamentos térmicos a 500, 700 e 900 °C foram realizados baseados nos resultados da análise térmica e por ser esperado uma maior estabilidade do compósito devido à presença de sílica. As amostras foram caracterizadas e testadas quanto à sua atividade fotocatalítica. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesta etapa foi feita a caracterização térmica apenas da amostra com uma quantidade razoável de sílica para se ver o efeito de tal adição nas propriedades térmicas do material. O resultado é mostrado na Figura 5-8. A princípio, comparando com a análise térmica das amostras sem sílica (Figura 5-1), o comportamento se mostra muito semelhante, com duas regiões de perda de massa. Uma entre 50-150 °C correspondente a

água adsorvida e outra entre 200 e 400 °C relacionada à eliminação dos grupos OH ou resíduos orgânicos presente na superfície do material. Uma diferença, entretanto, está relacionada à massa perdida no teste. Enquanto na amostra com sílica a perda foi de aproximadamente 13% à temperatura de 450 °C, a perda de massa da amostra S-MS e SH-CS foi de aproximadamente 15 e 18%, respectivamente. Isso indica que, por algum motivo, ou as amostras com sílica tinham inicialmente uma menor quantidade destes grupos ou a sua presença nos compósitos dificultou a perda destes grupos.

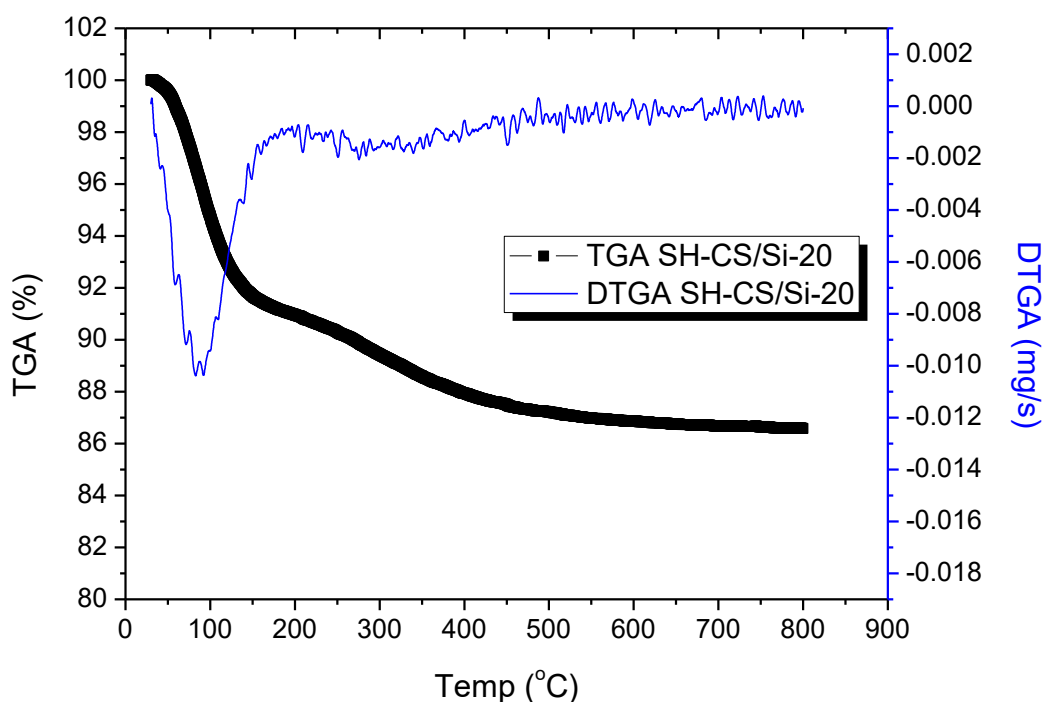


Figura 5-8 - Análise térmica TGA e DTGA da amostra SH-CS/Si-20

5.2.2. Caracterização Estrutural e Eletrônica

5.2.2.1. Difração de Raio X

Os padrões de difração dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ preparados neste trabalho são mostrados na Figura 5-9. Pode-se notar claramente que o rutilo não foi observado em nenhum desses materiais. Além disso, a bruquita foi mais uma vez identificada como uma fase minoritária, mas persistente a temperaturas de até 700 °C. Percebe-se ainda que há um estreitamento e aumento da intensidade dos picos com aumento da temperatura do

tratamento térmico e um efeito contrário com o aumento do teor de sílica nos compósitos sintetizados. Estes resultados revelam que a sílica teve, como esperado, um efeito estabilizador no compósito, mantendo uma estrutura mais fina e inibindo a transformação de fase para o rutilo mesmo em amostras tratadas termicamente a temperaturas tão altas quanto 900 °C. Um ligeiro deslocamento das linhas de difração atribuídas ao anatásio em direção a ângulos superiores foi observado mais uma vez. Pode-se observar que a amostra tratada a 900°C não apresentou tal deslocamento dos picos, o que sugere que tratamentos térmicos em atmosfera de ar a temperaturas superiores a 700 °C são necessários para eliminar as deformações na rede observadas nos materiais sintetizados, provavelmente por meio da eliminação de lacunas de oxigênio.

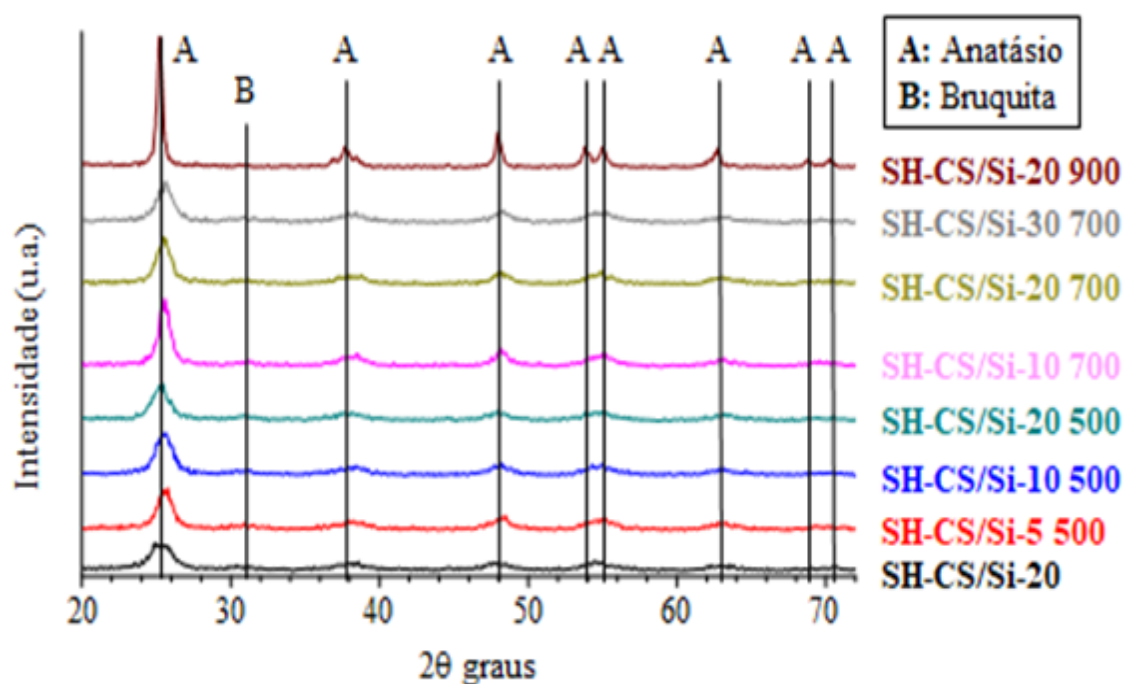


Figura 5-9 - DRX dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. O código ICSD 172914 foi usado como referência para a fase anatásio, enquanto o código do banco de dados COD 9004137 foi usado como referência para a fase de bruquita.

5.2.2.2. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de refletância obtidos dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ estão representados na Figura 5-10, com os respectivos valores de *band gap* calculados a partir da extrapolação da parte linear da curva gerada. Percebe-se que as amostras apresentaram

um *band gap* maior quando comparado aos das amostras sem sílica (Figura 5-3). Pode ser observado ainda que, de maneira geral, o *band gap* dos compostos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ aumentou quando a razão molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ também foi aumentada, apesar de haver alguns pequenos desvios dessa regra. Esse comportamento já era esperado devido ao maior *band gap* da sílica quando comparado à titânia⁸⁹. Além disso, a presença de uma estrutura fina também contribui para um aumento do *band gap* devido ao efeito de tamanho quântico já discutido^{36,38,121}.

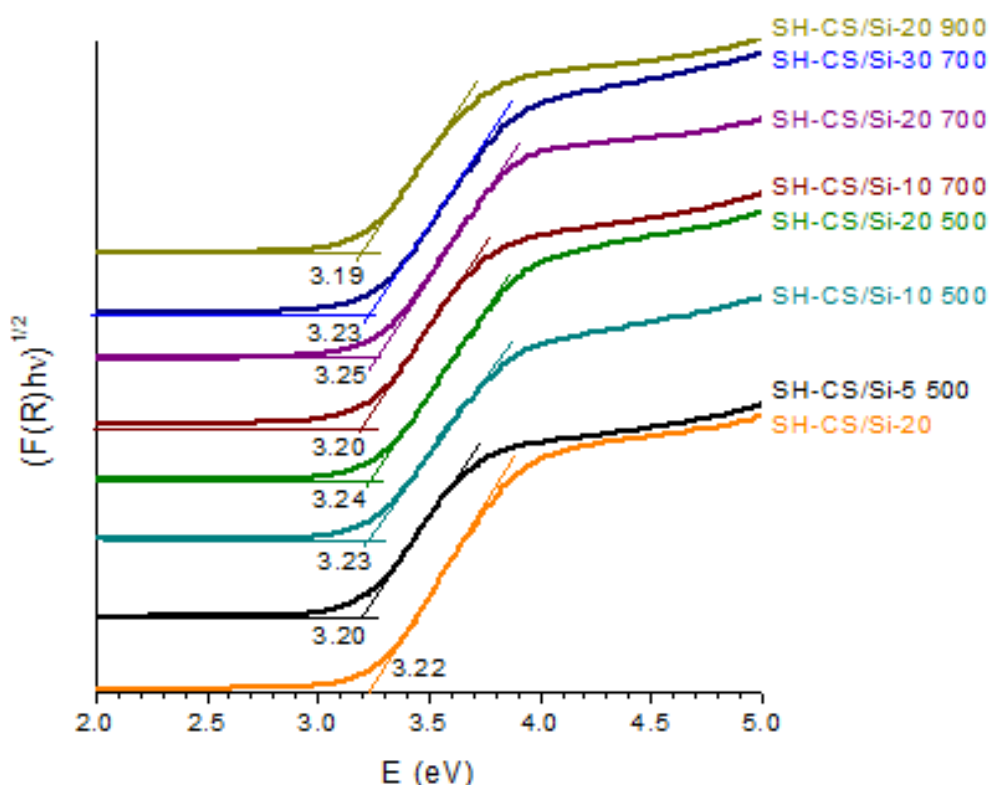


Figura 5-10 - Espectros de refletância obtidos dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ com diferentes teores de sílica e sujeitos a diferentes temperaturas de tratamento térmico, considerando transição eletrônica indireta. Os *band gaps* foram calculados a partir da extrapolação da parte linear da curva gerada.

5.2.2.3. Adsorção e dessorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ com e sem tratamento hidrotermal estão presentes na Figura 5-11. Percebe-se que todas as isotermas são do tipo IV, o que mostra a característica mesoporosa do material sintetizado mesmo quando tratado a altíssimas temperaturas (e.g. 900 °C), e a manutenção de uma boa interação adsorvente-adsorbato. Comparando estes resultados com o

apresentado na Figura 5-4, percebe-se mais uma vez a vantagem da adição de sílica sobre a estrutura do material, estabilizando sua estrutura mesoporosa. Os demais parâmetros obtidos pelos testes de sorção de nitrogênio encontram-se compilados na seção a seguir.

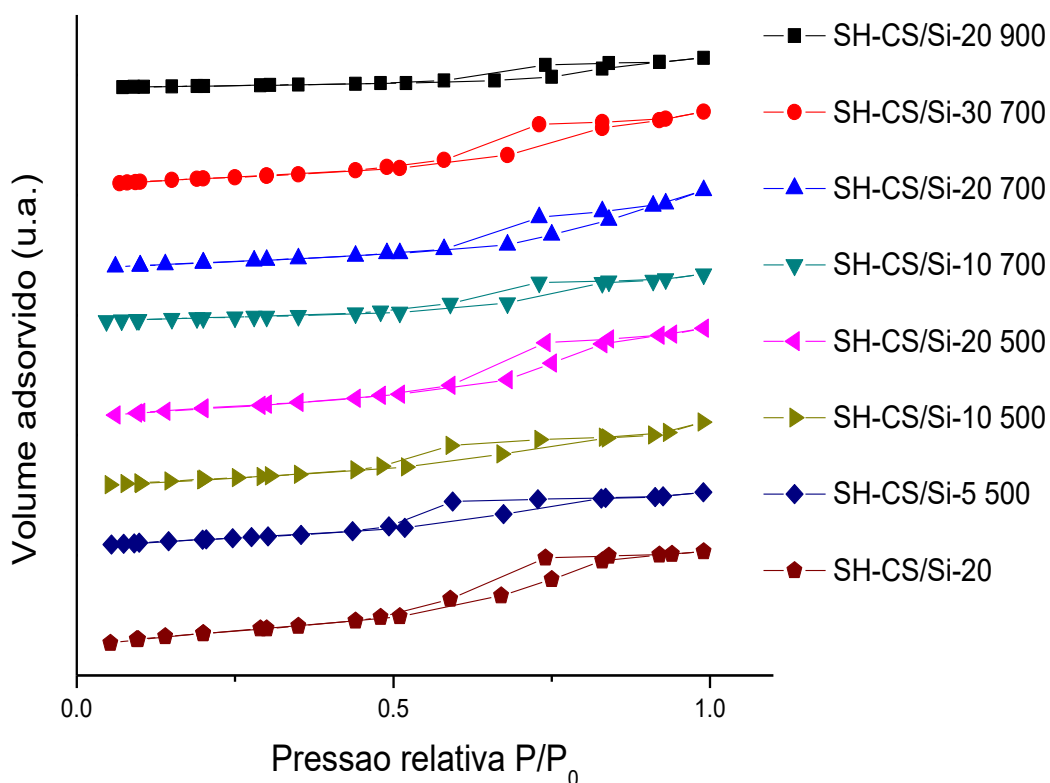


Figura 5-11 - Comparação das isotermas de adsorção-desorção das amostras sintetizadas sob tratamento hidrotermal e diferentes quantidades de sílica e diferentes temperaturas de tratamento térmico. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.

5.2.2.4. Considerações Estruturais Gerais

A Tabela 5-2 reporta os tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer a partir dos espectros de DRX obtidos (Figura 5-9), propriedades estruturais avaliadas por sorção de N₂ e o *band gap* calculado a partir da espectroscopia UV-Vis (Figura 5-10). Para se entender mais facilmente a influência da presença de sílica e os diferentes tratamentos térmicos na estrutura do material, o tamanho de cristalito e a ASE foram plotados em função da fração de sílica e temperatura do tratamento térmico (Figura 5-12).

Tabela 5-2 - Propriedades estruturais e eletrônicas dos nanocompósitos TiO₂-SiO₂ preparados com diferentes teores de sílica e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Amostra	Fase cristalina majoritária	Tamanho cristalito (nm)*	Área superficial específica ASE (m ² .g ⁻¹)	Volume específico de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)	Band gap (eV)
SH-CS/Si-20	Anatásio	5,4	236	0,32	5,4	3,22
SH-CS/Si-5 500	Anatásio	7,4	122	0,17	5,8	3,20
SH-CS/Si-10 500	Anatásio	6,4	142	0,22	6,0	3,23
SH-CS/Si-20 500	Anatásio	7,3	173	0,28	6,6	3,24
SH-CS/Si-10 700	Anatásio	10,3	81	0,15	7,4	3,20
SH-CS/Si-20 700	Anatásio	8,0	105	0,23	8,8	3,25
SH-CS/Si-30 700	Anatásio	7,1	137	0,23	6,8	3,23
SH-CS/Si-20 900	Anatásio	20,4	35	0,09	10,2	3,19

* Tamanho de cristalito calculado baseado no pico principal da fase majoritária anatásio (101)

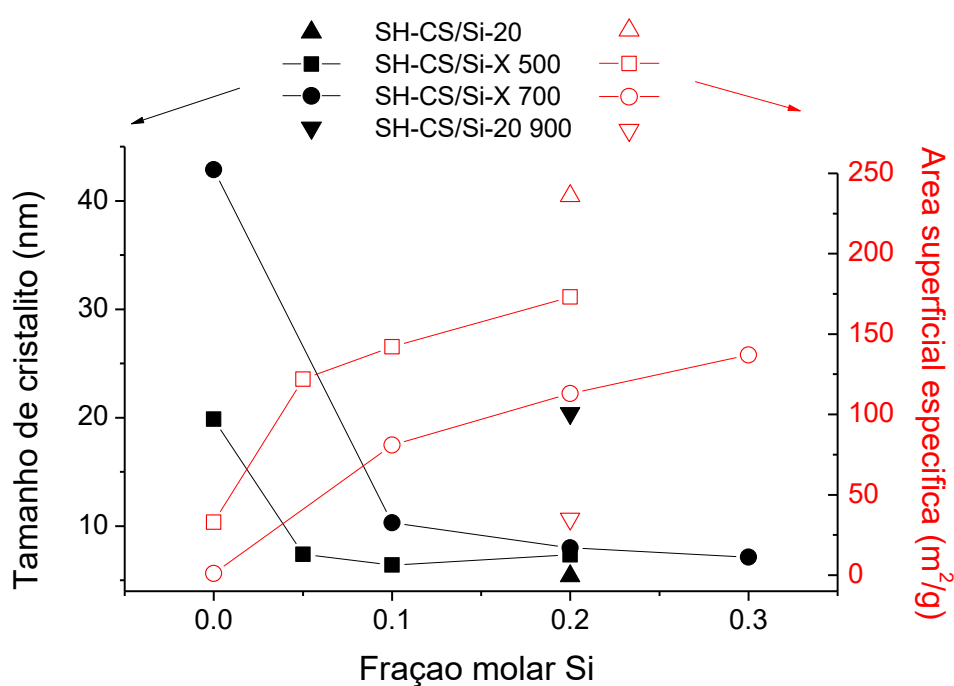


Figura 5-12 - Tamanho da cristalito e área superficial específica em função da carga de SiO₂ e temperatura de tratamento térmico de nanocompósitos TiO₂-SiO₂. As curvas de pontos pretos cheios informam a variação do tamanho de cristalito (lado esquerdo), enquanto as curvas de pontos vermelhos vazios informam a área superficial específica (lado direito).

Analisando a Tabela e a Figura pode ser claramente observado que estes compósitos exibiram maiores áreas superficiais específica e porosidade do que as amostras de TiO_2 (Tabela 5-1). Por exemplo, SH-CS 500 apresentou uma área superficial de cerca de $33 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, enquanto SH-CS/Si-5 500, SH-CS/Si-10 500 e SH-CS/Si-20 500 apresentaram valores muito superiores em torno de 122, 142 e $173 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. O mesmo padrão foi observado para amostras tratadas termicamente a 700°C ; SH-CS 700 exibiu área superficial próximo de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mas SH-CS/Si-10 700, SH-CS/Si-20 700 e SH-CS/Si-30 700 apresentaram ASE em torno de 81, 105 e $137 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Assim, o efeito do tratamento térmico na área superficial e no volume de poros foi muito menor para os compostos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ do que para as amostras TiO_2 . Isso revela que a sílica contribuiu para a estabilização da estrutura dos poros dos compósitos, além de inibir o crescimento do cristalito. Esses resultados estão de acordo com os relatados em outros estudos ⁹¹. Percebe-se também que quanto maior a concentração de sílica no compósito, maior sua área superficial e volume de poros específico, enquanto uma diminuição do tamanho de cristalito pode ser observado (Figura 5-12). O tamanho de cristalito, entretanto, parece não variar muito para amostras com teor de sílica acima de 0,1 submetidas a tratamentos térmicos de até 700°C . Como visto, essas amostras apresentaram isotermas do tipo IV nos testes de adsorção de N_2 , o que confirma a existência de uma estrutura mesoporosa.

5.2.2.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 5-13 apresenta espectros de FTIR dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ tratados termicamente a 700°C e o correspondente à amostra de SH-CS/Si-20 para fins de comparação. A banda em 1630 cm^{-1} é atribuída à água adsorvida fisicamente, enquanto a banda larga próximo a 3300 cm^{-1} foi atribuída a grupos hidroxila ¹³³. A mudança para números de onda mais elevados observada no último, em comparação com a Figura 5-6, pode ser explicada pela maior energia das ligações OH com o vizinho Si em comparação com o Ti, o que também explica a manutenção dessas bandas a temperaturas de até 700°C ^{91,134,135}. A larga banda observada para número de onda menor que 900 cm^{-1} corresponde à presença de vibrações de titânia sobrepostas à sílica ¹⁰⁰. A banda a 950 cm^{-1} pode estar associada a grupos superficiais Si-OH ou grupos interfaciais Ti-O-Si ⁸⁹. Observa-se um pequeno desvio deste pico para um número de onda mais baixo e uma ligeira diminuição

da intensidade para amostras submetidas a tratamento térmico a 700 °C. A diminuição da intensidade desse pico deve resultar da diminuição da ASE induzida pelo tratamento térmico, eliminando a presença de grupos superficiais de Si-OH dos nanocompósitos. As bandas características em 460 e 1070 cm^{-1} são devidas às ligações Si-O-Si ¹³⁶, comprovando que a sílica amorfa é obtida através de reações sol-gel. Um pequeno deslocamento do pico a 1070 cm^{-1} para números de onda mais baixos também é observado para amostras tratadas termicamente. Estes resultados sugerem que há uma mudança na fase de sílica amorfa com o tratamento térmico, possivelmente devido a uma mudança na interação com a fase de titânia ou uma melhor organização da fase de sílica. Pode-se observar, como esperado, que quanto maior a razão molar Si/(Si+Ti), mais intensas são as bandas em 1070 e 460 cm^{-1} .

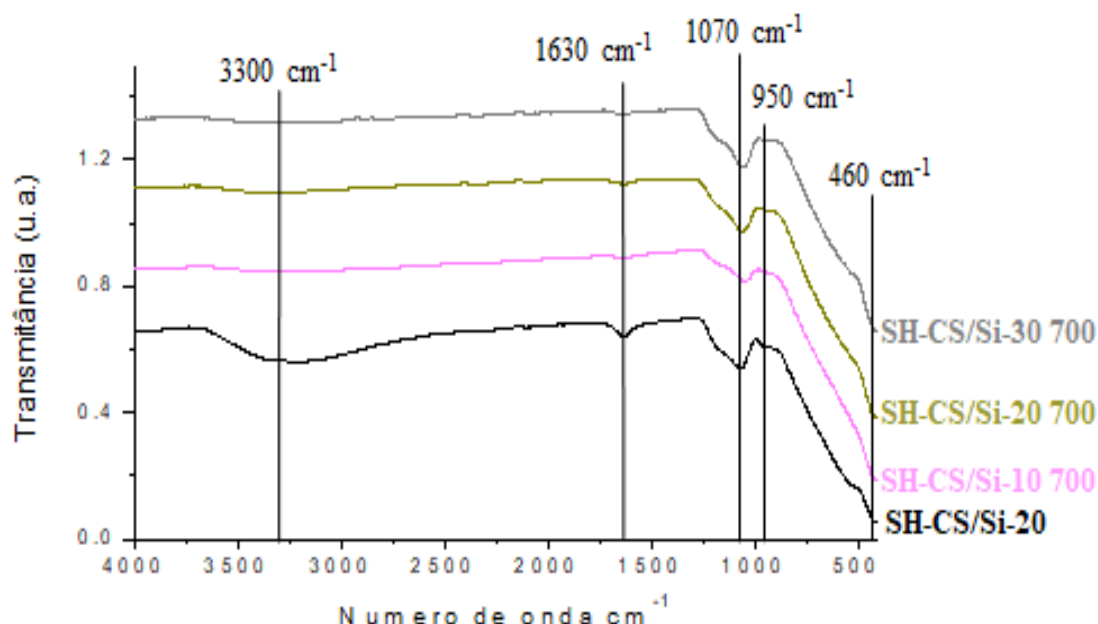


Figura 5-13 - Espectro FTIR dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ com diferentes frações de sílica.

5.2.3. Avaliação da Atividade Fotocatalítica

A Figura 5-14A mostra a concentração de AM em função do tempo durante os testes de adsorção e fotocatalise. É perceptível que as performances de degradação de AM de todos os compósitos tratados termicamente são melhores do que a amostra SH-CS, que foi a melhor amostra de titânia pura. Somente o compósito sem tratamento térmico (SH-CS/Si-20) apresenta uma degradação mais lenta do que a amostra de titânia pura. Além

disso, pode-se observar, comparando estas curvas com as apresentadas na Figura 5-7, que a presença de sílica aumentou expressivamente a capacidade de adsorção das amostras submetidas a tratamento térmico. Isso já era esperado, uma vez que é bem estabelecido que a sílica exibe uma alta capacidade de adsorção para corantes catiônicos, como o AM, devido a um baixo PCZ (≈ 2)^{21,137}. Tal observação indica o efeito benéfico da adição de sílica e a necessidade de realizar um tratamento térmico para melhorar a fotodegradação de acordo com os resultados discutidos anteriormente. A Figura 5-14B mostra claramente que a adsorção de AM aumenta com o aumento na concentração de sílica no material. No entanto, a amostra de SH-CS/Si-20 sem tratamento térmico apresentou uma fraca capacidade de adsorção em relação ao azul de metileno, comparável aos materiais de TiO₂, e muito menor do que os compósitos tratados termicamente. Como mencionado anteriormente, o tratamento térmico parece modificar a interação entre as fases titânia e sílica, que é provavelmente a razão para tal comportamento. Acredita-se que antes da etapa de tratamento térmico, uma fina camada homogênea de SiO₂ amorfa foi depositada sobre as nanopartículas de TiO₂, que não foi capaz de alterar a carga da superfície do catalisador em grande medida⁸⁹. Sob tratamento térmico, a fase de sílica parece condensar em um estado mais segregado, o que tem suporte na menor intensidade dos picos relacionados às ligações Si-OH e Ti-O-Si na Figura 5-13. Assim, a superfície da sílica terá um PCZ próximo ao seu valor original, sendo capaz de adsorver moléculas de AM. Quanto maior a temperatura do tratamento térmico até 700 °C, maior é este efeito, como mostrado na Figura 5-14B, o que concorda com o raciocínio acima. Tratamentos térmicos tão altos quanto 900 °C produzem amostras com menor capacidade de adsorção devido à diminuição drástica na área superficial específica do material, especialmente no domínio da sílica onde ocorre a adsorção.

Pode-se notar também que diferentemente da amostra SH-CS, o tratamento térmico melhorou o desempenho fotocatalítico dos nanocompósitos TiO₂-SiO₂. Este comportamento pode estar relacionado à limitação do crescimento dos cristalitos e da supressão da transformação anatásio-rutilo, o que contribuiu para a manutenção de áreas superficiais específicas acima de 100 m².g⁻¹, mesmo após o tratamento térmico. A Figura 5-14C mostra os valores de k_{app} dos nanocompósitos em função da fração molar de Si. Os valores calculados foram obtidos da mesma forma como mostrado na Figura 5-7. Os catalisadores com os maiores valores de k_{app} foram SH-CS/Si-20 500 (0,025 min⁻¹) e SH-CS/Si-20 700 (0,023 min⁻¹). Ambas as amostras foram preparadas usando uma razão molar Si / (Si + Ti) de 0,2. As outras duas amostras contendo a mesma quantidade de

SiO₂, SH-CS/Si-20 e SH-CS/Si-20 900, apresentaram baixo desempenho, exibindo valores de k_{app} em torno de 0,005 e 0,012 min⁻¹, respectivamente. A baixa fotoatividade do SH-CS/Si-20 900 pode estar relacionada à sua pequena área superficial. A atividade ainda menor da amostra SH-CS/Si-20 é provavelmente devida à existência da camada de sílica homogênea sobre a superfície da titânia, o que dificulta a produção de radicais hidroxila a partir da superfície da titânia, sendo estes os responsáveis pela fotodegradação das moléculas de AM. Assim, fica evidente que o tratamento térmico é importante para melhorar a adsorção e a fotoatividade das amostras de TiO₂-SiO₂ promovendo uma segregação controlável das fases de titânia e sílica.

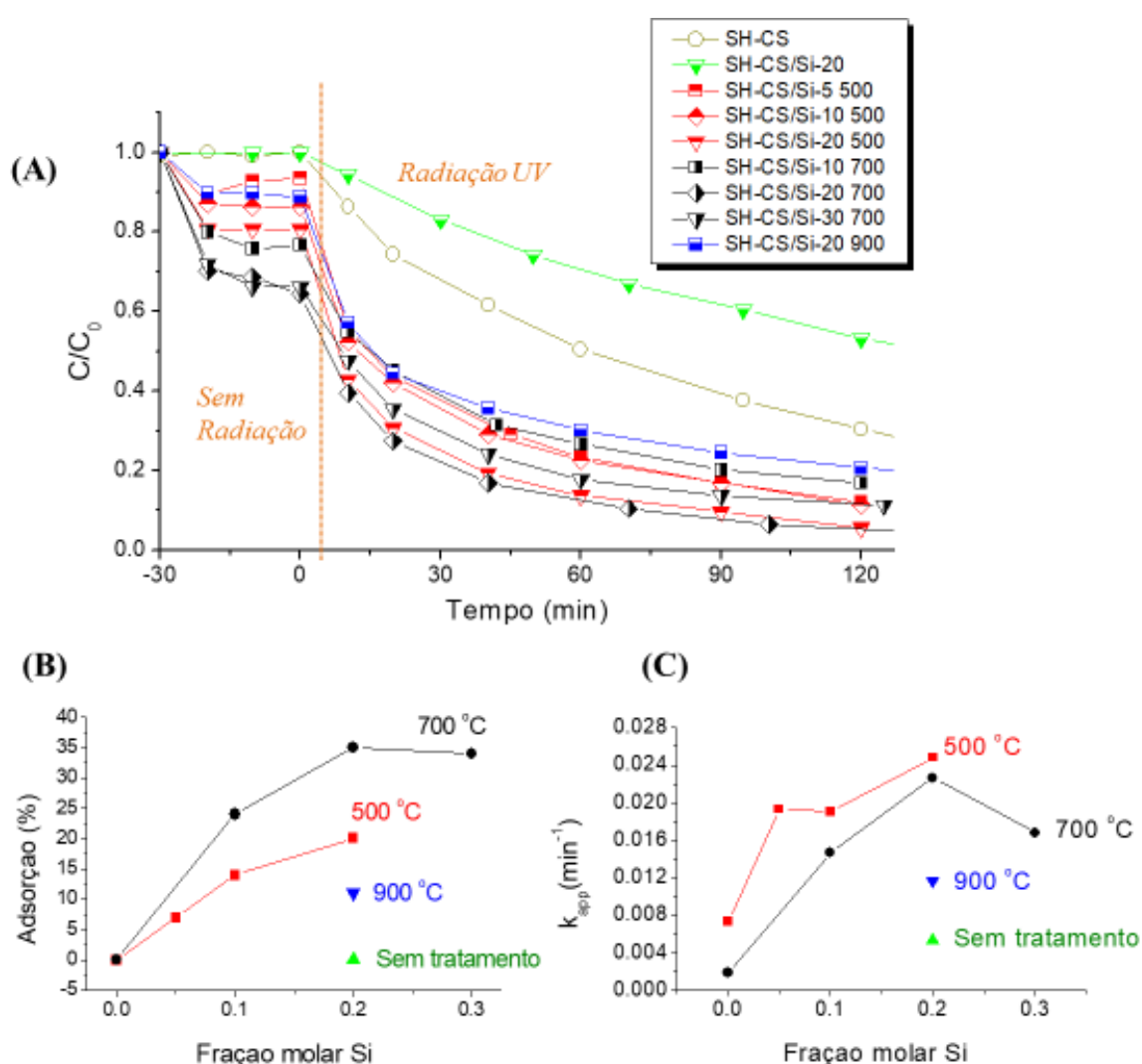


Figura 5-14 - (A) Concentração de AM em função do tempo para os nanocompósitos TiO₂-SiO₂; (B) capacidade de adsorção em função da quantidade de sílica e temperatura de tratamento térmico; e (C) valores de k_{app} em função da quantidade de sílica e temperatura de tratamento térmico. As regressões lineares do cálculo de k_{app} tiveram coeficiente R² entre 0,953 e 0,997.

5.3. INFLUÊNCIA DO MOMENTO DE ADIÇÃO DO PRECURSOR DE SÍLICA

Como descrito na metodologia, as amostras SH-Ti/Si-20 (adição de TEOS durante o preparo da MS) e SH-MS/Si-20 (adição de TEOS após o preparo da MS) foram sintetizadas e comparadas com a já estudada SH-CS/Si-20. A fim de avaliar a influência do momento de adição do precursor de sílica na estrutura e fotoatividade do nanocompósito $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, testes de caracterização estrutural e testes fotocatalíticos foram realizados. As amostras sintetizadas foram submetidas a tratamentos térmicos a 500 e 700 °C por terem gerado os melhores resultados nos testes anteriores. Os resultados são mostrados a seguir.

5.3.1. Caracterização estrutural e eletrônica

5.3.1.1. Difração de Raio X

Os padrões de difração dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ preparados com diferentes momentos de adição de TEOS são mostrados na Figura 5-15. Percebe-se que, diferentemente das amostras SH-CS/Si-20 com e sem tratamento térmico, as amostras SH-Ti/Si-20 e SH-MS/Si-20 não apresentaram fase bruquita em nenhum momento. De maneira geral, percebe-se também que com o aumento da temperatura do tratamento térmico os picos tendem a ficar mais intensos e mais agudos, seguindo o mesmo comportamento da série SH-CS/Si-20 já discutido anteriormente, como esperado. Finalmente, nenhuma das amostras apresentaram presença da fase rutilo, mostrando que a sílica inibiu a transformação independentemente do momento de adição de seu precursor.

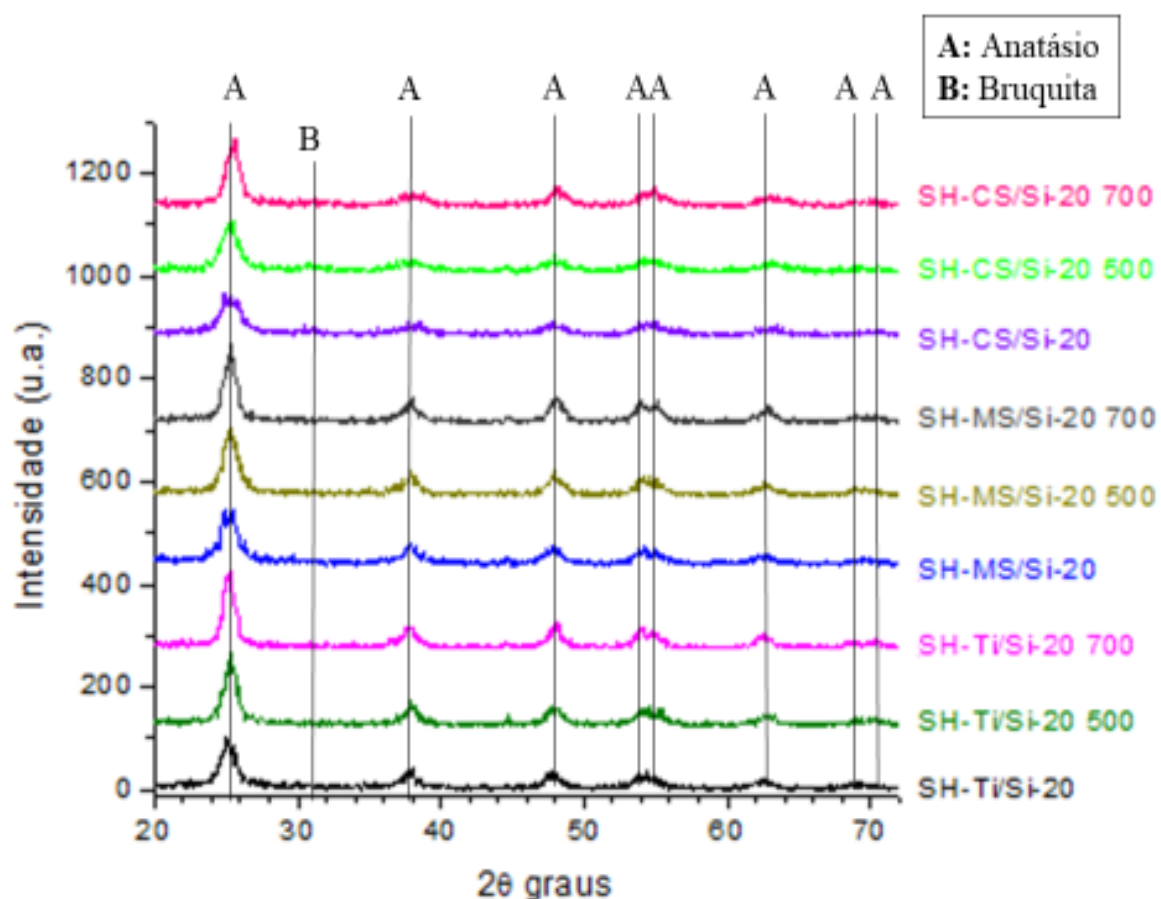


Figura 5-15 - DRX dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ obtidos com diferentes momentos de adição de TEOS. O código ICSD 172914 foi usado como referência para a fase anatásio, enquanto o código do banco de dados COD 9004137 foi usado como referência para a fase bruquita.

5.3.1.2. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de refletância obtidos dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ preparados com diferentes momentos de adição de TEOS estão representados na Figura 5-16, com os respectivos valores de *band gap* calculados a partir da extrapolação da parte linear da curva gerada. Nota-se que a série SH-MS/Si-20, assim como a série SH-CS/Si-20 (Figura 5-10 e Tabela 5-2), não apresenta uma mudança significativa do *band gap* do material com o tratamento térmico, apresentando um *band gap* consideravelmente maior que as amostras sem sílica (Tabela 5-1 e Figura 5-3). Já as amostras da série SH-Ti/Si-20 apresentam um comportamento um tanto peculiar. Sem tratamento térmico apresenta um *band gap* próximo ao da amostra sem sílica SH-CS, mas o tratamento térmico provoca seu aumento para valores próximos de 3,23-3,25 eV, semelhante aos valores encontrados para as demais séries SH-CS/Si-20 e SH-MS/Si-20, com e sem tratamento térmico. Isso

indica que, possivelmente, a síntese do compósito $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ quando o TEOS é adicionado juntamente com o TIPT (SH-Ti/Si) gera um material com uma estrutura diferente das demais sínteses. Sob tratamento térmico, entretanto, as estruturas parecem se igualar, gerando *band gaps* semelhantes.

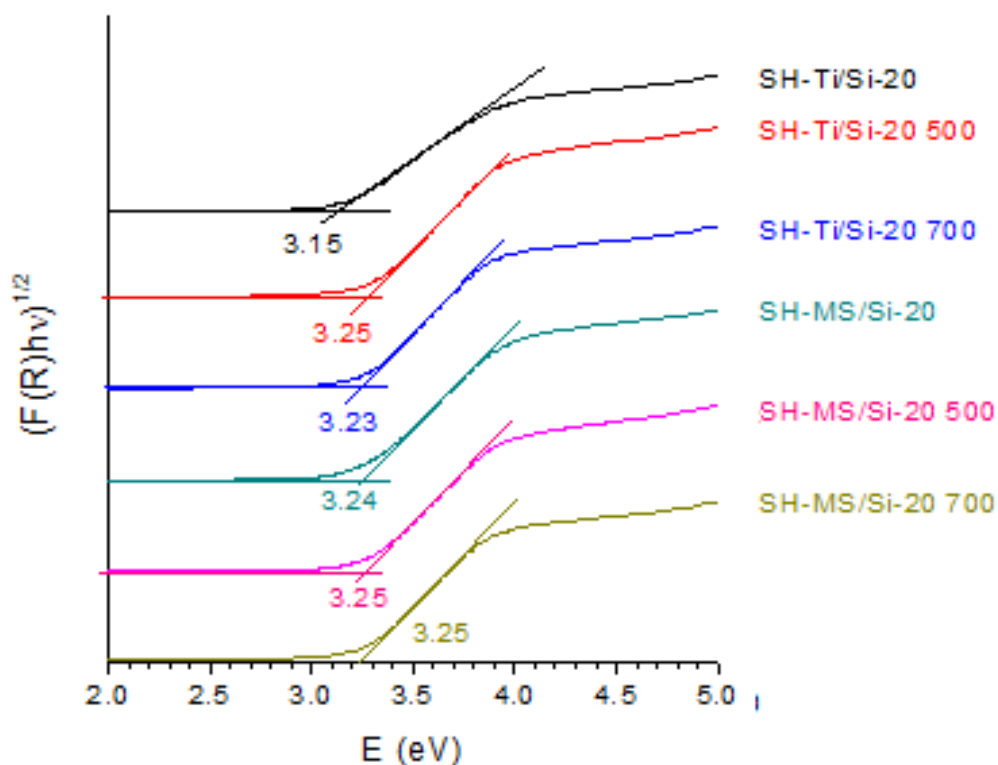


Figura 5-16 - Espectros de refletância obtidos dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ preparados com diferentes momentos de adição de precursor de sílica TEOS, considerando transição eletrônica indireta. Os *band gaps* foram calculados a partir da extrapolação da parte linear da curva gerada.

5.3.1.3. Adsorção e Dessorção de N_2

As isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ preparados com diferentes momentos de adição de TEOS estão presentes na Figura 5-17. Observa-se que, assim como na série SH-CS/Si (Figura 5-11), todas as amostras apresentaram curvas características de material mesoporoso e isothermas do tipo IV. Isso indica que, independentemente do momento de adição do precursor de sílica, estruturas mesoporosas estáveis são obtidas. Os demais parâmetros obtidos pelos testes de sorção de nitrogênio encontram-se compilados na seção a seguir.

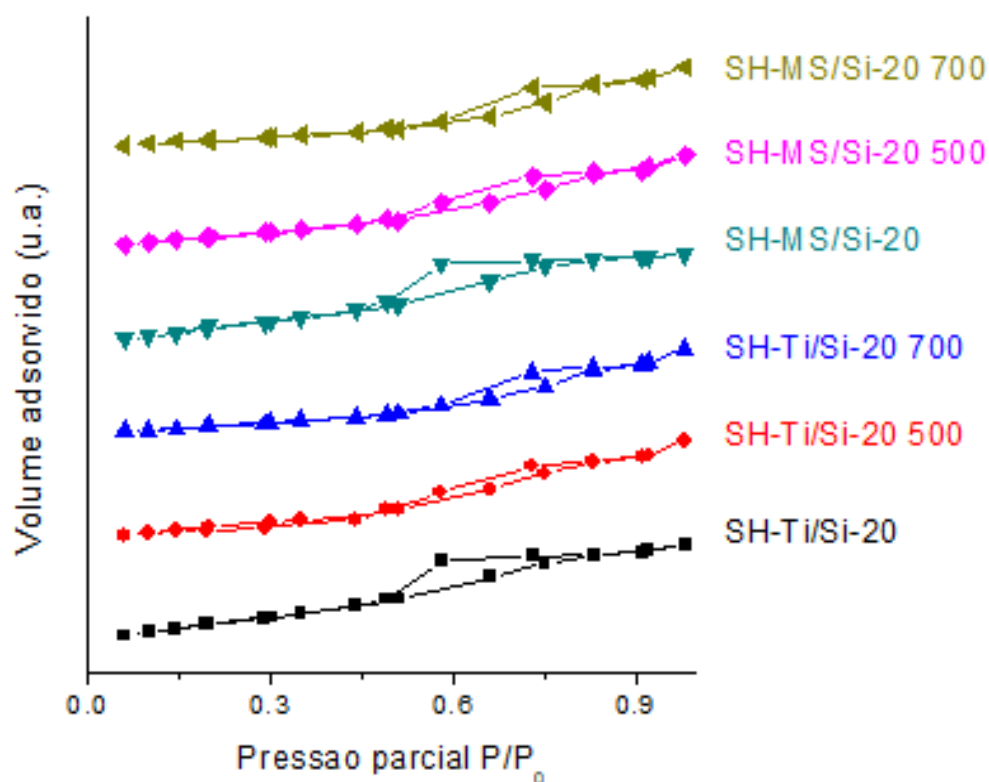


Figura 5-17 - Comparação das isotermas de adsorção-desorção dos nanocompósitos sintetizados com diferentes momentos de adição de TEOS, submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.

5.3.1.4. Considerações Estruturais Gerais

A Tabela 5-3 reporta os tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer a partir dos espectros de DRX obtidos (Figura 5-15), propriedades estruturais avaliadas por sorção de N_2 e o *band gap* calculado a partir da espectroscopia UV-Vis (Figura 5-16). A Figura 5-18 mostra micrografias de MET da amostra SH-MS/Si-20 500, que foi a amostra de titânia com o melhor desempenho fotocatalítico como será discutido mais à frente, bem como resultados de EDS da área selecionada. Cristais de titânia com tamanhos menores que 10 nm e aglomerados de partículas de cerca de 100 nm são observados nessas micrografias, o que está de acordo com o tamanho de cristalito avaliado por DRX (Tabela 5-3). Além disso, a Figura 5-18B comprova a presença de uma quantidade considerável de sílica no material.

Pela tabela, pode-se perceber um comportamento semelhante das três diferentes séries sob tratamento térmico: à medida que a temperatura aumenta, há um aumento do tamanho de cristalito com uma correspondente diminuição da área superficial específica

e do volume específico de poros, como esperado. A partir dos dados contidos na tabela, percebe-se que a série SH-CS/Si-20 apresenta tamanho menores de cristalito para todas as faixas de temperatura. Entretanto, nenhuma diferença significativa da área superficial e estrutura de poros foi observada para as diferentes rotas.

Tabela 5-3 - Propriedades estruturais e eletrônicas dos nanocompósitos TiO₂-SiO₂ preparados com diferentes momentos de adição de TEOS e fração molar de sílica fixado em 0,20.

Amostra	Fase cristalina majoritária	Tamanho cristalito (nm)*	Área superficial específica (m².g⁻¹)	Volume específico de poros (cm³.g⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)	Band gap (eV)
SH-Ti/Si-20	Anatase	7,4	255	0,30	4,8	3,15
SH-Ti/Si-20 500	Anatase	9,1	180	0,29	6,4	3,25
SH-Ti/Si-20 700	Anatase	9,2	125	0,24	7,6	3,23
SH-MS/Si-20	Anatase	6,4	262	0,29	4,4	3,24
SH-MS/Si-20 500	Anatase	7,8	173	0,27	6,2	3,25
SH-MS/Si-20 700	Anatase	9,2	117	0,22	7,6	3,25
SH-CS/Si-20	Anatase	5,5	236	0,32	5,4	3,22
SH-CS/Si-20 500	Anatase	7,3	173	0,28	6,6	3,24
SH-CS/Si-20 700	Anatase	8,0	105	0,23	8,8	3,25

* Tamanho de cristalito calculado baseado no pico principal da fase majoritária anatásio (101)

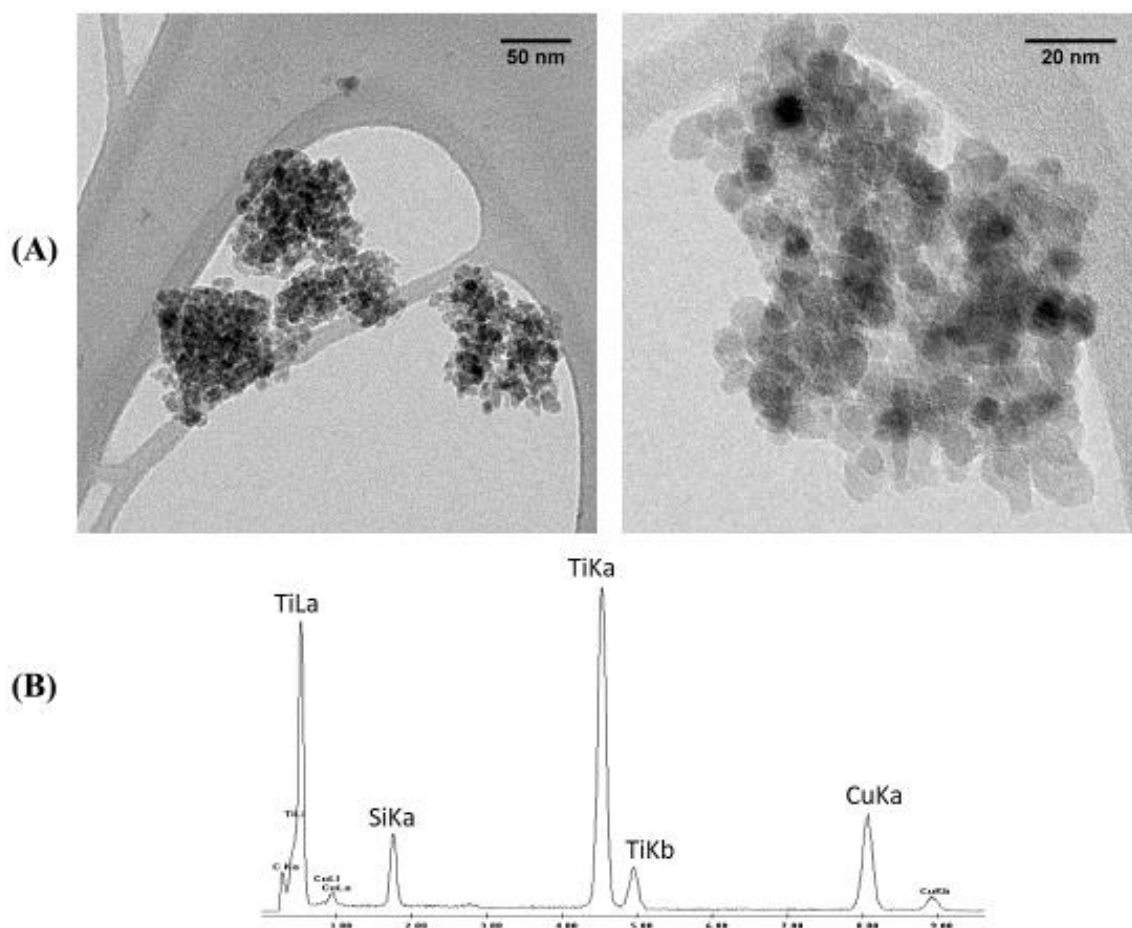


Figura 5-18 - (A) Micrografia MET da amostra SH-MS/Si-20-500 com diferentes ampliações e (B) EDS da área selecionada

5.3.1.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 5-19 apresenta espectros de FTIR dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sintetizados com diferentes momentos de adição de TEOS, sem e com tratamento térmico a 700 °C. Observa-se um comportamento semelhante das séries SH-Ti/Si-20 e SH-MS/Si-20 com a SH-CS/Si-20. De maneira geral, há uma diminuição dos picos relativos aos grupo OH e água adsorvida correspondentes às vibrações a 3300 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , respectivamente. A manutenção de tais picos, mesmo a temperaturas de 700°C, como já discutido, é justificada pela maior interação dos grupos OH com os vizinhos Si quando comparado ao Ti, o que é comprovado pelo fato de a banda observada por volta de 3300 cm^{-1} estar mais deslocada em relação as amostras sem sílica (Figura 5-6). Além disso, uma modificação da posição e intensidade dos picos próximos a 950 cm^{-1} relativos as ligações Si-OH e Ti-O-Si é também observada para as outras séries, o que indica uma

modificação estrutural do material sob tratamento térmico. Como mencionado anteriormente, acredita-se que seja devido à eliminação dos grupos OH (em parte devido à diminuição da área superficial) e/ou uma mudança na interação sílica-titânia devido a uma reorganização espacial das fases. Observa-se ainda uma mudança da larga banda correspondente a números de onda entre 900 e 400 cm^{-1} relativos à presença de vibrações de titânia sobrepostas à sílica. Tal mudança é caracterizada pelo aumento relativo da intensidade do pico a 460 cm^{-1} em relação ao pico a 510 cm^{-1} quando as amostras são tratadas termicamente, independentemente da rota sintética utilizada. Tais características suportam a ideia de uma reorganização das fases com o tratamento térmico. Novamente, nenhuma diferença significativa entre as diferentes rotas foi observada.

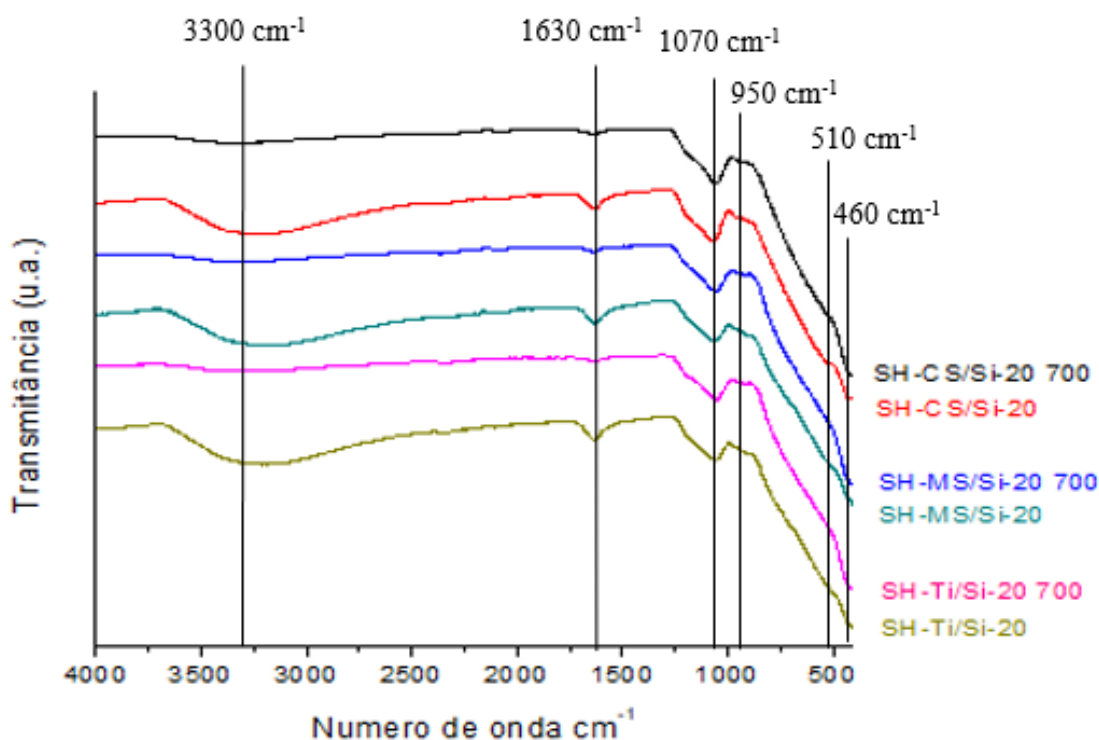


Figura 5-19 - Espectro FTIR dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sintetizados com diferentes momentos de adição de TEOS, com fração molar de Si fixa em 0,20, sem e com tratamento térmico a 700 °C.

5.3.2. Avaliação da Atividade Fotocatalítica

A Figura 5-20 mostra a concentração de AM em função do tempo durante os testes de adsorção/fotocatálise dos nanocompósitos obtidos com diferentes momentos de adição de TEOS, e os respectivos k_{app} calculados. A amostra sem sílica SH-CS foi também incluída para melhor comparação. Pode-se perceber que, diferentemente da amostra SH-

CS/Si-20 que apresentou pior performance comparado à SH-CS, as demais amostras sem tratamento térmico (SH-Ti/Si-20 e SH-MS/Si-20) apresentaram uma melhor performance. Apesar de nenhuma delas apresentar uma adsorção perceptível de AM, estas duas amostras tiveram uma melhor atividade comparado às amostras SH-CS e SH-CS/Si-20. Apesar de não ter sido percebido nenhuma diferença estrutural significativa nos testes realizados, estes resultados sugerem que a sílica talvez esteja distribuída de uma forma diferente em relação ao discutido para a amostra SH-CS/Si-20, o que diminuiria o efeito negativo na formação dos radicais ($\text{HO}\bullet$) na superfície da titânia. Isso, juntamente com o fato de a sílica contribuir para uma estrutura mesoporosa mais bem desenvolvida, gerando poros e ASE consideravelmente maiores do que a SH-CS (Tabela 5-1 e Tabela 5-3), explicam a sua melhor atividade. Outro fator que pode estar associado a essa melhora é a existência de sítios ácidos devido à ligação Ti-O-Si presente na interface entre as duas fases $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, o que promove uma maior oxidação dos compostos orgânicos por meio da produção de radicais hidroxila ^{21,22}. Sob tratamento térmico, entretanto, todas as amostras com sílica apresentam performance muito parecida, degradando quase completamente o AM presente na solução ao cabo de 120 min após a luz UV ter sido acesa.

Analisando as etapas de adsorção e fotocatalise separadamente, entretanto, percebe-se comportamentos distintos. Com relação à adsorção, uma diferença mais significativa entre as 3 séries pode ser notada. Apesar de haver um aumento da capacidade adsortiva dos compósitos com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 700 °C, como já havia sido observado para as amostras SH-CS/Si (Figura 5-14A), o valor de AM adsorvido na superfície das amostras SH-CS/Si-20 tratadas a 500 e 700 °C é perceptivelmente maior que as duas outras amostras tratadas às mesmas temperaturas. Isso concorda com a suposição feita anteriormente de que estas duas amostras apresentam uma distribuição das fases de sílica e titânia de forma diferenciada comparado à SH-CS/Si-20. Relacionando esses resultados com os diferentes momentos de adição de TEOS, é razoável pensar que de fato a fase de sílica esteja mais exposta na amostra SH-CS/Si do que nas amostras SH-Ti/Si e SH-MS/Si. Enquanto na primeira a sílica está provavelmente mais presente como um filme externo encobrindo as partículas de titânia, nas outras duas a sílica parece estar mais homogeneamente distribuída pela estrutura mesoporosa do material. Isso explica a maior capacidade adsortiva e menor fotoatividade da série SH-CS/Si-20 em comparação com as outras duas séries, já que menor será a área superficial da fase titânia desta amostra.

Apesar de as séries SH-Ti/Si-20 e SH-MS/Si-20 terem um comportamento muito semelhante tanto na parte de adsorção quanto em relação à fotoatividade, a série SH-MS/Si-20 apresentou melhores resultados ao final do teste fotocatalítico em todas as faixas de tratamento térmico (Figura 5-20A), devido principalmente à sua maior fotoatividade (Figura 5-20).

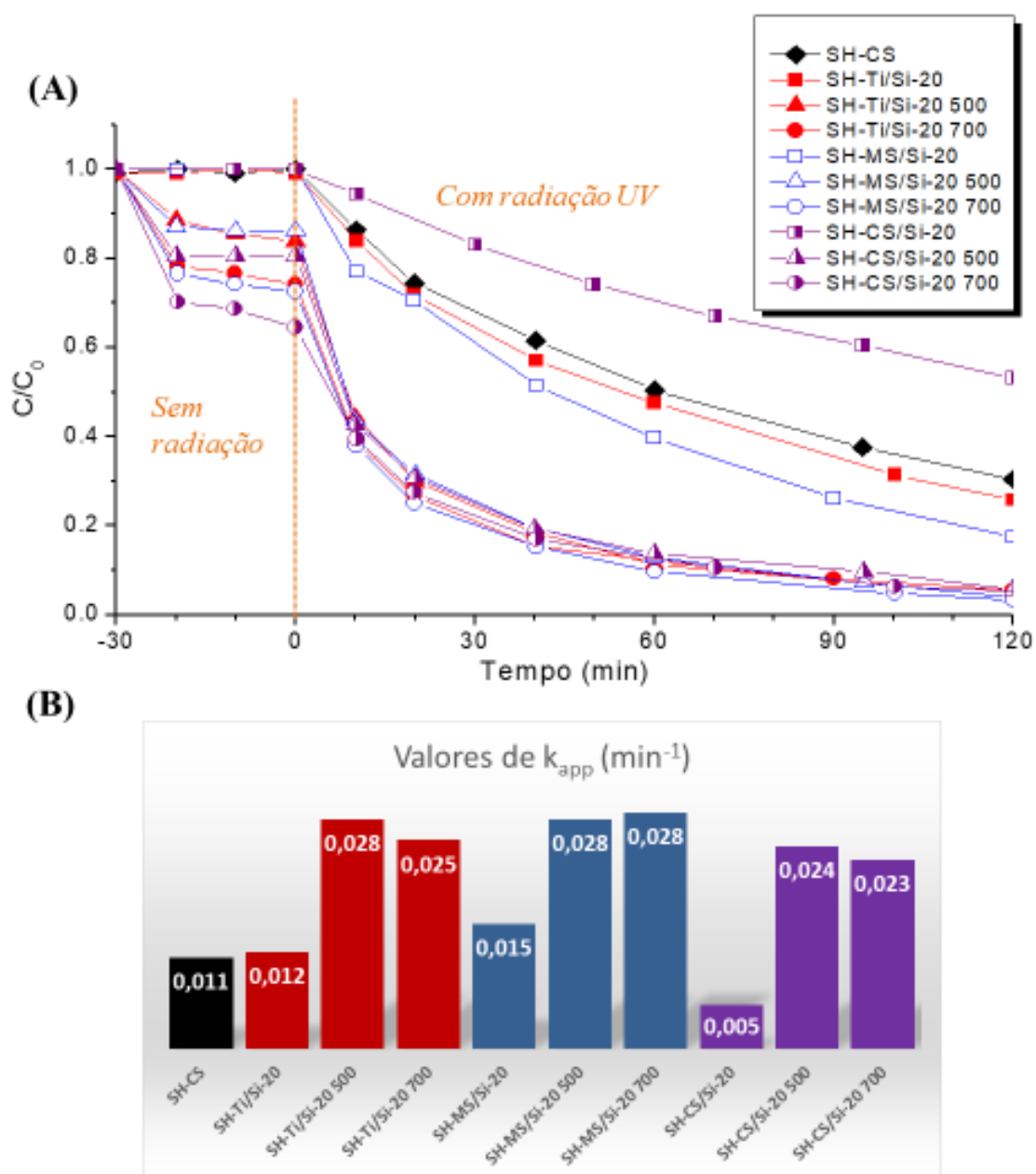


Figura 5-20 - (A) Concentração de AM em função do tempo e (B) constantes cinéticas k_{app} dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sintetizados com diferentes momentos de adição de sílica e sob diferentes temperaturas de tratamento térmico. As regressões lineares do cálculo de k_{app} tiveram coeficiente R^2 entre 0,936 e 0,998.

5.4. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO TRATAMENTO HIDROTERMAL

Com o intuito de avaliar a influência da temperatura do tratamento hidrotermal na estrutura e propriedade fotocatalítica do nanocompósito $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, uma rota de síntese semelhante à utilizada na série SH-MS/Si-20 será utilizada. Neste momento, entretanto, a temperatura da autoclave foi elevada para 180 °C, ao invés de 130 °C, dando origem à série (180) SH-MS/Si-20. A rota SH-MS/Si-20 foi a escolhida como referência por ter gerado as melhores performances na degradação do azul de metileno em todas as faixas de temperatura. Os resultados obtidos encontram-se descritos a seguir.

5.4.1. Caracterização Estrutural e Eletrônica

5.4.1.1. Difração de Raio X

Os padrões de difração dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ preparados com autoclave a 130 e 180 °C e diferentes temperaturas de tratamento térmico aparecem na Figura 5-21. Pode-se perceber que, assim como na série com tratamento hidrotermal a 130 °C, não foi possível identificar a presença de fase bruquita, correspondendo a um material 100% anatásio. Como visto nos outros materiais com sílica, o tratamento térmico provoca um estreitamento dos picos, devido ao crescimento dos cristalitos, sem que haja transformação anatásio-rutilo. Pode-se perceber que as amostras produzidas com autoclave a 180°C apresentam um leve deslocamento para ângulos maiores de difração comparado às amostras submetidas a tratamento hidrotermal a 130°C. Como já discutido, isso pode ser devido a uma maior concentração de lacunas de oxigênio.

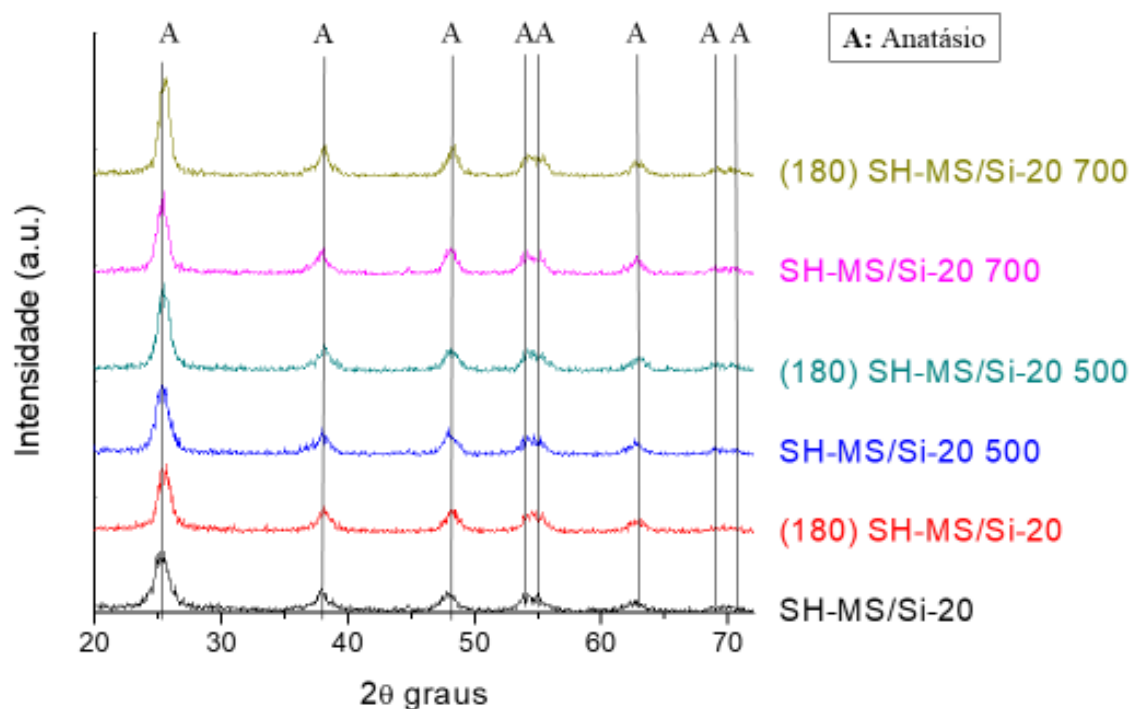


Figura 5-21 - DRX dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ com tratamento hidrotermal a 130 e 180 °C e diferentes temperaturas de tratamento térmico. O código ICSD 172914 foi usado como referência para a fase anatásio.

5.4.1.2. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de refletância obtidos dos nanocompósitos da série (180) SH-MS/Si-20 estão representados na Figura 5-22, com os respectivos valores de *band gap* calculados a partir da extrapolação da parte linear da curva gerada. Observa-se uma pequena variação do *band gap*, aumentando inicialmente de 3,24 para 3,26 eV sob tratamento térmico a 500 °C e depois diminuindo para 3,22 eV sob tratamento a 700 °C. Esse comportamento provavelmente está relacionado a uma mudança na distribuição das fases anatásio e sílica no material a 500 °C e aumento do tamanho do cristalito para temperaturas maiores. Os valores de *band gap* calculados estão próximos ao calculado para a série SH-MS/Si-20 (tratada hidrotermalmente a 130°C) (Figura 5-16).

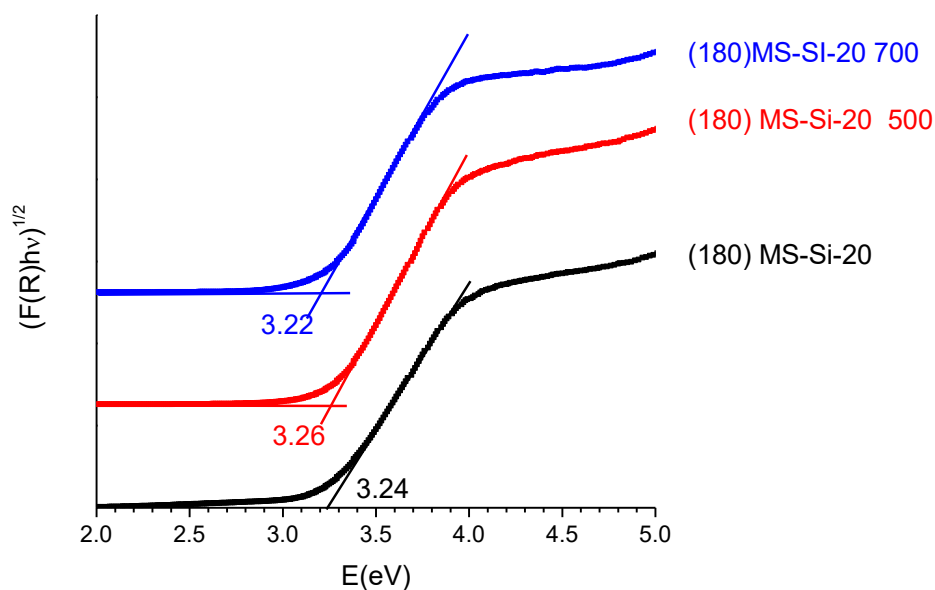


Figura 5-22 - Espectros de refletância obtidos dos nanocompósitos relativos à série (180) SH-MS/Si-20, considerando transição eletrônica indireta. Os *band gaps* foram calculados a partir da extrapolação da parte linear da curva gerada.

5.4.1.3. Adsorção e Dessorção de N₂

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos nanocompósitos da série (180) SH-MS/Si-20 submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico estão presentes na Figura 5-23. Pode-se perceber novamente que as isotermas são do tipo IV, evidenciando o caráter mesoporoso dos materiais. Percebe-se ainda que as isotermas deslocam no sentido de menor volume adsorvido com a elevação da temperatura do tratamento térmico, o que indica uma menor área superficial, como esperado. Entretanto, essa diminuição não é tão significativa, o que mostra a manutenção de uma estrutura de poros com alta área superficial e elevado volume específico de poros, mesmo à altas temperaturas como 700 °C. Os demais parâmetros obtidos pelos testes de sorção de nitrogênio encontram-se compilados na seção a seguir.

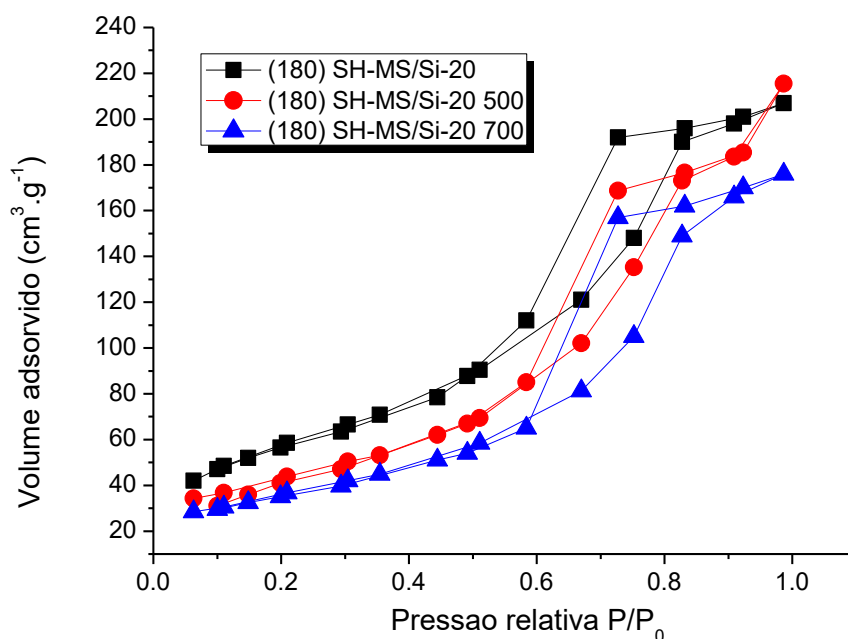


Figura 5-23 - Comparação das isotermas de adsorção-desorção dos nanocompósitos da série (180) SH-MS/Si-20, submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico

5.4.1.4. Considerações Estruturais Gerais

A Tabela 5-4 reporta os tamanhos de cristalito calculados pela equação de Scherrer a partir dos espectros de DRX obtidos (Figura 5-21), propriedades estruturais avaliadas por sorção de N_2 e o *band gap* calculado a partir da espectroscopia UV-Vis (Figura 5-22). Pode-se perceber que, com relação ao *band gap* dos diferentes materiais, não há uma diferença significativa entre os materiais tratados hidrotermalmente a 130 ou 180 °C sob as mesmas faixas de tratamento térmico. Já a estrutura cristalina e de poros apresentam diferenças significativas. Percebe-se inicialmente que o tamanho de cristalito da amostra tratada hidrotermalmente a 130 °C é um pouco menor do que a amostra tratada a 180 °C. Com tratamento térmico, entretanto, percebe-se um crescimento do cristalito mais acentuado na primeira do que na última. Isso sugere que tratamento hidrotermal a 180 °C gera uma estrutura cristalina mais estável, o que reflete também na estabilidade da estrutura mesoporosa. Como pode ser observado pela tabela, apesar de a amostra (180) SH-MS/Si-20 apresentar uma área superficial específica menor do que a tratada a 130 °C, a sua redução, bem como a do volume de poros, também é menor com o aumento do

tratamento térmico. Tais resultados confirmam a maior estabilidade estrutural das amostras submetidas a tratamento hidrotermal a 180 °C.

Tabela 5-4 - Propriedades estruturais e eletrônicas dos nanocompósitos TiO₂-SiO₂ seguindo a rota SH-MS/Si-20 com tratamento hidrotermal a 130 ou 180 °C e diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Amostra	Fase cristalina majoritária	Tamanho cristalito (nm)*	Área superficial específica (m²·g⁻¹)	Volume específico de poros (cm³·g⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)	Band gap (eV)
SH-MS/Si-20	Anatase	6,4	262	0,29	4,4	3,24
SH-MS/Si-20 500	Anatase	7,8	173	0,27	6,2	3,25
SH-MS/Si-20 700	Anatase	9,2	117	0,22	7,6	3,25
(180) SH-MS/Si-20	Anatase	7,1	203	0,32	6,4	3,22
(180) SH-MS/Si-20 500	Anatase	8,1	153	0,33	8,8	3,26
(180) SH-MS/Si-20 700	Anatase	8,8	130	0,27	8,4	3,24

* Tamanho de cristalito calculado baseado no pico principal da fase majoritária anatásio (101)

5.4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 5-24 apresenta espectros de FTIR dos nanocompósitos TiO₂-SiO₂ sintetizados a partir da rota SH-MS/Si-20 com tratamento hidrotermal a 130 e 180 °C, com diferentes temperaturas de tratamento térmico. Como já observado e discutido nas seções anteriores, observa-se os mesmos picos característicos das demais amostras com presença de sílica. De modo geral, observa-se a diminuição das bandas em 3300 e 1630 cm⁻¹, relativos aos grupos OH e água adsorvida, respectivamente, sem o seu desaparecimento completo a 700 °C. Observa-se novamente o deslocamento e mudança de intensidade das bandas a 1070 e 950 cm⁻¹ (relativos às ligações Si-O-Si e Si-OH/Ti-O-Si, respectivamente) com o tratamento térmico e o aumento da intensidade do pico a 460 cm⁻¹ em relação ao pico a 510 cm⁻¹ (relativos as fases anatásio e sílica). Tais mudanças observadas foram justificadas em termos da diminuição da área superficial com

o tratamento térmico e uma mudança na distribuição das fases de anatásio e sílica pelo material. Nenhuma mudança significativa entre as duas séries foi identificada.

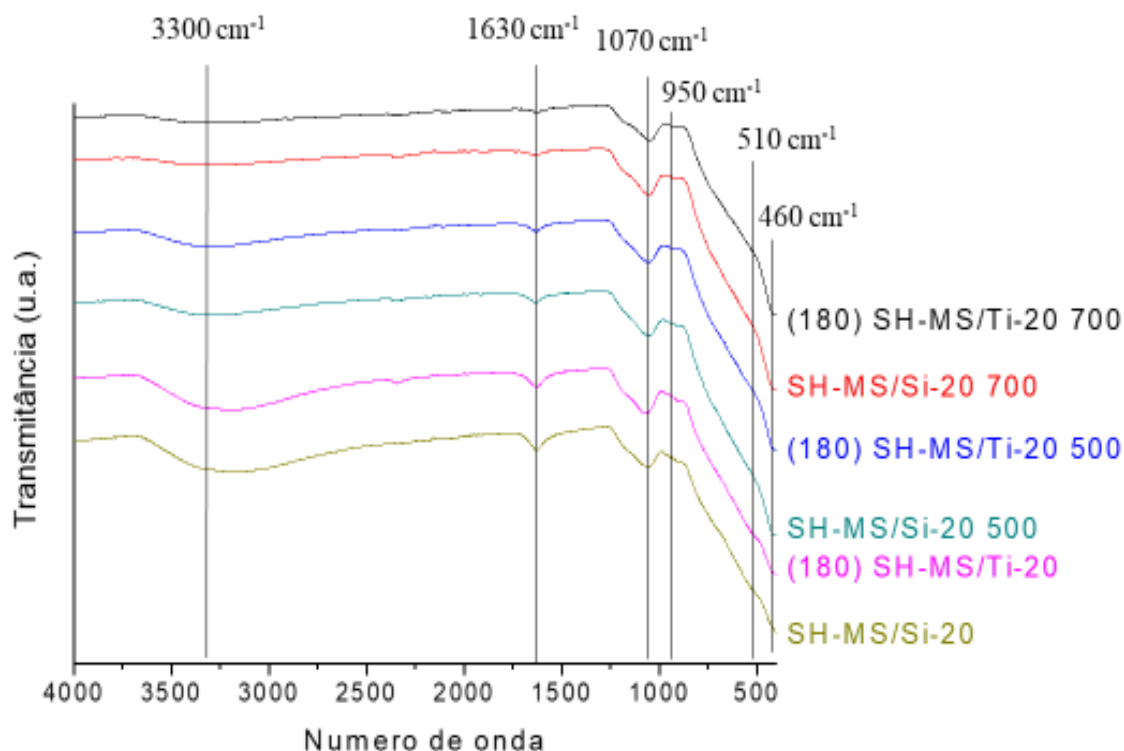


Figura 5-24 - Espectro FTIR dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sintetizados com tratamento hidrotermal a 130 e 180 °C e com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

5.4.2. Avaliação da Atividade Fotocatalítica

A Figura 5-25 mostra a concentração de AM em função do tempo durante os testes de adsorção / fotocatalise dos nanocompósitos obtidos com diferentes temperaturas de tratamento hidrotermal, submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico, e os respectivos k_{app} calculados. Observa-se que a capacidade adsortiva dos diferentes materiais coincidem para tratamentos térmicos à mesma temperatura, embora uma adsorção um pouco maior da amostra tratada hidrotermalmente a 180 °C pode ser observada a 700 °C. De modo geral, pode-se perceber que a performance fotocatalítica das duas diferentes séries segue a mesma tendência estrutural discutida na seção anterior. Enquanto a amostra sintetizada a 130°C (SH-MS/Si-20) tem uma maior área superficial (Tabela 5-4), o que reflete em uma maior atividade fotocatalítica, o fato de a amostra

tratada a 180 °C ((180) SH-MS/Si-20) ter uma maior estabilidade estrutural faz com que ela seja mais eficiente a altas temperaturas. O fato de a amostra (180) SH-MS/Si-20 700 manter tanto uma ASE e volume de poros maior do que a SH-MS/Si-20 700 explica a maior atividade e maior adsorção observada. Assim, comprova-se a necessidade do tratamento térmico para melhorar a adsorção e a fotoatividade das amostras de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ e a importância de se minimizar o máximo possível os efeitos negativos de tal tratamento como diminuição da área superficial e destruição da estrutura mesoporosa.

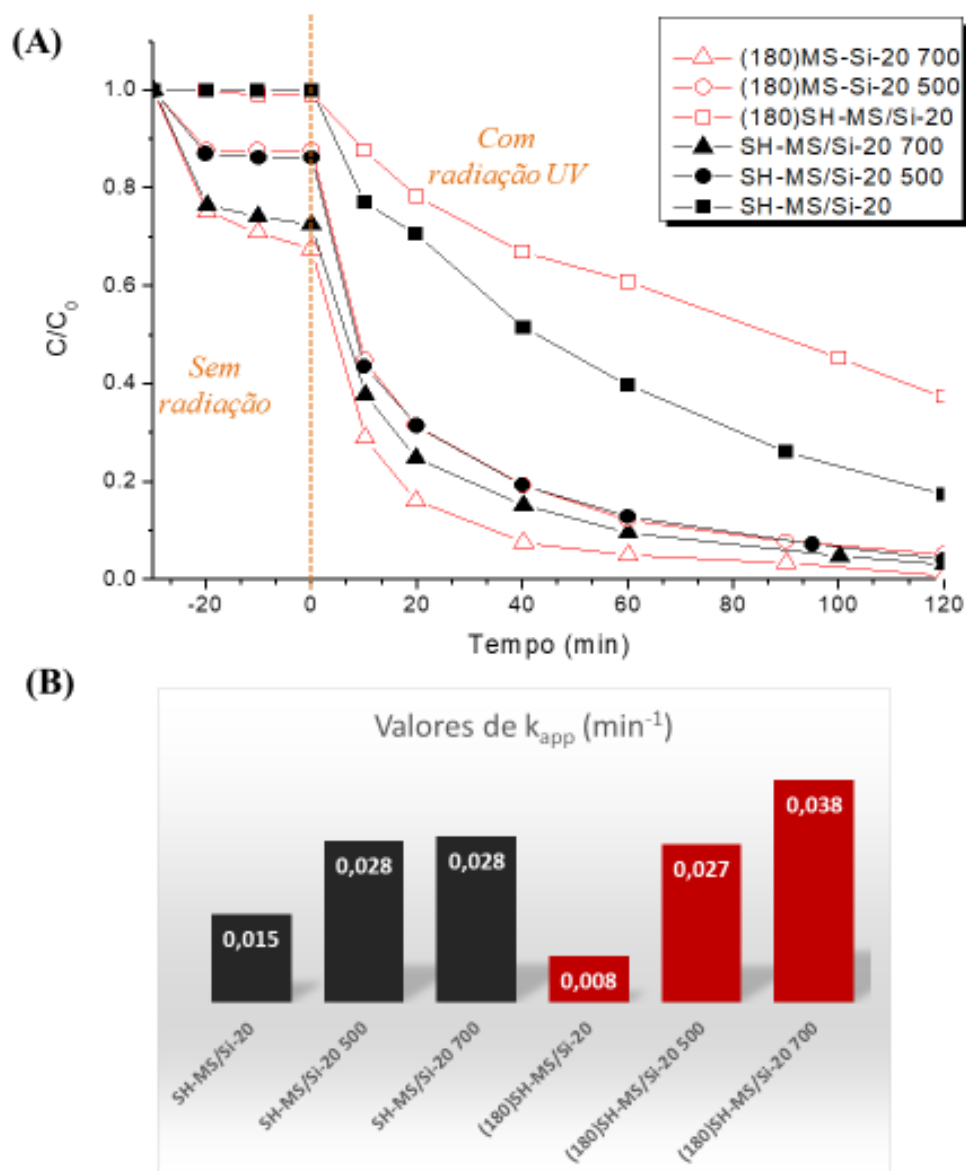


Figura 5-25 - (A) Concentração de AM em função do tempo e (B) constantes cinéticas k_{app} dos nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sintetizados com diferentes temperaturas de tratamento hidrotérmico e térmico. As regressões lineares do cálculo de k_{app} tiveram coeficiente R^2 entre 0,971 e 0,999.

Como a amostra (180) SH-Ti/Si-20 700 foi a que apresentou maior atividade fotocatalítica, este material foi comparado com o Degussa P25, o qual é reconhecido pela sua alta atividade fotocatalítica e por isso usado frequentemente como material de referência ⁵¹. Esta comparação foi realizada utilizando duas quantidades diferentes de catalisador, 50 mg (usada nos testes anteriores) e 150 mg, mantendo o mesmo volume e concentração de AM. Essa estratégia foi empregada porque muitos trabalhos disponíveis na literatura, onde o desempenho do P25 é comparado aos outros materiais estudados, utilizam uma concentração de catalisador muito maior que a inicialmente utilizada neste estudo, geralmente 10 vezes maior ^{21,24,36,71}. A Figura 5-26 mostra os resultados obtidos nesses testes. A princípio, percebe-se uma performance global muito semelhante da amostra sintetizada com a amostra industrial, quando considerado 50mg dos catalisadores. Para ambas amostras, obtém-se uma remoção de aproximadamente 96% de AM em 1h após a luz UV ser acesa. Entretanto, percebe-se que a boa performance da amostra sintetizada teve grande influência da etapa de adsorção, já que pela Figura 5-26B é evidente a menor atividade fotocatalítica comparado ao P25.

Com o aumento na quantidade de catalisador para 150 mg é notável que as etapas de adsorção e fotocatalise passam a ser mais intensas para ambos os materiais. Este resultado está relacionado ao fato de que quanto maior a quantidade de catalisador, maior o número de locais disponíveis para adsorção e fotocatalise. Nota-se que este aumento na quantidade de catalisador tem maior influência sobre o desempenho do material sintetizado (180) SH-Ti/Si-20 700 do que o Degussa P25, o primeiro exibindo um melhor desempenho global do que o último, atingindo uma remoção de AM de 95% com apenas 6 min após a lâmpada ser acesa, ao passo que com o P25 este tempo sobe para 30min. Isso pode ser atribuído ao pó muito fino do P25, enquanto os materiais sintetizados parecem mais aglomerados. Assim, o aumento na quantidade de P25 não contribui muito para um melhor desempenho, uma vez que uma pequena quantidade garante uma boa área de contato com a solução e uma alta irradiação da luz sobre a superfície do catalisador devido a sua alta dispersão. Além disso, esse aumento na quantidade de P25 produziu uma solução extremamente turva, o que, devido à maior dificuldade da radiação se propagar pela solução, ajuda a explicar a tímida melhora observada, ao contrário dos resultados obtidos pela amostra sintetizada. Portanto, visando processos mais rápidos (maior quantidade de catalisador), o material sintetizado apresenta melhor desempenho. Esse comportamento pode também estar associado à melhora na capacidade de adsorção devido à presença de sílica, o que aumenta a captação de AM e acelera as reações

fotocatalíticas. De fato, o k_{app} da amostra sintetizada passa a ser bem superior ao P25 (cerca de 63% maior), como mostra a Figura 5-26B. Um aumento adicional na quantidade de catalisador (por exemplo, 10 vezes mais como frequentemente encontrado na literatura) deverá produzir resultados ainda melhores, de acordo com a tendência observada na Figura 5-26.

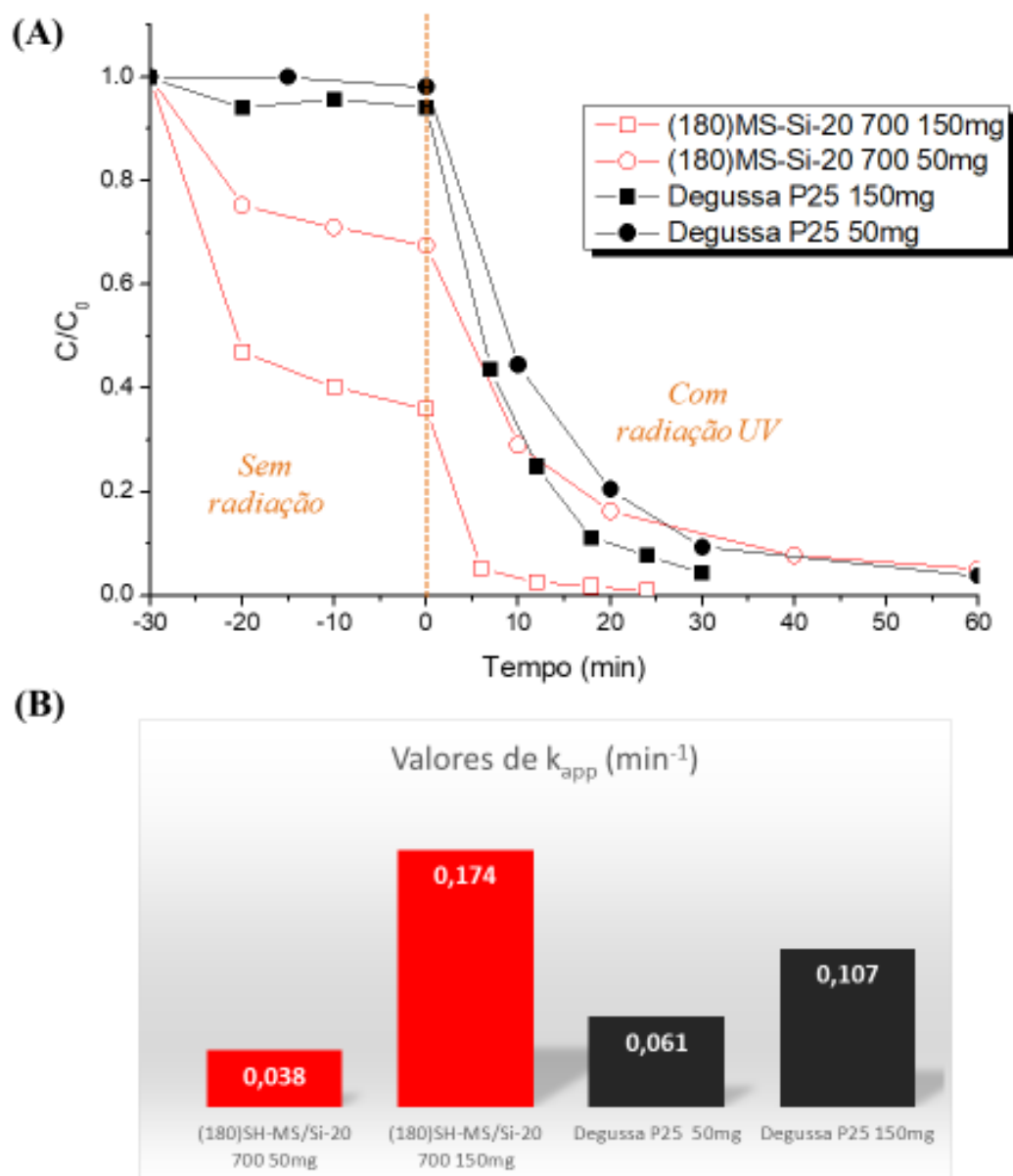


Figura 5-26 - (A) Concentração de AM em função do tempo e (B) constantes cinéticas k_{app} das ensaios com diferentes quantidades da amostra (180) SH-Ti/Si-20 700 (50 e 150 mg) em comparação ao padrão Degussa P25. As regressões lineares do cálculo de k_{app} tiveram coeficiente R^2 entre 0,952 e 0,996.

Comparando os resultados obtidos com outros estudos encontrados na literatura, fica evidente a influência da capacidade adsortiva do material sintetizado na fotodegradação no AM. Por exemplo, um estudo realizado por Dong *et al* ²¹ verificou a atividade do nanocompósito TiO₂-SiO₂ sintetizado por meio da fotodegradação de 50 ml de uma solução 9,35 mg/L de AM utilizando 50 mg de catalisador, uma proporção catalisador/AM cerca de 10 vezes maior do que a utilizada inicialmente neste trabalho. Com esses valores, os autores obtiveram uma adsorção inicial de apenas 50% do AM inicial no teste de adsorção, enquanto que com o catalisador sintetizado (180) MS-Si-20 700 foi possível uma adsorção superior a 60% do AM inicial (Figura 5-26A), utilizando uma quantidade de catalisador muito inferior, o que demonstra a enorme capacidade do material sintetizado em adsorver o AM. Esses resultados mostram que a quantidade de catalisador escolhida pode ter uma grande influência e que a comparação com um material de referência como Degussa P25 deve ser feito com cuidado.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado o efeito do tratamento hidrotermal e da adição de sílica sobre a estrutura e o desempenho fotocatalítico de catalisadores sintetizados à base de TiO_2 . Isto foi obtido seguindo um método de síntese simples em que não foi utilizado nenhum surfactante ou agente estruturador de poros. Primeiramente, foi demonstrado o desempenho superior de amostras tratadas hidrotermalmente em comparação com amostras que não foram tratadas dessa forma. Isto foi justificado em termos da maior cristalinidade e estabilidade contra a transformação de fase observada no primeiro. Além disso, o tratamento térmico mostrou ter efeitos positivos e negativos sobre suas estruturas. Os positivos foram a melhor cristalização, a redução do *band gap* e a eliminação de possíveis resíduos orgânicos, enquanto que os negativos foram a diminuição da área superficial específica e a transformação de anatásio para rutilo. A adição de sílica foi então justificada, visando limitar os efeitos negativos da etapa de tratamento térmico.

Em seguida, nanocompósitos de TiO_2 - SiO_2 exibindo alta atividade fotocatalítica foram preparados com sucesso combinando processo sol-gel e tratamento hidrotermal. A alta eficiência fotocatalítica dos nanocompósitos sintetizados se deve ao efeito combinado da fotoatividade do TiO_2 e da capacidade de adsorção do SiO_2 . Observou-se que a incorporação de sílica na superfície da titânia nanocristalina aumentou a estabilidade térmica do compósito, inibindo a transformação anatásio-rutilo e diminuindo o crescimento de cristalito durante os tratamentos térmicos pós-síntese. Além disso, a presença de sílica também contribuiu para a estabilização da estrutura de poros do compósito, pois sua área superficial específica e volume de poros foram menos afetados pelo tratamento térmico do que o TiO_2 . O tratamento térmico nos nanocompósitos foi benéfico e necessário para promover a segregação controlada das fases de sílica e titânia, levando ao efeito combinado de maior adsorção e fotoatividade. A razão molar ideal de $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ para preparar compósitos com um melhor comportamento fotocatalítico foi de 0,2.

Utilizando essa fração molar de 0,2 como referência, variou-se o momento de adição de TEOS na síntese do catalisador. Apesar de os três diferentes materiais obtidos apresentarem performances bem parecidas quando tratadas termicamente, algumas diferenças foram identificadas. O material correspondente à série SH-MS/Si-20 (adição de TEOS após a síntese da MS) foi a que obteve os melhores resultados e por isso usada como referência no estudo seguinte, que analisou uma maior temperatura de tratamento

hidrotermal (180 °C) em comparação com a anterior (130 °C). Como resultado, identificou-se que o tratamento a 180 °C foi benéfico por gerar uma estrutura ainda mais estável, capaz de manter uma estrutura mesoporosa de alta área superficial e volume específico de poros. Devido à melhor estabilidade, a amostra (180) SH-MS/Si-20 700 foi a que exibiu os melhores resultados de todas as amostras. Por fim, este material foi comparado com o Degussa P25. Observou-se que o primeiro é bem mais eficaz do que o último em maiores quantidades de catalisador, enquanto que para menores quantidades o desempenho global é praticamente o mesmo. Isso foi explicado em termos da dispersão relativamente melhor do P25 comercial em comparação com os materiais sintetizados, mas uma maior capacidade fotocatalítica por parte do material sintetizado creditado em parte por sua alta capacidade adsortiva.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o trabalho realizado, foi possível identificar e discutir parâmetros cruciais para um bom desempenho fotocatalítico da titânia. Dentre eles, merecem destaque a estrutura de poros e área superficial específica do material, juntamente com a estabilização da fase anatásio. Com relação à estrutura de poros e principalmente área superficial, apesar dos bons resultados obtidos, discutiu-se que a maior agregação das partículas sintetizadas em relação ao P25 pode ter diminuído consideravelmente o potencial de tais materiais. Dessa forma, modificações no modo de obtenção das partículas podem ser realizadas de modo a otimizar a estrutura de poros do material, como por exemplo substituição da secagem do gel por uma etapa de precipitação a partir do sol. Com isso, partículas mais dispersas devem ser obtidas. Com este mesmo intuito, diferentes metodologias também podem ser empregadas, como por exemplo utilizar folhas de grafeno como um suporte para partículas de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ visando uma melhor dispersão do material ^{138,139}. A utilização de grafeno pode ainda contribuir para a diminuição do *band gap* do material e assim promover uma alta atividade fotocatalítica sob radiações no campo da luz visível. Outras formas de diminuir o *band gap* do material seria a utilização de dopagem metálica e não metálica. A fim de utilizar a luz solar de forma eficaz e evitar a rápida recombinação de carga transportadora, este tipo de abordagem se mostra bastante promissor e tem sido frequentemente utilizada ³⁴.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [2] Y. Chen, K. Wang, and L. Lou, "Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 163, no. 1–2, pp. 281–287, 2004.
- [3] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012.
- [4] E. Rossetto, D. I. Petkowicz, J. H. Z. dos Santos, S. B. C. Pergher, and F. G. Penha, "Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue," *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 4, pp. 602–606, 2010.
- [5] L. Marçal *et al.*, "Amine-Functionalized Titanosilicates Prepared by the Sol–Gel Process as Adsorbents of the Azo-Dye Orange II," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 1, pp. 239–246, Jan. 2011.
- [6] F. Herrera, A. Lopez, G. Mascolo, P. Albers, and J. Kiwi, "Catalytic decomposition of the reactive dye UNIBLUE a on hematite. modeling of the reactive surface," *Water Res.*, vol. 35, no. 3, pp. 750–760, Feb. 2001.
- [7] P. Cooper, "Removing colour from dyehouse waste waters - a critical review of technology available," *J. Soc. Dye. Colour.*, vol. 109, no. 3, pp. 97–100, Oct. 1993.
- [8] V. K. Gupta *et al.*, "Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 1, pp. 12–17, Jan. 2012.
- [9] B. Shahmoradi, M. Negahdary, and A. Maleki, "Hydrothermal Synthesis of Surface-Modified, Manganese-Doped TiO₂ Nanoparticles for Photodegradation of Methylene Blue," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 29, no. 11, pp. 1032–1037, 2012.
- [10] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [11] J. Sun, L. Gao, and Q. Zhang, "Synthesizing and Comparing the Photocatalytic Properties of High Surface Area Rutile and Anatase Titania Nanoparticles," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 10, pp. 1677–1682, Oct. 2003.
- [12] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, and S. Matsumura, "Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 244, p. 9, 2003.
- [13] A. Sclafani and J. M. Herrmann, "Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 32, pp. 13655–13661, 1996.
- [14] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [15] M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeneous photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 341–357, Jan. 1993.

- [16] Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, pp. 10871–10878, 1998.
- [17] Q. Zhang, L. Gao, and J. Guo, "Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 26, no. 3, pp. 207–215, May 2000.
- [18] J. M. Kesselman, G. A. Shreve, M. R. Hoffmann, and N. S. Lewis, "Flux-Matching Conditions at TiO₂ Photoelectrodes: Is Interfacial Electron Transfer to O₂ Rate-Limiting in the TiO₂-Catalyzed Photochemical Degradation of Organics?," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 50, pp. 13385–13395, Dec. 1994.
- [19] J. Yang, S. Mei, and M. F. Ferreira, "Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders : Influence of Peptization and Peptizing Agents on the Crystalline Phases and Phase Transitions," *Synthesis (Stuttg.)*, vol. 68, no. 189365, pp. 1361–1368, 2000.
- [20] J. Yang, S. Mei, and J. M. F. Ferreira, "Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders : Influence of Tetraalkyl Ammonium Hydroxides on Particle Characteristics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 702, pp. 1696–1702, 2001.
- [21] W. Dong *et al.*, "Excellent photocatalytic degradation activities of ordered mesoporous anatase TiO₂-SiO₂ nanocomposites to various organic contaminants," *J. Hazard. Mater.*, vol. 229–230, pp. 307–320, 2012.
- [22] C. Anderson and A. J. Bard, "Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂ / SiO₂ and TiO₂ / Al₂O₃ Materials," vol. 5647, no. 96, pp. 2611–2616, 1997.
- [23] J. AGUADO, R. VANGRIEKEN, M. LOPEZMUNOZ, and J. MARUGAN, "A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO₂ and mixed TiO₂/SiO₂ photocatalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 312, pp. 202–212, Sep. 2006.
- [24] E. I. Seck *et al.*, "Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 400, pp. 31–40, 2013.
- [25] R. Kato, N. Shimura, and M. Ogawa, "Controlled Photocatalytic Ability of Titanium Dioxide Particle by Coating with Nanoporous Silica," *Chem. Lett.*, vol. 37, no. 1, pp. 76–77, Jan. 2008.
- [26] Y. Ide, Y. Koike, and M. Ogawa, "Molecular selective photocatalysis by TiO₂/nanoporous silica core/shell particulates," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 358, no. 1, pp. 245–251, 2011.
- [27] R. S. Freire, R. Pelegrini, L. T. Kubota, N. Durán, and P. Peralta-Zamora, "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas," *Quim. Nova*, vol. 23, no. 4, pp. 504–511, Aug. 2000.
- [28] A. E. Shalan, A. M. Elseman, and M. M. Rashad, "Controlling the Microstructure and Properties of Titanium Dioxide for Efficient Solar Cells," in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, InTech, 2018.

- [29] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2891–2959, 2007.
- [30] A. Navrotsky, J. C. Jamieson, and O. J. Kleppa, "Enthalpy of Transformation of a High-Pressure Polymorph of Titanium Dioxide to the Rutile Modification," *Science (80-.)*, vol. 158, no. 3799, pp. 388–389, Oct. 1967.
- [31] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 ," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481–3487, 2000.
- [32] Y. Hwu, Y. D. Yao, N. F. Cheng, C. Y. Tung, and H. M. Lin, "X-ray absorption of nanocrystal TiO_2 ," *Nanostructured Mater.*, vol. 9, no. 1–8, pp. 355–358, Jan. 1997.
- [33] A. A. Gribb and J. F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO_2 ," *Am. Mineral.*, vol. 82, pp. 717–728, 1997.
- [34] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, "Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176–177, pp. 396–428, Oct. 2015.
- [35] C. Junin, C. Thanachayanont, C. Euvananont, K. Inpor, and P. Limthongkul, "Effects of precipitation, sol-gel synthesis conditions, and drying methods on the properties of nano- TiO_2 for photocatalysis applications," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 6, pp. 974–979, 2008.
- [36] D. S. Kim and S.-Y. Kwak, "The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2 with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 323, pp. 110–118, 2007.
- [37] T. Ohno, S. Tagawa, H. Itoh, H. Suzuki, and T. Matsuda, "Size effect of TiO_2 - SiO_2 nano-hybrid particle," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 1, pp. 119–123, 2009.
- [38] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, and Y. Kubokawa, "Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates," *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 16, pp. 4305–4310, Jul. 1987.
- [39] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, and D. D. Dionysiou, "New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 15, pp. 2543–2554, Aug. 2014.
- [40] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, Jun. 2000.
- [41] N. F. Mott and R. S. Allgaier, "Localized States in Disordered Lattices," *Phys. status solidi*, vol. 21, no. 1, pp. 343–356, Jan. 1967.
- [42] A. V. Barzykin and M. Tachiya, "Mechanism of Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Semiconductors: Random Flight Model," 2002.
- [43] J. Liu *et al.*, "Photoinduced Charge-Carrier Generation in Epitaxial MOF Thin Films: High Efficiency as a Result of an Indirect Electronic Band Gap?," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 25, pp. 7441–7445, Jun. 2015.

- [44] R. López and R. Gómez, “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2012.
- [45] S. Valencia, J. M. Marín, and G. Restrepo, “Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment,” *Open Mater. Sci. J.*, vol. 4, no. 1, pp. 9–14, Feb. 2010.
- [46] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, and K. Zakrzewska, “Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis,” *J. Power Sources*, vol. 181, no. 1, pp. 46–55, 2008.
- [47] J. F. Guayaquil-Sosa, B. Serrano-Rosales, P. J. Valadés-Pelayo, and H. de Lasa, “Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO₂ doped with Pt,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 211, pp. 337–348, Aug. 2017.
- [48] J. C. Yu, Yu, Ho, Jiang, and Zhang, “Effects of F - Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 3808–3816, Sep. 2002.
- [49] G. S. Ashby Mike, Davies Tim, “The CES EduPack DB for Bulk Functional Materials,” 2015. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/281712335_The_CES_EduPack_DB_for_Bulk_Functional_Materials. [Accessed: 05-Feb-2019].
- [50] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, May 1995.
- [51] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, “What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 179–182, 2010.
- [52] H. R. Jafry, M. V Liga, Q. Li, and A. R. Barron, “Simple Route to Enhanced Photocatalytic Activity of P25 Titanium Dioxide Nanoparticles by Silica Addition,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 1563–1568, 2011.
- [53] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, M. Zhou, and X. Zhao, “Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 253, no. 1–2, pp. 112–118, Jul. 2006.
- [54] Z. Rui, S. Wu, C. Peng, and H. Ji, “Comparison of TiO₂ Degussa P25 with anatase and rutile crystalline phases for methane combustion,” *Chem. Eng. J.*, vol. 243, pp. 254–264, 2014.
- [55] J. C. Yu, L. Zhang, and J. Yu, “Direct Sonochemical Preparation and Characterization of Highly Active Mesoporous TiO₂ with a Bicrystalline Framework,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 4647–4653, Nov. 2002.
- [56] T. Tachikawa, M. Fujitsuka, and T. Majima, “Mechanistic Insight into the TiO₂ Photocatalytic Reactions: Design of New Photocatalysts,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 14, pp. 5259–5275, Apr. 2007.

- [57] P. . Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M. . Curri, and A. Agostiano, "Photocatalytic activity of organic-capped anatase TiO₂ nanocrystals in homogeneous organic solutions," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, no. 6–8, pp. 707–713, Dec. 2003.
- [58] N. Serpone and A. V. Emeline, "Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis," *Int. J. Photoenergy*, vol. 4, no. 3, pp. 91–131, 2002.
- [59] J. Schneider *et al.*, "Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9919–9986, 2014.
- [60] N. Serpone, "Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 104, no. 1–3, pp. 1–12, Apr. 1997.
- [61] N. Serpone, D. Lawless, and R. Khairutdinov, "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 45, pp. 16646–16654, Nov. 1995.
- [62] J. Engweiler, J. Harf, and A. Baiker, "WO_x/TiO₂ Catalysts Prepared by Grafting of Tungsten Alkoxides: Morphological Properties and Catalytic Behavior in the Selective Reduction of NO by NH₃," *J. Catal.*, vol. 159, no. 2, pp. 259–269, Apr. 1996.
- [63] Y. Li, D.-S. Hwang, N. H. Lee, and S.-J. Kim, "Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 404, no. 1–3, pp. 25–29, Mar. 2005.
- [64] A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, and C. K. Chan, "Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO₂ Catalysts," *J. Catal.*, vol. 192, no. 1, pp. 185–196, May 2000.
- [65] A. Matthews, "The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions," *Am. Mineral.*, vol. 61, 1976.
- [66] I. A. Montoya, T. Viveros, J. M. Domínguez, L. A. Canales, and I. Schifter, "On the effects of the sol-gel synthesis parameters on textural and structural characteristics of TiO₂," *Catal. Letters*, vol. 15, pp. 207–217, 1992.
- [67] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011.
- [68] V. I. Kondratiev, "Processing and characterization of transparent electrode materials," Jul. 2017.
- [69] C.-C. Wang and J. Y. Ying, "Sol–Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3113–3120, 1999.
- [70] C. Andrés *et al.*, "Effect of the synthesis variables of TiO₂ on the photocatalytic activity towards the degradation of water pollutants," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º*, vol. 57, pp. 49–56, 2011.

- [71] W. Dong *et al.*, “Controllable and repeatable synthesis of thermally stable anatase nanocrystal-silica composites with highly ordered hexagonal mesostructures,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 45, pp. 13894–13904, 2007.
- [72] B. L. Bischoff and M. A. Anderson, “Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂),” *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 10, pp. 1772–1778, Oct. 1995.
- [73] P. D. Cozzoli, A. Kornowski, and H. Weller, “Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 47, pp. 14539–14548, Nov. 2003.
- [74] M. T. Colomer, J. Guzmán, and R. Moreno, “Peptization of Nanoparticulate Titania Sols Prepared Under Different Water-Alkoxide Molar Ratios,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 1, pp. 59–64, Jan. 2010.
- [75] M. Nič, J. Jiráť, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [76] K. N. P. Kumar, J. Kumar, and K. Keizer, “Effect of Peptization on Densification and Phase-Transformation Behavior of Sol-Gel-Derived Nanostructured Titania,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 5, pp. 1396–1400, May 1994.
- [77] M. Kosmulski, “The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 99, no. 3, pp. 255–264, 2002.
- [78] D. Zhou, Z. Ji, X. Jiang, D. R. Dunphy, J. Brinker, and A. A. Keller, “Influence of Material Properties on TiO₂ Nanoparticle Agglomeration,” *PLoS One*, vol. 8, no. 11, p. e81239, Nov. 2013.
- [79] K. Suttiponpanit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, and P. Biswas, “Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 27, Dec. 2011.
- [80] H. S. Jung, H. Shin, J. R. Kim, J. Y. Kim, K. S. Hong, and J. K. Lee, “In situ observation of the stability of anatase nanoparticles and their transformation to rutile in an acidic solution,” *Langmuir*, vol. 20, no. 26, pp. 11732–11737, 2004.
- [81] Y. Oguri, R. E. Riman, and H. K. Bowen, “Processing of anatase prepared from hydrothermally treated alkoxy-derived hydrous titania,” *J. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 2897–2904, Aug. 1988.
- [82] J. Yang, S. Mei, J. M. F. Ferreira, P. Norby, and S. Quaresmâ, “Fabrication of rutile rod-like particle by hydrothermal method: An insight into HNO₃ peptization,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 283, no. 1, pp. 102–106, 2005.
- [83] Q. Zhang, L. Gao, and J. Guo, “Effect of hydrolysis conditions on morphology and crystallization of nanosized TiO₂ powder,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 12, pp. 2153–2158, Nov. 2000.

- [84] H. S. Kibombo, R. Peng, S. Rasalingam, and R. T. Koodali, "Versatility of heterogeneous photocatalysis: synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO₂ based mixed oxides," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 9, p. 1737, 2012.
- [85] H. Yin *et al.*, "Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 6, pp. 1694–1703, 2001.
- [86] J. Ovenstone and K. Yanagisawa, "Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 2770–2774, Oct. 1999.
- [87] J. H. Kim, B. H. Noh, G. D. Lee, and S. S. Hong, "Hydrothermal Synthesis of Titanium Dioxide Using Acidic Peptizing Agents and Their Photocatalytic Activity," *Korean J. Chem.*, vol. 22, no. 3, pp. 370–377, 2005.
- [88] Y. Xu, W. Zheng, and W. Liu, "Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 122, no. 1, pp. 57–60, Mar. 1999.
- [89] M. Nussbaum and Y. Paz, "Ultra-thin SiO₂ layers on TiO₂: improved photocatalysis by enhancing products' desorption," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 10, p. 3392, 2012.
- [90] C. Anderson and A. J. Bard, "An Improved Photocatalyst of TiO₂/SiO₂ Prepared by a Sol-Gel Synthesis," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 24, pp. 9882–9885, 1995.
- [91] S. F. Resende, E. H. M. Nunes, M. Houmard, and W. L. Vasconcelos, "Simple sol-gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO₂-SiO₂ interfacial area," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 433, pp. 211–217, 2014.
- [92] K. Balachandran, R. Venckatesh, R. Sivaraj, and P. Rajiv, "TiO₂ nanoparticles versus TiO₂-SiO₂ nanocomposites: A comparative study of photo catalysis on acid red 88," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 128, pp. 468–474, 2014.
- [93] G. Lassaletta, A. Fernfindez, J. P. Espin6s, and A. R. Gonzhlez-Elipse, "Spectroscopic Characterization of Quantum-Sized TiO₂ Supported on Silica: Influence of Size and TiO₂-SiO₂ Interface Composition," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 5, pp. 1484–1490, Feb. 1995.
- [94] K. Inumaru, T. Kasahara, M. Yasui, and S. Yamanaka, "Direct nanocomposite of crystalline TiO₂ particles and mesoporous silica as a molecular selective and highly active photocatalyst," *Chem. Commun.*, no. 16, p. 2131, Apr. 2005.
- [95] Y. Arai, K. Tanaka, and A. L. Khlaifat, "Photocatalysis of SiO₂-loaded TiO₂," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 243, no. 1, pp. 85–88, 2006.
- [96] M. Kosmulski, "Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, no. 1–2, pp. 14–25, 2009.
- [97] C. Xie, Z. Xu, Q. Yang, B. Xue, Y. Du, and J. Zhang, "Enhanced photocatalytic activity of titania-silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 112, no. 1, pp. 34–41, Sep. 2004.

- [98] K. Guan, B. Lu, and Y. Yin, "Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films," vol. 173, no. 03. pp. 219–223, 2003.
- [99] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, and J. M. Herrmann, "Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 19, pp. 3945–3953, 2003.
- [100] M. Houmard *et al.*, "Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 5, pp. 1405–1414, 2007.
- [101] M. Houmard, G. Berthomé, J. C. Joud, and M. Langlet, "Enhanced cleanability of super-hydrophilic TiO₂-SiO₂ composite surfaces prepared via a sol-gel route," *Surf. Sci.*, vol. 605, no. 3–4, pp. 456–462, 2011.
- [102] M. Houmard *et al.*, "Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route," *Surf. Sci.*, vol. 602, no. 21, pp. 3364–3374, 2008.
- [103] M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant, and M. Manso, "Low temperature preparation of high refractive index and mechanically resistant sol-gel TiO₂ films for multilayer antireflective coating applications," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 22, no. 1–2, pp. 139–150, 2001.
- [104] B. Viswanathan and K. J. A. Raj, "Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile," *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.*, vol. 48, no. 10, pp. 1378–1382, 2009.
- [105] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [106] E. Pakdel, W. A. Daoud, and X. Wang, "Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO₂/SiO₂ nanocomposite," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 397–402, 2013.
- [107] B. D. Vierzicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, "Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system," *Phys. status solidi*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, Aug. 2015.
- [108] S. Kumar, "ORGANIC CHEMISTRY: Spectroscopy of Organic Compounds," *University of Babylon*, 2006. [Online]. Available: http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_11_8282_250.pdf. [Accessed: 13-Nov-2017].
- [109] M. C. V. M. Starling, L. A. S. Castro, R. B. P. Marcelino, M. M. D. Leão, and C. C. Amorim, "Optimized treatment conditions for textile wastewater reuse using photocatalytic processes under UV and visible light sources," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 7, pp. 6222–6232, 2016.
- [110] R. M. Huertas, M. C. Fraga, J. G. Crespo, and V. J. Pereira, "Sol-gel membrane modification for enhanced photocatalytic activity," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 180, pp. 69–81, 2017.
- [111] S. KARINO and J. HOJO, "Synthesis and characterization of TiO₂-coated SiO₂ particles by hydrolysis of titanium alkoxide in alcohol solvents," *J. Ceram. Soc.*

- Japan*, vol. 118, no. 1379, pp. 591–596, 2010.
- [112] K.-J. Hwang, J.-W. Lee, W.-G. Shim, H. D. Jang, S.-I. Lee, and S.-J. Yoo, “Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles prepared by sol–gel method for methylene blue degradation,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 23, no. 3, pp. 414–418, 2012.
 - [113] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, 2004.
 - [114] M. Tsega and F. B. Dejene, “Influence of acidic pH on the formulation of TiO₂ nanocrystalline powders with enhanced photoluminescence property,” *Heliyon*, vol. 3, no. 2, p. e00246, Feb. 2017.
 - [115] T. Sekiya *et al.*, “Defects in Anatase TiO₂ Single Crystal Controlled by Heat Treatments,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 73, no. 3, pp. 703–710, Mar. 2004.
 - [116] T. Sekiya, K. Ichimura, M. Igarashi, and S. Kurita, “Absorption spectra of anatase TiO₂ single crystals heat-treated under oxygen atmosphere,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 61, no. 8, pp. 1237–1242, Aug. 2000.
 - [117] A. V. Vinogradov *et al.*, “The first depleted heterojunction TiO₂-MOF-based solar cell,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 71, pp. 10210–10213, 2014.
 - [118] A. Di Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, “Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst,” *Catalysts*, vol. 3, no. 1, pp. 36–73, Jan. 2013.
 - [119] Z. Zhao *et al.*, “Effect of defects on photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanorods,” *Nano Res.*, vol. 8, no. 12, pp. 4061–4071, 2015.
 - [120] Z. ALOthman, “A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials,” *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 2874–2902, Dec. 2012.
 - [121] S. Dai, Y. Wu, T. Sakai, Z. Du, H. Sakai, and M. Abe, “Preparation of highly crystalline TiO₂ nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 1829–1835, 2010.
 - [122] S.-S. Hong, M. S. Lee, S. S. Park, and G.-D. Lee, “Synthesis of nanosized TiO₂/SiO₂ particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol,” *Catal. Today*, vol. 87, no. 1, pp. 99–105, 2003.
 - [123] J. Araña, C. Garriga I Cabo, J. M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J. A. Herrera-Melián, and J. Pérez-Peña, “FTIR study of formic acid interaction with TiO₂ and TiO₂ doped with Pd and Cu in photocatalytic processes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 239, no. 1, pp. 60–71, 2004.
 - [124] D. C. L. Vasconcelos, V. C. Costa, E. H. M. Nunes, A. C. S. Sabioni, M. Gasparon, and W. L. Vasconcelos, “Infrared Spectroscopy of Titania Sol-Gel Coatings on 316L Stainless Steel,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 02, no. 10, pp. 1375–1382, Oct. 2011.
 - [125] R. M. (Robert M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*. Wiley, 1981.
 - [126] A. M. Kumar *et al.*, “Evaluation of chemically modified Ti-5Mo-3Fe alloy surface: Electrochemical aspects and in vitro bioactivity on MG63 cells,” *Appl. Surf. Sci.*,

- vol. 307, pp. 52–61, 2014.
- [127] F. T. G. Vieira *et al.*, “Thermogravimetric and UV–vis spectroscopic studies of chromium redox reactions in rutile pigments,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 97, no. 1, pp. 99–103, Jul. 2009.
 - [128] N. R. Khalid *et al.*, “Effects of Calcination on Structural, Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanopowders Via TiCl₄ Hydrolysis,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, no. 2, pp. 371–375, Feb. 2013.
 - [129] C. H. Cho, D. K. Kim, and D. H. Kim, “Photocatalytic Activity of Monodispersed Spherical TiO₂ Particles with Different Crystallization Routes,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 7, pp. 1138–1145, Jul. 2003.
 - [130] W. Dong *et al.*, “Controllable and Repeatable Synthesis of Thermally Stable Anatase Nanocrystal-Silica Composites with Highly Ordered Hexagonal Mesosstructures,” *Jacs*, no. d, pp. 13894–13904, 2007.
 - [131] H.-S. Wu, L.-D. Sun, H.-P. Zhou, and C.-H. Yan, “Novel TiO₂–Pt@SiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 10, p. 3242, 2012.
 - [132] W. Dong *et al.*, “Synchronous role of coupled adsorption and photocatalytic oxidation on ordered mesoporous anatase TiO₂–SiO₂ nanocomposites generating excellent degradation activity of RhB dye,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 197–207, 2010.
 - [133] R. M. Almeida and C. G. Pantano, “Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 8, pp. 4225–4232, 1990.
 - [134] S. Permpoon *et al.*, “Natural and persistent superhydrophilicity of SiO₂/TiO₂ and TiO₂/SiO₂ bi-layer films,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 6, pp. 957–966, 2008.
 - [135] R. F. S. Lenza, E. H. M. Nunes, D. C. L. Vasconcelos, and W. L. Vasconcelos, “Preparation of sol-gel silica samples modified with drying control chemical additives,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 423–424, pp. 35–40, 2015.
 - [136] H. Y. Jung, R. K. Gupta, E. O. Oh, Y. H. Kim, and C. M. Whang, “Vibrational spectroscopic studies of sol-gel derived physical and chemical bonded ORMOSILs,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 5, pp. 372–379, 2005.
 - [137] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 70–80, May 2010.
 - [138] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, “P25- graphene composite as a high performance photocatalyst,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 380–386, 2009.
 - [139] X. Pan, Y. Zhao, S. Liu, C. L. Korzeniewski, S. Wang, and Z. Fan, “Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 3944–3950, 2012.