

Artigo

Síntese e Desempenho Fotocatalítico de Esferas Macroporosas de Sílica Revestidas com Dióxido de Titânio

Salgado, B. C. B.;* Valentini, A.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (6), 2291-2310. Data de publicação na Web: 5 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>**Synthesis and Photocatalytic Performance of Macroporous Spheres of Silica Coated with Titanium Dioxide**

Abstract: SiO₂ spheres containing TiO₂ were synthesized via hybrid process applying chitosan as template and subsequent impregnation of titanium (SiO₂@TiO₂). The spheres were characterized by XRF, XRD and gas adsorption /desorption of N₂. The presence of crystallites of anatase and a predominantly macroporous distribution of pore diameter was observed. The photocatalytic performance was measured by photodegradation of methylene blue (MB) using a source of UV radiation. Because of the ease of recovery and low loss of catalytic efficiency after recycling, SiO₂@TiO₂ spheres showed attractive from the perspective of photocatalytic applications.

Keywords: Adsorption; Photocatalysis; Spheres; Methylene Blue.

Resumo

Esferas de SiO₂ contendo TiO₂ foram sintetizadas através de processo híbrido aplicando-se quitosana como direcionador de estrutura, e posterior impregnação de isopropóxido de titânio (SiO₂@TiO₂). As esferas foram caracterizadas por FRX, DRX, e isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Foi observada a presença de cristalitos de anatase, e uma distribuição predominantemente macroporosa de diâmetro de poros. O desempenho fotocatalítico foi mensurado pela fotodegradação do azul de metileno (AM) empregando uma fonte de radiação UV. Devido à facilidade de recuperação e baixa perda de eficiência catalítica após reciclagem, as esferas de SiO₂@TiO₂ se mostraram atrativas a partir da perspectiva de aplicações fotocatalíticas.

Palavras-chave: Adsorção; Fotocatálise; Esferas; Azul de Metileno.

* Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus do Pici, CEP 60455-970, Fortaleza-CE, Brasil.

✉ brunocesar@ifce.edu.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150136](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150136)

Síntese e Desempenho Fotocatalítico de Esferas Macroporosas de Sílica Revestidas com Dióxido de Titânio

Bruno César B. Salgado,* Antoninho Valentini

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Campus do Pici, CEP 60455-970, Fortaleza-CE, Brasil.

* brunocesar@ifce.edu.br

Recebido em 3 de março de 2015. Aceito para publicação em 26 de junho de 2015

1. Introdução

2. Metodologia

2.1. Síntese das Esferas de SiO₂ Revestidas com TiO₂

2.1. Caracterização do Fotocatalisador

2.3. Teste de Atividade Fotocatalítica

3. Resultados e Discussão

3.1. Difração de Raios-X

3.2. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

3.3. Estudos de Adsorção

3.4. Atividade Fotocatalítica

4. Conclusões

1. Introdução

A fotocatalise heterogênea tem sido extensivamente estudada como um método alternativo para remoção de poluentes presentes em sistemas aquosos.¹⁻⁴ Uma ampla faixa de contaminantes orgânicos, incluindo corantes,⁵ fármacos,² pesticidas,¹ compostos fenólicos⁶ e hidrocarbonetos poliaromáticos,⁷ são eficientemente degradados por fotocatalise heterogênea.

O processo fotocatalítico tem início quando um fóton com energia equivalente ou maior que a *band gap* do semicondutor (SC) incide sobre ele, promovendo um

elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando o par elétron/lacuna (e^-/h^+). O par e^-/h^+ pode se recombinar ou reagir com espécies doadoras ou aceptoras de elétrons. O oxigênio molecular (O₂), dissolvido em meio aquoso, quando adsorvido na superfície do semicondutor pode ser reduzido ao ânion radical superóxido (O₂^{•-}) na banda de condução, enquanto que a lacuna foto gerada, h_{vb}^+ , possui potencial para oxidar íons hidroxila (OH⁻) adsorvidos na superfície para gerar radical hidroxila (OH[•]). O radical hidroxila também pode ser produzido a partir do desproporcionamento do O₂^{•-}, produzindo H₂O₂, o qual é reduzido para OH[•].^{8,9,10} A elevada eficiência deste processo é atribuída

a ação da lacuna fotogerada e dos radicais hidroxila, os quais possuem potencial suficiente para degradar contaminantes orgânicos.

Dentre os semicondutores tipicamente usados na fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio (TiO_2), particularmente em sua fase anatase, é o mais empregado devido a vantagens como: não-toxicidade e insolubilidade em água, possibilidade de ativação por luz solar, fotoestabilidade e estabilidade química em ampla faixa de pH.¹¹

O TiO_2 comumente empregado na fotocatalise se encontra em sua forma de pó nanocristalino. Esta morfologia facilita a interação entre o substrato e o catalisador em sistemas aquosos. Entretanto, os processos de separação e recuperação do catalisador são difíceis de serem executados, o que torna restrita sua aplicação.¹²

Para tornar prático o processo de separação, diversos métodos de síntese do TiO_2 para produzir diferentes morfologias e texturas têm sido propostos, incluindo nanotubos, nanobastões e esferas porosas.¹³⁻

¹⁵ A síntese de esferas é explorada a mais tempo; deste modo, se encontra uma vasta publicação de síntese de materiais compostos por TiO_2 , na forma esférica, visando processos fotocatalíticos. Entre as diferentes áreas de aplicação encontra-se: produção de hidrogênio, células solares e degradação de contaminantes orgânicos.¹⁶⁻²⁰

Dois dos principais fatores que afetam a atividade fotocatalítica das esferas de TiO_2 são sua área superficial específica e cristalinidade. Geralmente, um aumento na área superficial e diâmetro e volume de poro resultam em um melhor desempenho catalítico.²¹⁻²³ Maiores áreas superficiais podem ser obtidas com nanopartículas de titânia, entretanto a remoção (ou recuperação) deste material da solução que se encontram é um sério problema após a reação catalítica.²⁴ As esferas de TiO_2 tipicamente possuem elevada área superficial, volume e diâmetro de poros, apresentando estas importantes propriedades do ponto de vista de acessibilidade e uma superior taxa de

transferência de massa de poluentes orgânicos.²⁵ Entretanto, deve-se considerar que o processo fotocatalítico ocorre principalmente na superfície externa, uma vez que é esta a região exposta a incidência dos fótons, os quais podem interagir com o SC.

Portanto, é interessante a síntese de material que possua TiO_2 principalmente em sua superfície externa e que apresente tamanho que possibilite sua recuperação por simples filtragem ou decantação. Deste modo, a dispersão de TiO_2 sobre um suporte com elevada área superficial e porosidade é interessante. Materiais silicosos têm sido aplicados como suporte devido ao fato de serem quimicamente inertes, transparentes a radiação UV e possuírem elevada área superficial.²⁶

Adicionalmente, a elevada área superficial da sílica pode aumentar potencialmente a atividade catalítica por tornar o TiO_2 prontamente disponível na superfície do fotocatalisador mais próximo ao substrato adsorvido.²⁷ Diversos pesquisadores têm atuado na produção de esferas híbridas de sílica-titânia em aplicações fotocatalíticas. Anderson e Bard²⁸ realizaram um estudo comparativo entre esferas de titânio utilizando SiO_2 ou Al_2O_3 como suporte para degradação de fenol. Lee *et al.*²⁹ avaliaram o efeito de impregnações sucessivas de titânio em esferas de SiO_2 na fotocatalise do alaranjado de metila. Kim *et al.*³⁰ estudaram a aplicação de esferas nanoporosas de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ na degradação fotocatalítica do azul de metileno.

Deve ser destacado também que o emprego de um suporte para a dispersão do TiO_2 , pode ser uma estratégia para alcançar melhores performances catalíticas, visto que este é um método simples para aumentar a capacidade de adsorção do TiO_2 . Sabe-se que o processo fotocatalítico se processa efetivamente com a adsorção do substrato na superfície do fotocatalisador. Deste modo, o emprego de um suporte pode facilitar a cinética de adsorção assim como na quantidade de substrato adsorvido.²⁸

Óxidos mistos de sílica-titânia possuem propriedades que podem aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 . Por exemplo, a estabilidade térmica relativamente elevada da sílica pode ser vantajosa em algumas situações.³¹

Uma estratégia para obtenção de esferas porosas é a utilização de substâncias que atuem como agente direcionador para o formato desejado da estrutura. Tal estratégia, extensivamente utilizada no caso de sílica mesoestruturada, inclui o emprego de surfactantes e copolímeros em blocos, emulsões e blocos nanoporosos.³² Pesquisas recentes têm focado a utilização de direcionadores estruturais naturais como alternativa.³³ A quitina, da qual por desacetilação alcalina se obtém a quitosana,³⁴ é um dos biopolímeros mais abundantes da natureza e pode ser encontrado no exoesqueleto de crustáceos, insetos e na parede celular de fungos. A quitosana ((1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosamina), assim obtida, possui propriedades hidrofílicas, atóxicas e biocompatíveis, solubilidade em meio ácido, apresentando diversas aplicações.³⁵ A quitosana também é conhecida pela sua afinidade de interagir com íons metálicos, devido ao grande número grupos ativos hidroxil ($-\text{OH}$) e amino ($-\text{NH}_2$) em sua cadeia, os quais atuam como sítios de coordenação.³⁶ Por estas razões, a quitosana tem sido extensivamente utilizada como direcionador biopolimérico para síntese de diversos materiais.³⁷⁻⁴⁴ A principal propriedade da quitosana que a torna aplicável na síntese de esferas é a sua solubilidade em meio ácido e sua insolubilidade em meio alcalino. Deste modo, se a solução contendo o biopolímero sofrer aumento de pH ($> 6,5$) observa-se precipitação do polímero. No entanto, se a solução (pH inferior a 5) contendo quitosana for gotejada em solução de pH acima de 6,5, sob agitação apropriada, será observada a formação de esferas do biopolímero.^{45,46}

Deste modo, como alternativa aos métodos de síntese reportados na literatura, e visando dar sequência ao estudo do

método de síntese de esferas de óxidos através do emprego do biopolímero quitosana⁴⁷, é apresentado agora a síntese de esferas de dióxido de silício (SiO_2) revestidas com dióxido de titânio (TiO_2). As esferas foram produzidas usando o biopolímero quitosana como agente direcionador.^{45,46} A performance fotocatalítica do material sintetizado foi avaliada pela degradação do corante azul de metileno (AM).

2. Metodologia

2.1. Síntese das Esferas de SiO_2 Revestidas com TiO_2

O procedimento de síntese consistiu na preparação de esferas híbridas compostas de quitosana (QTS, D-glucosamina), tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 98 %, Aldrich) e sílica (SiO_2 , Aerosil®, Degussa Evonik)⁴⁶ seguido por calcinação com subsequente impregnação com isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{iPrO})_4$, 97 %, Aldrich) e posterior calcinação.

Para síntese das esferas de SiO_2 , uma solução de QTS (3 %, m/v) foi preparada em ácido acético (5 %, v/v) (99,7 % Vetec). Esta solução foi mantida sob agitação contínua em temperatura ambiente até a completa dispersão do polímero orgânico. Paralelamente, uma solução de TEOS em etanol (95 %, Vetec) foi preparada, seguida da adição de SiO_2 (Aerosil®). Esta dispersão, contendo quantidades equivalente de moles de Si derivadas das duas fontes (TEOS e SiO_2), foi adicionada à solução de QTS, sob agitação constante, formando a mistura QTS-Si em uma razão molar de 1 para 1,5. A mistura QTS-Si foi gotejada em uma solução aquosa de NH_4OH (30 % Vetec) com o auxílio de uma bomba peristáltica. As esferas gelatinosas permaneceram na solução de NH_4OH por 12 horas, sendo posteriormente removidas e secas a temperatura ambiente por 72 horas. Posteriormente as esferas foram calcinadas a 550 °C sob fluxo de ar por 3 horas, com uma

taxa de aquecimento de 5 °C/min. Este procedimento removeu o material orgânico, formando as esferas de SiO₂.

Para a síntese do fotocatalisador, 1,0 mL de Ti(iPrO)₄ foi dissolvido em 20,0 mL de álcool isopropílico contendo 1,0 g de esferas de sílica. A impregnação ocorreu por 24 horas sob agitação constante. As esferas foram removidas e secas por 24 horas a temperatura ambiente. A cristalização do dióxido de titânio ocorreu por calcinação a 500 °C por 3 horas em uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. As esferas produzidas por este método foram denominadas como SiO₂@TiO₂.

2.2. Caracterização do Fotocatalisador

A composição das esferas sintetizadas foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), trabalhando a 40 kV e 1,0 mA. A identificação das fases cristalinas foi realizada por difração de raios-X (DRX) executada em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD. As medidas foram obtidas em um intervalo angular de 10-90° (2θ) usando fonte radiante de Cu Kα (40 kV e 45 mA). A área superficial específica (método BET) das amostras foi determinada a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂, com as amostras sendo previamente degaseificadas sob pressão reduzida a 200 °C por 2 horas.

2.3. Teste de Atividade Fotocatalítica

A performance fotocatalítica das esferas de SiO₂@TiO₂ foi avaliada a partir da fotodegradação do azul de metileno (AM). Experimentalmente, um reator em vidro cilíndrico foi usado para os testes catalíticos. O reator era dotado com uma camisa termostática com fluxo de água ao redor da parede externa, uma lâmpada UV-C (254 nm, 5 W, Philips) alocada em um tubo de quartzo no centro do reator. A porção inferior do reator tem formato cônico com uma placa de

vidro sinterizado ao fundo, através da qual havia a injeção de ar atmosférico com o auxílio de uma bomba pneumática, para suspensão das esferas. 500 mL de solução aquosa de AM (5,0 mg/L) foi usado como volume reacional. A dosagem do fotocatalisador na solução de corante foi de 0,5 g/L. A suspensão foi aerada por 3 horas no escuro para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção do AM na superfície das esferas. Posteriormente, a suspensão foi iluminada com luz UV-C sob constante aeração. Para propósitos comparativos, foi conduzido teste fotocatalítico com TiO₂ comercial, P25 (AEROXIDE®, DegussaEvonik). Alíquotas de 3,5 mL da suspensão foram coletadas em tempos pré-estabelecidos para determinar a concentração residual de AM em espectrofotômetro UV-Vis (Thermo) a 664 nm.

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram realizados no período de contato das esferas com a solução de AM na ausência de luz. Diferentes concentrações iniciais do AM foram empregadas para obtenção das isotermas de adsorção e cinética fotocatalítica.

3. Resultados e Discussão

3.1. Difração de Raios-X

O difratograma das esferas de sílica e SiO₂@TiO₂ são apresentados na Figura 1. Devido à baixa temperatura de calcinação, 550 °C, picos de difração atribuídos a estrutura cristalina da fase SiO₂ não são observados. Entretanto, um elevado background é observado no intervalo 2θ de 15 a 30°, o qual é uma característica de um material amorfo contendo dióxido de silício.

Por outro lado, no difratograma da amostra SiO₂@TiO₂ é possível identificar picos de difração de baixa intensidade, sendo estes atribuídos a fase anatase, com o pico mais intenso em 2θ = 25.3° {101} seguido por 2θ = 48.1° {200}.

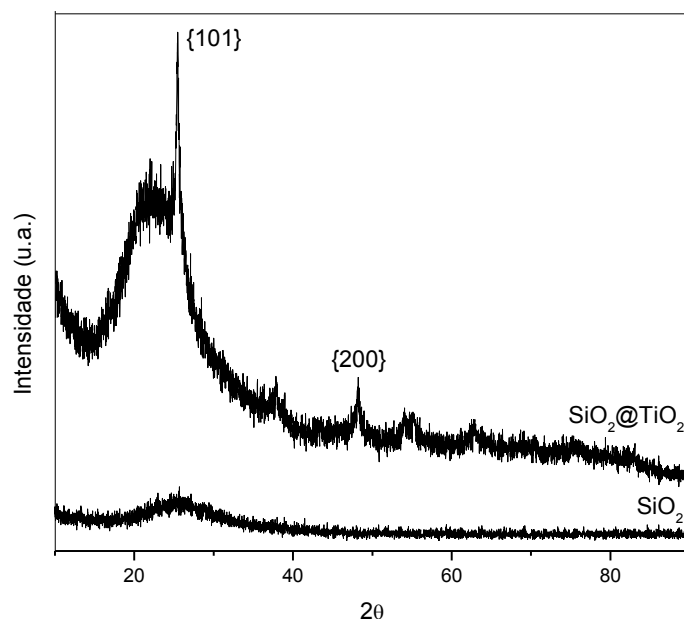


Figura 1. Perfil de difração de raios-X das esferas de sílica e SiO₂@TiO₂

Apesar da baixa intensidade, o tamanho médio do cristalito de TiO₂ foi estimado em 33,31 nm usando a largura a meia altura do pico de maior intensidade {101} e a equação de Debye-Scherrer.⁴⁸

3.2. Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (Figura 2 e Tabela 1), não mostram efeito pronunciado nas propriedades texturais das amostras devido a adição de TiO₂ na superfície das esferas de SiO₂. Em ambas as amostras, as isotermas apresentaram perfis que sugerem característica morfológica representada pela mistura dos tipos II e III (IUPAC), e uma fraca histerese do tipo H3, a qual pode ser devido a formação de poros na forma de fendas.

A janela inserida da Figura 2 ilustra a heterogeneidade da distribuição do diâmetro

de poro, determinada pelo método BJH. Os perfis mostram a presença de microporos (poros < 2,0 nm) e também poros com diâmetro na faixa de 2 a 50 nm, os quais correspondem a mesoporos. Entretanto, a distribuição do diâmetro de poro aponta essencialmente para a presença de macroporos, como sugerido pelos perfis das isotermas.

Os dados apresentados na Tabela 1 resumam as análises das isotermas (Figura 2). Observa-se que as esferas apresentam área superficial consideradas baixa para materiais a base de SiO₂.⁴⁹ O modesto acréscimo de área superficial específica devido a adição de TiO₂, sugere que o TiO₂ tenha sido depositado (adsorvido) preferencialmente na superfície externa. Tal sugestão corrobora com o volume de poros observado, visto que a formação de TiO₂ na superfície leva a formação de novos poros, resultando em acréscimo do volume de poros e consequentemente da área superficial.

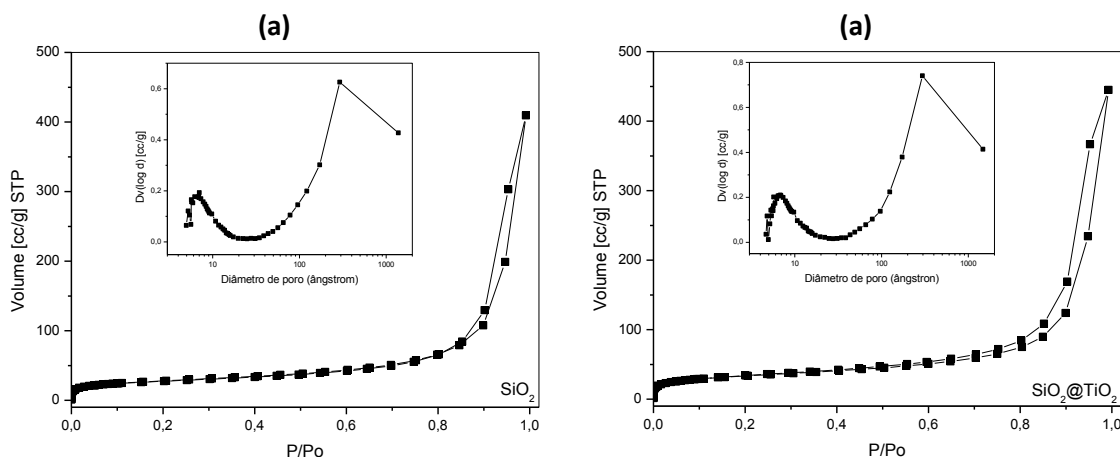


Figura 2. Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 das esferas de SiO_2 (a) e $SiO_2@TiO_2$ (b). Inseridas estão as distribuições de diâmetro de poro

Apesar de seu baixo valor de área superficial, considerando a aplicação proposta para o material sintetizado, a característica macroporosa e o elevado volume de poro (V_p) são propriedades interessantes para a fotocatalise, visto que os

poros na faixa de micro e meso podem resultar em efeitos difusionais, assim como pode ser considerada baixa a probabilidade de incidência de irradiação de luz no interior dos micro e meso poros.

Tabela 1. Propriedades texturais das esferas obtidas pelas isothermas de adsorção/dessorção de N_2

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_p^* (cm^3/g)
SiO_2	96	0,633
$SiO_2@TiO_2$	114	0,688

* Volume de poros obtido em $P/P_0 = 0,995$.

A morfologia observada para as amostras é consistente com o processo de síntese aplicado. Durante o processo de calcinação, a fração orgânica das amostras (QTS) e o nitrato residual são decompostos. Os produtos voláteis formados são eliminados promovendo a formação dos poros; deste modo, o diâmetro e volume dos poros são afetados pela quantidade de matéria orgânica usada (quitosana).^{45,46}

3.3. Estudos de Adsorção

Anteriormente ao teste de performance fotocatalítica, uma análise do equilíbrio de adsorção foi realizada em várias concentrações iniciais do corante AM, a temperatura constante ($20\text{ }^\circ\text{C}$), pH fixado em $5,6(\pm 0,2)$ e em aeração contínua da solução. Este estudo se faz necessário para uma interpretação apropriada dos dados experimentais, havendo a distinção entre a adsorção e a decomposição do corante pelo material sintetizado. Os dados experimentais (Figura 3) indicaram que o estado de equilíbrio de adsorção foi alcançado após 3 horas de contato entre as esferas e o azul de metileno.

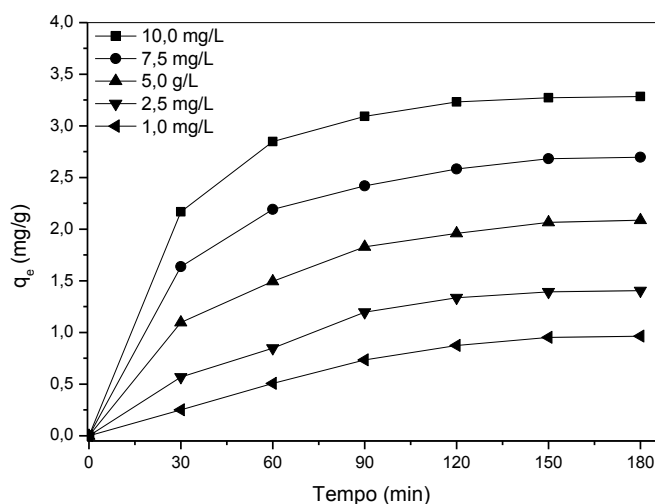


Figura 3. Cinética de adsorção do AM sobre as esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (0,5 g/L). pH= 5,6. T= 20 °C

A capacidade de adsorção de uma superfície pode ser mensurada a partir da isoterma de adsorção, a qual é caracterizada pela quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente sob condições de equilíbrio.⁵⁰ A quantidade de corante adsorvido na superfície das esferas (q_e , mg/g) foi estimado a partir da diferença entre a concentração inicial (C_0 , mg/L) e a concentração de equilíbrio (C_e , mg/L) após 3 horas de contato, sendo esta diferença dividida pela massa das esferas (m , grama) e multiplicada pelo volume da solução corante (V) adotado, em litros, de acordo com a equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

Para um melhor entendimento sobre o comportamento de adsorção do azul de metileno nas esferas, os dados experimentais foram analisados pela aplicação de cinco modelos de isotermas com dois parâmetros: Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e Dubinin-Radushkevich (D-R).

O modelo de Langmuir é válido para adsorção em monocamada sobre a superfície com um número homogeneamente

distribuído e finito de sítios.⁴ Este modelo é apresentado na equação 2.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 2}$$

Sendo q_e (mg/g) e C_e (mg/L) as quantidades de corante adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do AM na solução no equilíbrio, respectivamente. O parâmetro q_{max} é a quantidade máxima de corante por unidade de massa do adsorvente para formar uma monocamada completa na superfície em altos valores de C_e . K_L é a constante relacionada à afinidade aos sítios disponíveis (L/mg). Os valores das constantes de adsorção (Tabela 2) podem ser obtidos a partir do gráfico $1/q_e$ versus $1/C_{eq}$, onde q_{max} e K_L podem ser determinados pelos coeficientes, linear e angular, respectivamente. O baixo valor do coeficiente de correlação para a expressão linear do modelo de Langmuir ($R^2 = 0,906$) demonstra um reduzido ajuste aos dados experimentais. Isto pode sugerir uma adsorção em multicamada do azul de metileno nas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Tabela 2. Constantes dos modelos de isotermas para adsorção do azul de metileno nas esferas de SiO₂@TiO₂ (0,5 g/L). pH = 5,6, T = 20 °C

Isoterma	Parâmetros	
Langmuir	K_L (L/mg)	2,86
	q_{max} (mg/g)	0,779
	R^2	0,906
Freundlich	K_F	1,12
	n	2,22
	R^2	0,979
Temkin	K_T (L/mg)	3,91
	b_T (kJ/mol)	2,97
	R^2	0,908
Halsey	K_H	0,78
	n_H	-2,22
	R^2	0,978
D-R	q_{DR} (mg/g)	23,70
	β (mol ² /J ²)	$3,18 \times 10^{-9}$
	E (kJ/mol)	12,54
	R^2	0,968

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico para estimativa da relação de equilíbrio entre a fase sólida e líquida em sistemas heterogêneos.

O modelo de Freundlich⁵¹ é apresentado na equação 3.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 3}$$

K_F (L/mg) é a constante de equilíbrio de Freundlich e n a constante relativa a intensidade de adsorção. Os valores de K_F e n podem ser obtidos a partir do intercepto e

inclinação, respectivamente, do gráfico linear de $\ln(q)$ versus $\ln(C_e)$ (Tabela 2).

Os dados experimentais apontam para um ajuste relativamente bom ao modelo de adsorção de Freundlich ($R^2 = 0,979$). O parâmetro n do modelo de Freundlich é associado a energia média de adsorção. Um valor de n menor que 1 sugere fraca interação entre o adsorvente e o adsorbato, enquanto que um valor de n maior que 1 sugere forte interação.⁵² Neste trabalho (Tabela 2), o valor de n foi de 2,22, indicando forte interação entre o azul de metileno e as esferas de SiO₂@TiO₂. Isto corrobora com a intensa coloração azul das esferas observada

após o processo de adsorção. Outro parâmetro obtido a partir do modelo de adsorção é a constante de adsorção K_F , permitindo a modelagem da adsorção do AM sobre as esferas (Figura 4).

A isoterma de Temkin⁵³ é útil para estimar o calor de adsorção, o qual pode ser calculado usando a equação (4):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo b_T a constante de Temkin relacionada ao calor de sorção (J/mol), K_T é a constante da isoterma de Temkin (L/g), R é a constante dos gases (8,314 J/mol K), e T é a temperatura experimental (K). Ambos b_T e K_T podem ser calculados a partir da inclinação e intercepto do gráfico linear baseado em q_e versus $\ln(C_e)$, respectivamente.

O modelo de isoterma de Temkin apresentou correlação (R^2) aos dados experimentais de 0,908. Além disso, como pode ser constatado na Tabela 2, o calor de adsorção do azul de metileno nas esferas de $\text{SiO}_2@TiO_2$ foi de 2,97 kJ/mol.

O modelo de Halsey⁵⁴ é aplicado para adsorção em multicamada a distâncias relativamente grandes da superfície (equação 5).

$$q_e = \left(\frac{K_H}{C_e}\right)^{1/n_H} \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo K_H e n_H as constantes de Halsey, as quais podem ser obtidas a partir dos coeficientes angular e linear do gráfico $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$, respectivamente. O ajuste da equação da isoterma de Halsey foi elevado ($R^2 = 0,978$), o que é um indício da heteroporosidade das esferas de $\text{SiO}_2@TiO_2$.

Os dados experimentais também foram submetidos ao modelo de Dubinin-Redushkevich (D-R)^{55,56} para determinar o

tipo de adsorção (física ou química). O modelo D-R é mostrado na equação 6.

$$q_e = q_{DR} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo q_e a quantidade de corante adsorvido por massa de $\text{SiO}_2@TiO_2$ (mol/g), q_{DR} é a capacidade de sorção em monocamada teórica (mol/g), e β é a constante de energia de adsorção (mol^2/J^2), a qual é relacionada com a energia média livre de sorção por mol de adsorbato transferido para a superfície do adsorbente a partir de uma distância infinita na solução, e esta energia pode ser computada usando a seguinte relação:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{Eq. 7}$$

Sendo T a temperatura da solução (K) e R a constante dos gases (8,314 J/mol K).

A constante de energia de adsorção (β) é útil para calcular a energia de adsorção usando a equação 8:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad \text{Eq. 8}$$

Conforme apresentado na Tabela 2, pode-se observar que o valor do coeficiente de regressão linear (R^2) é 0,968, revelando que a isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) se ajustou bem aos dados experimentais. Além disso, é reportado em alguns trabalhos⁵⁷⁻⁶⁰ que, quando o valor de E é inferior a 8 kJ/mol, o processo de adsorção pode ser considerado como adsorção física. Em contraste, se o valor estiver localizado na faixa de 8-16 kJ/mol, a adsorção é considerada química. Como apresentado na Tabela 2, o valor obtido de energia média livre, E , foi de 12,54 kJ/mol. Com base nestes dados, pode-se concluir que o efeito de adsorção química irá desempenhar papel

predominante no processo de adsorção do AM nas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

A capacidade de adsorção das esferas para o corante aumentou com um incremento na concentração de equilíbrio da solução de AM. É notório o melhor ajuste dos modelos das isotermas de Freundlich ($R^2 = 0,979$) e Halsey ($R^2 = 0,978$) aos dados

experimentais quando comparados ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,906$), sugerindo adsorção em multicamada do azul de metileno nas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

A Figura 4 apresenta a aplicação comparativa das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey e D-R sobre os dados experimentais.

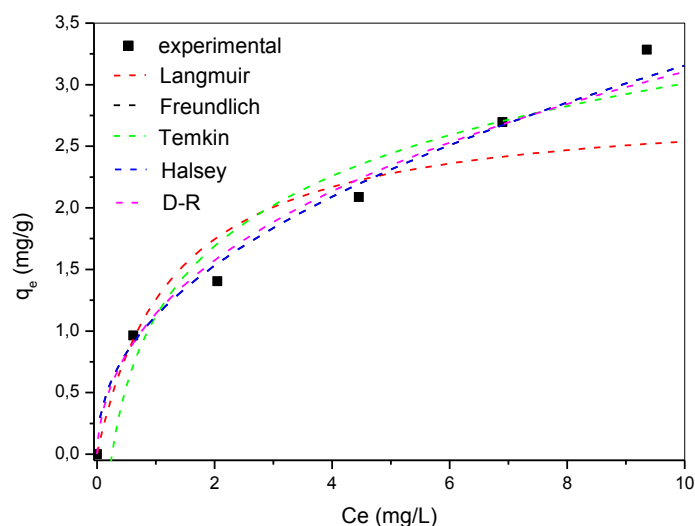


Figura 4. Modelo das isotermas e dados experimentais para adsorção do azul de metileno nas esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (0,5 g/L). pH = 5,6, T = 20 °C

3.4. Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ na reação de degradação do azul de metileno é mostrada na Figura 5. Vale destacar que a lâmpada UV foi acionada após o período de 3 horas de adsorção no escuro, conforme sugerido pelos dados de adsorção. Adicionalmente, os dados de degradação do azul de metileno devido a fotólise direta e a ação do dióxido de titânio comercial P25 (TiO_2 -P25 AEROXIDE®, Degussa Evonik) são comparados.

Assumindo que o equilíbrio de adsorção foi alcançado após 3 horas de contato entre as esferas e o corante, qualquer decaimento de cor observado pela aplicação das esferas pode ser atribuído a atividade fotocatalítica do material sintetizado. Adicionalmente, deve ser considerada também a fotólise direta, visto que a fonte de irradiação

utilizada é uma lâmpada UV-C, com máximo em 254 nm. A Figura 5 mostra que o efeito observado sobre a remoção de cor, nos testes conduzidos somente com irradiação (UV) e com irradiação e esferas de sílica (SiO_2), são similares. Deste modo, a remoção de cor de 13 % observada pela aplicação das esferas de SiO_2 pode ser atribuída a fotólise direta, visto que a sílica (SiO_2) possui uma band-gap de 8,5 eV,⁶¹ equivalente a 145nm. Tal efeito não pode ser totalmente desprezado, porém se torna pouco expressivo ao compararmos com a descoloração observada ao se aplicar os materiais contendo TiO_2 .

A aplicação das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ mostrou 57 % de remoção de cor após 120 minutos; este aumento de eficiência pode ser atribuído a atividade fotocatalítica do material. A fotoatividade das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ é garantida pela presença de TiO_2 em sua fase anatase, conforme observado no

perfil de DRX (Figura 1). Como esta fase cristalina possui uma band-gap de 3,2 eV,⁶² a qual corresponde a um comprimento de

onda de 380nm, a fonte radiante empregada possui energia suficiente para excitação do material sintetizado.

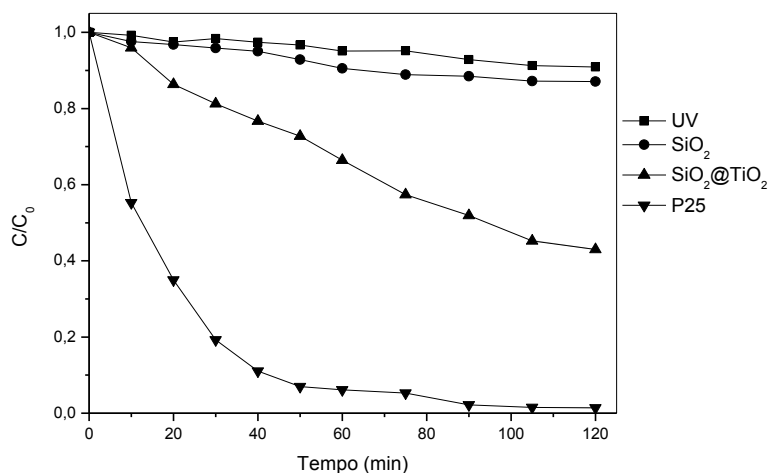


Figura 5. Fotodegradação do AM. Catalisador= 0,5 g/L. [AM]₀ = 5,0 mg/L, pH = 5,6, T = 20 °C

A superior conversão catalítica do P25 é evidente, mesmo após apenas 10 minutos de reação. Entretanto, alguns fatores devem ser considerados. Primeiramente, a quantidade de TiO₂ na composição das esferas de SiO₂@TiO₂, determinada por fluorescência de raios-X, foi de 32 % em peso, enquanto que o P25 consiste de TiO₂ unicamente. Como a quantidade total de catalisador usado foi de 0,5 g/L, isto implica em uma menor taxa de conversão para as esferas devido a menor quantidade de fase ativa.

Outro ponto a ser considerado é a dispersão do fotocatalisador na solução aquosa de AM. O TiO₂ P25 é um pó finamente particulado, dispersando-se na solução do AM. Em tais condições, a inferior área superficial não afeta sua atividade, sendo a reação fotocatalítica a etapa determinante da eficiência de degradação. Apesar de as esferas de SiO₂@TiO₂ possuírem área superficial maior que o P25, a fração ativa se encontra na superfície externa da esfera. O fato de a fase ativa estar dispersa em uma esfera confere uma distribuição diferenciada do TiO₂ na solução aquosa do corante, diminuindo o número de colisões entre os sítios ativos e a molécula orgânica em comparação com o P25. Estas

propriedades superficiais fazem com que a etapa de adsorção assuma elevada relevância na eficiência de degradação. Uma elevada cinética de adsorção do corante contribui para a etapa de pré-concentração do azul de metileno na superfície da esfera, o que facilita o contato com o TiO₂ fotoexcitado, levando a consequente degradação do corante. Por outro lado, a morfologia do material sintetizado, esférico, com diâmetro próximo de 1mm, proporciona elevada densidade, havendo sua imediata separação/decantação quando mantida em repouso. Esta característica contorna a eficiência relativamente mais baixa das esferas em comparação ao P25, uma vez que este último não apresenta nenhuma separação mesmo após longos períodos de repouso, dificultado sua reciclagem e futuras aplicações. Resultados semelhantes foram obtidos por Lodo *et al.*,⁶³ onde os pesquisadores constataram uma maior viabilidade do catalisador sintetizado de TiO₂ (anatase) suportado em TiO₂ (rutilo) quando comparado ao P25 em termos de recuperação de material.

Adicionalmente, o menor desempenho fotocatalítico observado para as esferas pode ser devido a distribuição do TiO₂ dentro dos

poros do material. A taxa na qual o TiO_2 é hábil em promover a fotodegradação do AM é dependente unicamente de sua presença na superfície externa do material. A probabilidade de a radiação UV alcançar o TiO_2 que se encontra internamente aos poros das esferas é muito baixa, diminuindo ainda mais a eficiência de excitação do TiO_2 contido nas esferas em relação ao P25.

Para avaliar a influência dos micro e meso poros, os quais podem conter TiO_2 que não recebem irradiação, assim como o fato de o TiO_2 estar retido na superfície de uma esfera

de diâmetro próximo de 1mm, as esferas ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) foram submetidas ao processo de moagem. Após a moagem o material foi então submetido a novo teste fotocatalítico, cujo resultado se encontra exposto na Figura 6. O processo foi realizado sob as mesmas condições: concentração inicial de AM em 5,0 mg/L e 3 horas sob ausência de luz para alcançar o equilíbrio de adsorção. Para fins comparativos, o desempenho observado na Figura 5 para o P25 e a amostra $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ na forma esférica, são rerepresentados.

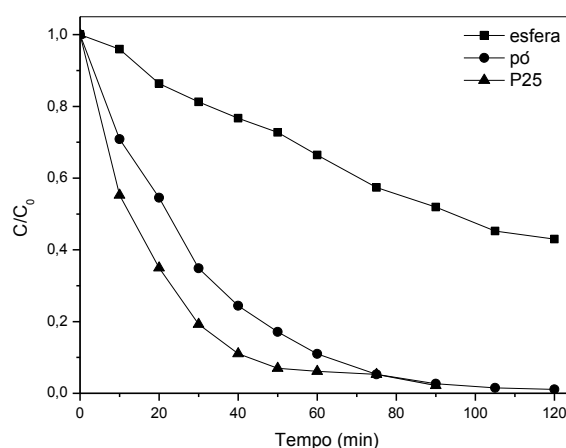


Figura 6. Efeito da morfologia das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ na fotodegradação do AM. Catalisador = 0,5 g/L. $[\text{AM}]_0 = 5,0$ mg/L, pH = 5,6, T = 20 °C

Os dados apresentados na Figura 6 sugerem o efeito da porosidade sobre o desempenho catalítico. Visto que, se for considerado o tempo reacional de 60 minutos, a aplicação do material em sua forma esférica levou a uma descoloração de 33 %, enquanto que o mesmo material em estado pulverizado promoveu uma remoção de 89 %. Sugerindo, deste modo, o efeito do fenômeno de difusão do substrato para a superfície do material sintetizado.

No entanto, o aumento na taxa de descoloração devido à moagem não pode ser atribuído ao menor efeito de difusão. Ou seja, deve ser considerado que, na forma esférica, a razão de fase ativa que recebe a incidência de radiação UV é menor que na amostra finamente dividida. Ocorre o efeito de poros, mas não na difusão do reagente, e

sim na oclusão de parte da fase ativa. Adicionalmente, no catalisador finamente dividido o número de grãos é maior, ou seja, a interação da molécula de AM com a fase ativa é estatisticamente favorecida, devido a superior dispersão no seio da solução.

Os dados da Figura 6 também permitem avaliar a eficiência entre o P25 e as esferas sintetizadas. Sob a forma de esferas a amostra $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ apresenta cinética de descoloração menor que o P25. Entretanto, quando estas esferas são aplicadas na forma de pó a taxa de remoção de cor se aproxima à obtida para o P25. Considerando a composição, pode-se inferir que o catalisador ($\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$) submetido a moagem mostrou eficiência semelhante ao P25, uma vez que sua composição possui um teor de TiO_2 aproximadamente 3 vezes menor que o P25.

Desta forma, os dados na Figura 6 sugerem que o catalisador deve ser triturado para alcançar superior desempenho. Contudo, deve ser destacado que considerando a praticidade do processo de separação quando se emprega a amostra na forma esférica, todos os testes catalíticos seguintes

foram executados usando o material em sua forma esférica. Ou seja, a forma esférica possibilita a reutilização do material sem a necessidade de uso de centrifuga ou filtro, ou outro método de separação que onere o processo. O efeito da concentração inicial do AM foi investigado (Figura 7).

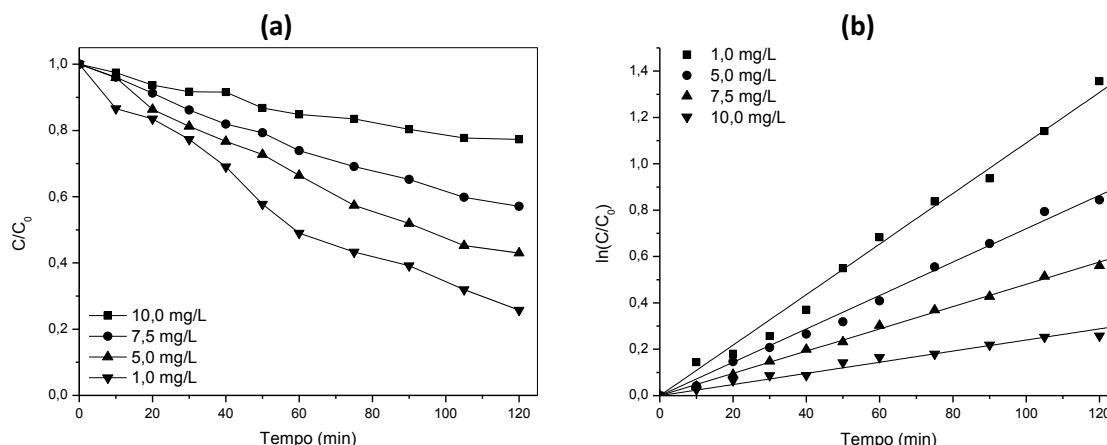


Figura 7. Efeito da concentração inicial de AM na fotodegradação catalítica. Catalisador = 0,5 g/L, pH = 5,6, T = 20 °C

A análise do efeito da concentração inicial do AM na cinética de fotodegradação pode ser realizada com base no modelo de pseudo-primeira-ordem, o qual está expresso em sua forma linear na equação 9.

$$\ln(C/C_0) = -k_{ap}t \quad (9)$$

C_0 é a concentração inicial (mg/L) e C a concentração residual (mg/L) em um dado tempo reacional, t (min), enquanto que k_{ap} é a constante cinética para reações de pseudo-primeira-ordem. Um gráfico do $\ln(C/C_0)$ versus t permite obter o valor de k_{ap} através da inclinação da análise de regressão linear.

Os dados constantes na Figura 7a mostram uma diminuição na taxa de fotodegradação do AM devido a um aumento de sua concentração inicial, o que resulta em uma redução do valor da constante cinética observada (k_{ap}), como apresentado na Figura 7b e Tabela 3.

A diminuição da constante cinética é de aproximadamente 4,5 vezes após o incremento de concentração do AM de 1,0 para 10,0 mg/L (Tabela 3). Elevados valores de R^2 sugerem um comportamento de pseudo-primeira ordem para a reação fotocatalítica em estudo.

Tabela 3. Constante cinética de pseudo-primeira ordem relacionada ao efeito da [AM]

[AM] ₀ (mg/L)	1,0	5,0	7,5	10,0
$k_{ap} \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	10,9	7,2	4,8	2,4
R^2	0,991	0,993	0,997	0,969

É conhecido que a constante cinética é um parâmetro independente da concentração do reagente. Entretanto, a diminuição dos valores de k_{ap} com o aumento da concentração de AM não pode ser atribuída a possíveis problemas difusionais. O incremento na concentração do corante na solução tende a aumentar a taxa de transferência de massa da solução para a superfície do catalisador, assim, se o processo fosse controlado por difusão, não seria observada uma diminuição dos valores de k_{ap} .

No processo fotocatalítico, o aumento da concentração do corante afeta a quantidade de energia que alcança o sítio catalítico. Em outras palavras, mantendo-se constante a intensidade da fonte radiante, a transmitância da solução sofrerá um

decréscimo devido ao aumento da concentração inicial do AM.

O espectro UV-Vis do AM (Figura 8a) apresenta bandas de absorção na faixa de 230 a 350 nm. Desta forma, como a fonte radiante aplicada para o presente processo fotocatalítico apresenta uma banda de emissão em 254 nm, um aumento na concentração de AM resulta em menor transmitância. Conseqüentemente, menores intensidades de radiação alcançam a superfície do fotocatalisador, implicando no declínio da taxa reacional do processo catalítico.^{64,65}

Portanto, a diminuição dos valores de k_{ap} (Tabela 3) devido ao aumento da concentração de AM não é limitado pela difusão,⁶⁶ uma vez que a elevação da [AM] deve aumentar a quantidade de corante adsorvido na superfície do fotocatalisador.

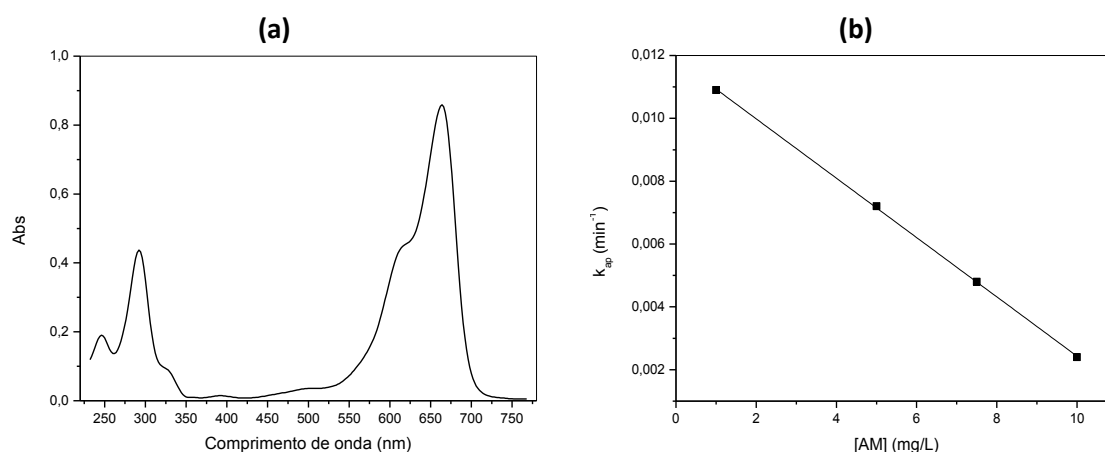


Figura 8. Espectro UV-Vis do AM a 5,0 mg/L (a). Constante cinética k_{ap} em função da concentração inicial do AM (b)

A Figura 8b apresenta um perfeito ajuste linear entre os valores de k_{ap} e a concentração inicial do AM ($R^2 = 0,9997$). A extrapolação para uma concentração nula de AM pode ser relacionada a cinética catalítica sem o efeito de absorvância da solução, uma vez que a equação cinética pode ser expressa pela equação 10.

$$-dC/dt = f(T,w)kC \quad (10)$$

Sendo $f(T,w)$ uma função da transmitância (T) e quantidade do catalisador (w).

Em geral, o modelo cinético de primeira ordem para o processo fotocatalítico requer estudos detalhados para uma completa elucidação do perfil obtido, apesar da elevada concordância com os dados experimentais (Figura 7).

A reutilização do material é um importante parâmetro para verificar a aplicação prática como um fotocatalisador. A

reutilização do catalisador contribui significativamente para diminuição dos custos operacionais. Neste estudo, a avaliação da estabilidade e reutilização do fotocatalisador foi realizada através de testes consecutivos. Ou seja, após 120 minutos de teste de fotodegradação do AM a fonte de irradiação foi desligada e o fluxo de ar interrompido, possibilitando a sedimentação instantânea das esferas de $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.

Permitindo assim o escoamento da solução aquosa presente no reator seguida da adição de nova solução aquosa do AM, de mesma concentração inicial. Este procedimento foi repetido três vezes, obtendo-se um total de quatro testes para a mesma amostra de catalisador, sem efetuar nenhum tipo de ativação (calcinação ou secagem). A degradação de AM observada após cada um dos quatro ciclos é apresentada na Figura 9.

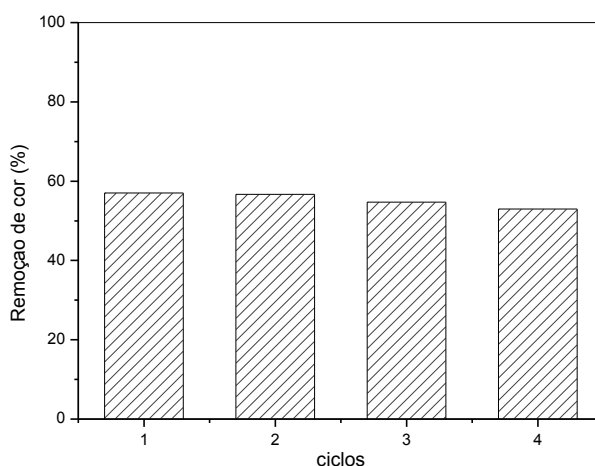


Figura 9. Reuso do fotocatalisador. Catalisador = 0,5 g/L. $[\text{AM}]_0 = 5,0$ mg/L, pH = 5,6, T = 20 °C

De modo a minimizar as etapas operacionais, o catalisador não foi regenerado através do emprego de uma nova calcinação após cada teste. Visto que se fosse utilizado uma etapa de calcinação seria necessário realizar, para cada teste, a adsorção por um período de três horas. A conversão catalítica observada após cada ciclo operacional foi de 57,0, 56,7, 54,7 e 53,0 %, respectivamente.

Apesar da menor eficiência na degradação, se comparado ao material na forma de pó, estes resultados mostram que as esferas exibem boa estabilidade, tornando-as um material atrativo para aplicação em processos fotocatalíticos. Principalmente devido a facilidade de separação entre catalisador e reagentes. O mesmo já não pode ser observado para o catalisador quando na forma de pó ou nanopartículas dispersas no meio.

4. Conclusões

Um método para síntese de esferas porosas de sílica contendo dióxido de titânio (fase anatase) usando um biopolímero (quitosana) como molde é apresentado neste estudo. O método de síntese aplicado promove a formação de material com propriedades morfológicas que favorecem o processo fotocatalítico, como elevado volume e diâmetro de poro. Apesar do longo período para alcançar o equilíbrio de adsorção, o efeito de difusão do substrato pelos poros do material não é a etapa limitante do processo fotocatalítico. Não obstante, a morfologia do material, principalmente os micro e mesoporos, afeta a incidência de radiação sobre o TiO_2 presente no interior dos poros. O processo de reciclagem aplicado apresentou um decaimento muito suave na degradação do

azul de metileno após o quarto ciclo, o que é uma propriedade atrativa quando considerada a elevada potencialidade de aplicação nos processos fotocatalíticos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Affarn, A. C.; Chaudhuri, M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management* **2013**, *130*, 160. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Fathinia, M.; Khataee, A. R. Residence time distribution analysis and optimization of photocatalysis of phenazopyridine using immobilized TiO₂ nanoparticles in a rectangular photoreactor. *Journal of Industrial Engineering Chemistry* **2013**, *19*, 1525. [[CrossRef](#)]
- ³ Song, C.; Yu, W.; Zhao, B.; Zhang, H.; Tang, C.; Sun, K.; Wu, X.; Dong, L.; Chen, Y. Efficient fabrication and photocatalytic properties of TiO₂ hollow spheres. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 650. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Kim, S-H.; Ngo, H.; Shon, H. K.; Vigneswaran, S. Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon. *Separation and Purification Technology* **2008**, *58*, 335. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Soltani, T.; Enterazi, M. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2013**, *377*, 197. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Araña, J.; Melián, E. P.; Rodríguez Lopes, V. M.; Penã Alonso, A.; Doña Rodríguez, J. M.; González Díaz, O.; Pérez Peña, J. Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *146*, 520. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Vela, N.; Martínez-Menchón, M.; Navarro, G.; Pérez-Lucas, G.; Navarro, S. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *232*, 32. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *31*, 145. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Wilhelm, P.; Stephan, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *185*, 19. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Zhao, C.; Pelaez, M.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C.; Byrne, J. A.; O'shea, K. E. UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin. *Catalysis Today* **2014**, *224*, 70. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44*, 8269. [[CrossRef](#)]
- ¹² Baolong, Z.; Baishun, C.; Keyu, S.; Shangjin, H.; Xiaodong, L.; Zongjie, D.; Kelian, Y. Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO₂ porous microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *40*, 253. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Moro, C.; Bagnara, M. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. *Química Nova* **2012**, *35*, 1560. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Jun, Y-M.; Casula, M.; Sim, J-H.; Kim, S.; Cheon, J.; Alivisatos, P. Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15981. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁵ Tseng, W.; Chao, Po-S. Synthesis and photocatalysis of TiO₂ hollow spheres by a facile template-implantation route. *Ceramics International* **2013**, *39*, 3779. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Gratzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **2001**, *414*, 338. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2891. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- ¹⁸ Fujishima, A.; Zhang, X. T.; Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* **2008**, *63*, 515. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J.E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Gratzel, M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature* **1998**, *395*, 583. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr., J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 735. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Wen, P.; Itoh, H.; Tang, W.; Feng, Q. Single nanocrystals of anatase-type TiO₂ prepared from layered titanate nanosheets: formation mechanism and characterization of surface properties. *Langmuir* **2007**, *23*, 11782. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²² Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. Tunable photocatalytic selectivity of TiO₂ films consisted of flower-like microspheres with exposed {001} facets. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 4532. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²³ Zheng, Z.; Huang, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y. Strategic synthesis of hierarchical TiO₂ microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 11266. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁴ Hamaloglu, K. O.; Çelebi, B.; Sag, E.; Tuncel, A. A new method for the synthesis of monodisperse-porous titania microbeads by using polymethacrylate microbeads as template. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *207*, 17. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Nakata, K.; Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C* **2012**, *13*, 169. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Ballardita, M.; Addamo, M.; Di Paola, A.; Marci, G.; Palmisano, L.; Cassar, L.; Borsa, M. Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *174*, 707. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ Gude, K.; Gun'ko, V.M.; Blitz, J. P. Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *325*, 17. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Anderson, C.; Bard, A.J. Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ Materials. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 2611. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Lee, J. W.; Othman, M. R.; Eom, Y.; Lee, T. G.; Kim, W. S.; Kim, J. The effects of sonification and TiO₂ deposition on the micro-characteristics of the thermally treated SiO₂/TiO₂ spherical core-shell particles for photo-catalysis of methyl Orange. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *116*, 561. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Kim, S. K.; Chang, H.; Cho, K.; Kil, D. S.; Cho, S. W.; Jang, H. D.; Choi, J-W.; Choi, J. Enhanced photocatalytic property of nanoporous TiO₂/SiO₂ micro-particles prepared by aerosol assisted co-assembly of nanoparticles. *Materials Letters* **2011**, *65*, 3330. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Fu, X.; Clark, L. A.; Xang, Q.; Anderson, M. A. Enhanced photocatalytic performance of titania based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂, *Environmental Science & Technology* **1996**, *30*, 647. [[CrossRef](#)]
- ³² Kadib, A. E.; Molvinger, K.; Cacciaguerra, T.; Bousmina, M.; Brune, D. Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *142*, 301. [[CrossRef](#)]
- ³³ Preethi, T.; Abarna, B.; Rajarajeswari, G. R. Influence of chitosan-PEG binary template on the crystallite characteristics of sol-gel synthesized mesoporous nano-titania photocatalyst. *Applied Surface Science* **2014**, *317*, 90. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Liu, H.; Du, Y. M.; Yang, J.H.; Zhu, H. Y. Structural characterization and antimicrobial activity of chitosan/ betaine derivative complex. *Carbohydrate Polymers* **2004**, *55*, 291. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Somashekar, D.; Joseph, R. Chitosanases – properties and applications: a review.

- Bioresource Technology* **1996**, *55*, 35. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* **2004**, *38*, 43. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Wang, Y.; Li, B.; Zhou, Y.; Jia, D. Chitosan-induced synthesis of magnetite nanoparticles via iron ions assembly. *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19*, 1256. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Bajpai, S. K.; Chand, N.; Chaurasia, V. Investigation of water vapor permeability and antimicrobial property of zinc oxide nanoparticles - loaded chitosan-based edible film. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115*, 674. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Chen, J.; Zhou, P.; Li, J.; Wang, Y. Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan nanocomposite activated by visible light. *Carbohydrate Polymers* **2008**, *72*, 128. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Wang, X.; Du, Y.; Ding, S.; Fan, L.; Shi, X.; Wang, Q.; Xiong, G. Large two-photon absorbance of chitosan-ZnS quantum dots nanocomposite film. *Physica E* **2005**, *30*, 96. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Malhotra, B. D.; Kaushik, A. Metal oxide-chitosan based nanocomposite for cholesterol biosensor. *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 614. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Jiang, R.; Zhu, H.; Yao, J.; Fub, Y.; Guan, Y. Chitosan hydrogel films as a template for mild biosynthesis of CdS quantum dots with highly efficient photocatalytic activity. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 3513. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Xiao, G.; Su, H.; Tan, T. Synthesis of core-shell bioaffinity chitosan-TiO₂ composite and its environmental applications. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *283*, 888. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁴ Jiang, R.; Zhu, H.-Y.; Chen, H.-H.; Yao, J.; Fu, Y.-Q.; Zhang, Z.-Y.; Xu, Y.-M. Effect of calcination temperature on physical parameters and photocatalytic activity of mesoporous titania spheres using chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads as a template. *Applied Surface Science* **2014**, *319*, 189. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Braga, T. P.; Longhinotti, E.; Pinheiro, A. N.; Valentini, A. Synthesis of Hybrid Spheres for the Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence of CO₂. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *362*, 139. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Braga, T. P.; Gomes, E. C. C.; Sousa, A. F.; Carreño, N. L. V.; Longhinotti, E.; Valentini, A. Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2009**, *355*, 860. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Santos, R. C. R.; Pinheiro, A. N.; Leite, E. R.; Freire, V. N.; Longhinotti, E.; Valentini, A. Simple synthesis of Al₂O₃ sphere composite from hybrid process with improved thermal stability for catalytic applications. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *160*, 119. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* **1939**, *56*, 978. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Rankin, J. M.; Baker, S.; Klabunde, K. J. Mesoporous aerogel titanium oxide-silicon oxide combinations as adsorbents for an azo-dye. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *190*, 105. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Valente, J.; Padilha, P.; Florentino, A. Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂. *Chemosphere* **2006**, *64*, 1128. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵¹ Auta, M.; Hameed, B. H. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *198-199*, 219. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Robert, D.; Parra, S.; Pulgarin, C.; Krzton, A.; Weber, J. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied Surface Science* **2000**, *167*, 51. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Ismail, B.; Hussain, S. T.; Akram, S. Adsorption of methylene blue onto spinel magnesium aluminate nanoparticles: Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *219*, 395. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Halsey, G. Physical adsorption on non uniform surface. *Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 931. [[CrossRef](#)]

- ⁵⁵ Dubinin, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chemical Reviews* **1960**, *60*, 235. [CrossRef]
- ⁵⁶ Hutson, N. D.; Yang, R. T. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption* **1997**, *3*, 189. [CrossRef]
- ⁵⁷ Singha, B.; Das, S. K. Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes. *Colloids and Surface B: Biointerfaces* **2013**, *107*, 97. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵⁸ Ho, Y. S.; Porter, J. F.; McKay, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution* **2002**, *141*, 1. [CrossRef]
- ⁵⁹ Chen, A. H.; Yang, C. Y.; Chen, C. Y.; Chen, C. Y.; Chen, C. W. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *163*, 2. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁰ Kausar, A.; Bhatti, H. N.; MacKinnon, G. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the removal of U(VI) by low cost agricultural waste. *Colloids and Surface B: Biointerfaces* **2013**, *111*, 124. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶¹ Schmeißer, D.; Henkel, K.; Bergholz, M.; Tallida, M. The band gap and band off set in ultrathin oxide-semiconductor heterostructures. *Superlattices and Microstructures* **2010**, *47*, 369. [CrossRef]
- ⁶² Henderson, M. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* **2011**, *66*, 185. [CrossRef]
- ⁶³ Lodo, V.; Marci, G.; Martín, C.; Palmisano, L.; Rives, V.; Sclafani, A. Preparation and characterisation of TiO₂ (anatase) supported on TiO₂ (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO₂ (anatase) supported on Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, *20*, 29. [CrossRef]
- ⁶⁴ Li, Y.; Sun, S.; Ma, M.; Ouyang, Y.; Yan, W. Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO₂-coated activated carbon catalyst: Effects of initial RhB content, light intensity and TiO₂ content in the catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *142*, 147. [CrossRef]
- ⁶⁵ Salehi, M.; Hashemipour, H. H.; Mirzaee, M. M. Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder. *American Journal of Environmental Engineering* **2012**, *2*, 1. [CrossRef]
- ⁶⁶ Pourata, R.; Khataee, A. R.; Aber, S.; Daneshvar, N. Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light. *Desalination* **2009**, *249*, 301. [CrossRef]