

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a),
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir de
17/09/2019.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Julio de Mesquita Filho”
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

Olayr Modesto Junior

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS
ÓXIDOS TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO E $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ SINTETIZADOS PELOS
PROCESSOS SOL-GEL E POLIOL**

BAURU/SP

2018

OLAYR MODESTO JUNIOR

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPÓSITOS
ÓXIDOS TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO E $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ SINTETIZADOS PELOS
PROCESSOS SOL-GEL E POLIOL**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob orientação da Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos.

BAURU/SP

2018

Modesto Junior, Olayr.

Caracterização e aplicação fotocatalítica de compósitos óxidos TiO_2/CuO , TiO_2/ZnO e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ sintetizados pelos processos Sol-gel e Poliol / Olayr Modesto Junior, 2018.

192 f. : il.

Orientador: Dayse Iara dos Santos

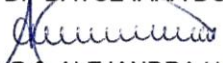
Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

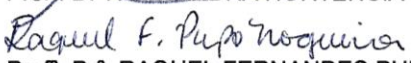
1. Síntese de nanocompósitos. 2. Nanocompósitos com matriz de TiO_2 . 3. Método Poliol. 4. Método Sol-gel. 5. Fotocatálise heterogênea. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE OLAYR MODESTO JUNIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 17 dias do mês de setembro do ano de 2018, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Seção de Pós-Graduação - FC/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profª Drª DAYSE IARA DOS SANTOS - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profª. Drª. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ do(a) Campus Pirituba / Universidade Anhanguera de São Paulo - UNIAN, Profª. Drª. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA do(a) Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara, Profa. Dra. NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de OLAYR MODESTO JUNIOR, intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPÓSITOS ÓXIDOS**.. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profª Drª DAYSE IARA DOS SANTOS


Profª. Drª. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ


Profª. Drª. RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA


Profa. Dra. NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM


Prof. Dr. VALDECIR FARIAS XIMENES

A Banca Examinadora sugere alterações do título para: "Caracterização e aplicação fotocatalítica de compósitos óxidos TiO₂/WO₃, TiO₂/ZnO e TiO₂/ErO₂ sintetizados pelos processos Sol-gel e Poliol."

Dedico este trabalho, a mais recente de minhas Victórias, àquelas que vieram, como presentes de Deus, para coroar a minha existência e dar sentido a tudo pelo que lutei e continuo a lutar, minha esposa, Terezinha Fiala Modesto, e minha filha, Maria Victória Fiala Modesto.

A vocês, todo o meu amor,

Olayr.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por sempre estar comigo e me conceder a graça da realização de mais este projeto em minha vida.

- À minha mãe, Raimunda Maria Boldarin Modesto, pela vida, amor, dedicação, cuidados e valores partilhados generosamente.

- À Prof^a. Dr^a. Dayse Iara dos Santos, por ter aceito ser minha orientadora, pela compreensão, pelo apoio, e por abrir as portas de seu laboratório e compartilhar os conhecimentos necessários à realização deste trabalho.

- Ao Centro Universitário Católico Salesiano Auxilium, pelo apoio e por permitir a utilização de suas instalações.

- Ao Prof. Dr. Luis Vicente Scalvi, pela acolhida em seu laboratório e pelos ensinamentos sobre caracterizações elétricas.

- Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, pela acolhida em seu laboratório e pelos ensinamentos sobre voltametria cíclica.

- Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pela atenção, ensinamentos e por proporcionar a realização das medidas de absorção de luz UV-Vis-NIR.

- Ao Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata, pelas orientações e pela realização dos espectros Raman.

- A todos os docentes do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, em particular àqueles que compartilharam comigo seus conhecimentos.

- A todos os funcionários da Secção Técnica da Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, pelo carinho e atenção dedicados aos meus pedidos.

- Aos colegas de jornada, do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, por nunca terem me dito não como resposta às minhas necessidades.

- Ao LMA-IQ, por disponibilizar seu microscópio eletrônico de varredura para a obtenção das micrografias.

A todos, o meu muito obrigado,

Olayr Modesto Junior.

"(...) Se você quiser, meu filho, ficará instruído e se você se empenhar, se tornará hábil. Se você gosta de escutar, aprenderá; e se der ouvido, se tornará sábio. Freqüente a reunião dos anciãos e apeque-se a quem for sábio. Escute de boa vontade toda palavra divina, e não se descuide das máximas sábias. Se você encontrar um homem sábio, madrugue para visitá-lo, e que seu pé gaste a soleira da porta dele. Reflita sobre os preceitos do Senhor e medite sem cessar nos mandamentos dele. Então ele fortificará em você a inteligência, e o seu desejo de sabedoria ficará saciado. (...)"

Eclesiástico 6,32-37

MODESTO JUNIOR, O. **Caracterização e aplicação fotocatalítica de compósitos óxidos TiO₂/CuO, TiO₂/ZnO E TiO₂/ZrO₂ sintetizados pelos processos Sol-gel e Poliol.** 2018. 176f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais cerâmicos é um campo de pesquisa cujos resultados são extremamente promissores para aplicações tecnológicas. Particularmente, no caso dos materiais nanoestruturados baseados no óxido titânio, observa-se grande potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos, bem como, para processos de fotocatalise, visto que apresenta um *bandgap* direto de 3,2 eV. Além disso, o aperfeiçoamento das propriedades ópticas, por meio da interação entre óxidos de diferentes bandas eletrônicas, têm sido estudado por muitos autores. Por esta razão, compósitos nanoestruturados formados de dois ou mais óxidos, cujas propriedades são distintas quando isolados, têm sido sintetizados juntos e caracterizados a fim de avaliar possíveis interações sinérgicas. Neste trabalho, foram preparados e caracterizados os compósitos TiO₂/CuO, TiO₂/ZnO e TiO₂/ZrO₂. As sínteses foram realizadas pelo método Sol-gel original e pelo método Poliol modificado, e ambos os processos se mostraram propícios para a obtenção de nanocompósitos e óxidos nanoparticulados. O método Poliol produziu compósitos formados de partículas micrométricas de dióxido de titânio revestidas do segundo óxido, enquanto o processo Sol-gel resultou em material constituído de agregados de nanocristais com alta mesoporosidade. Por meio da difração de raios X dos pós tratados gradualmente até 1000 °C observou-se que a formação e cristalização dos óxidos ocorrem em temperatura mais alta

quando o material é resultante do processo Sol-gel. Com a observação das fases desejadas no tratamento a 500 °C selecionou-se os materiais assim tratados para serem avaliados quanto a sua funcionalidade, especialmente na fotocatalise. Quanto ao material contendo zirconio obtido por Sol-gel, destacou-se a estabilidade da fase anatase do TiO₂ até 700 °C, cerca de 200 °C acima do observado para este óxido preparado individualmente pelo mesmo processo. Em ambos os processos de síntese notou-se que a adição do segundo óxido reduz a taxa de cristalização dos óxidos comparativamente ao processo de obtenção de cada um deles isoladamente. Os *bandgaps* dos compósitos desviaram levemente daquele obtido para o dióxido de titânio, com exceção dos materiais contendo óxido de cobre nos quais a extrapolação de Kubelka-Munk levou a *bandgaps* próximos dos valores conhecidos para este óxido. Em ensaios de descoloração da solução de azul de metileno as atividades fotocatalíticas dos compósitos preparados pelo processo Sol-gel STi500, STiZn500 e STiZr500 se mostraram comparáveis, com cerca de 99% de descoloração após 120 min de exposição. Porém, a maior taxa foi encontrada para este último compósito, cuja descoloração alcançou cerca de 71 % em 30 min de exposição sob lâmpada UVC - 254nm (9W). Os compósitos sintetizados pelo método Poliol apresentaram menor atividade fotocatalítica comparativamente àqueles sintetizados pelo método Sol-gel com menor teor do segundo óxido. Dentre estes o compósito PTiZr500 foi o que apresentou maior eficiência fotocatalítica alcançando cerca de 41 % de descoloração após 120 min sob a mesma exposição.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese de nanocompósitos. Nanocompósitos com matriz de TiO₂. Método Sol-gel. Método Poliol. Fotocatálise heterogênea.

MODESTO JUNIOR, O. **Characterization and photocatalytic application of TiO₂/CuO, TiO₂/ZnO E TiO₂/ZrO₂ oxides synthesized by the Sol-gel and Polyol processes.** 2018. 176f. Thesis (Doctor in Science and Technology of Materials) - UNESP, Faculty of Sciences, Bauru, 2018.

ABSTRACT

The development of ceramic materials is a field of research whose results are extremely promising for technological applications. Particularly, in the case of nanostructured materials based on titanium oxide, there is a great potential for application in optoelectronic devices, as well as for photocatalysis processes, since it has a direct bandgap of 3.2 eV. In addition, the improvement of the optical properties through the interaction between oxides of different electronic bands has been studied by many authors. For this reason, nanostructured composites formed of two or more oxides, whose properties are distinct when isolated, have been synthesized together and characterized in order to evaluate possible synergistic interactions. In this work the TiO₂ / CuO, TiO₂ / ZnO and TiO₂ / ZrO₂ composites were prepared and characterized. The syntheses were carried out using the original Sol-gel method and the modified Polyol method, and both processes proved to be suitable for nanocomposites and nanoparticulate oxides. The polyol method produced composites formed of micrometric titanium dioxide particles coated with the second oxide, while the sol-gel process resulted in material composed of nanocrystalline aggregates with high mesoporosity. By X-ray diffraction of the powders gradually treated to 1000 °C it was observed that the formation and crystallization of the oxides occur at a higher temperature when the material is produced by the Sol-gel process. With the observation of the desired phases in the treatment at 500 °C

the materials thus treated were selected to be evaluated for their functionality, especially in photocatalysis. As for the zirconium containing material obtained by Sol-gel, the stability of the anatase phase of TiO₂ to 700 ° C was observed, about 200 °C above that observed for this oxide prepared individually by the same process. In both the synthesis processes it was noted that the addition of the second oxide reduces the rate of crystallization of the oxides compared to the process of obtaining each of them alone. The composite bandgap deviated slightly from that obtained for titanium dioxide, except for materials containing copper oxide in which the Kubelka-Munk extrapolation led to bandgaps close to known values for this oxide. In discoloration tests of the methylene blue solution the photocatalytic activities of the composites STi500, STiZn500 and STiZr500, prepared by the Sol-gel process, were shown to be comparable, with about 99% discoloration after 120 min exposure. However, the highest rate was found for the latter composite, whose discoloration reached about 71% in 30 min exposure under UVC - 254nm (9W) lamp. The composites synthesized by the Polyol method had lower photocatalytic activity compared to those synthesized by the Sol-gel method with lower content of the second oxide. Among these, the PTiZr500 composite showed the highest photocatalytic efficiency reaching about 41% discoloration after 120 min under the same exposure.

KEYWORDS: *Synthesis of nanocomposites. Nanocomposites with TiO₂ matrix. Sol-gel method. Polyol Method. Heterogeneous photocatalysis.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Mecanismo de ação de um fotocatalisador sob luz de comprimento de onda adequado (MONTAGNER <i>et al.</i> , 2005).....	26
Figura 3.2: Formas alotrópicas do TiO ₂ e respectivos difratogramas. I/Ic – Fator de normalização dos difratogramas (<i>International Centre for Diffraction Data</i> , 2008).....	28
Figura 3.3: Diagrama de fase do óxido de titânio (Adaptado de LEICHTWEISS <i>et al.</i> , 2014, p. 6638). αTi (hcp): <i>hexagonal closed packing</i>	30
Figura 3.4: Defeitos na estrutura de TiO ₂ (NOWOTNY, <i>et al.</i> 2008).	31
Figura 3.5: Estruturas cristalinas dos óxidos Cu ₂ O (cúbica) e CuO (monoclínica). (OKU <i>et al.</i> , 2011).....	38
Figura 3.6: Modelo da estrutura wurtzita do ZnO com destaque para a coordenação tetragonal (WANG, 2004. p. 831).	40
Figura 3.7: Estruturas cristalinas do ZrO ₂ em função da temperatura. O zircônio e o oxigênio são representados pelas esferas cinzas e vermelhas respectivamente (GALLINO <i>et al.</i> , 2011. p. 17667).	42
Figura 3.8: Classificação de nanocompósitos cerâmicos (SANTOS, 2014. p. 6).	45
Figura 3.9: Reação de hidrólise do alcoóxido precursor do dióxido de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).	48
Figura 3.10: Reações de condensação do alcoóxido precursor do gel de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).	49
Figura 3.11: Reação de policondensação que forma o gel de titânio. (Adap. de STROPA, 2013).	50
Figura 3.12: Produção de materiais cerâmicos pelo método Sol-gel (LEONEL, 2010).....	51
Figura 3.13: Reações iniciais de síntese do TiO ₂ pelo Método Poliol (Adap. de LO, <i>et al.</i> 2011, p. 676).	54
Figura 3.14: Reações de condensação e policondensação em síntese por método Poliol (Adap. de LO <i>et al.</i> , 2011, p. 677).	55
Figura 4.1: Fluxograma de obtenção, pelo método Sol-gel, do TiO ₂ – Rota A, e dos nanocompósitos formados por TiO ₂ com adição de 5% _{at.} de Cu, Zn e Zr – Rota B.	58

Figura 4.2: Etapas da síntese pelo processo Sol-gel: (a) sol de TiO ₂ após agitação; (b) gel seco de TiO ₂ [1], TiO ₂ + Cu [2], TiO ₂ + Zn [3], e TiO ₂ + Zr [4].	59
Figura 4.3: Fluxograma do processo de síntese pelo método Poliol.....	60
Figura 4.4: Informações sobre o corante azul de metileno (Adap. de TAYADE, et al., p. 10263, 2009).....	67
Figura 4.5: Croqui do reator para fotocatalise heterogênea do azul de metileno.	67
Figura 5.1: Evolução estrutural do gel de titânio STi entre 100 e 700°C.....	71
Figura 5.2: Evolução estrutural do gel de titânio e cobre STiCu entre 100 e 700°C.....	72
Figura 5.3: Evolução estrutural do gel de titânio e zinco STiZn entre 100 e 700°C.....	73
Figura 5.4: Evolução estrutural do gel de titânio e zircônio STiZr entre 100 e 700°C.....	74
Figura 5.5: Evolução estrutural do pó PTi obtido a partir do isopropóxido de titânio entre 100 e 700°C.	76
Figura 5.6: Evolução estrutural do pó PCu obtido a partir do sal de cobre entre 100 e 700°C.....	77
Figura 5.7: Evolução estrutural do pó PZn obtido a partir do sal de zinco entre 100 e 600°C.....	78
Figura 5.8: Evolução estrutural do pó PZr obtido a partir do sal de zircônio entre 100 e 600°C.....	79
Figura 5.9: Evolução estrutural do compósito de titânio e cobre PTiCu entre 100 e 600 °C.....	82
Figura 5.10: Evolução estrutural do compósito de titânio e zinco PTiZn entre 100 e 600 °C.....	83
Figura 5.11: Evolução estrutural do compósito de titânio e zircônio PTiZr entre 100 e 700 °C.....	84
Figura 5.12: Difrátogramas dos materiais preparados pelo método Sol-gel após terem sido submetidos a análise térmica, DTA/TGA, até 1000°C.	86
Figura 5.13: Difrátogramas dos materiais preparados pelo método Poliol após terem sido submetidos a análise térmica, DTA/TGA, até 1000°C.	87
Figura 5.14: Difrátogramas dos materiais preparados pelo método Poliol após terem sido submetidos à análise térmica, DTA/TGA, até 1000°C.	88
Figura 5.15: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti.	

.....	93
Figura 5.16: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Cu.	94
Figura 5.17: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Zn.....	95
Figura 5.18: Análises térmicas do pó obtido pelo método Sol-gel contendo Ti e Zr.	96
Figura 5.19: Painel comparativo dos DTA dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel.....	97
Figura 5.20: Painel comparativo dos TGA dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel.....	98
Figura 5.21: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti. ..	99
Figura 5.22: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Cu.	100
Figura 5.23: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Zn.	102
Figura 5.24: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Zr.	103
Figura 5.25: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Cu.	104
Figura 5.26: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Zn.....	106
Figura 5.27: Análises térmicas do pó obtido pelo método Poliol contendo Ti e Zr.	107
Figura 5.28: Painel comparativo dos DTA dos materiais isolados sintetizados pelo método Poliol.	108
Figura 5.29: Painel comparativo dos DTA dos compósitos sintetizados pelo método Poliol.	108
Figura 5.30: Painel comparativo dos TGA dos materiais isolados sintetizados pelo método Poliol.	109
Figura 5.31: Painel comparativo dos TGA dos compósitos sintetizados pelo método Poliol.	109
Figura 5.32: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C: STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500. A barra corresponde a 100 nm.	111

Figura 5.33: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C: PTi500, PCu500, PZn500 e PZr500. A barra corresponde a 100 nm.....	113
Figura 5.34: Imagens de MEV dos materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C: PTiCu500, PTiZn500, PTiZr500. A barra corresponde a 100 nm.....	114
Figura 5.35: Curvas de histerese obtidas por BET para o óxido de titânio e para o óxido de titânio contendo Cu, Zn e Zr, após tratamento a 500 °C.	116
Figura 5.36: Distribuição de tamanho de poros obtida por BET para o óxido de titânio e para o óxido de titânio contendo Cu, Zn e Zr, após tratamento a 500 °C.....	116
Figura 5.37: Curvas de histerese de BET para os óxidos individuais preparados por Poliol.....	118
Figura 5.38: Distribuição de tamanho de poros para os materiais preparados separadamente pelo método Poliol.....	119
Figura 5.39: Curvas de histerese de BET obtidas para o caso da síntese apenas com titânio e para os materiais preparados em síntese conjunta pelo método Poliol.....	121
Figura 5.40: Distribuição de tamanho de poros obtida para o óxido de titânio e para os nanocompósitos preparados em síntese conjunta pelo método Poliol.....	121
Figura 5.41: Efeitos de absorção e de espalhamento da luz em materiais particulados (Adap. de BERCOVICH <i>et al.</i> 1991. p. 123).....	124
Figura 5.42. Absorbância do porta-amostra em função do comprimento de onda.....	125
Figura 5.43: Espectros de absorbância dos materiais preparados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C.....	125
Figura 5.44: Espectros de absorbância dos materiais preparados pelo método Poliol e tratados a 500°C.	127
Figura 5.45: Espectros de absorbância dos materiais produzidos pelo método Poliol e tratados a 500°C por 30 min.	128
Figura 5.46: Espectros de absorbância dos compósitos produzidos pelo método Sol-gel e pelo Poliol e tratados a 500°C por 30 min.....	129
Figura 5.47: Curvas Kubelka-Munk dos compósitos sintetizados por ambos os métodos Sol-gel e Poliol após tratamento térmico.....	132
Figura 5.48: Curvas Kubelka-Munk dos compósitos sintetizados por Poliol após tratamento térmico a 500 °C.....	134

Figura 5.49: (a) Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente para partículas de ZnO trituras por diversos períodos de tempo. (b) Decréscimo do <i>bandgap</i> com o inverso do tamanho da partícula. (Fonte: DUTTA <i>et al.</i> , 2007).....	136
Figura 5.50: Espectros Raman para os óxidos de titânio obtidos pelos métodos (a) Sol-gel e (b) Poliol, ambos tratados termicamente a 500 °C por 30 min. ..	137
Figura 5.51: Espectros Raman dos xerogéis STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500, tratados termicamente a 500 °C.....	139
Figura 5.52: Espectros Raman de materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500, PCu500 e PTiCu500, tratados a 500 °C.	140
Figura 5.53: Espectros Raman de óxidos de cobre II. Em (i) influência do tamanho dos cristalitos: (a), (b) e (c) respectivamente 10 nm, 30 nm e maiores que 100 nm. Em (ii) influência do comprimento de onda: (a) e (b) cristalitos de 10 nm, (c) e (d) cristalitos maiores que 100 nm (Xu <i>et al.</i> , 1999, p. 414).....	141
Figura 5.54: Espectros Raman dos materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500, PZn500 e PTiZn500.....	142
Figura 5.55: Modos Raman ativos para o ZrO ₂ tetragonal (NAUMENKO <i>et al.</i> , 2008. p. 123).....	144
Figura 5.56: Espectros Raman dos materiais sintetizados pelo método Poliol, PTi500 e PTiZr500.....	145
Figura 5.57: Espectro de infravermelho para (a) glicolato de titânio, (b) bastões de TiO ₂ , (c) e (d) crisântemos de TiO ₂ /C e TiO ₂ , respectivamente (LI <i>et al.</i> , 2009).....	146
Figura 5.58: Espectros de infravermelho obtidos para os xerogéis STi (sem tratamento térmico) e STi500, bem como dos pós PTi (sem tratamento térmico) e PTi500. A notação (e) e (d) foi usada para indicar estiramento e deformação, respectivamente.....	149
Figura 5.59: Espectros de infravermelho obtidos para STi500, STiCu500, STiZn500 e STiZr500.....	150
Figura 5.60: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PCu500 e PTiCu500.....	151
Figura 5.61: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PZn500 e PTiZn500.	152
Figura 5.62: Espectros de infravermelho obtidos para o PTi500, PZr500 e PTiZr500.....	153
Figura 5.63: Atividade fotocatalítica registrada para o STi500 e para os compósitos, STiCu500, STiZn500 e STiZr500 na descoloração do corante azul de metileno.	155

Figura 5.64: Recombinação elétron-buraco na atividade fotocatalítica do TiO ₂ (BRANDÃO, 2008, p. 2).....	156
Figura 5.65: Atividade fotocatalítica registrada para PTi500, PCu500, PZn500 e PZr500 na descoloração do corante azul de metileno.....	158
Figura 5.66: Atividade fotocatalítica registrada para o PTi500 e para os compósitos, PTiCu500, PTiZn500 e PTiZr500 na descoloração do corante azul de metileno.....	159
Figura A1.1: Difratoograma de raios X do TiO ₂ , Anatase (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-477).....	176
Figura A1.2: Difratoograma de raios X do TiO ₂ , Rutila (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-551).....	176
Figura A1.3: Difratoograma de raios X do TiO ₂ , Brookita (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 15-875).....	177
Figura A1.4: Difratoograma de raios X do CuO, Tenorita (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-661).....	177
Figura A1.5: Difratoograma de raios X do Cu ₂ O, Cuprita (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-667).....	178
Figura A1.6: Difratoograma de raios X do Cu, metálico (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 4-836).....	178
Figura A1.7: Difratoograma de raios X do ZnO, Zincita (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 5-664).....	179
Figura A1.8: Difratoograma de raios X do ZnTiO ₃ , Eandrewsita (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 26-1500).....	179
Figura A1.9: Difratoograma de raios X do ZnTiO ₃ , (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 39-190).....	180
Figura A1.10: Difratoograma de raios X do ZrO ₂ (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 27-997).....	180
Figura A1.11: Difratoograma de raios X do ZrO ₂ (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 14-534).....	181
Figura A1.12: Difratoograma de raios X do ZrO ₂ – Baddeleyta (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 7-343).....	181
Figura A1.13: Difratoograma de raios X do (TiZr)O ₂ , Srilankita (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match</i> , Version 2, 1, 1, 1. Ficha 35-584).....	182

Figura A1.14: Difratoograma de raios X do ZrTiO ₄ , (<i>Oxford Cryosystems. Crystallographica Search-Match, Version 2, 1, 1, 1. Ficha 34-415</i>).....	182
Figura A2.1: Espectro EDS de STi500.....	183
Figura A2.2: Espectro EDS de STiZn500.	183
Figura A2.3: Espectro EDS de STiZr500.	183
Figura A2.4: Espectro EDS de PTi500.....	184
Figura A2.5: Espectro EDS de PCu500.	184
Figura A2.6: Espectro EDS de PZn500.	184
Figura A2.7: Espectro EDS de PZr500.	185
Figura A2.8: Espectro EDS de PTiZn500.	185
Figura A2.9: Espectro EDS de PTiZr500.	185
Figura A3.1: Tipos de isotermas de adsorção de nitrogênio (<i>THOMMES et al., 2015. p. 1058</i>).....	187
Figura A3.2: Tipos de curvas de histerese (<i>THOMMES et al., 2015. p. 1060</i>).	188
Figura A3.3: Representação esquemática de uma partícula porosa. (a) poro fechado, (b, c, d, e, f, g) poros abertos (<i>ROUQUEROL et al., 1994, p. 1743</i>).190	

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Algumas características do dióxido de titânio (TiO ₂)	29
Tabela 5.1: Estimativa, pela Equação de Scherrer, do tamanho médio dos domínios cristalinos dos pós preparados por Sol-gel e Poliol, tratados a 500-600 °C por 30 min.	91
Tabela 5.2: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados pelo método Sol-gel e tratados a 500 °C.....	117
Tabela 5.3: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados separadamente pelo método Poliol e tratados a 500 °C.....	120
Tabela 5.4: Dados obtidos por BET para os materiais sintetizados pelo método Poliol e tratados a 500 °C.	122
Tabela 5.5: Área superficial dos materiais sintetizados tanto por Sol gel quanto por Poliol.....	135
Tabela 5.6: <i>Bandgap</i> dos materiais sintetizados tanto por Sol gel quanto por Poliol.	135
Tabela. A3.1: Classificação dos poros em função do seu diâmetro (Φ).....	191
Tabela A4.1: Bandas de absorção nos espectros de infravermelho dos materiais sintetizados por ambos os métodos.	192

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	20
2.	OBJETIVOS.....	24
2.1	Objetivos específicos	24
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1	Dióxido de titânio.....	25
3.1.1	Formas cristalinas do dióxido de titânio	28
3.1.2	Defeitos intrínsecos e extrínsecos do TiO ₂	30
3.1.3	Estudos da interação com outros óxidos.....	33
3.2	Óxidos de cobre	38
3.3	Óxido de zinco	39
3.4	Óxido de zircônio	41
3.5	Compósitos cerâmicos	43
3.6	Métodos Sol-gel e Poliol para síntese de óxidos e compósitos.....	47
3.6.1	O método Sol-gel	47
3.6.2	O método Poliol.....	52
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	Síntese pelo método Sol-gel	56
4.2	Síntese pelo Método Poliol.....	59
4.3	Notação para descrição dos materiais sintetizados	62
4.4	Técnicas de Caracterização	63
4.5	Avaliação de funcionalidade: aplicação fotocatalítica	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1	Análise por Difração de Raios X	69
5.2.1	Tamanho médio dos cristalitos.....	89
5.2	Análises térmicas: DTA e TGA.....	92
5.3	Microscopia eletrônica de varredura	109
5.4	Determinação da área superficial.....	115
5.5	Espectroscopia UV-Vis-NIR por refletância difusa	123
5.5.1	<i>Bandgaps</i> por Kubelka-Munk	130
5.6	Espectroscopia Raman	137
5.7	Espectroscopia de Infravermelho	146
5.8	Avaliação de atividade fotocatalítica	154
6.	CONCLUSÃO	161
	REFERÊNCIAS	161
	APÊNDICE A1 – Fichas cristalográficas	176
	APÊNDICE A2 – Espectroscopia EDS.....	183

APÊNDICE A3 – Método BET	186
A3.1 Área superficial e porosidade	190
APÊNDICE A4 – Tabela de absorvâncias no infravermelho	192

1. INTRODUÇÃO

A obtenção e as propriedades que tornam o dióxido de titânio importante para inúmeras aplicações foram evidenciadas por Akira Fujishima e Kenichi Honda em seu artigo na revista *Nature* em 1972, no qual o dióxido foi utilizado como anodo em uma célula fotoeletroquímica para decomposição de água (FUJISHIMA e HONDA, 1972). Desde então, muitos foram os trabalhos realizados com o intuito de avaliar o desempenho deste óxido para novas aplicações. E, nestes estudos, dentre as variáveis trabalhadas visando a eficiência do material, destacou-se a técnica de síntese utilizada na sua preparação. Li *et al.* (2009) citam que este óxido pode ser sintetizado por diversos métodos, tais como: Sol-gel, Hidrotérmica, Evaporação térmica, Deposição térmica, Hidrólise oxidativa anódica e também por Poliol. Qualquer um desses processos pode produzir o TiO_2 , porém, características como a morfologia e tamanho das partículas, ou o crescimento preferencial em determinados planos cristalinos, dependem fortemente do processo utilizado para sua preparação (YU *et al.*, 2007).

Dentre os trabalhos publicados visando a investigação das diferentes morfologias do TiO_2 , pode-se citar Zhang e Li (2007), que obtiveram nanofibras de TiO_2 por meio do Processo Hidrotérmico. Ou o trabalho de Sekino (2010), que utilizou um método denominado Processo Químico a Baixa Temperatura no qual o precursor é mantido em ebulição em solução altamente alcalina, visando a formação de nanotubos deste óxido. Tem-se ainda que Shirke *et al.* (2011) caracterizaram nanopartículas de TiO_2 preparadas pelo Método Sol-gel, e Uekawa *et al.* (2012) sintetizaram nanopartículas de alta área superficial por

via do Método Poliol.

Porém, posteriormente, observou-se que o aperfeiçoamento das propriedades do material poderia ser alcançado, também, por meio da interação mútua entre dois óxidos, semicondutores ou não. Esta condição é propiciada, por exemplo, pela deposição de heteroestruturas de filmes finos. Nestas estruturas, a área de interface entre os materiais é o fator determinante das propriedades do dispositivo, visto que o volume é comparativamente muito pequeno e, conseqüentemente, de pequena influência (WU *et al.*, 2013 e HELAÏLI *et al.*, 2009).

A condição de alta área interfacial entre dois materiais poderia, a princípio, ser contemplada também pela confecção *in situ* (conjunta) de sólidos particulados extremamente finos, constituídos dos dois compostos. Este tipo de material, os nanocompósitos, tem sido estudado por muitos pesquisadores, visando diferentes objetivos e aplicações. Saravanan *et al.* (2015A) estudaram nanocompósitos formados por ZnO/CdO para aplicações na descoloração de corantes, em efluentes têxteis por fotocatalise, e também ácido úrico, por reação eletroquímica avaliada por voltametria cíclica. O mesmo grupo também avaliou a inserção de prata no nanocompósito de ZnO/CdO para aplicação fotocatalítica e também em poluentes de efluentes têxteis (SARAVANAN, *et al.*, 2015B), obtendo alta eficiência na descoloração dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila em ambas as situações.

Nanocompósitos formados por óxidos metálicos e polímeros também estão sendo estudados. Faria *et al.* (2017) sintetizaram nanocompósitos de óxidos de grafeno e prata com o objetivo de prevenir a aderência bacteriana e, conseqüente, formação de biofilmes sobre membranas para osmose. A

aplicação do nanocompósito na membrana de osmose inativou até 80% das *Pseudomonas aeruginosas*, em sua superfície, mostrando-se eficiente no controle da formação de biofilmes desses organismos.

Irimpan *et al.* (2008a) oferece uma explicação para o aumento da eficiência observada nos compósitos: a redução do *bandgap*. Nos compósitos formados por óxidos semicondutores, essa redução pode ocorrer por dois fenômenos: deslocamento da parte superior da banda de valência ou da parte inferior da banda de condução. Ambos promovidos pela interação entre os óxidos, a qual seria responsável pela inserção de grande número de níveis discretos de energia, formando bandas adjacentes às já existentes. Esses autores afirmam ainda que a interação entre os óxidos pode promover aumento da concentração dos portadores de carga e também adiamento da sua recombinação.

Para este estudo, foram sintetizados nanocompósitos formados pela associação do óxido de titânio com óxido de cobre, óxido de titânio com óxido de zinco e óxido de titânio com óxido de zircônio. A seleção dos óxidos, que juntamente com o óxido de titânio formaria os nanocompósitos, se deu pelos *bandgaps* desses óxidos: 2,0 eV (CuO), 3,3 eV (ZnO) e 5,7 eV (ZrO₂); respectivamente, menor, próximo e maior que o *bandgap* do TiO₂ (3,2 eV). Os nanocompósitos foram sintetizados por dois processos distintos Sol-gel e Poliol, escolhidos pela simplicidade do método e por gerarem os óxidos nas fases cristalinas desejadas, mesmo que após tratamento térmico.

Acreditava-se que as diferenças nos *bandgaps* dos óxidos individuais poderiam influenciar benéficamente a absorção de luz na faixa visível do espectro, gerando um aumento na densidade dos portadores de carga, em

particular o nanompósito com cobre, já que este é o único dentre os três que confere cor ao material final. Isto poderia resultar num incremento na ação fotocatalítica do nanocompósito.

Por outro lado, a própria presença dos metais selecionados para compor os nanocompósitos juntamente com o óxido de titânio, bem como as diferenças dos raios iônicos dos pares metálicos que formariam os nanocompósitos, poderiam ser fatores de geração de defeitos. O que poderia resultar em cristalitos menores, com superfície mais irregular e, por consequência, em uma área superficial específica maior, o que também poderia gerar um incremento na atividade fotocatalítica.

6. CONCLUSÃO

A rota de síntese mostrou ser um dos fatores determinantes das propriedades microestruturais do material, seja óxido ou compósito. A característica de extensa área superficial proporcionada pelo método Sol-gel, sempre maior do que a do respectivo material obtido por Poliol, foi confirmada pelas medidas de adsorção de nitrogênio. Contudo, a presença de zircônio impôs uma microestrutura também de extensa área superficial específica no compósito obtido por Poliol, aumentando esta em mais de 10 vezes, se comparado a do TiO_2 obtido pelo mesmo método.

A síntese dos compósitos pelo método Sol-gel impôs uma limitação na proporção do segundo componente, o que impediu a comparação entre as sínteses em igualdade de proporção, além da impossibilidade de confecção individual de cada um dos óxidos estudados, exceto o de titânio.

A espectroscopia de raios X evidenciou que o comportamento de cada componente, dentro do compósito, é diferenciado daquele observado para cada óxido individualmente. Além disso, independentemente do método, a síntese simultânea, nos compósitos, dificulta o processo de ordenamento dos íons e a formação das fases cristalinas, observada pelo deslocamento da cristalização de cada fase para temperaturas aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$ mais altas.

Os tamanhos médios dos cristalitos dos compósitos, de ambos os processos de síntese, foram estimados pela equação de Scherrer como menores do que aqueles observados para os óxidos preparados isoladamente. Nos xerogéis, tal fato é atribuído ao desordenamento devido a incorporação do segundo metal na matriz do óxido de titânio, retardando a sua cristalização. No método Poliol, a causa desta redução pode estar relacionada à síntese simultânea que desacelera o crescimento dos núcleos precipitados, devido à modificação do meio reacional, que passa a oferecer barreiras a livre difusão do mesmo metal.

Com relação à microestrutura observada por microscopia de varredura, os xerogéis apresentaram leve diferenciação estrutural ou composicional entre os compósitos, e uma nítida subestrutura contida em cada agregado. Enquanto

a microestrutura dos compósitos preparados por Poliol é própria de cada par de óxidos. Porém, sempre baseada em placas micrométricas, residuais do glicolato de titânio, envoltas em partículas muito menores atribuídas ao segundo óxido.

A presença de cobre e zinco tiveram efeitos opostos na área superficial dos materiais, de acordo com o método de síntese e comparados com a do TiO_2 obtido pelo mesmo método. A presença de ZnO , aparentemente, revestindo as partículas de TiO_2 pode ter reduzido as imperfeições da superfície, conseqüentemente, a área superficial. No xerogel contendo titânio e cobre, a presença deste reduziu a faixa de distribuição de poros e deslocou a concentração para poros de maior volume; poros maiores e em menor número podem ser a causa da redução da área superficial.

A espectroscopia Raman corroborou a estimativa de dimensões nanométricas dos cristalitos obtidos por ambos os métodos. A técnica também se mostrou importante ao possibilitar a confirmação, embora com bandas deslocadas, da presença do CuO no compósito STiCu500.

A presença de matéria orgânica residual em todos os materiais sintetizados, por ambos os métodos, após tratamento a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, foi confirmada pela espectroscopia de infravermelho. Porém, a presença desses resíduos, aparentemente, não afetou significativamente os *bandgaps* dos materiais sintetizados, tendo em vista que os valores obtidos para aqueles preparados isoladamente ficaram próximos aos relatados na literatura para materiais não nanoestruturados.

A maioria das caracterizações, bem como os testes da atividade fotocatalítica foram restritos aos materiais tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Contudo, poderão ser reveladas propriedades aprimoradas e outras curvas de descoloração do corante para tratamentos térmicos otimizados.

Os testes de fotocatalise indicaram efeito sinérgico dos óxidos no compósito $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparado pela rota Sol-gel, o qual promoveu descoloração superior a 99 % do azul de metileno em 120 minutos. Embora a mesma taxa de descoloração tenha sido alcançada pelo STi500 e pelo STiZn500, após esse mesmo tempo, o STiZr500 exibiu maior velocidade reacional. A maior diferença ocorreu em 30 min de irradiação quando o STiZr500 alcançou cerca de 71%, enquanto o STi500 alcançava

aproximadamente 67 %. Este incremento, na atividade fotocatalítica, pode ser atribuído ao fato da presença de 5 % de zircônio ter elevado a área superficial específica do material em 43,5 %.

Excepcionalmente, entre os óxidos isolados preparados por Poliol, o óxido de zinco mostrou alta atividade fotocatalítica quando comparado com o dióxido de titânio preparado por este método. Seu desempenho foi 150 % maior, embora possua área superficial específica cerca de 60 % maior que a do TiO_2 . Seu avançado grau de cristalinidade e seu *bandgap* adequado podem ser a razão deste bom desempenho.

O PCu500 e o PTiZn500 não apresentaram atividade fotocatalítica significativa. Entre as possíveis causas, destacam-se: a baixa cristalinidade do PTiZn500 e o favorecimento da recombinação elétron-lacuna ocorrida no PCu500 devido ao seu *bandgap*.

Como se pode concluir, a atividade fotocatalítica dos compósitos não corresponde a soma das atividades individuais de cada componente. Porém, é resultante da interação entre os óxidos, que ocorre por contato físico ou por proximidade das bandas eletrônicas, ou pelas duas formas.

De maneira geral, observou-se que o método Sol-gel produz materiais com alta atividade catalítica, exceto o que contém cobre. Por outro lado, os compósitos produzidos pelo método Poliol, na proporção de 1:1, e tratados a 500 °C, embora tenham apresentado atividades fotocatalíticas significativas, 27,0 % para PTiCu500 e 41,3 % para o PTiZr500, ficaram abaixo do desempenho observado para o TiO_2 produzido pelo mesmo método. Uma indicação para esta ocorrência seria a baixa cristalinidade provocada pela síntese simultânea e não superada pelo tratamento térmico aplicado. Contudo, este método de síntese pode ainda ser relevante para a fotocatalise submetendo os materiais a tratamentos térmicos mais adequados. Ensaio com os mesmos materiais em dispositivos tais como baterias de íon lítio ou células fotovoltaicas ainda podem indicar sua viabilidade.

REFERÊNCIAS

- Abdel-Messih, M. F.; Ahmed, M. A.; El-Sayed, A. S. Photocatalytic decolorization of rhodamine B dye using novel mesoporous SnO₂-TiO₂ nano mixed oxides prepared by sol-gel method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 260 p. 1-8, 2013.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo Sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 89-95, 2004.
- ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 13226-13239, 1996.
- ATIMTAY, A.T.; HARRISON, D. P. **Desulfurization of hot coal gas**. Berlin: Springer, 1998. p. 300.
- BAPTISTA, D. F. **Fabricação e caracterização de estruturas periódicas de TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física). Universidade de Aveiro. Aveiro/Portugal. 2012.
- BEIGI, H.; BINDU, V. H.; HAMOON, H. Z. R.; RAO, K. V. Low temperature synthesis and characterization of ZnTiO₃ by Sol-gel method. **J. Nano-Electron. Phys**, v. 3, n. 1, p. 47-52, 2011.
- BERCOVICH, C.; SMILANSKY, U.; FARMELO, G. P. Demonstration of classical chaotic scattering. **Eur. J. Phys.**, n. 12, p. 122-128, 1991.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 73-75, 1998.
- BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Física), UFMG, Belo Horizonte/MG, 2008.
- BREVE, J. C. de S. **Síntese e caracterização do compósito SnO₂/TiO₂ nanoestruturado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru/SP, 2014.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p. 309 – 319, 1938.
- BUSHROA, A. R.; RAHBARI, R. G.; MASJUKI, H. H.; MUHAMAD, M.R. Approximation of crystallite size and microstrain via XRD line broadening analysis in TiSiN thin films. **Vacuum**, v. 86, p. 1107-1112, 2012.

CALLEJA, J. M.; CARDONA, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B*, v. 16, n. 8, p. 3753-3761, 1977.

CAMPOS, L. C. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor.** Dissertação (Mestrado em Física). UFMG, Belo Horizonte/MG, 2006.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Sol. State Chem*, n. 32, pp. 33-177, 2004.

CARRASCO, V E E **Estudo por espectroscopia Raman de efeitos de localização das excitações elementares em super-redes e em ligas dopadas.** Tese (Doutorado em Física). UFSCar, São Carlos/SP, 2005.

CIENFUEGOS, Freddy; VAITSMAN, Delmo. **Análise Instrumental.** Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

CHEN, W. et al. Polyol Synthesis and Chemical Conversion of Cu₂O nanospheres. *Nano Res.*, v. 5(5), p. 320–326, 2012.

COLMENARES, J. C.; ARAMENDÍA, M. A., MARINAS, A.; MARINAS, J. M., URBANO, F. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A: General*, v. 306, p. 20–127, 2006.

COSTA, S. V. **Construção de células solares sensibilizadas por corante a partir de nanoestruturas de ZnO obtidas por método hidrotermal.** Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade Federal do ABC, Santo André/SP, 2011.

CRAIEVICH, A. F.; DOS SANTOS, DAYSE I.; AEGERTER, M. A.; LOURS, T.; ZARZYCKI, J. Structural study of fractal silica humid gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 100 (1-3), 424-28, 1988.

DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO, LTD. **Zirconium oxide.** Disponível em: <http://www.dkkk.co.jp/english/products_e/>. Acesso em: 10 out. 2012.

DAKHLAOU, A.; JENDOUBI, M.; SMIRI, L. S.; KANAIEV, A.; JOUINI, N. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology. *Journal of Crystal Growth*, v. 311, p. 3989-3996, 2009.

DANTAS, N. O. **A influência da pressão e da temperatura na emissão de luz do ZnO.** Dissertação (Mestrado em Física). UFSe, São Cristóvão/SE, 2008.

DECREMPS, F. et al. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. *Physical Review B*, v. 65, p. 092101-1 – 092101-4, 2002.

DOS SANTOS, D. I.; AEGERTER, M. A.; CRAIEVICH, A. F.; LOURS, T.;

ZARZYCKI, J. Structural studies of fractal silica aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 95&96 Part II, 1143-1150, 1987.

DULUB, O.; BATZILLN, M.; SOLOVEV, S.; LOGINOVA, E.; ALCHAGIROV, A.; MADEY, T. E.; DIEBOLD, U. Electron-induced oxygen desorption from the TiO₂ (011)-2x1 surface leads to self-organized vacancies. **Science**, n. 317, pp. 1052-1056, 2007.

DUTTA, S.; CHATTOPADHYAY, S.; SUTRADHAR, M.; SARKAR, A.; CHAKRABARTI, M.; SANYAL, D.; JANA, D., Defects and the optical absorption in nanocrystalline ZnO. **J. Phys.:** Condens. Matter, v. 19, 236218, p. 1-11, 2007.

DZIMBEG-MALCIC, V. Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper. **Technical Gazette**, v. 18, n. 1, p. 117-124, 2011.

EL-ATAB, N.; ULUSOY, T. G.; GHOBADI, A.; SUH, J.; ISLAM, R.; OKYAY, A. K.; SARASWAT, K.; NAYFEH, A. Cubic-phase zirconia nano-island growth using atomic layer deposition and application in low-power charge-trapping nonvolatile-memory devices. **Nanotechnology**, v. 28, 445201.1-10, 2017.

FARIA, A. F.; LIU, C.; XIE, M.; PERREAULT, F.; NGHIEM, L. D.; MA, J.; ELIMELECH, M. Thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with graphene oxide–silver nanocomposites for biofouling control. **Journal of Membrane Science**, v. 525, p. 146–156, 2017.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, Issue 5358, pp. 37-38, 1972.

GALLINO, F.; VALENTIN, C. D.; PACCHIONI, G. Bandgap engineering of bulk ZrO₂ by Ti doping. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 17667–17675, 2011.

GEORGESCU, D. **The study of some TiO₂ aerogels**, PhD Thesis Summary, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, 2011.

GERAKINES, P. A.; SCHUTTE, W. A.; GREENBERG, J. M.; DISHOECK, E. F. The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. **Astronomy and Astrophysics**, p. 1-17, 1995.

GOLDENBLUM, A.; MARIAN, A. B.; TEODORESCU, V. Optical properties of ZnO nanocrystallites embedded in a gold-oxide matrix. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 8, p. 2129-2132, 2006.

GROEN, J. C.; PEFFER, G. L. A. A. & PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro and mesoporous materials: pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Material**, v. 60, pp. 1-17, 2003.

HAGEMANN, H.; BILL, H.; SADOWSKIB, W.; WALKER, E.; FRANÇOIS, M. Raman spectra of single crystal CuO. **Solid State Communications**, v. 73. n.

6, p. 447-451, 1990.

HAN, M. Y.; HUANG, W.; CHEW, C. H.; GAN, L. M.; ZHANG, X. J.; JI, W. Large nonlinear absorption in coated $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CdS}$ nanoparticles by inverse microemulsion. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 1884-1887, 1998.

HANZL, E. R. **Novas rotas de síntese de óxido de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método Sol-gel por template com surfactantes**. Dissertação (Mestrado em Química). USP, São Paulo/SP, 2009.

HASSAN, M. S.; AMNA, T.; KIM, H. Y.; KHIL, M. Enhanced bactericidal effect of novel CuO/TiO_2 composite nanorods and a mechanism thereof. **Composites: Part B**, v. 45, p. 904-910, 2013.

HELAÏLI, N.; BESSEKHOUDA, Y.; BOUGUELIAA, A.; TRARI, M. Visible light degradation of orange II using $x\text{Cu}_y\text{O}_z/\text{TiO}_2$ heterojunctions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, pp. 484 - 492, 2009.

HICHOU, A. E.; BOUGRINE, A.; BUBENDORFF, J. L.; EBOU, J.; ADDOU, M.; TROYON, M. Structural, optical and cathodoluminescence characteristics of sprayed undoped and fluorine-doped ZnO thin films. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 17, p. 607-613, 2002.

HO, J. H.; VOOK, R.W. Misfit dislocations in the epitaxial (111) $\text{Cu}_2\text{O}/(111)$ Cu system. **Philos. Mag**, v. 36, p. 1051-1062, 1977.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios de análise instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HONG, R.; PAN, T.; QIAN, J.; LI, H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, p. 71-81, 2006.

HOSONO, E.; KIMURA, T.; IMAI, H. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p.71-79, 2004.

IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Luminescence tuning and enhanced nonlinear optical properties of nanocomposites of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 324, p. 99-104, 2008(a).

IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Nonlinear optical characteristics of nanocomposites of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. **Optical Materials**, v. 31, p. 361-365, 2008(b).

JIANG, X.; WANG, Y.; HERRICKS, T., XIA, Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 695-703, 2004.

KAMMORI, O.; YAMAGUCHI, N.; SATO K. **The infrared absorption spectra**

of metal oxides. National Aeronautics and Space Administration: Washington/DC, 1968.

KHAN, A. Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures. **Journal of the Pakistan Materials Society**, v. 4, p. 5-9, 2010.

KRISHNAN, K.; KRISHNAN, R. S. Raman and infrared spectra of ethylene glycol, **The Bangalore Press**, v. 397-66, p. 112-120, 1966.

KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N. Screen printed nanosized ZnO thick film. **Materials Science Bulletin**, v. 28, p. 239-242, 2005.

KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium diode as catalyst. **Water Research**, v. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.

KUMAR, A.; ROUT, L.; ACHARY L. S. K.; MOHANTY, A.; MARPALLY, J.; CHAND, P. K.; DASH, P. Design of binary SnO₂-CuO nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of malachite green dye. **AIP Conf. Proc.**, 1724, p. 020027-1–020027-7, 2016.

KUMARI, L. et al. Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. **Ceramics International**, v. 35, p. 2401–2408, 2009.

KUZNETSOVA, N.I.; KUZNETSOVA, L.I.; DETUSHEVA, L.G.; LIKHOLOBOV, V.A.; PEZ, G.P.; CHENG, H. Amination of benzene and toluene with hydroxylamine in the presence of transition metal redox catalysts. **J. Mol. Catal. A**, v. 161, p. 1-9, 2000.

LEE, B.; KOMARNENI, S., **Chemical Processing of Ceramics**, 2nd Edition, Taylor & Francis CRC, Boca Raton, 2005.

LEE, S.; JEONG, S.; KIM, D.; HWANG, S.; JEON, M.; MOON, J. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. **Superlattices and Microstructures**, v. 43, p. 330-339, 2008.

LEICHTWEISS, T.; HENNING, R. A.; KOETTGEN, J.; SCHMIDT, R. M.; HOLLANDER, B.; MARTIN, M.; WUTTIGCE, M.; JANEK, J. Amorphous and highly nonstoichiometric titania (TiO_x) thin films close to metal-like conductivity. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, p. 6631-6640, 2014.

LEONEL, L. V. **Síntese e caracterização de compósitos titanato de bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método Sol-gel.** Tese (Doutorado em Ciências-Química). UFMG, Belo Horizonte/MG, 2010.

LI, Q.; LIU, B.; LI, Y.; LIU, R.; LI, X.; LI, D. Ethylene glycol-mediated synthesis of nanoporous anatase TiO₂ rods and rutile TiO₂ self-assembly chrysanthemums. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 471, p. 477-480, 2009.

LIN, H. Y.; CHOU, Y. Y.; CHENG, C. L.; CHEN, Y. F. Giant enhancement of band edge emission based on ZnO/TiO₂ nanocomposites. **Optics Express**, v. 15, p. 13832-13837, 2007.

LO, K. J.; LIAO, H. Y.; CHENG, H. W.; LIN, W. C.; YU, B. Y.; SHYUE, J. J.; CHANG, C. C. Polyol synthesis of polycrystalline cuprous oxide nanoribbons and their growth chemistry. **J Nanopart Res**, v. 13, p. 669–682, 2011.

LOURS, T.; ZARZYCKI, J.; CRAIEVICH, A. F.; DOS SANTOS, D. I.; AEGERTER, M. A. A SAXS study of kinetics of aggregation of silica sols. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, p. 207-210, 1988.

MACHADO, J. K. de F. B.; MARÇAL, A. L.; de LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ormosil) obtidos por Sol-gel com potencial uso como filtro solar. **Química Nova**, v. 34, p. 945-949, 2011.

MAKHLOUF, A. S. H.; SCHARNWEBER, D. **Handbook of nanoceramic and nanocomposite coatings and materials**. Waltham, MA, USA: Elsevier, 2015.

MCGUIRE, K.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L.; MILKIE, D.; MENÉNDEZ, J.; RAO, A. M. Raman studies of semiconducting oxide nanobelts. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, p. 1-4, 2002.

MIKHAILOV, M. M.; VEREVKIN, A. C. The variation of bandgap width in zirconium oxide powders on grinding. **Russian Physics Journal**, v. 47, n. 6, p. 600-604, 2004.

MILLER, D. J.; HETTINGER, J. D.; CHIARELLO, R. P.; KIM, H. K. Epitaxial growth of Cu₂O films on MgO by sputtering. **J. Mater. Res.**, v. 7, p. 2828-2832, 1992.

MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I. P.; O'NEIL, S. A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. **J. Photochem. and Photobio. A**, v. 160, pp. 185-194, 2003.

MODESTO JUNIOR, O.; HAMMER, P.; NOGUEIRA, R. F. P. Gas phase photocatalytic bacteria inactivation using metal modified TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 253, p. 38–44, 2013.

MOHAGHEGHIAN, A.; KARIMI, S.; YANG, J.; SHIRZAD-SIBONI M. Photocatalytic degradation of a textile dye by Illuminated tungsten Oxide nanopowder. **J. Adv. Oxid. Technol.** v. 18, n. 1, p. 61-68, 2015.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F.. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. **Caderno Temático**, v. 04. Campinas: UNICAMP, 2005.

MORAES, S. B. de; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de

nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Quim. Nova**, v. 37, n.1, p. 18-21, 2014.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; RIBEIRO, S. J. L.; GERALDO, V. *Poole-Frenkel effect in Er doped SnO₂ thin films deposited by Sol-gel-dip-coating*. **Phys. Stat. Sol. (a)**, v. 202, n. 2, p. 301–308, 2005.

MURADOR FILHO, A. **Síntese e caracterização de ZnO/TiO₂ nanoestruturado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru/SP, 2012.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**, quarta edição, New York: John Wiley & Son, 1986.

NA-PHATTALUNG, S.; SMITH, M.F.; KIM, K.; DU, M.-H.; WEI, S.-H.; ZHANG, S.B.; LIMPIJUMNONG, S. *First-principles study of native defects in anatase TiO₂*. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 125201-6, 2006.

NAUMENKO, A. P.; BEREZOVSKA, N. I.; BILYI, M. M.; SHEVCHENKO, O. V. *Vibrational analysis and Raman spectra of tetragonal zirconia*. **Physics and Chemistry of solid state**, v. 9, n. 1, p. 121-125, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOWOTNY, J.; BAK, T.; NOWOTNY, M. K.; SHEPPARD, L. R. *Titanium dioxide for solar-hydrogen II: defect chemistry*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2630–2643, 2007.

NOWOTNY, M. K.; SHEPPARD, L. R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. *Defect chemistry of titanium dioxide: application of defect engineering in processing of TiO₂ - based photocatalysts*. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 5275-5300, 2008.

OGWU, A. A. et al. *Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering*. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 24, p. 172-177, 2007.

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

OKU, T.; MOTOYOSHI, R.; FUJIMOTO, K.; AKIYAMA T.; JEYADEVAN, B.; CUYA, J. *Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p.1206–1211, 2011.

OLIVEIRA, R. de M. **Desenvolvimento de elementos sensores de cerâmicas porosas de ZrO₂-TiO₂ para aplicação no monitoramento do conteúdo de água em solos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais). INPE, São José dos Campos, 2010.

PHONTHAMMACHAI, N.; CHAIRASSAMEEWONG, T.; GULARI, E.; JAMIESON, A. M.; WONGKASEMJIT, S. Oxide one pot synthesis of a novel titanium glycolate and its pyrolysis. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 12, p. 23-28, 2002.

POUL, L. et al. Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: a versatile route related to the Sol-gel process. **Journal of Sol-gel science and technology**, v. 26, p. 261–265. 2003.

PRIYA, S.; ROBICHAUD, J.; MÉTHOD, M. C.; BALAJI, S.; EHRMAN, J. M.; SU, B. L.; DJAOUED, Y. Transformation of microporous titanium glycolate nanorods into mesoporous anatase titania nanorods by hot water treatment. **Journal Of Materials Science**, v. 44, p. 6470-6483, 2009.

RAGHAV, R. AGGARWAL, P.; SRIVASTAVA, S. Tailoring oxides of copper-Cu₂O and CuO nanoparticles and evaluation of organic dyes degradation. **AIP Conf. Proc.**, v. 1724, p. 020078-1–020078-5, 2016.

RAY, S. C. Preparation of copper oxide thin film by the Sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 68, p. 307-312, 2001.

REN, G.; HU, D.; CHENG, E. W. C.; VARGAS-REUSC, M. A.; REIP, P.; ALLAKER, R. P. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 33, p. 587–590, 2009.

RIBEIRO, M. A.; NEIVA, L. S.; MAIA, D. F.; OLIVEIRA, J. B. L. DE; GAMA, L. Síntese do TiO₂ dopado com Zr por meio do método Pechini: avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 7, n. 2, p. 111-116, 2012.

RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂**. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais). USP, São Carlos/SP, 2001.

ROUQUEROLT, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

SANTANA, M. de F. S de; et al. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, n. 3, p. 261-273, 2012.

SANTOS, T. da S. **Micro-Nanocompósitos de Al₂O₃/NbC/WC e Al₂O₃/NbC/TaC**. Dissertação (Mestrado em Ciências- Tecnologia Nuclear) IPEN, São paulo/SP, 2014.

SARAVANAN, R.; GRACIA, F.; KHAN, M. M.; POORNIMA, V.; GUPTA, V. K.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. ZnO/CdO nanocomposites for textile effluent degradation and electrochemical detection. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 374–380, 2015(a).

SARAVANAN, R.; KHAN, M. M.; GUPTA, V. K.; MOSQUERA, E.; GRACIA, F.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 452, p. 126–133, 2015(b).

SASIKALA, R.; SHIROLE, A.; SUDARSAN, V.; SAKUNTALA, T.; SUDAKAR, C.; NAIK, R.; BHARADWAJ, S. R. Highly dispersed phase of SnO₂ on TiO₂ nanoparticles synthesized by Poliol-mediated route: Photocatalytic activity for hydrogen generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3621-3630, 2009.

SAUER T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). UFSM, Florianópolis/SC, 2006.

SEKINO, T. *Synthesis and Applications of Titanium Oxide Nanotubes*. **Topics in Applied Physics**, v. 117, p. 17–32, 2010.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SHIRKE, B. S.; KORAKE, P. V.; HANKARE, P. P.; BAMANE, S. R.; GARADKAR, K. M. Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 22, p. 821–824, 2011.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Quim. Nova**, v. 33 [1], p. 85-89, 2010.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6 ed. Rio de Janeiro/RJ: LTC, 2000.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

STREHLOW, W. H.; COOK, E. L. *Compilation of energy bandgaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators*. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 2 [1], p. 163-199, 1973.

STROPA, J. M. **Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO₂ suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida**. Dissertação (Mestrado em Química).

UFMS, Campo Grande/MS, 2013.

SUTANTO, H.; NURHASANAH, L.; HIDAYANTO, E.; WIBOWO, S.; HADIYANTO. *Synthesis and characterization of ZnO:TiO₂ nanocomposites thin films deposited on glass substrate by Sol-gel spray coating technique. AIP Conference Proceedings*, v. 1699, p. 040005-1 - 040005-7, 2015.

TAYADE, R. J.; NATARAJAN, T. S.; BAJAJ, H. C. *Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 10262–10267, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, p. 808-818, 2001.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem.* v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.

TOMAR, L. J.; CHAKRABARTY, B. S. *Synthesis, structural and optical properties of TiO₂-ZrO₂ nanocomposite by hydrothermal method. Adv. Mat. Lett.*, v. 4[1], p. 64-67, 2013.

UCLÉS, A.; LÓPEZ, S. H.; HERNANDO, M. D.; ROSAL, R.; FERRER, C.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. *Application of zirconium dioxide nanoparticle sorbent for the clean-up step in post-harvest pesticide residue analysis. Talanta*, v. 144, p. 51–61, 2015.

UEKAWA, N.; SUZUKI, M.; OHMIYA, T.; MORI, F.; WU, Y. J.; KAKEGAWA, K. *Synthesis of rutile and anatase TiO₂ nanoparticles from Ti-peroxy compound aqueous solution with polyols. Journal of Materials Research*, v. 18, p. 797-803, 2003.

UEKAWA, N.; ENDO, N.; ISHII, K.; KOJIMA, T.; KAKEGAWA, K. *Characterization of titanium oxide nanoparticles obtained by hydrolysis reaction of ethylene glycol solution of alkoxide. Journal of Nanotechnology*, v. 2012, p. 1-8, 2012.

VAÍZOĞULLAR, A. I.; BALCI, A.; UĞURLU, M.; KARAOĞLU, M. H. *Synthesis of TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ composite microspheres and their photo-catalytic degradation of methylene blue. AKU J. Sci. Eng.* v. 16, p. 54-60, 2016.

VALENTE, J. P. S. et al. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO/TiO₂ obtido via Sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética Química*, v. 30, n. 4, p. 7-13, 2005.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo Sol-gel.** Tese (Doutorado em Ciências-Química). UFMG, Belo Horizonte/MG, 2011.

VIANA NETO, B. C. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa**. Dissertação (Mestrado em Física). UFC, Fortaleza, 2006.

VISHWAS, M.; RAO, K. N.; PHANI, A. R.; GOWDA, K. V. A. Sol-gel synthesis and optical characterization of nano-crystalline ZnTiO₃ thin films. **J Opt**, v. 41(1), p. 60-64, 2012.

VOHRA, A. et al. Enhanced photocatalytic disinfection of indoor air. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p. 57-65, 2006.

WANG, D.; YU, R.; KUMADA, N.; KINOMURA, N. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel one-dimensional titanium glycolate complex single crystal: Ti(OCH₂CH₂O)₂. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 2008-2012, 1999.

WANG, Y.; ZHANG, L.; LI, S.; JENA, P. Polyol-mediated synthesis of ultrafine TiO₂ nanocrystals and tailored physiochemical properties by Ni doping. **Journal of Physics and Chemistry C**, v. 113, p. 9210-9217, 2009.

Wang, Y.; Ganeshraja, A. S.; Jin, C.; Zhu, K.; Wang, J. One-pot synthesis visible-light-active TiO₂ photocatalysts at low temperature by peroxotitanium complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 765, p. 551-559, 2018.

WANG Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 829-858, 2004.

WU, L.; XING, J.; HOU, Y.; XIAO, F. Y.; LI, Z.; YANG, H. G. Fabrication of regular ZnO/TiO₂ heterojunctions with enhanced photocatalytic properties. **Chem. Eur. J.**, n. 19, pp. 8393 - 8396, 2013.

XU, J. F.; JI, W.; SHEN, Z. X.; LI, W. S.; TANG, S. H.; YE, X. R.; JIA, D. Z.; XIN, X. Q. Raman spectra of CuO nanocrystals. **J. Raman Spectrosc**, v. 30, p. 413-415, 1999.

XU, C. Y.; ZHANG, P. X.; YAN, L. Blue shift of Raman peak from coated TiO₂ nanoparticles. **J. of Raman Spectroscopy**, v. 32, p. 862-865, 2001.

YANG, Y., SHI, H., LI, W., XIAO, H., LUO, Y., FU, S., LIU, T. Tunable photoluminescent properties of novel transparent CdSe-QD/silicone nanocomposites. **Composites Science and Technology**, n. 71, p. 1652-1658, 2011.

YU, H. K.; EUN, T. H.; Yi, G.; YANG, S. Multi-faceted titanium glycolate and titania structures from room-temperature polyol process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 175-182, 2007.

ZANATTA, C. S. **Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bauru,

2009.

ZHANG, W. F. *et al.* Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals. **Appl. Phys.**, v. 70, p. 261–265, 2000.

ZHANG, F-B; LI, H-L. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanofibres. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 80–82, 2007.

ZHANG, J. *et al.* Synthesis, surface morphology, and photoluminescence properties of anatase iron-doped titanium dioxide nano-crystalline films. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 13096–13105, 2011.

ZOU, W.; ZHU, J.; SUN, Y.; WANG, X. Depositing ZnO nanoparticles onto graphene in a polyol system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 617-620, 2011.