



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DIÓXIDO DE TITÂNIO: ESTRUTURA,  
PROPRIEDADES E APLICAÇÕES**

**Allyson Henrique Mendes Fróes Couto**

**Belo Horizonte-MG  
2015**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DIÓXIDO DE TITÂNIO: PROPRIEDADES,  
CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES**

**Allyson Henrique Mendes Fróes Couto**

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ângela de Mello Ferreira Guimarães

**Banca Examinadora:**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ângela de Mello Ferreira Guimarães  
(orientadora)**

**Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Patrícia Sueli de Rezende**

**Monografia aprovada em 19 de junho de 2015**

**Belo Horizonte-MG  
2015**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me guiar durante toda a minha vida e por permitir que eu vencesse a todos os obstáculos que surgiram durante a busca por este título.

Agradeço e dedico esta vitória também a todas as pessoas que me ajudaram a conquistá-la, em especial:

- Aos meus pais Sônia e José, por terem se sacrificado incondicionalmente para me proporcionar uma educação de qualidade e à minha irmã Lídia por todo apoio e torcida;

- À minha namorada Brenda, por todo amor, carinho e por me ajudar a revisar este trabalho;

- À Profa. Dra. Ângela de Mello Ferreira Guimarães por todos os ensinamentos durante o curso e, principalmente, por ter me estendido a mão e ajudado no momento mais difícil da minha trajetória com seu apoio, conselhos e experiência acadêmica;

- Aos meus amigos Alisson Silva, Alessandra Miranda, Débora Lopes, Rachel Helena, Natália Fernandes, Madalena Martins e demais colegas de curso, pelos momentos de descontração, pelo companheirismo e por toda a ajuda nos trabalhos e na hora de estudar para as provas;

- Aos professores. Dr. Claudinei Rezende Calado e Dra. Patrícia Sueli de Rezende por aceitarem dispor de uma parte de seus tempos para compor minha banca examinadora e aos demais professores do CEFET-MG que contribuíram para a minha formação acadêmica.

## LISTA DE ABREVIATURAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C – Carbono

CVD – Deposição Química de Vapor (do inglês: *Chemical Vapor Deposition*)

DRX – Difração de Raios X

EPH – Eletrodo Padrão de Hidrogênio

LH – Langmuir-Hinshelwood

OD – Oxigênio Dissolvido

POAs – Processos Oxidativos Avançados

pH<sub>pcz</sub> – Ponto de carga zero

PVD – Deposição física de vapor (do inglês: *Physical Vapor Deposition*)

SM – *Spurr & Mayers*

SPD – Deposição por spray-pirólise (do inglês: *Spray Pyrolysis Deposition*)

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNESP – Universidade Estadual Paulista

USP – Universidade de São Paulo

UV – Ultravioleta

V<sub>O</sub> – Vacâncias de oxigênio

V<sub>Ti</sub> – Vacâncias de titânio

T<sub>Ti</sub> – Titânio intersticial

## LISTA DE UNIDADES

Å – Ângstron

cP – CentiPoise

eV – Elétron-volt

g.cm<sup>3</sup> – Grama por centímetro cúbico

g.mol<sup>-1</sup> – Grama por mol

MPa – Mega pascal

nm – Nanômetro

V – Volt

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tetraisopropóxido de Titânio $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ .....	13
Figura 2 - Reação de hidrólise.....	14
Figura 3 - Reação de condensação com liberação de álcool.....	14
Figura 4 - Reação de condensação com liberação de água.....	15
Figura 5 - Estruturação dos materiais a) por catálise ácida; b) por catálise alcalina.....	16
Figura 6 - Difrátogramas de DRX e espectros de Laser Raman para pós de anatásio e rutilo.....	18
Figura 7 - Estruturas cristalinas das formas alotrópicas de $TiO_2$ .....	19
Figura 8 - Carga de superfície em função do pH.....	22
Figura 9 - Representação dos níveis de energia para metais, semicondutores e isolantes.....	23
Figura 10 - Defeitos intrínsecos na estrutura do $TiO_2$ .....	24
Figura 11 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.....	26
Figura 12 - Mecanismo da super-hidrofilicidade fotoinduzida.....	29
Figura 13 - Relação entre a taxa da reação e a concentração inicial do poluente.....	41
Figura 14 - Influência da massa de catalisador na taxa de reação.....	41
Figura 15 - Influência do fluxo de fótons na taxa de reação.....	42
Figura 16 - Dimensionamento estrutural e propriedades esperadas dos nanomateriais de $TiO_2$ .....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Físicas do rutilo, anatásio e brookita.....	20
Tabela 2 - Comprimento de onda x energia do fóton.....	27
Tabela 3 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	33
Tabela 4 - Relação dos principais processos oxidativos avançados.....	34
Tabela 5 - Posição das bandas para alguns semicondutores em pH=1 e potenciais de redução em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH).....	36

## RESUMO

### DIÓXIDO DE TITÂNIO: PROPRIEDADES, CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

COUTO, A. H. M. F.

Neste trabalho foi feita uma revisão bibliográfica a respeito das propriedades, características e aplicações do dióxido de titânio. O composto possui aplicações de grande importância, principalmente nas áreas de geração de energia, desenvolvimento de materiais fotoativos e descontaminação de ambientes. Um fato importante é que esse óxido pode ser produzido por diversas maneiras, que se dividem nos métodos em solução e em fase de vapor. Dentre as técnicas mais conhecidas para a obtenção do  $\text{TiO}_2$ , este trabalho foca na síntese sol-gel, por ser amplamente utilizada devido à sua versatilidade. O dióxido de titânio apresenta três principais estruturas cristalinas: rutilo, anatásio e brookita. A estabilidade de cada fase tem relação direta com o tamanho das partículas. Ao ser irradiado por luz ultravioleta com energia superior ao seu *band-gap*, elétrons da banda de valência do dióxido de titânio são promovidos para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna, que é responsável pela atividade fotocatalítica do material. O trabalho discute ainda as diferentes atividades fotocatalíticas das fases anatásio e rutilo e explica o fenômeno da super-hidrofilicidade apresentada pelas superfícies de  $\text{TiO}_2$ , mostrando alguns exemplos de novos produtos que surgiram a partir desse fenômeno. A poluição das águas por poluentes persistentes e a ineficácia dos métodos tradicionais de descontaminação são um sério problema mundial. Os processos oxidativos avançados são uma forma alternativa de combate a tais compostos e apresentam vantagens e desvantagens sobre os métodos convencionais de tratamento de água. Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea se destaca por ser uma tecnologia que não causa impacto ambiental e possui um alto potencial de aplicações. Este trabalho traz uma ampla exposição do mecanismo de degradação de compostos orgânicos utilizando a fotocatalise heterogênea com o  $\text{TiO}_2$ , apresentando também os parâmetros que afetam a eficiência do processo e suas principais vantagens e desvantagens. O dimensionamento estrutural do catalisador é um importante fator que vem sendo muito estudado na tentativa de melhorar a capacidade fotocatalítica do dióxido de titânio. Assim, novas nanoestruturas desse óxido vêm sendo produzidas recentemente (esferas, fibras e tubos, lâminas e arquiteturas interligadas), trazendo melhorias agregadas a cada uma delas e configurando assim o novo foco de estudos recentes à respeito desse material.

**Palavras-chave:** dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , fotocatalise, síntese sol-gel, nanoestruturas.



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>04</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>04</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>04</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>05</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>06</b>
<b>4.1 Titânio.....</b>	<b>06</b>
4.1.1 Histórico.....	06
4.1.2 Processos de Obtenção do Metal.....	06
4.1.3 Características.....	08
4.1.3.1 Propriedades Físico-Químicas.....	08
4.1.4 Minerais de Titânio.....	09
4.1.5 Oferta Mundial e Cenário Brasileiro.....	10
<b>4.2 Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>10</b>
4.2.1 Métodos de Obtenção Industrial.....	10
4.2.1.1 Processo por Sulfatação.....	10
4.2.1.2 Processo por Cloretação.....	11
4.2.2 Técnicas de Síntese do TiO <sub>2</sub> .....	12
4.2.2.1 Síntese do TiO <sub>2</sub> Pelo Método Sol-Gel.....	12
4.2.2.1.1 Reações do Método Sol-Gel.....	14
4.2.3 Difração de Raios X e Microespectroscopia Raman na Caracterização de Estruturas de TiO <sub>2</sub> .....	16
4.2.4 Características e Estruturas Cristalinas do TiO <sub>2</sub> .....	18
4.2.4.1 Propriedades Estruturais.....	18
4.2.4.2 Estabilidade das Fases Frente ao Tamanho das Partículas... ..	20
4.2.5 Propriedades de Superfície.....	21
4.2.6 Características Elétricas e Óticas.....	22
4.2.6.1 Teoria de Bandas.....	22

4.2.6.2 O Semicondutor $TiO_2$ .....	23
4.2.7 Fotoativação do $TiO_2$ .....	25
4.2.8 Desempenho Fotocatalítico das Fases.....	26
4.2.9 Super-Hidrofilicidade das Superfícies de $TiO_2$ .....	28
<b>4.3 Poluição e Tecnologias no Tratamento de Efluentes.....</b>	<b>30</b>
4.3.1 Tecnologias Convencionais Para Tratamento de Água e Efluentes Industriais.....	31
4.3.1.1 Métodos que Envolvem Transferência de Fase.....	31
4.3.1.2 Métodos Oxidativos Convencionais.....	31
<b>4.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....</b>	<b>32</b>
4.4.1 Sistemas de POAs.....	33
4.4.2 Vantagens e Desvantagens.....	35
<b>4.5 Fotocatálise Heterogênea.....</b>	<b>35</b>
4.5.1 O $TiO_2$ como Catalisador.....	36
4.5.2 Mecanismo da Fotocatálise Heterogênea com $TiO_2$ .....	37
4.5.2.1 Fotocatálise Indireta.....	39
4.5.2.2 Fotocatálise Direta.....	40
4.5.3 Parâmetros que Influenciam na Fotocatálise Heterogênea.....	40
4.5.3.1 Concentração Inicial do Poluente.....	40
4.5.3.2 Quantidade de Catalisador.....	41
4.5.3.3 Temperatura.....	42
4.5.3.4 Fluxo de Fótons.....	42
4.5.3.5 Concentração de Oxigênio Dissolvido.....	42
4.5.3.6 pH.....	43
4.5.3.7 Presença de Ânions e Cátions Inorgânicos.....	43
4.5.4 Vantagens e Desvantagens da Fotocatálise Heterogênea.....	44
4.5.5 Reatores Fotocatalíticos.....	46
<b>4.6 Nanoestruturas de Dióxido de Titânio.....</b>	<b>46</b>
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>49</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>50</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do elemento titânio (Ti), no fim do século XVIII, as nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) têm atraído um interesse crescente da comunidade científica (SHON *et al.*, 2008). No entanto, mais de um século se passou até que a tecnologia moderna atingisse o ponto no qual este material pudesse ser produzido industrialmente. Em 1916, na Noruega, o químico Dr. P. Farup conseguiu desenvolver com sucesso um método industrial de produção do pigmento branco de TiO<sub>2</sub> a partir do minério de ilmenita, hoje conhecido como processo por sulfatação (KORNELIUSSEN *et al.*, 2000; FARUP, 1916).

A partir do início da sua produção em larga escala, o TiO<sub>2</sub> ganhou destaque como substituto aos pigmentos tóxicos à base de chumbo. As suas aplicações nesse sentido abrangem as mais diversas áreas, como por exemplo: as indústrias de alimentos, cosméticos, papel, fármacos, tintas, plásticos e tecidos (PEREIRA, 2010).

Em 1972, A. Fujishima e K. Honda publicaram um estudo relatando a descoberta das propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> ao promover a fotoeletrolise da água utilizando um cristal de rutilo como eletrodo. Em 1980, a fotólise da água parecia ser uma fonte limpa e econômica para a produção de hidrogênio com fins energéticos, principalmente após Kawai e Sakata conseguirem adaptar o processo para um sistema à base de TiO<sub>2</sub> na forma de pó. Entretanto, a eficiência energética usando a luz solar era baixa, visto que somente 5% dessa energia era aproveitada pelo semicondutor. Com isso, o foco das pesquisas se voltou para a utilização do forte poder oxidante fotoproduzido no TiO<sub>2</sub> para a destruição de poluentes (HASHIMOTO *et al.* 2006 *apud* FUJISHIMA e HONDA, 1969; KAWAI e SAKATA, 1980).

Em 1977 Frank e Bard publicaram o primeiro trabalho onde foi descrita a decomposição do cianeto na presença de suspensões aquosas de TiO<sub>2</sub>. A partir de então, houve um grande desenvolvimento nas pesquisas envolvendo os Processos Oxidativos Avançados (POAs), principalmente relacionadas à Fotocatálise Heterogênea utilizando o TiO<sub>2</sub> como catalisador

para a degradação de compostos orgânicos na água e no ar. Foram demonstradas as decomposições de vários compostos perigosos tanto em meio aquoso quanto no ar, em diversos trabalhos. (TEIXEIRA e JARDIM 2004; HASHIMOTO *et al.* 2006 *apud* FRANK e BARD, 1977). Além disso, o uso de suspensões coloidais com a adição de moléculas de corante, proposto por Grätzel e O`Regan em 1991, demonstrou aumentar a eficiência de células solares, movendo os conversores fotoeletroquímicos baseados em  $TiO_2$  a um elevado patamar de competitividade econômica (DIEBOLD, 2002 *apud* O`REGAN e GRÄTZEL, 1991; AGNALDO, 2006).

Em 1995, enquanto pesquisavam sobre novas aplicações de materiais autolimpantes recobertos com o dióxido de titânio, N. Negishi e sua equipe descobriram o fenômeno da super-hidrofilicidade e hidrofobicidade das superfícies recobertas com filmes de  $TiO_2$ . A descoberta desse fenômeno deu origem a novos produtos autolimpantes e antiembaçantes. Alguns exemplos de produtos já em fase de comercialização incluem azulejos, tintas e vidros autolimpantes, antiembaçantes e reguladores de temperatura (HASHIMOTO *et al.* 2006 *apud* NEGISHI *et al.* 1995; PEREIRA, 2010).

Outras aplicações que envolvem as atividades fotocatalíticas do  $TiO_2$  englobam: a síntese seletiva de compostos orgânicos, tratamento de tumores, sensoriamento e degradação de gases, produção de dispositivos eletrocromáticos (janelas, espelhos e *displays*) capazes de controlar a emissão e reflexão da luz com mudança de cor, recobrimento de baixo custo em membranas cerâmicas para uso em células a combustível e o recobrimento de eletrodos para células fotoeletroquímicas (SHON *et al.* 2008; FILHO, 2007; DIEBOLD, 2002; CARP, 2004)

O dióxido de titânio é, portanto, considerado de importância estratégica, e tem sido exaustivamente estudado nos últimos anos devido aos fenômenos relacionados à sua atividade fotocatalítica e seu potencial para a aplicação comercial em diversos setores. Este trabalho apresenta uma revisão da literatura sobre as principais formas de obtenção, características e propriedades do  $TiO_2$ , com foco na sua ativação fotocatalítica, no fenômeno

da Fotocatálise Heterogênea para a destruição de poluentes orgânicos e na síntese sol-gel.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho é proporcionar ao leitor uma obra que contenha uma ampla exposição das características e propriedades que tornam o dióxido de titânio tão importante como material para diversas aplicações.

### **2.2 Objetivos específicos**

Mostrar o mecanismo da fotoativação e degradação de poluentes orgânicos através da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio, mostrando suas vantagens e desvantagens sobre os sistemas convencionais de tratamento de água.

Apresentar os processos de produção e síntese do  $\text{TiO}_2$ , aprofundando na síntese sol-gel por ser a mais difundida e versátil técnica de produção e modificação de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$ .

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi feita uma revisão na literatura disponível nas bases de dados *Science Direct*, *Google Acadêmico*, *SciELO* e nos repositórios das universidades: Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Universidade de São Paulo (USP), Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) e Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), nos meses de abril e maio de 2015.

Realizou-se um levantamento dos seguintes descritores relacionados ao tema: "DIÓXIDO DE TITÂNIO", "TITANIUM DIOXIDE", "FOTOCATÁLISE TiO<sub>2</sub>", "PHOTOCATALYSIS TiO<sub>2</sub>", "SEMICONDUTOR TiO<sub>2</sub>", "PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS", "ADVANCED OXIDATION PROCESSES", "SOL-GEL TiO<sub>2</sub>", "TRATAMENTO DE ÁGUA TiO<sub>2</sub>", "WATER TREATMENT TiO<sub>2</sub>", "PRODUÇÃO TiO<sub>2</sub>", "PRODUCTION TiO<sub>2</sub>", "PROPRIEDADES TiO<sub>2</sub>", "TiO<sub>2</sub> APLICATIONS", "SÍNTESE TiO<sub>2</sub>" e "TiO<sub>2</sub> SINTHESES". Os critérios utilizados para a inclusão de trabalhos foram a análise do sumário, introdução e tópicos relacionados às palavras chave acima descritas. Foram excluídas publicações que se distanciavam dos assuntos que seriam abordados neste trabalho.

Após a seleção das publicações, foi utilizada a ferramenta de busca dentro de cada documento para encontrar os tópicos relacionados às palavras-chave de interesse. Realizou-se então uma leitura minuciosa dos tópicos de interesse e também uma rápida leitura geral dos textos. Após extrair as informações úteis de cada trabalho, citou-se a origem das ideias de acordo com as normas disponíveis no site do curso de Química Tecnológica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Titânio

#### 4.1.1 Histórico

A descoberta do metal Titânio (Ti) é relativamente recente, tendo ocorrido ao final do século XVIII. Mais precisamente em 1791, o reverendo William Gregor da paróquia de Menakan, Inglaterra, foi o primeiro a reconhecer e estudar o metal. Utilizando os meios e instrumentos científicos de que dispunha em sua época, realizou ensaios físicos e químicos em uma areia abundante em sua região, que o chamava a atenção por ser preta, pesada e muito semelhante à pólvora. Como resultado de seus experimentos, determinou que aquele material era constituído por aproximadamente 26% de óxidos de ferro e manganês, 29% de terra silicosa e cerca de 45% de uma "cal escura avermelhada" conforme a nomenclatura de sua época. Além disso, Gregor percebeu que esta última possuía propriedades diferentes dos demais materiais conhecidos até então e concluiu tratar-se de um novo metal, o qual denominou "Mekanium", sendo que seu óxido foi chamado de "Mekanito" (HANZL, 2009).

Em 1795, na Alemanha, o químico Martin Heinrich Klaproth redescobriu de forma independente o mesmo material a partir de seu minério conhecido como *rutilo* e batizou o novo metal de "Titanium", em homenagem ao Deus mitológico, como de costume na época (PEIXOTO, 2006). Mais tarde, comparando suas amostras com as de W. Gregor, concluiu que ambas se tratavam da mesma substância, no entanto, o nome dado por Klaproth prevaleceu devido à sua influência acadêmica (HANZL, 2009).

#### 4.1.2 Processos de Obtenção do Metal

Em 1910, na cidade de Troy, Nova Iorque, um professor americano do Instituto Politécnico Rensselaer chamado Matthew Hunter obteve o metal puro (99,9%) aquecendo o tetracloreto de titânio ( $TiCl_4$ ) com sódio metálico em um recipiente metálico sobre pressão com atmosfera inerte (PEIXOTO,



2006). No processo Hunter, a etapa inicial envolve apenas uma redução parcial, seguida de uma segunda redução para completar a reação (BRAGA *et al.*, 2007). As Equações 1 e 2 ilustram as reações:



Por ser muito reativo, o titânio era de difícil obtenção na forma pura a partir de seu minério (BAUER, 2007). Assim, o metal era tido apenas como curiosidade de laboratório até 1946, quando o metalúrgico William Justin Kroll conseguiu obtê-lo comercialmente pela redução de  $\text{TiCl}_4$  com magnésio metálico (PEIXOTO, 2006). Atualmente existem seis tipos de métodos de produção do titânio disponíveis: Kroll, Hunter, redução eletrolítica, redução gasosa, redução com plasma e redução metalotérmica. Dentre estes, o processo Kroll se destaca como o principal responsável pela maioria do titânio metálico produzido no mundo ocidental (HACHA, 2010).

No processo Kroll, o principal minério de titânio, a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), reage com o cloro e o carbono para produzir o tetracloreto de titânio, segundo a reação descrita pela Equação 3:



O tricloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) é removido por destilação, e o tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) é reduzido com magnésio, segundo a reação descrita pela Equação 4:



O metal obtido por esses processos possui aspecto poroso, por isso é conhecido como esponja de titânio. O titânio em tarugo é obtido com a fusão da esponja (BALTAR, *et al.*, 2008).

### 4.1.3 Características

O titânio é o primeiro metal de transição da quarta coluna da tabela periódica. De cor branca metálica, apresenta número atômico 22 e sua massa molar corresponde a  $47,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (CARMO, 2009). Está presente em meteoritos, espectros de estrelas, no Sol e é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, em massa (PEIXOTO, 2006).

O metal apresenta alotropia. À temperatura ambiente, tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta, chamada de fase alfa ( $\alpha$ ), a qual é estável até  $882^{\circ}\text{C}$ ; acima desta temperatura a estrutura muda para cúbica de corpo centrado, um alótropo chamado de fase beta ( $\beta$ ). O titânio  $\alpha$  é o Ti puro ou aquele cujo módulo de tensão de elasticidade é aumentado pela adição de pequenas quantidades de elementos estabilizadores desta fase, como Al, Sn, Ni e Cu. Elementos como o Mo, V e Ta, quando adicionados ao Ti puro à temperatura ambiente, tendem a promover a presença da fase  $\beta$ . As ligas  $\beta$  têm boa ductibilidade e maleabilidade quando não sofrem tratamento térmico (BRAGA *et al.*, 2007). As ligas de titânio com Al, ou Mo, Mn, Fe, V e outros metais têm grande interesse industrial. Elas são muito usadas principalmente em aeronaves e mísseis, quando deseja-se leveza e resistência às temperaturas extremas (PEIXOTO, 2006).

#### 4.1.3.1 Propriedades Físico-Químicas

Com relação às suas propriedades físicas, o Ti possui elevado ponto de fusão ( $1668^{\circ}\text{C}$ ) e ebulição ( $3287^{\circ}\text{C}$ ), o que o torna útil como metal refratário. Possui baixa condutividade térmica e elétrica (HACHA, 2010). A baixa massa específica ( $4,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e o módulo de tensão de elasticidade (acima de  $12,7 \times 10^4 \text{ MPa}$ ) merecem destaque. A maioria dos aços apresenta massa específica em torno de  $7,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , ou seja, o titânio é tão forte quanto o aço, mas cerca de 45% menos denso. É aproximadamente 60% mais denso que o alumínio, porém duas vezes mais resistente à deformação mecânica (LEE, 1999).

Dentre as propriedades químicas, destaca-se a alta reatividade deste metal, o que constitui uma desvantagem no seu processamento. O titânio

combina-se muito facilmente com outros elementos, principalmente gases como nitrogênio e oxigênio, os quais dissolvem rapidamente no metal líquido ou sólido acima de aproximadamente 400°C provocando a perda de ductibilidade deste (BRAGA, *et al.*, 2007). Em contato com parte por milhão de O<sub>2</sub>, ou água, forma óxido de titânio, que pode ser TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub>, sendo o último o mais comum. Como consequência, é comumente encontrado na crosta terrestre sob a forma de dióxido de titânio TiO<sub>2</sub> (ENOKIBARA, *et al.*, 2010).

Outra propriedade química muito importante é a elevada resistência à corrosão, conferida por seu óxido, que forma uma película contínua e aderente sobre a superfície do metal. Assim, em meio agressivo, há constante destruição e repassivação do filme de óxido (ENOKIBARA, *et al.*, 2010). O Ti e suas ligas têm excelente resistência à corrosão em água do mar e em soluções aquosas de cloretos. A maior parte das ligas é resistente a uma grande variedade de meios oxidantes como HNO<sub>3</sub> e agentes redutores como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, quando estes encontram-se diluídos. O titânio é, ainda, resistente à maior parte dos ácidos orgânicos (BRAGA, *et al.*, 2007). No entanto, a camada protetora de TiO<sub>2</sub> não consegue manter sua estabilidade na presença de flúor. Os fluoretos são incorporados nessa camada, formando complexos solúveis com os íons titânio e diminuindo sua propriedade protetora. Sem a camada de óxido, o processo corrosivo atua sobre o titânio (VAZ, 2007).

#### 4.1.4 Minerais de Titânio

Os principais minerais economicamente importantes são a ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), rutilo (TiO<sub>2</sub>), anatásio (TiO<sub>2</sub>) e leucoxênio (TiO<sub>2</sub>). O mineral rutilo contém de 93 a 96% de TiO<sub>2</sub>, a ilmenita contém entre 44 e 70% do óxido e o leucoxênio contém cerca de 90% de TiO<sub>2</sub> (CARP *et al.* 2004). Aproximadamente 88% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso. A produção é obtida a partir de depósitos primários ou secundários. Nos depósitos primários, o rutilo raramente é encontrado em concentrações economicamente aproveitáveis.

Nesses depósitos, os minerais de titânio e ferro ocorrem associados. Os depósitos secundários ocorrem na forma de *placers* (depósitos aluviais) em áreas de praias, ou próximos a elas. Neles, o quartzo é o mineral predominante, mas a areia pode conter simultaneamente ilmenita e rutilo, além de outros minerais de interesse econômico como zirconita ( $ZrSiO_4$ ) e monazita ( $Ce, La, Nd, Th$ ) $PO_4$  (BALTAR, *et al.*, 2008).

#### 4.1.5 Oferta Mundial e Cenário Brasileiro

As reservas de titânio na forma de ilmenita e rutilo totalizaram em 2013 aproximadamente 715 Mt, sendo que quase dois terços estão localizados na: China (28,0%), Austrália (25,7%) e Índia (12,9%). Os maiores produtores mundiais de titânio foram: Austrália (18,3%), África do Sul (16,1%), China (12,5%) e Canadá (10,1%). A *DuPont Titanium Technologies* é a maior fabricante mundial de dióxido de titânio (NETO, 2013). Em torno de 95% dos concentrados provenientes dos minerais é destinado à produção de pigmentos de titânio branco. O restante é empregado na fabricação de esponja de titânio, carbetos, vidros e cerâmicas especiais (HACHA, 2010).

As reservas lavráveis brasileiras de ilmenita e rutilo totalizam 2,6 Mt e representam menos de 0,4% das reservas mundiais. O Brasil é o maior produtor da América Latina, tendo produzido em 2013 aproximadamente 1,1% da produção mundial de titânio, destinada majoritariamente à fabricação de tintas, esmaltes e vernizes (NETO, 2013).

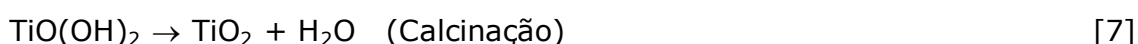
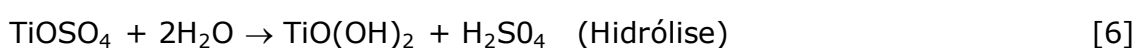
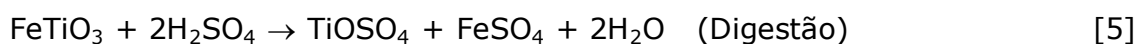
## 4.2 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )

### 4.2.1 Métodos de Obtenção Industrial

#### 4.2.1.1 Processo por Sulfatação

O processo por sulfatação foi o primeiro a ser usado em escala comercial para a obtenção do dióxido de titânio. Ele consiste na reação da ilmenita com ácido sulfúrico a quente, formando sulfatos ferroso, férrico (que posteriormente é reduzido a ferroso) e de titânio. Após resfriamento, o

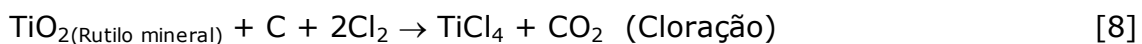
sulfato ferroso é removido por centrifugação. Leucoxênio e rutilo não podem ser usados como matéria-prima nesse processo, por serem insolúveis ou parcialmente solúveis (BALTAR, *et al.*, 2008). Nas etapas seguintes, hidróxido de titânio é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado a 900°C, obtendo-se apenas anatásio. Para produzir rutilo por esse processo, é necessária a adição de sementes (sulfato de titanila ou TiCl<sub>4</sub>) na fase de hidrólise (CARMO, 2009). As Equações 5, 6 e 7 descritas por Feltrin (2012) resumizam o processo:



O processo por sulfatação produz um óxido de qualidade inferior para a maioria de suas aplicações e, além disso, gera uma grande quantidade de rejeito na forma de sulfatos. A proporção é de sete toneladas de resíduos para cada tonelada de óxido produzida, por isso, o interesse por esse processo tem diminuído e o processo de produção por cloreto tornou-se o método dominante (BALTAR, *et al.*, 2008).

#### 4.2.1.2 Processo por Cloretação

Neste processo o mineral rutilo (contendo pelo menos 70% de TiO<sub>2</sub>) reage com cloro gasoso a quente em presença de coque (C) para formar tetracloreto de titânio. O TiCl<sub>4</sub> é então purificado por destilação e reoxidado com ar ou oxigênio a 1000°C para formar o TiO<sub>2</sub> e, ao mesmo tempo, regenerar o cloro. O produto obtido é então calcinado para a remoção do cloro residual e de qualquer ácido clorídrico que possa ter sido formado. A adição de cloreto de alumínio ao TiCl<sub>4</sub> garante a formação da fase rutilo como produto final, caso não haja a adição, forma-se a fase anatásio puro (IARC, 2010). Feltrin (2012) descreve o processo por meio das Equações 8 e 9:



Aproximadamente uma tonelada de cloreto é necessária para a produção de 5 a 6 toneladas de  $\text{TiO}_2$  e a proporção entre produto e resíduos é 1:1. A ilmenita não pode ser usada nesse processo devido ao elevado teor de ferro presente no minério, o que implicaria na formação de grande quantidade de resíduo na forma de cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$ ) (BALTAR, *et al.*, 2008).

#### 4.2.2 Técnicas de Síntese do $\text{TiO}_2$

De acordo com Carp *et al.* (2004), dióxido de titânio pode ser preparado na forma de pó, cristais ou filmes finos. Existem dois tipos de rotas para a síntese do  $\text{TiO}_2$ : os métodos em solução ou em fase gasosa. Os métodos em solução têm como vantagem o controle sobre a estequiometria, produzem materiais homogêneos, permitem a formação de formas complexas e a preparação de materiais compósitos. Como desvantagens, podem necessitar de precursores caros, exigem um longo tempo de processamento e podem gerar impurezas de carbono. Fazem parte dos métodos em solução os seguintes processos: co-precipitação, hidrotérmico, solvotérmico, sol-gel, microemulsão, síntese por combustão, *Pechini* (precursores poliméricos) e síntese eletroquímica.

Os métodos em fase gasosa, por sua vez, necessitam de maiores recursos, como equipamentos e aditivos caros. No entanto, permitem o controle de crescimento das partículas e geram materiais mais puros. As técnicas em fase gasosa são: deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD), deposição por spray-pirólise (SPD), *sputtering*, feixe molecular epitaxial, implantação de íons e feixe dinâmico de íons (PAZ, 2012; CARP *et al.* 2004).

##### 4.2.2.1 Síntese do $\text{TiO}_2$ pelo Método Sol-Gel

A síntese pelo método sol-gel é bastante utilizada para a obtenção de filmes e pó de  $\text{TiO}_2$ . Esse método tem muitas vantagens sobre outras técnicas de síntese, tais como: homogeneidade, facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes, simplicidade no processo de síntese, obtenção de materiais com alta pureza e a possibilidade de controlar o tamanho das partículas e porosidade dos filmes produzidos. O método envolve a formação do  $\text{TiO}_2$  no estado de sol ou de gel, pela precipitação através da hidrólise e condensação (polimerização) de um alcóxido de titânio. Geralmente, empregam-se o etóxido, tetraisopropóxido e n-butóxido de titânio como precursores poliméricos da síntese (HEWER, 2006). A estrutura do alcóxido mais utilizado, o tetraisopropóxido de titânio, é apresentada na Figura 1:

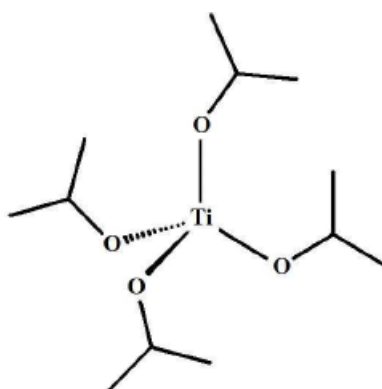


Figura 1 – Tetraisopropóxido de Titânio  $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$  (BRANDÃO, 2008).

Pelo fato de se trabalhar com precursores líquidos ou organosolúveis, é possível dispersar a fase promotora em nanoescala, podendo-se obter filmes sobre substratos inertes. É possível ainda produzir materiais particulados exibindo grande área superficial e grande porosidade, através do processo de secagem dos géis sob condições supercríticas, denominado de método aerogel (STROPA, 2013).

Em uma reação sol-gel, as variáveis que determinam as características finais dos materiais e afetam diretamente as reações de hidrólise e condensação são: o tipo de precursor alcóxido utilizado, o tipo e quantidade de catalisador empregado, a relação molar entre a água e o alcóxido, o tipo e a quantidade de solvente e a temperatura de reação (BERNARDES, 2010).

#### 4.2.2.1.1 Reações do Método Sol-Gel

No método sol-gel o alcóxido de titânio é misturado a um álcool e nessa solução ocorrem simultaneamente duas reações: a hidrólise e a condensação. As reações de condensação começam antes que as reações de hidrólise terminem, tornando o mecanismo muito complexo. A cinética dessas reações é muito rápida, sendo, portanto, de difícil compreensão. Porém, as reações envolvidas no processo de formação do dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) através do método sol-gel foram bastante estudadas por possuir cinética mais lenta. As reações envolvidas no processo de produção de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são similares às de produção do SiO<sub>2</sub> e serão apresentadas adiante (BRANDÃO, 2008).

De acordo com Brinker e Scherer (1990), na ausência de catalisador, tanto a hidrólise quanto a condensação ocorrem por mecanismos de substituição nucleofílica envolvendo uma adição nucleofílica, seguida pela transferência de próton da molécula atacante para o alcóxido ou hidroxilo-ligante dentro do estado de transição, com posterior remoção das espécies protonadas na forma de álcool ou água:

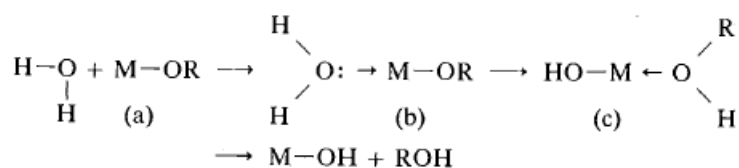


Figura 2 – Reação de hidrólise (BRINKER e SHERER, 1990).

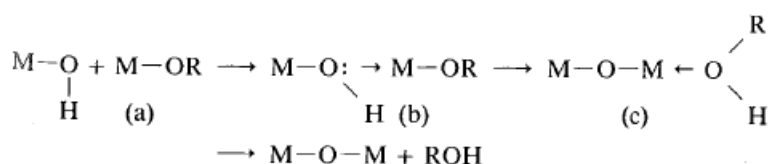


Figura 3 – Reação de condensação com liberação de álcool (BRINKER e SHERER, 1990).





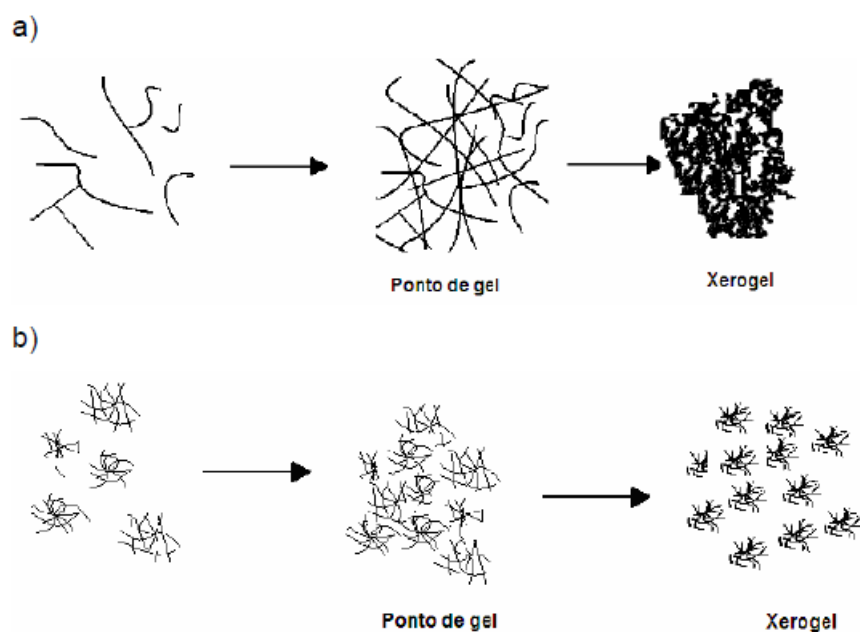


Figura 5 – Estruturação dos materiais a) por catálise ácida; b) por catálise alcalina (BERNARDES, 2010).

O sol obtido pode ser utilizado no preparo de filmes finos. Os processos mais conhecidos que usam esse tipo de solução são o *dip-coating*, *spin-coating* e *spray-coating*. A obtenção dos filmes deve ser realizada enquanto a viscosidade do sol permanecer baixa, entre 2 e 10 cP. Ao aumentar a viscosidade, o sol se transforma em um gel úmido, que pode ser submetido a secagem controlada, podendo formar materiais porosos ou pós nanoparticulados, ainda com uma certa quantidade de água e espécies orgânicas. Utiliza-se então o tratamento térmico para eliminar os radicais indesejáveis, controlar a porosidade, a estrutura e a morfologia desses materiais (VIANA, 2011).

#### 4.2.3 Difração de Raios X e Microespectroscopia Laser Raman na Caracterização de Estruturas de TiO<sub>2</sub>.

A difração de raios X representa o fenômeno de interação e espalhamento entre um feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos de um material. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que compõem o feixe difratado. Em materiais de estrutura cristalina, onde os átomos estão arranjados de forma

periódica, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (OLIVEIRA, 2005).

De acordo com Hanaor e Sorrell (2011), a quantificação das proporções entre fases do TiO<sub>2</sub> produzido pelo método sol-gel frequentemente é feita pela técnica de Difração de Raios X (DRX). Tais análises geralmente são realizadas usando o método de *Spurr & Mayers* (SM), que utiliza a relação do pico (110) do rutilo a 27.355° 2θ ao pico (101) do anatásio a 25.176° 2θ. A relação entre as intensidades desses picos I<sub>A</sub>/I<sub>R</sub> é usada para se obter as frações em peso do anatásio e do rutilo. A Equação 10 traz a relação base do método SM, onde W<sub>R</sub> e W<sub>A</sub> representam as massas de rutilo e anatásio, respectivamente e K é a constante de concentração (0,79).

$$W_A/W_R = K(I_A/I_R) \quad [10]$$

A Microespectroscopia Laser Raman também tem sido empregada efetivamente para diferenciar o anatásio do rutilo. Quando uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida enquanto que o restante é transmitido para dentro do material. Da parcela de radiação transmitida através da superfície, uma fração dessa é absorvida na forma de calor e a outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquela incidente; o processo que rege este fenômeno recebe o nome de *espalhamento Raman* (RODRIGUES e GALZERANI, 2012).

Os polimorfos do TiO<sub>2</sub> exibem espectros de Raman distintos que podem ser utilizados para análises mineralógicas qualitativas. Esse método se destaca na aplicação em filmes finos nanométricos. Quando se usa a DRX de ângulo rasante para a análise destes filmes, o aparelho requer considerável calibração e o fundo é tal que não permite apurar qualquer fase amorfa, se presente. Com a técnica Raman nenhum desses problemas acontece, logo a análise fica mais eficiente e sensível. A Figura 7 contrasta varreduras experimentais de amostras idênticas de anatásio e rutilo por DRX e Espectroscopia Laser Raman, confirmadas por comparação com padrões de referência:

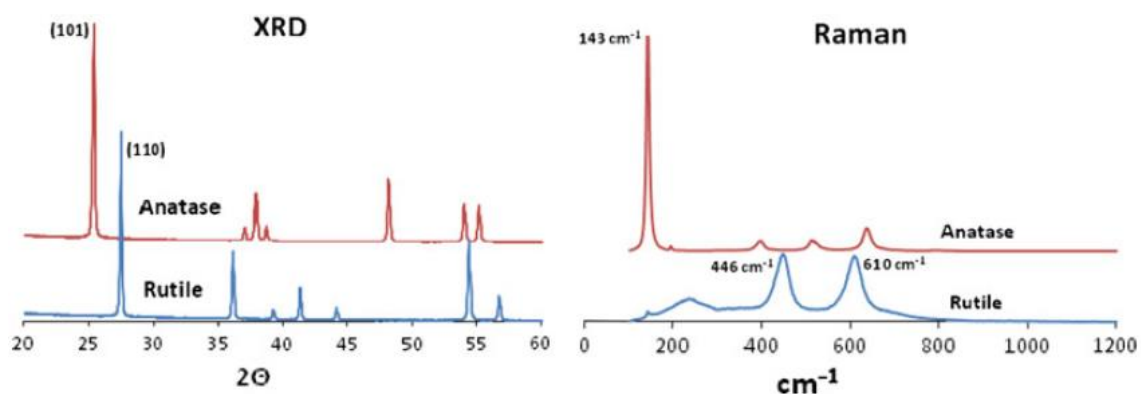


Figura 6 – Difratoformas de DRX e espectros de Laser Raman para pós de anatásio e rutilo (HANAOR e SORRELL, 2011).

#### 4.2.4 Características e Estruturas Cristalinas do TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub> é um sólido semiconductor, cuja temperatura de fusão varia entre 1830-1850°C; tem boas propriedades dielétricas, alta absorção no ultravioleta (UV); apresenta opacidade e transparência no visível; é insolúvel em água; tem boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de ativação por luz solar, fotoestabilidade, possibilidade de imobilização em outros sólidos e ausência de toxicidade (STROPA, 2013). Além disso, é um sólido não inflamável e anfótero, apesar de apresentar características mais ácidas do que básicas (MONTROYA, 2014). Ele também é polimorfo e pode ser encontrado naturalmente em quatro formas cristalinas diferentes, sendo elas: rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e TiO<sub>2</sub>-B (monoclínica). Formas sintéticas também têm sido produzidas, como por exemplo o TiO<sub>2</sub>-H (holandita), TiO<sub>2</sub>-R (ramsdelita) e também as formadas sob alta pressão, TiO<sub>2</sub>-II e TiO<sub>2</sub>-III (SILVA, 2012).

##### 4.2.4.1 Propriedades Estruturais

O TiO<sub>2</sub> apresenta número de coordenação 6:3, ou seja, cada átomo de titânio está rodeado por 6 átomos de O e cada átomo de O por 3 átomos de Ti, portanto, cada íon de Ti<sup>+4</sup> é envolvido por um octaedro distorcido de O<sup>-2</sup> (FELTRIN, 2012). As estruturas desses três polimorfos se diferenciam pelos

comprimentos e ângulos das ligações entre o titânio e o oxigênio (Ti-O), assim como os diferentes arranjos dos octaedros de  $\text{TiO}_6$  na formação da rede cristalográfica (D`ALESIO, 2013). A Figura 8 apresenta as formas alotrópicas mais conhecidas e estudadas do dióxido de titânio.

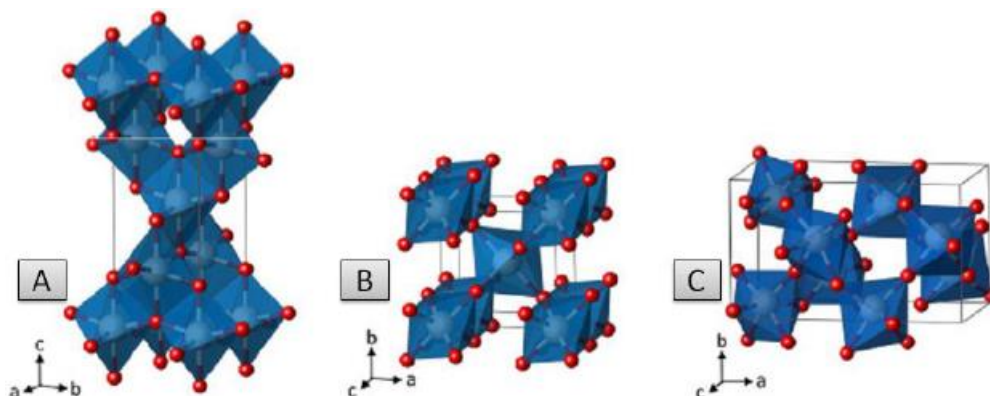


Figura 7 – Estruturas cristalinas das formas alotrópicas de  $\text{TiO}_2$

A) Anatásio, B) Rutilo, C) Brookita (STROPA, 2013).

A fase anatásio é constituída a partir de octaedros que estão ligados por suas arestas. No rutilo os vértices estão conectados e, na brookita, tanto vértices como arestas se ligam (CARP, *et al.*, 2004). A presença de arestas comuns, principalmente, das faces comuns em uma estrutura diminui a sua estabilidade. Esse efeito é devido à repulsão eletrostática. Os centros de dois poliedros estão mais próximos uns dos outros no caso de uma face comum e são relativamente distantes, quando apenas um vértice é partilhado. De acordo com esta regra, o rutilo é a estrutura mais estável do  $\text{TiO}_2$  em pressão atmosférica (D`ALESIO, 2013).

Assim, o dióxido de titânio nas formas anatásio e brookita, quando submetidos a temperaturas superiores a  $660^\circ\text{C}$ , transitam irreversivelmente para a forma rutilo (FUJISHIMA, *et. al*, 2008). No entanto, Hanaor e Sorrell (2011) relatam que têm sido reportadas temperaturas de transição anatásio/rutilo variando de  $400$  a  $1200^\circ\text{C}$ . A explicação seria o uso de diferentes métodos de determinação da temperatura de transição, matérias-primas e métodos de processamento distintos. Outra informação importante é que a transformação anatásio/rutilo não é instantânea e depende do tempo, uma vez que é reconstitutiva. A Tabela 1 mostra as

características e propriedades de cada uma das principais estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub>.

Tabela 1 – Propriedades Físicas do rutilo, anatásio e brookita.

<b>Propriedades Físicas</b>	<b>Rutilo</b>	<b>Anatásio</b>	<b>Brookita</b>
<b>Densidade Específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4,13	3,79	3,99
<b>Dureza (Mohs)</b>	6,5	5	5,75
<b>Volume molecular (Å)</b>	62,430	136,270	257,630
<b>Energia do <i>band-gap</i> (eV)</b>	3,02	3,20	2,96
<b>Ti-O comprimento da ligação (Å)</b>	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,870-2,040
<b>Ti-O-Ti ângulo da ligação (Å)</b>	81,2° 90,0°	77,7° 90,0°	77,0° 105°
<b>Parâmetro a da célula unitária (nm)</b>	0,4584	0,3782	0,9184
<b>Parâmetro b da célula unitária (nm)</b>	0,4584	0,3782	0,5447
<b>Parâmetro c da célula unitária (nm)</b>	0,2953	0,9502	0,5145

Fonte: FELTRIN (2012) modificado.

#### 4.2.4.2 Estabilidade das Fases Frente ao Tamanho das Partículas

Estudos realizados por Zhang e Banfield (1998) afirmam que a estabilidade relativa de cada fase do TiO<sub>2</sub> pode se reverter quando o tamanho das partículas cristalinas diminui para valores suficientemente baixos, devido aos efeitos da energia de superfície (energia livre de superfície e stress de superfície, que dependem do tamanho das partículas). As superfícies de óxidos metálicos são compostas de íons com coordenação insatisfeita, o que quer dizer que alguns átomos ficam com cargas elétricas insatisfeitas. Quanto maior a densidade de cargas insatisfeitas por unidade de área superficial, maior o trabalho (stress) para se formar a superfície e, conseqüentemente, maior será a energia superficial e a energia livre de superfície do cristal (gerando uma menor estabilidade).

Em outras palavras, quando o tamanho dos cristais é muito pequeno, a densidade de cargas insatisfeitas está muito concentrada, levando a uma alta energia de formação para a fase que possuir maior quantidade de cargas insatisfeitas. Já para cristais de tamanhos maiores, os íons de coordenação insatisfeita estão mais bem distribuídos e o peso dos efeitos de superfície na estabilização da estrutura cristalina se torna menor.

A predominância de uma maior densidade de cargas insatisfeitas no rutilo, devido à sua morfologia, confirma que o rutilo tem um maior valor de energia livre de superfície que o anatásio. Assim, se as dimensões de partícula das três principais fases cristalinas forem iguais, a fase anatásio é termodinamicamente a mais estável para tamanhos de cristalito inferiores a 11nm; já a brookita predomina entre 11 e 35nm e para tamanhos superiores a 35nm a fase mais estável é o rutilo (CARP *et al.*, 2004).

#### 4.2.5 Propriedades de Superfície

Por sua orientação espacial, a superfície dos cristais de TiO<sub>2</sub> apresenta uma camada de átomos de oxigênio e outra de titânio, que são suscetíveis a uma alteração de carga superficial conforme o pH do meio onde se encontra (MATOS, 2010). Existe um intervalo de pH entre 4.5 e 7, em que a carga superficial das partículas é nula, tal intervalo denomina-se ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) e depende do modo como o óxido foi produzido. Então, para valores de pH inferiores a esse ponto as partículas apresentam carga positiva e para valores superiores, carga negativa. A mudança de carga descrita pode ser explicada por reações entre a superfície da partícula e a solução, de acordo com as Equações 10 e 11:



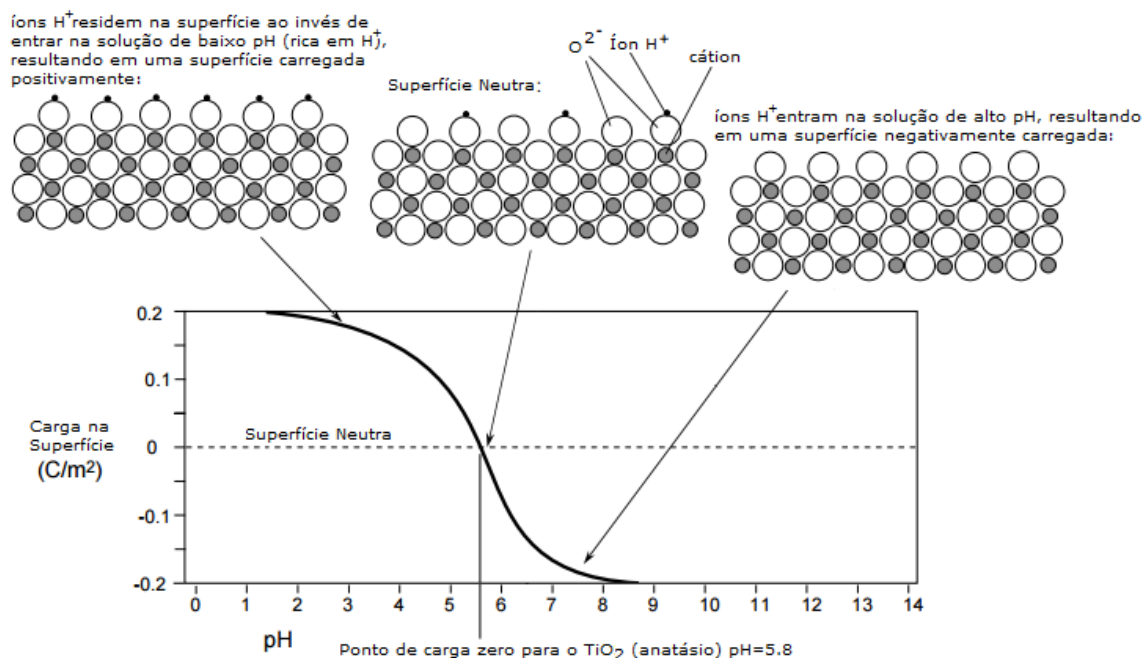


Figura 8 – Carga de superfície em função do pH para o  $TiO_2$  (anatásio) (RAILSBACK, 2006).

Outra propriedade importante relacionada ao pH do meio é a formação de aglomerados de partículas de  $TiO_2$  no intervalo  $pH_{pZC}$ . A ausência de carga superficial provoca um potencial eletrostático de superfície nulo, causando o desaparecimento das repulsões eletrostáticas entre as partículas, favorecendo sua aglomeração (MALATO *et al.*, 2009). Esse fenômeno deve ser evitado ao se trabalhar com nanopartículas, uma vez que com a aglomeração das nanopartículas cria-se uma diminuição na área de superfície ativa interveniente nas reações de fotocatalise. Outra consequência seria o aumento do peso devido aos aglomerados, que provoca sedimentação no fundo dos reatores, reduzindo sua atividade fotocatalítica. Apesar de a aglomeração do catalisador ser altamente prejudicial ao rendimento da fotoreação, esse fenômeno pode ser explorado para facilitar a separação entre catalisador e o meio reacional, ajustando-se o pH para o  $pH_{pZC}$  ao fim do processo (MATOS, 2010).

## 4.2.6 Características Elétricas e Óticas

### 4.2.6.1 Teoria de Bandas



De acordo com a mecânica quântica, átomos isolados possuem orbitais com energia quantizada, chamados de estados atômicos. Nos materiais sólidos, a proximidade entre os átomos que o compõem faz com que a energia de orbitais idênticos de átomos distintos dê origem ao que chamamos de bandas de energia. Estas são formadas por níveis energéticos com espaçamento quase contínuo que os elétrons podem ocupar (TUMELERO, 2010). A banda com o maior nível de energia, que contém a órbita do elétron mais distante do núcleo, é chamada de banda de valência (BV). Já a banda externa, corresponde à banda de condução (BC).

A energia entre as duas bandas mencionadas é chamada "*band-gap*" e representa uma barreira a ser vencida para que os elétrons sejam promovidos da banda de valência até a de condução, tornando-se elétrons de condução e podendo mover-se livremente (FELTRIN, 2013). O *band-gap* ou banda proibida define o quão condutor um material será. Quanto menor ele for, mais fácil será a transição dos elétrons e mais condutor será o material (FRANÇA, 2012).

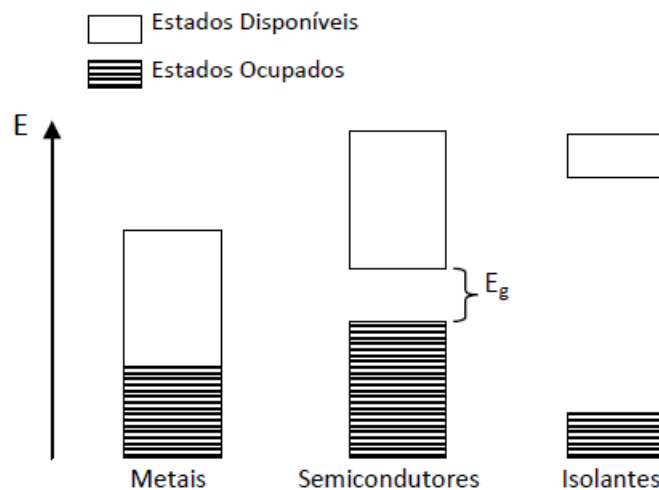


Figura 9 – Representação dos níveis de energia para metais, semicondutores e isolantes (TUMELERO, 2010) adaptado.

#### 4.2.6.2 O Semicondutor $TiO_2$

O dióxido de titânio é um óxido não-estequiométrico com alta deficiência de oxigênio que suporta uma grande concentração de defeitos, como vacâncias

de oxigênio ( $V_o$ ), vacâncias de titânio ( $V_{Ti}$ ), titânio intersticial ( $Ti_i$ ), defeitos eletrônicos e defeitos extrínsecos. As propriedades elétricas e óticas do  $TiO_2$  são altamente dependentes da concentração desses defeitos (BRANDÃO, 2008).

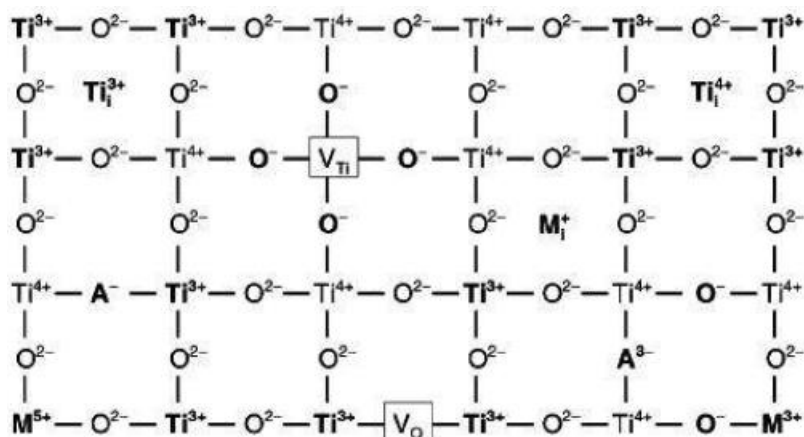


Figura 10 – Defeitos intrínsecos na estrutura do  $TiO_2$  (BRANDÃO, 2008).

Segundo Matos (2010), materiais que apresentam energia de *band-gap* inferior a 4eV podem ser considerados semicondutores. Devido às vacâncias de oxigênio presentes em sua rede cristalina, o  $TiO_2$  é considerado um semicondutor do tipo *n* (*n* de negativo, ou seja, com maior quantidade de elétrons do que lacunas). As vacâncias são geradas de acordo com a Equação 12 (CARP, *et al.*, 2004):



O dióxido de titânio apresenta um largo intervalo de bandas, com *band-gaps* de 3.2 e 3.02 eV para as fases anatásio e rutilo, respectivamente. Além disso, o  $TiO_2$  puro e estequiométrico apresenta alto índice de refração: cerca de 2,55 para o anatásio e 2,73 para o rutilo, o que explica a translucidez e opacidade de suas partículas. O dióxido de titânio exibe grande absorção semicondutora de radiação UV-A e reflete e espalha a radiação na região do visível. Tais características o torna o principal pigmento branco disponível no mercado, além de explicarem o seu emprego como filtro solar físico (SILVA, 2012; CABRAL, 2011; ZOCCAL, 2010).

Por ser um semicondutor, é possível controlar as propriedades elétricas do  $\text{TiO}_2$  mediante dopagem, o que é muito útil para intensificar suas capacidades fotocatalíticas. A dopagem é a introdução, de forma controlada, de impurezas conhecidas na rede cristalina dos sólidos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). As impurezas que podem doar elétrons para a banda de condução são chamadas de doadoras ou do tipo  $n$ , e provocam o aumento da densidade de elétrons sobre essa banda. Já as impurezas aceptoras, ou do tipo  $p$ , são aquelas que podem retirar elétrons da banda de valência. Essas impurezas, responsáveis pela injeção de lacunas na banda de valência, tendem a aumentar a densidade de cargas positivas na estrutura (BATISTA, 2010).

#### 4.2.7 Fotoativação do $\text{TiO}_2$

A banda de valência do  $\text{TiO}_2$  é composta por orbitais 2p do oxigênio hibridizados com os orbitais 3d do titânio. Enquanto que a banda de condução corresponde apenas aos orbitais 3d do titânio (GUPTA *et al.*, 2011). No estado normal, seus níveis de energia não são contínuos e o óxido não é capaz de conduzir eletricidade. No entanto, ao ser irradiado com fótons de energia igual ou superior à sua energia de "band-gap", ocorre a excitação eletrônica e um elétron é promovido para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (ZHAO, *et al.*, 2008). Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do material. Quando na superfície, pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de óxi-redução, absorvendo espécies como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2$  e compostos orgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; ABREU, 2010). A Figura 12 traz o mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semicondutor.

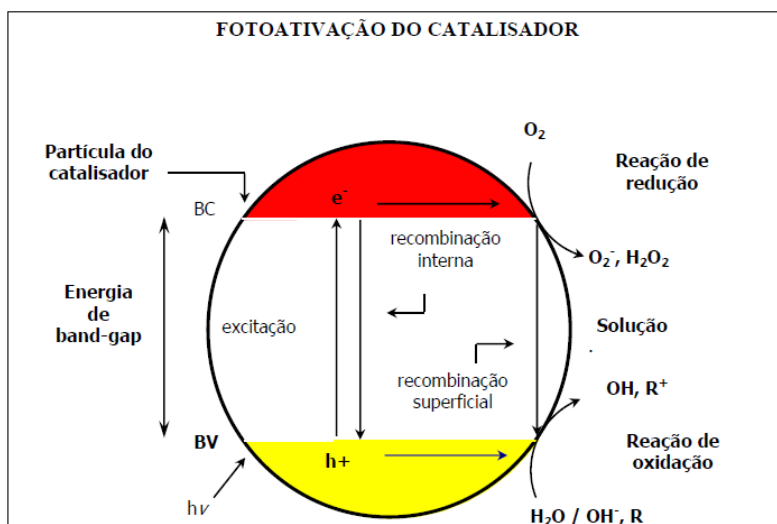


Figura 11 – Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor (SURI, *et al.*, 1993).

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas em vários países, visando a maior adequação e otimização do processo fotocatalítico via  $\text{TiO}_2$  para sua utilização, tanto no âmbito industrial como na saúde pública. Além de promover a total mineralização de uma grande quantidade de compostos orgânicos, as fotoreações com  $\text{TiO}_2$  são promissoras para a eliminação de microrganismos em muitas aplicações e no desenvolvimento de materiais autolimpantes e auto-esterilizantes (CORDEIRO, 2004).

#### 4.2.8 Desempenho Fotocatalítico das Fases

A energia mínima necessária capaz de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução está relacionada a um comprimento de onda específico e possui valores diferentes para cada semicondutor. O comprimento de onda ( $\lambda$ ) necessário para ativar o  $\text{TiO}_2$  pode ser calculado pela equação de Planck (Equação 14), onde  $E_{\text{BG}}$  é a energia de *band-gap* (eV),  $h$  é a constante de Planck ( $4,136 \cdot 10^{-15}$  eV.s) e  $c$  é a velocidade da luz ( $2,998 \cdot 10^8$  m/s) (MORAIS, 2005):

$$\lambda = hc/E_{\text{BG}} \quad [14]$$

Calculando o comprimento de onda para o qual se verifica o efeito fotoelétrico, obtém-se os valores de 388 nm para a fase anatásio e 413 nm para o rutilo. A Tabela 2 apresenta a relação entre a energia e o comprimento de onda dos fótons:

Tabela 2 – Comprimento de onda x energia do fóton.

		<b>Intervalo (nm)</b>	<b>Energia do fóton (eV)</b>
<b>Ultravioleta</b>	Vácuo	10 - 200	126 - 6,20
	C	200 - 280	6,20 - 4,43
	B	280 - 320	4,43 - 3,94
	A	320 - 400	3,94 - 3,10
<b>Visível</b>	Violeta	400 - 435	3,10 - 2,85
	Azul	435 - 520	2,85 - 2,39
	Verde	520 - 565	2,39 - 2,20
	Amarelo	565 - 590	2,20 - 2,10
	Laranja	590 - 625	2,10 - 1,98
	Vermelho	625 - 740	1,98 - 1,68
<b>Infravermelho</b>		>740	≤1,68

Fonte: MATOS (2010).

Analisando a tabela 2 acima, podemos observar que o rutilo absorve energia em uma região mais próxima do visível em comparação ao anatásio, devido ao seu menor intervalo de *band gap*. Assim, seria plausível pensar que o rutilo fosse a fase mais fotoativa. No entanto, o desempenho fotocatalítico do anatásio é superior ao do rutilo graças à sua elevada área superficial, maior densidade de sítios ativos de adsorção, além de sofrer recombinação mais lentamente e apresentar maior mobilidade dos elétrons (FELTRIN, 2012; HANAOR e SORRELL, 2011).

Balasubramanian *et al.* (2004) explicam que a fase anatásio possui um maior número de sítios reduzidos  $Ti^{3+}$  que o rutilo, graças à redução dos

sítios  $Ti^{4+}$  pelos elétrons fotogerados. Com essa captura de elétrons, a velocidade de recombinação do par elétron/lacuna na superfície do  $TiO_2$  é diminuída e o número de lacunas disponíveis para que haja a formação do radical  $\cdot OH$  é significativamente aumentado.

Já Sauer (2006) diz que o principal fator que se pode apontar como causa da maior atividade fotocatalítica da forma anatásio é o fato de seu *band gap* ser maior que o do rutilo. Isso contribui para que a recombinação ocorra com menor probabilidade.

Por ter um maior band gap comparado ao rutilo, um elétron que for promovido para a BC na fase anatásio estará mais distante da lacuna positiva gerada na BV do semiconductor. Assumindo que a recombinação de cargas é um fenômeno de natureza elétrica, pela Lei de Coulomb, a força de atração entre o par elétron/lacuna é inversamente proporcional ao quadrado de sua distância. Assim, na fase anatásio os elétrons promovidos à BC serão menos atraídos para voltar às lacunas deixadas na BV. Consequentemente, haverá uma maior mobilidade de cargas, uma menor taxa de recombinações e uma maior quantidade de sítios ativos na fase anatásio, em comparação ao rutilo.

O rutilo por sua vez exibe altas taxas de recombinação de cargas rápidas, o que limita a eficiência quântica dos processos fotocatalíticos por competir com o aprisionamento e transferência de carga. Além disso, o rutilo apresenta baixa capacidade de adsorção de  $O_2$ . A fase brookita é complexa, mais difícil de ser sintetizada e, por isso, não costuma ser muito utilizada para estudo (HANAOR e SORRELL, 2011; GUPTA *et al.*, 2011).

#### 4.2.9 Super-Hidrofilicidade das Superfícies de $TiO_2$

Quando um filme de  $TiO_2$  é iluminado com luz UV, o ângulo de contato da água com a superfície do semiconductor cai para quase  $0^\circ$  (OCHIAI *et al.* 2012). Nesse ponto, a superfície deixa de repelir a água e torna-se completamente hidrofílica. A superfície retém o baixo ângulo de contato por um dia ou dois em condições ambientes sem ser exposta à luz UV. Então, o ângulo de contato começa a aumentar novamente e a superfície começa a

voltar lentamente ao seu estado inicial menos hidrofílico (HASHIMOTO *et al.* 2006).

De acordo com Ochiai *et al.* (2012), o mecanismo específico para o fenômeno da super-hidrofilicidade não está plenamente estabelecido. Entretanto, acredita-se que as lacunas fotogeradas aprisionadas na superfície podem quebrar a ligação entre os íons de oxigênio e titânio da estrutura do semicondutor pela coordenação de moléculas de água nos sítios de titânio. As moléculas de água coordenadas liberam um próton para a compensação de cargas, formando novos grupos OH. O aumento do número de grupos hidroxila na superfície do dióxido de titânio tornam-a mais hidrofílica.

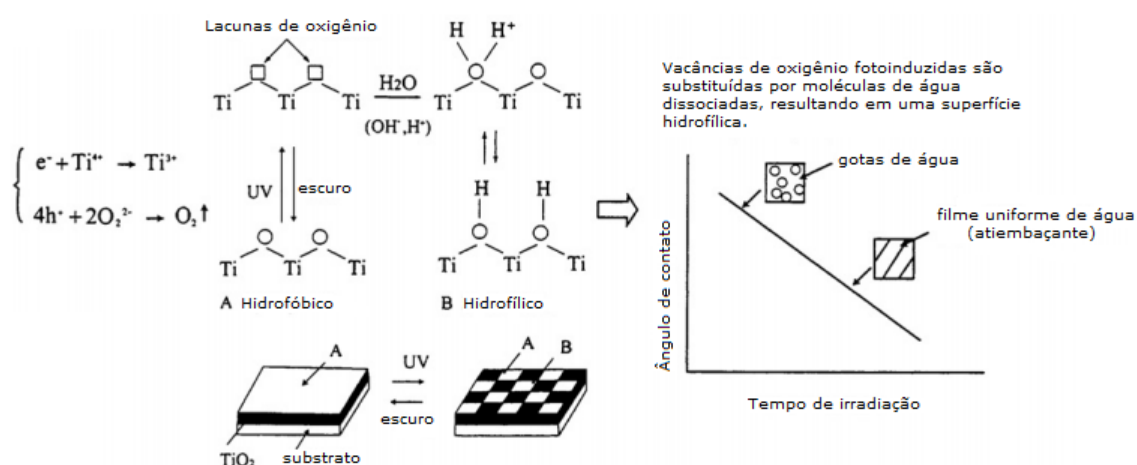


Figura 12 – Mecanismo da super-hidrofilicidade fotoinduzida para o TiO<sub>2</sub> (NAKATA *t al.* 2012).

A descoberta da super-hidrofilicidade foto-induzida ampliou significativamente a área de aplicação dos materiais recobertos com TiO<sub>2</sub>. A função de auto limpeza das superfícies recobertas por TiO<sub>2</sub> foi melhorada, pois a sujeira adsorvida na superfície do TiO<sub>2</sub> pode ser facilmente lavada pela água. Isso porque a água infiltra entre a superfície super-hidrofílica e carrega a sujeira. Azulejos exteriores, vidros, paredes de alumínio, tecidos de PVC e outros produtos já estão sendo comercializados com essa tecnologia. Além disso, o fenômeno possibilitou também o desenvolvimento de vários produtos antiembaçantes, como por exemplo, espelhos de veículos, lentes de óculos e vidros (HASHIMOTO *et al.* 2006).

### 4.3 Poluição e Tecnologias no Tratamento de Efluentes

Um dos problemas difusos que mais afetam pessoas pelo mundo todo é o acesso inadequado à água limpa potável e ao saneamento. É esperado que os problemas relacionados à água cresçam e piorem nas próximas décadas com a escassez global, mesmo em regiões que apresentam atualmente uma certa abundância desse recurso (MALATO *et al.*, 2009).

A poluição causada pelo lançamento de efluentes e resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, é motivo de preocupação. Entretanto, é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e as propriedades desse líquido e seus vapores controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (PAZ, 2010).

A maioria dos poluentes orgânicos têm sido originados no refino do petróleo, na manufatura de produtos químicos, em indústrias carboníferas, papeleiras e de processamento têxtil, na utilização de óleos para transporte e aquecimento, no uso de pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, no lançamento descontrolado de rejeitos perigosos e nos derramamentos acidentais (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A necessidade para o desenvolvimento de processos de tratamento de águas mais complexos se agravou devido ao aumento da produção de efluentes industriais, agrícolas, domiciliares e hospitalares, que geram para o descarte diferentes produtos orgânicos. Vários compostos orgânicos que aparecem em efluentes são resistentes à degradação pela luz solar, não oxidam e não são biodegradáveis pelo tratamento tradicional (MÓDENES *et al.*, 2012).

Estudos demonstram que a decomposição de produtos farmacêuticos não é efetiva nas plantas de tratamento de esgotos por processos físico-químicos e microbiológicos convencionais (VALCÁRCEL *et al.*, 2012). Nessa categoria incluem-se os antibióticos, hormônios e anestésicos que são descartados em águas residuais, causando problemas ao meio ambiente e aos seres humanos com seu potencial de toxicidade (DAGHRIR, *et al.*, 2012).



Além disso, a indústria têxtil gera sérios problemas por produzir efluentes com corantes que são de difícil degradação pelos tradicionais processos de floculação, decantação, filtração e cloração (AHMED *et al.*, 2011). Esses corantes geralmente apresentam propriedades complexas, sendo tóxicos para a vida aquática, cancerígenos e mutagênicos para os seres humanos (MÓDENES *et al.*, 2012). Os corantes são utilizados em múltiplas aplicações nas indústrias de vestuário, papéis, polímeros, alimentos e cosméticos (BARRAS, *et al.*, 2012).

#### 4.3.1 Tecnologias convencionais para Tratamento de Água e Efluentes Industriais

##### 4.3.1.1 Métodos que envolvem transferência de fase

Tais métodos baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Ainda assim, são capazes de reduzir significativamente o volume do meio contaminado. Dessa forma, são obtidas duas fases, uma composta pela água tratada e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Dentre esses processos temos a precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, filtração por membranas, adsorção de produtos orgânicos e inorgânicos, *air stripping*, centrifugação, osmose reversa, extração e evaporação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Embora o volume dos resíduos possa ser reduzido por esses métodos, o problema maior reside na deposição final das fases sólidas altamente poluentes (KUNZ, *et al.*, 2002).

##### 4.3.1.2 Métodos Oxidativos Convencionais

Os métodos oxidativos trazem a vantagem de os poluentes orgânicos serem de fato destruídos, e não somente transferidos de fase. A mineralização dos poluentes pode ocorrer por método físico, químico ou biológico. Dentre os métodos mais utilizados, pode-se citar a incineração e o tratamento biológico (PAZ, 2012).

A incineração é o método oxidativo mais antigo e conhecido no mundo, sendo utilizada no tratamento de resíduos em geral. Seu princípio consiste na oxidação de compostos mediante o uso de altas temperaturas. Suas desvantagens são o alto custo e a dificuldade de se trabalhar em temperaturas acima de 850°C, além da possibilidade de formação de compostos ainda mais tóxicos, uma vez que todo o material é incinerado, não apenas o contaminante (CARROCCI, 2009).

O tratamento biológico é a técnica mais empregada graças ao seu baixo custo, versatilidade em oxidar diferentes tipos de poluentes orgânicos, possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitir o tratamento *in-situ*. O método utiliza microrganismos, principalmente bactérias, para converter a matéria orgânica presente no meio em constituintes inorgânicos inócuos. Pode ser realizado de forma aeróbia (com formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) ou anaeróbia (formando CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), a depender das condições do meio e dos microrganismos utilizados (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Como desvantagem, o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, à presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis. A faixa de pH e temperatura nas quais o sistema fica ativo é pequena e muitas vezes é necessário um longo tempo para a ação dos microrganismos. Além disso, uma grande quantidade de biomassa é gerada e o lodo final é de difícil disposição (PAZ, 2012).

Nos últimos anos, os POAs têm despertado um grande interesse da comunidade científica devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos com custo operacional relativamente baixo. Essa tecnologia tem se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. As pesquisas recentes procuram avaliar o método mais eficiente, de fácil manejo e com menor tempo de degradação total capaz de formar produtos com toxicidade mínima para o meio ambiente (MARQUES, 2014; PAZ, 2012).

#### **4.4 Processos Oxidativos Avançados**

Os processos de oxidação química, fotoquímica ou fotocatalítica conhecidos como Processos Oxidativos Avançados se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Estes correspondem a espécies químicas de excelente capacidade reativa, não seletiva, com potencial padrão de redução de 2.8V, capazes de atacar a maioria dos compostos orgânicos com constantes cinéticas de da ordem de  $10^6$  a  $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (CARROCCI, 2009; CARP, 2004). Os radicais livres  $\text{HO}_2\cdot$  e  $\text{O}_2\cdot^-$  também podem estar envolvidos nos processos de degradação, mas são menos reativos do que os radicais hidroxila (MOURÃO, 2009).

#### 4.4.1 Sistemas de POAs

Os POAs se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos, podendo gerar radicais hidroxila com ou sem radiação ultravioleta. Nos sistemas homogêneos, a oxidação ocorre numa única fase, utilizando-se como reagentes oxidantes o ozônio, peróxido de hidrogênio, mistura  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , ou o reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) como geradores de radicais na presença ou ausência de radiação luminosa. Nos sistemas heterogêneos, a geração dos radicais utiliza fótons e está baseada na irradiação de um catalisador sólido, geralmente um semicondutor (FELTRIN, 2012).

Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	$\text{O}_3/\text{UV}$	Fotocatálise Heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ )
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	$\text{O}_3/\text{HO}\cdot$	$\text{O}_3/\text{catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Reagente de Fenton	

Fonte: FIOREZE *et al.* (2014).

Os mecanismos dos principais POAs são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Relação dos principais processos oxidativos avançados.

Reagentes	Mecanismo	Método
$H_2O_2/Fe^{2+}$	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$	Fenton
$H_2O_2/Fe^{3+}$	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + FeOOH^{2+}$ $FeOOH^{2+} \rightarrow HO_2^\bullet + Fe^{2+}$	Fenton-like
$H_2O_2/ Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$	$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO^\bullet$	Fotofenton
$H_2O_2/Fe^{3+} - Oxalato$	$2[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-} + O_2 + hv \rightarrow$ $2[Fe^{2+}(C_2O_4)_2]^{2-} + 4CO_2 + O_2^\bullet$	UV-VIS /Ferrioxalato/ $H_2O_2$
$Mn^{2+}/ác.oxálico/O_3$	$Mn^{3+}(Ac.O^{2-})_n + O_3 + H^+ \rightarrow Mn^{2+} +$ $(n-1)(Ac.O^{2-}) + 2CO_2 + O_2 + HO^\bullet$	
$TiO_2/hv/O_2$	$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + H^+$ $TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^- + H^+$ $TiO_2(h^+) + HO_{ad}^- \rightarrow TiO_2 + HO_{ad}^\bullet$	Fotocatálise
$O_3/H_2O_2$	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^-$ $HO^- + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2^-$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^\bullet$ $HO_2^\bullet \leftrightarrow H^+ + O_2^\bullet$ $O_2^\bullet + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^\bullet$ $O_3^\bullet + H^+ \rightarrow HO_3^\bullet$ $HO_3^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$ $HO^\bullet + O_3 \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$	
$O_3/UV$	$O_3 + hv + kO_3 \rightarrow O_1(D) + O_2$ $O_1(D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^\bullet$	
$H_2O_2/UV$	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^\bullet$	Fotólise

Fonte: BAGNARA (2011) adaptado.

#### 4.4.2 Vantagens e Desvantagens

Como vantagem, os POAs possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação; permitem a conversão de compostos recalcitrantes e contaminantes refratários em produtos degradáveis e biodegradáveis; podem ser empregados juntamente a outros processos como pré ou pós-tratamento; possibilitam tratamento *in situ* e geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada. Eles também são muito utilizados na destruição de compostos refratários resistentes a outros tratamentos; são ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo e, tendo sido utilizada a quantidade otimizada de oxidante, podem mineralizar o contaminante sem formar subprodutos de reação. Em comparação aos métodos oxidativos convencionais, geralmente consegue-se a mineralização completa dos poluentes e, quando comparados ao processo de incineração para efluentes líquidos, geralmente consomem menos energia (FILHO, 2005; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Apesar de todas as vantagens listadas anteriormente, os POAs não devem ser aplicados indiscriminadamente ao tratamento de qualquer efluente ou resíduo. Isso porque nem todos os seus processos estão disponíveis em escalas apropriadas; seus custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia e pode haver formação de subprodutos de reação tóxicos em alguns casos. Os métodos apresentam ainda restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes; podem sofrer alteração em função do pH, principalmente nos processos que envolvem a superfície de catalisadores e, nos processos Fenton e foto-Fenton, pode haver a formação de lodo devido à precipitação do ferro (FIOREZE *et al.* 2014; CARROCCI, 2009).

#### 4.5 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os POAs que têm sido aplicados na purificação de água para consumo humano e no tratamento de águas residuais, a fotocatálise

heterogênea é a técnica que tem sido mais estudada por ser uma tecnologia “verde” de grande potencial (SANTOS, 2001).

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de um catalisador, geralmente um semicondutor, que absorve a energia de fótons maior ou igual à sua energia de *band-gap*, possibilitando a ocorrência de transições eletrônicas. Elétrons da superfície do catalisador são assim promovidos da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores que catalisam as reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ou a compostos de menor toxicidade; inorgânicos a HCl, HBr, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e; reduzindo metais ou outras espécies químicas presentes (MORAIS, 2005; FIOREZE *et al.* 2014).

#### 4.5.1 O TiO<sub>2</sub> como Catalisador

Muitos semicondutores, como os listados na Tabela 4, podem agir como fotocatalisadores devido à suas estruturas eletrônicas:

Tabela 5 – Posição das bandas para alguns semicondutores em pH=1 e potenciais de redução em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH).

<b>Semicondutor</b>	<b>Potencial de redução BV (V)</b>	<b>Potencial de redução BC (V)</b>	<b>Band-gap E (eV)</b>	<b>Band-gap λ (nm)</b>
TiO <sub>2</sub>	+3,1	-0,1	3,2	388
SnO <sub>2</sub>	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO <sub>3</sub>	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	+0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

FONTE: MORAIS (2005) modificado.

No entanto, a combinação entre fotoatividade e fotoestabilidade muitas vezes não é satisfeita. Por exemplo, o CdS sofre corrosão quando irradiado; GaAs e PbS não são estáveis para catálise em solução aquosa, sofrem degradação e são tóxicos; ZnO é instável porque se dissolve em água; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO e WO<sub>3</sub> possuem um limite de banda de condução que torna necessário o uso de um sistema elétrico externo para decompor a água (FELTRIN, 2012). Assim, o TiO<sub>2</sub> é o semiconductor mais difundido e estudado, devido principalmente: à sua atoxicidade, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, elevada atividade catalítica, eficiência sobre fraca irradiação UV, capacidade de imobilização em matrizes sólidas e ao seu custo relativamente baixo (STROPA, 2013; FUJISHIMA, 2000).

Os fenômenos de oxidação/redução que acontecem na superfície das partículas fotoativadas são separados por apenas alguns ângstroms de distância. Isso confere um alto grau de recombinação ao par elétron/lacuna para a maioria dos materiais e constitui um dos principais problemas que afetam negativamente a fotocatalise (NOGUEIRA, 2014). No entanto, o dióxido de titânio, principalmente na fase anatásio, apresenta uma redução na probabilidade de recombinação do par elétron/lacuna (GUPTA *et al.*, 2011).

O TiO<sub>2</sub> na fase anatásio demonstrou ser, até o momento, o semiconductor mais adequado para a fotocatalise devido às suas propriedades já discutidas anteriormente. Suas características espectrais de absorção permitem a excitação de seus elétrons nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm), UVA (320-400 nm) e quando fotoativado, o TiO<sub>2</sub> exibe alto poder de oxidação devido à formação da lacuna h<sup>+</sup><sub>BV</sub> (potencial de redução = +1,0 a +3,5 V em relação ao EPH) e redução, devido à formação do e<sup>-</sup><sub>BC</sub> (potencial de redução = +0,5 a -1,5 V em relação ao EPH) (CHONG *et al.*, 2010; ABREU, 2010).

#### 4.5.2 Mecanismo da Fotocatalise Heterogênea com TiO<sub>2</sub>

De acordo com Santos (2001), assim como na catálise heterogênea clássica, a fotocatalise heterogênea pode ser decomposta em cinco etapas

independentes: 1) transferência dos substratos da fase fluida para a superfície do catalisador; 2) adsorção dos substratos; 3) reações de transferência de elétrons; 4) dessorção dos produtos; 5) remoção dos produtos da interface sólido-líquido. Portanto, a eficiência da fotocatalise depende diretamente da área superficial do catalisador.

Após a fotoativação do catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) com a geração do par elétron/lacuna, pode ocorrer a recombinação interna das cargas ou a migração destas para a superfície do catalisador. As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e a água adsorvida ou com os íons hidroxila presentes na superfície do  $\text{TiO}_2$ , produzindo radicais hidroxila. Já as reações de redução, podem ocorrer entre o elétron da BC e o oxigênio adsorvido, gerando o íon radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), que pode dar origem ao peróxido de hidrogênio. Este, por sua vez, é capaz de formar radicais hidroxila (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; ALMEIDA, 2011). Os mecanismos dessas reações são apresentados a seguir:

Fotoativação da partícula do semicondutor:



Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



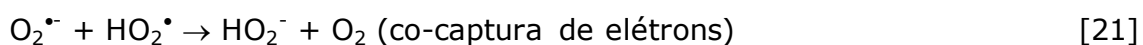
Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos  $\text{OH}^-$  na superfície da partícula de  $\text{TiO}_2$ :



Formação do íon radical superóxido:



Formação do peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra do peróxido de hidrogênio:





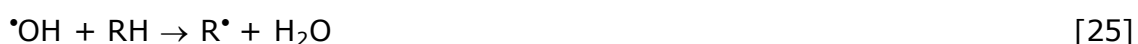


Na ausência de um receptor de elétrons, como o oxigênio dissolvido, o par elétron/lacuna se recombina em nanosegundos, com dissipação de calor. Portanto, a presença de aceptores de elétrons é vital para prolongar o tempo de vida das cargas e assegurar a eficiência da fotocatálise. Além disso, todas as reações mencionadas acima necessitam de água e oxigênio dissolvido para ocorrerem. Sem a presença da água, não seria possível a formação dos radicais  $\bullet\text{OH}$  (CHONG *et al.*, 2010).

Quanto ao mecanismo de degradação dos contaminantes orgânicos, este pode ocorrer por duas rotas distintas: a fotocatálise indireta e a direta.

#### 4.5.2.1 Fotocatálise Indireta

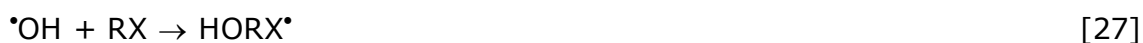
De acordo com Mourão (2009), a fotocatálise indireta é a responsável pela maior parte da degradação do contaminante protagonizada pelo radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que oxida compostos orgânicos principalmente pela abstração de hidrogênio (Equação 23).



Essa reação gera radicais orgânicos que podem reagir com o oxigênio molecular para formar o radical peroxil ( $\text{RO}_2^\bullet$ ), o qual inicia reações subsequentes de degradação oxidativa (Equação 24), sendo considerado o verdadeiro propagador da reação, podendo formar subprodutos ou ser totalmente mineralizado (oxidado).



Os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) podem ainda reagir por adição eletrofílica (Equação 25) ou transferência eletrônica (Equação 26).



#### 4.5.2.2 Fotocatálise Direta

Pera-Titus (2004) ressalta que o processo da fotocatalise direta pode ser explicado de acordo com dois diferentes mecanismos:

No mecanismo de Eley-Rideal, a lacuna fotogerada é aprisionada por defeitos superficiais da partícula catalítica e não ocorre adsorção do substrato orgânico. Caso o defeito superficial permaneça no seu estado excitado, o catalisador irá adsorver o substrato orgânico e degradá-lo.

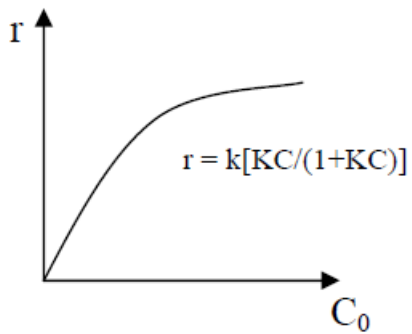
Já no mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH), a lacuna é aprisionada por uma molécula orgânica dissolvida na superfície. A molécula pode então ser neutralizada por um elétron da BC ou degradada (Equação 27). Esse modelo é mais aceito por considerar etapas de adsorção, reação superficial e dessorção dos produtos.



### 4.5.3 Parâmetros que Influenciam na Fotocatálise Heterogênea

#### 4.5.3.1 Concentração Inicial Do Poluente

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante e a cinética do processo é descrita pela Equação de LH para a maioria dos poluentes orgânicos (Figura 15). De acordo com essa equação, deduz-se que altas concentrações de substratos orgânicos podem saturar a superfície do catalisador, desativando-o e reduzindo sua eficiência (BAGNARA, 2011).



onde:

$k$  é a constante da taxa de reação;

$K$  é a constante de adsorção do composto;

$C$  é a concentração inicial do composto.

Figura 13 – Relação entre a taxa da reação e a concentração inicial do poluente (HERRMANN, 2010).

#### 4.5.3.2 Quantidade de Catalisador

Carp et al. (2004) afirma que a velocidade de decomposição dos poluentes aumenta com o aumento da concentração de catalisador, devido à maior área superficial disponibilizada para a adsorção e degradação. Existe um valor ótimo de concentração onde, acima dele, o excesso de catalisador reduz a quantidade de fótons transferidos ao meio reacional por aumentar a opacidade da solução.

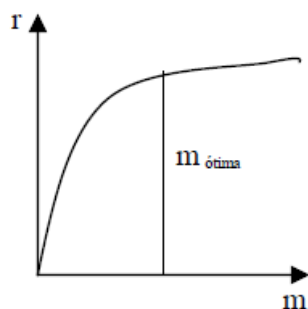


Figura 14 – Influência da massa de catalisador na taxa de reação (HERRMANN, 2010).

Para sistemas onde o  $\text{TiO}_2$  é imobilizado em matrizes sólidas, existe uma espessura ótima para o filme de catalisador depositado. A área interfacial é proporcional à espessura do catalisador, uma vez que o filme é poroso. Assim, filmes espessos favorecem a oxidação catalítica. No entanto, a resistência interna à transferência de massa para ambas as espécies orgânicas e os pares elétron/lacuna fotogerados irá aumentar com o aumento de espessura. Isso aumenta a possibilidade de recombinação do

par elétron/lacuna e, conseqüentemente, a performance da degradação é reduzida.

#### 4.5.3.3 Temperatura

A velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura inicial, como é típico das reações iniciadas por absorção de fótons. As variações normais de temperatura também não afetam as fotorreações (ALMEIDA, 2011).

#### 4.5.3.4 Fluxo de Fótons

As reações de degradação são dependentes da intensidade luminosa ( $I$ ). Verifica-se que a taxa de degradação cresce com o aumento de intensidade da luz numa relação não linear. A taxa de degradação fotocatalítica compreende um regime de primeira ordem  $(I\alpha\Phi)^1$  para intensidades luminosas mais baixas e meia ordem  $(I\alpha\Phi)^{1/2}$  para valores de intensidade alta (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

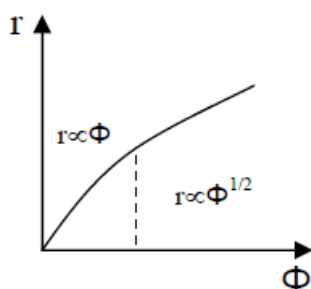


Figura 15 – Influência do fluxo de fótons na taxa de reação (HERRMANN, 2010).

#### 4.5.3.5 Concentração de Oxigênio Dissolvido

Chong *et al.* (2010) explica que o oxigênio dissolvido (OD) desempenha um papel importante na fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  por assegurar sequestrantes de

elétrons suficientes para capturar os elétrons fotoexcitados da banda de condução, evitando a recombinação.

Para Malato *et al.* (2009), o oxigênio não afeta a adsorção na superfície do catalisador, uma vez que a reação de redução acontece em lugar diferente de onde a oxidação ocorre. No entanto, Carp *et al.* (2004) afirma que um excesso de OD leva à diminuição na velocidade de reação devido ao fato de a superfície do TiO<sub>2</sub> tornar-se altamente hidroxilada, o que inibe a adsorção dos poluentes nos sítios ativos do catalisador.

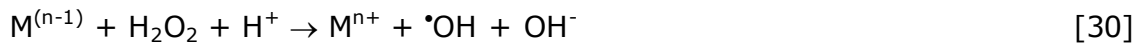
Outros papéis para o OD podem envolver a formação de outras espécies reativas de oxigênio, a estabilização de radicais intermediários e reações de fotocatalise direta (CHONG *et al.* 2010).

#### 4.5.3.6 pH

O pH tem importante papel na degradação fotocatalítica, influenciando diretamente na carga elétrica do catalisador através do pH<sub>pzz</sub>. Consequentemente, a adsorção do substrato na superfície do catalisador pode ser controlada pelo pH do meio reacional (PAZ, 2012). Malato *et al.* (2009) afirma que a influência do pH inclui a carga e o tamanho dos agregados formados pelas partículas, além de afetar a posição das bandas de valência e de condução do semicondutor.

#### 4.5.3.7 Presença de Ânions e Cátions Inorgânicos

Nas palavras de Carp *et al.* (2004), os ânions Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> são conhecidos por provocar um efeito retardante sobre as taxas de oxidação de compostos orgânicos, competindo por radicais ou por bloquear os sítios ativos do catalisador TiO<sub>2</sub>. Já os cátions metálicos podem aumentar a taxa de fotocatalise devido à habilidade de capturar elétrons/lacunas por reações redox ou por promover reações homogêneas tipo Fenton na superfície do TiO<sub>2</sub>, resultando na produção de radicais •OH adicionais (Equação 28).



No entanto, em concentrações elevadas, os cátions metálicos podem reduzir a taxa de reação fotocatalítica promovendo reações cíclicas de curto-circuito que não geram o radical ativo  $\cdot OH$ ; absorvendo no UV e causando um efeito filtro ou; precipitando e depositando íons metálicos dissolvidos como hidróxidos na superfície do  $TiO_2$ .

#### 4.5.4 Vantagens e Desvantagens da Fotocatálise Heterogênea

As características mais importantes da fotocatalise heterogênea, que a torna aplicável ao tratamento de efluentes aquosos contaminados são: as reações ocorrem à temperatura e pressão ambientes; a degradação de compostos orgânicos e inorgânicos geralmente é completa; o oxigênio necessário para que as reações ocorram pode ser obtido diretamente do ar atmosférico; o catalisador empregado é barato, inócuo, pode ser reutilizado e imobilizado em diferentes matrizes inertes e; a energia para a fotoexcitação catalítica pode ser obtida do Sol (MALATO, 2009).

Segundo Bagnara (2011), outra característica, que torna mais interessante a aplicação da fotocatalise heterogênea em relação à homogênea, é a possibilidade de manter a reação por tanto tempo quanto o catalisador permanecer ativo, dependendo do material. No caso de métodos que usam reagentes como peróxido de hidrogênio, por exemplo, é necessário adicioná-lo continuamente ao meio reacional, o que para aplicações em larga escala torna-se desinteressante.

Um dos principais problemas para a aplicação em larga escala do  $TiO_2$  como fotocatalisador é que o semicondutor somente é ativado sob irradiação UV com comprimento de onda menor que 388nm e, dessa forma, não pode ser excitado utilizando-se radiação na região do visível. Por isso, o uso da radiação solar é pouco eficiente no processo, visto que ela possui uma pequena fração de radiação UV (5%). Procedimentos que possam estender a banda de absorção do  $TiO_2$  para a região do visível são, portanto, importantes para melhorar a eficiência catalítica do  $TiO_2$ , sob radiação solar (MOURÃO, 2009). Para esse fim, a modificação do  $TiO_2$  com dopantes não

metálicos (C, N e S) como substituintes de oxigênio na rede cristalina mostrou ser eficiente para promover a excitação do TiO<sub>2</sub> sob luz visível e, conseqüentemente, radiação solar. Ao *et al.* (2010) prepararam esferas ocas de TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio pelo método hidrotermal utilizando uréia como precursor de N. A atividade fotocatalítica das esferas foi determinada degradando o corante Reativo Vermelho Brilhante X-3B sob irradiação com luz visível e mostrou maior atividade fotocatalítica que esferas ocas não dopadas e do que o fotocatalisador comercial Degussa P25. Nos catalisadores de TiO<sub>2</sub> dopados com ânions, a mistura dos estados p dos ânions dopantes com os estados 2p dos oxigênios aumentam a energia da BV do TiO<sub>2</sub>, reduzindo a sua energia de *band gap*. Isso possibilita a fotoativação do catalisador na região do visível (GUPTA, 2011).

Outro problema importante é a recombinação das cargas fotogeradas ( $e^-_{bc}/h^+_{bv}$ ) que diminui a eficiência do processo fotocatalítico. Dessa maneira, aumentar a sobrevivência das cargas é fundamental para a fotodegradação mais eficiente (ABREU, 2010). A incorporação de metais nobres (Ag, Pt, Pd, entre outros) à estrutura do TiO<sub>2</sub> tem se mostrado eficiente no aumento da sua fotoatividade, através do aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas. Elétrons fotoexcitados podem ser transferidos da BC do TiO<sub>2</sub> para as partículas do metal depositado na superfície do semiconductor enquanto as lacunas fotogeradas na BV permanecem no TiO<sub>2</sub>. Isso reduz significativamente a possibilidade de recombinação do par elétron/lacuna, resultando em uma separação efetiva das cargas e aumento na atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> (GUPTA, 2011). Rupa *et al.* (2009) sintetizaram nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pela técnica sol-gel e doparam-nas com 1% de metais nobres (M/TiO<sub>2</sub>, M=Ag, Au e Pt) por fotodeposição. O catalisador dopado mostrou excelente atividade fotocatalítica na descoloração da tartrazina mesmo sob irradiação no visível.

No tratamento de água, o TiO<sub>2</sub> geralmente é aplicado em forma de pó suspenso no meio. A inconveniência desse tipo de procedimento em larga escala é a necessidade de uma etapa de separação do catalisador ao final da operação, o que pode inviabilizar o processo. Esse problema pode ser resolvido imobilizando o catalisador em uma superfície inerte (MALATO, 2009). No entanto, a principal desvantagem de se utilizar o catalisador na

forma de filmes finos é a diminuição da sua área de superfície específica, com queda de eficiência fotocatalítica. A aplicação do catalisador na forma de filmes ou pó dependerá, portanto, de cada situação específica (FELTRIN, 2012).

#### 4.5.5 Reatores Fotocatalíticos

De acordo com Chong *et al.* (2004), os reatores fotocatalíticos para o tratamento de água podem se dividir em dois grupos: os que operam com a adição de partículas de catalisador suspensas e os que empregam o catalisador imobilizado em carregadores inertes contínuos. Tais grupos incluem fotoreatores anulares de lama, cascata, contato com circulação descendente, entre outros. Atualmente, os reatores de partículas suspensas de catalisador têm sido preferidos devido à sua alta relação de superfície por volume e facilidade de reativação. O catalisador pode ser separado por tanques de decantação ou por um sistema de filtração externa de fluxo cruzado, para permitir a operação contínua do reator. Uma solução promissora para o problema de separação das partículas de fotocatalisador após o tratamento é a aplicação de um sistema híbrido de fotocatalise e membranas. Esse sistema dispensaria as etapas de coagulação, floculação ou sedimentação para separar o catalisador da água tratada.

#### 4.6 Nanoestruturas de Dióxido de Titânio

Existem muitos fatores que exercem influência significativa na performance fotocatalítica: o tamanho, área superficial específica, volume de poros e fase cristalina do catalisador. Além desses, o dimensionamento estrutural é outro fator importante que afeta a eficiência dos fenômenos fotocatalíticos. Assim, diversos materiais nanoestruturados como esferas, fibras e tubos, lâminas e arquiteturas interconectadas foram desenvolvidos em pesquisas recentes objetivando melhorar a performance do  $\text{TiO}_2$  por ajuste das variáveis acima apresentadas (NAKATA, et al. 2012).



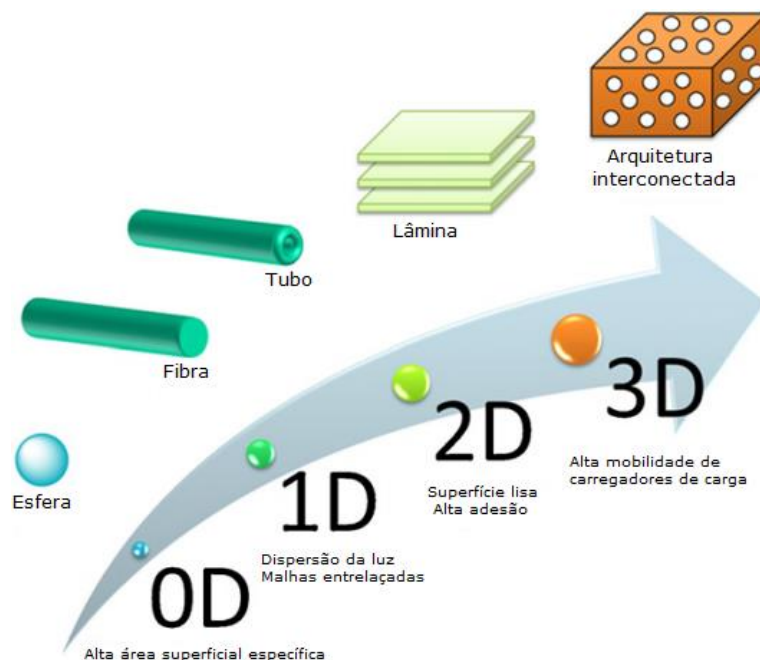


Figura 16 – Dimensionamento estrutural e propriedades esperadas dos nanomateriais de  $\text{TiO}_2$  (NAKATA, *et al.* 2012).

Nanoesferas de  $\text{TiO}_2$  geralmente possuem uma alta área superficial específica, além de um alto tamanho e volume de poros. Essas propriedades aumentam a área superficial acessível, a velocidade de transferência de massa para a adsorção de poluentes orgânicos e a capacidade de absorver luz dessas estruturas, permitindo que o máximo de luz possível acesse o seu interior. Assim, tais estruturas são candidatas para o uso não apenas em fotocatalise, mas também em células solares de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado. Esferas desse tipo são preparadas tipicamente pelo método sol-gel utilizando um alcóxido como o tetraisopropóxido ou tetrabutóxido de titânio na presença de um polímero, para prover uma estrutura porosa, com ou sem a presença de um catalisador ácido (CHATTOPADHYAY *et al.* 2008; ZHENG *et al.* 2009).

Em materiais de  $\text{TiO}_2$  com estruturas unidimensionais, como fibras e tubos, a alta razão de superfície por volume permite a redução da taxa de recombinação do par elétron/lacuna e uma alta taxa de transferência interfacial de carregadores de carga, favorecendo as reações fotocatalíticas. Além disso, pode-se obter malhas entrelaçadas pelo agrupamento de fibras, o que só é possível para materiais unidimensionais. Fibras de  $\text{TiO}_2$  já são utilizadas em uma vasta gama de aplicações, incluindo fotocatalise,

sensoriamento de gases, células solares e baterias. O preparo das nanofibras de  $\text{TiO}_2$  geralmente é feito pelo método de *electrospinning* e, no preparo de nanotubos, a anodização é a técnica mais utilizada (SHAHGALDI, *et al.* 2012; WU *et al.* 2014; NAKATA, *et al.* 2012).

Nanolâminas de  $\text{TiO}_2$  se apresentam em forma de flocos de superfície plana, com espessura entre 1-10nm e tamanho lateral da ordem de submicrômetros ou micrômetros. Esse formato resulta em uma baixa turbidez, excelente adesão a substratos e alta capacidade de formar superfícies lisas, além das propriedades fotocatalíticas de degradação e super-hidrofilicidade. A combinação das propriedades fotocatalíticas com a superfície lisa das nanolâminas de  $\text{TiO}_2$  levam a potencial aplicação de filmes de nanolâminas como recobrimentos auto-limpantes. Essas estruturas são geralmente obtidas pelo processo hidrotérmico alcalino, usando pó de  $\text{TiO}_2$  como precursor (LIU *et al.* 2013; PAVASUPREE, *et al.* 2007).

Nanoestruturas tridimensionais interligadas apresentam poros que conferem uma alta relação de superfície por volume. Essa característica proporciona uma vantagem significativa na formação de vias eficientes de difusão para espécies adsorvidas penetrarem na estrutura do semicondutor, facilitando a purificação, a separação e o armazenamento destas. Assim, as estruturas tridimensionais interligadas de  $\text{TiO}_2$  são de potencial importância, do ponto de vista prático. Por exemplo, a maioria dos reatores fotocatalíticos usam partículas de  $\text{TiO}_2$  recobrando estruturas porosas cerâmicas. Uma parte dessas partículas acaba se desprendendo da matriz, causando perda da atividade fotocatalítica com o tempo. No entanto, em uma estrutura interligada tridimensional de  $\text{TiO}_2$  esse problema não existiria. As nanoestruturas tridimensionais interligadas de  $\text{TiO}_2$  podem ser produzidas pelo processo sol-gel, seguido de tratamento térmico (NAKATA, *et al.* 2012).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por todo o exposto neste trabalho, fica clara a importância do dióxido de titânio como promissor material multifacetado. Com a descoberta das propriedades fotocatalíticas e de super-hidrofilicidade desse semiconductor, uma nova gama de aplicações se abriu. O  $\text{TiO}_2$  além de ser o pigmento branco mais utilizado no mundo, passou a ser o material tecnológico mais estudado, já com várias aplicações práticas na área de energia, materiais fotoativos e ambiental.

Infelizmente a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio é limitada pelo baixo aproveitamento da radiação solar e pelo fenômeno de recombinação de cargas. Esse fato torna aplicações importantes como a geração de hidrogênio pela fotólise da água e a degradação de poluentes por fotocatalise heterogênea inviáveis em larga escala. Assim, pode-se dizer que a fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  ainda está em fase de pesquisa para muitas aplicações. O uso da fotocatalise heterogênea na descontaminação da água ainda precisa ser melhor estudado e desenvolvido. No entanto, a sua aplicação como pré ou pós-tratamento associado ao emprego dos métodos convencionais de tratamento de efluentes é totalmente viável e consegue resolver o problema da degradação de compostos recalcitrantes com êxito.

A possibilidade de se alterar facilmente as propriedades do dióxido de titânio por meio de dopagens, configurações compósitas e redimensionamentos de estrutura utilizando uma grande variedade de rotas de obtenção é uma grande ferramenta e um atrativo para o desenvolvimento de novas pesquisas relacionadas a esse material. Atualmente a maior parte dos estudos estão focados na obtenção de nanoestruturas modificadas de dióxido de titânio com propriedades melhoradas. Esses materiais já estão abrindo um leque de novas aplicações, bem como melhorando o desempenho dos produtos já existentes.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. A. S. **Síntese e caracterização de nanomateriais à base de  $\text{TiO}_2$  e seu uso no abatimento fotocatalítico de  $\text{NO}_x$** . 2010. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

AGNALDO, J. S.; BASTOS, J. B. V.; CRESSONI, J. C.; VISWANATHAN, G. M. Células Solares de  $\text{TiO}_2$  Sensibilizado por Corante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.

AHMED, K. A. M.; PENG, H.; WU, K.; HUANG, K. Hydrothermal preparation of nanostructured manganese oxides ( $\text{MnO}_x$ ) and their electrochemical and photocatalytic properties. **Chemical Engineering Journal**. v. 172, n. 1, p. 531-539, 2011.

ALMEIDA, M. K. **Fotocatálise Heterogênea Aplicada na Degradação do Corante Rodamina-B Utilizando Nanopartículas de Dióxido de Titânio**. 2011. 97p. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul.

AO, Y.; XU, J.; ZHANG, S.; FU, D. A one-pot method to prepare N-doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light. **Applied Surface Science**. v. 256, n. 9, p. 2754-2758.

BAGNARA, M. **Estudos da Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  Dopados com Nitrogênio**. 2011. 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BALASUBRAMANIAN, G.; DIONYSIOU, D. D.; SUIDAN, M. T.; BAUDIN, I.; LAÏNÉ, J. Evaluating the activities of immobilized  $\text{TiO}_2$  powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 47, n. 2, p. 73-84, 2004.

BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PINTO, D. C.; **Minerais de Titânio**. 2ª ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008.

BARRAS, A.; CORDIER, S.; BOUKHERROUB, R. Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over  $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$  cluster units under sun light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 123-124, p. 1-8, 2012.

BATISTA, P. D. **Propriedades Morfológicas e Estruturais e Rendimento Quântico de Geração de Radicais Hidroxila em Amostras Sintetizadas de Dióxido de Titânio**. 2010. 122p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

BAUER, J. R. O. **Propriedades Mecânicas do Titânio Comercialmente Puro e da Liga Ti-6Al-4V Fundidos em Diferentes Ambientes**. 2007. 48p. Dissertação (Doutorado em Materiais Dentários) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

BERNARDES, A. A. **Síntese e Caracterização de Materiais  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e sua Aplicação na Degradação Fotocatalítica de Herbicidas**. 2010. 111p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

BRAGA, N. A.; FERREIRA, N. G. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. **Química Nova**. v. 30, n. 2, p. 450-457, 2007.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de  $\text{TiO}_2$** . 2008. 122p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, 1990, Academic Press, San Diego.

CABRAL, L. D. S.; PEREIRA, S. O.; PARTATA, A. K. Filtros Solares e Fotoprotetores Mais Utilizados nas Formulações no Brasil. **Revista Científica do ITPAC**. v. 4, n. 3, p. 1-10, 2011.

CARMO, J. D. O. **Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de Titanatos frente a bactérias**. 2009. 90p. Dissertação (Mestrado em Nanociências, Biociências e Nanomateriais) - Centro Universitário Franciscano, Santa Maria.

- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**. v. 32, p. 33-177, 2004.
- CARROCCI, J. S. **Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> Fotoirradiada por Luz Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico**. 2009. 126p. Dissertação (Mestrado em Novos Materiais e Química Fina) - Universidade de São Paulo, Lorena.
- CHATTOPADHYAY, J.; KIM, H. R.; MOON, S. B.; PAK, D. Performance of tin doped titania hollow spheres as electrocatalysts for hydrogen and oxygen production in water electrolysis. **Internatinal Journal of Htdrogen Energy**. v. 33, n. 13, p. 3270-3280, 2008.
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Reaserach**. v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.
- CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Inativação por Oxidação Fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.*. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 689-694, 2004.
- DAGHIRIR, R.; DROGUI, P.; KA, I.; KHAKANI, M. A. E. Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO<sub>2</sub> nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 199-200, n. 15, p. 15-24, 2012.
- D' ALESIO, H. A. **Síntese de Óxido de Titânio Nanoestruturado**. 2013. 65p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- DIEBOLD, I. The surface Science of titanium dioxide. **Surfaces Science Reports**. v. 48, n. 5-8, p. 53-229.
- ENOKIBARA, F.; CANALE, L. C. F.; ROLLO, J. M. D. A. Caracterização Superficial e Análise de Corrosão das Ligas Ti-6Al-4V e Ti-10Mo em Meios Fluoretados. **Pesquisa e Tecnologia Minerva**. v. 5, n. 1, p. 85-95, 2010.
- FARUP, P. " Manufacture of White Titanium-Oxide Products ", U.S Patente 1.368.392 (9 de novembro de 1916).
- FELTRIN, J. **Estabilização a elevadas temperaturas da fase anatase com partículas submicrométricas de SiO<sub>2</sub>**. 2012. 109p. Dissertação

(Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FILHO, H. G. **Estudo e Projeto de Reatores Fotoquímicos para Tratamento de Efluentes Líquidos**. 2005. 156p. Dissertação (Mestrado em Processos Químicos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FILHO, R. B. S. **Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio**. 2007. 100p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FRANÇA, M. P. **Construção de um Sistema Automatizado para Caracterização Elétrica de Semicondutores pelo Método de Van Der Pauw**. 2012. 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FRANK, S. T.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanine ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. **Journal of the American Chemical Society**. v. 99, n. 1, p. 303-304, 1977.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**. v. 238, n. 1, p. 37-38, 1972.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TYRK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** **1 (2000) 1-21**. v. 1, n. 1, p.1-21, 2000.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surfaces Science Reports**. v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**. v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

HACHA, R. R. **Caracterização Mineralógica do Minério de Ouro da Rio Paracatu Mineração (RPM), visando a determinação de minerais portadores de titânio**. 2010. 115p. Dissertação (Mestrado em Ciências

dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**. v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

HANZL, E. R. **Novas Rotas de Síntese de Óxido de Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes**. 2009. 89p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physic**. v. 44, n. 12, p. 8269-8286, 2005.

HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. 109p. Dissertação ( Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

INTERNATIONAL AGENCY OF RESEARCH ON CANCER. **Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc**. Lyon: IARC, 2010. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/mono93.pdf>> acesso em: 28 de maio. 2015.

HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 99, n. 3-4, p. 461-468, 2010.

KORNELIUSSEN, A.; McENROE, S. A.; NILSSON, L. P.; SCHIELLERUP, H.; GAUTNEB, H.; MEYER, G. B; STØRSETH, L. F. An overview of titanium deposits in Norway. **NGU-BULL**. v. 436, p. 27-38, 2000.

KAWAI, T.; SAKATA, T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. **Nature**. v. 286, n. 1, p. 474-476, 1980.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5.ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1999.



- LIU, Y-J.; AIZAWA, M.; PENG, W-Q.; WANG, Z-M.; HIROTSU, T. Carbon nanosheet-titania nanocrystal composites from reassembling of exfoliated graphene oxide layers with colloidal titania nanoparticles. **Jornal of Solid State Chemistry**. v. 197, p. 329-336, 2013.
- MALATO, S.; IBÁÑEZ, F. P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNAJAK, W. Decontamination and Disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**. v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.
- MARQUES, J. F. Z. **Síntese e Caracterização de Sistemas Nanoestruturados para Fotoeletrocatalise**. 2014. 66p. Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Centro Universitário Franciscano de Santa Maria, Santa Maria.
- MATOS, J. P. **Funcionalização de Materiais Têxteis com Nanopartículas de Dióxido de Titânio**. 2010. 55p. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- MÓDENES, A. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**. v. 104, n. 1, p. 1-8, 2012.
- MONTOYA, A. C. A. **Produção de Filmes de Dióxido de Titânio para Aplicações Fotovoltaicas**. 2014. 78p. Dissertação (Mestrado em Ciências para Materiais em Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.
- MORAIS, J. L. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário**. 2005. 207p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- MOURÃO, H. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em Fotocatálise: uma Revisão sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores em Escala Nanométrica. **Química Nova**. v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.
- NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and application. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 13, n. 3, 2012.

- NAKATA, K.; OCHIAI, T.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent applications. **Electrochimica Acta**. v. 84. p. 103-111, 2012.
- NEGISHI, N.; TOMOKAZU, I.; KAZUHITO, H.; FUJISHIMA, A. Preparation of Transparent TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalyst and its Photocatalytic Activity. **Chemistry Letters**. v. 9, n. 1, p. 841-842, 1995.
- NETO, A. A. A. **Sumário Mineral**. 33<sup>a</sup> ed. Brasília: **DNPM**, 2013.
- NOGUEIRA, M. V. **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol**. 2014. 99p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 13, n. 4, p. 247-262, 2012.
- OLIVEIRA, T. F. **Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X**. 2005. 161p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**. v. 353, n. 1, p. 737-740, 1991.
- PAVASUPREE, S.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; SUZUKI, Y.; YOSHIKAWA, S. Preparation and characterization of high surface area nanosheet titania with mesoporous structure. **Materials Letters**. v. 61, n. 14-15, p. 2973-2977, 2007.
- PAZ, D. S. **Síntese e Caracterização do TiO<sub>2</sub> Dopado com Nitrogênio e Estudo de sua Atividade Fotocatalítica sob Luz Visível e Irradiação Solar**. 2012. 90p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- PEIXOTO, E. M. A. Titânio. **Química Nova na Escola**. v. 1, n. 23. p. 1-2, 2006.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by mean sod advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 47, n. 4. p. 219-256, 2004.

PEREIRA, J. C. **Estudo do Comportamento de Nanopartículas de Dióxido de Titânio em Diferentes Suspensões**. 2010. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

RAILSBACK, L. B. **Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry**. 1<sup>a</sup> ed. Georgia: University of Georgia Athens, 2006. Disponível em: <[www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html](http://www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html)>. Acesso em: 10 de maio, 2015.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 34, n. 4, p. 4309-1 – 4309-9, 2012.

RUPA, A. V.; DIVAKAR, D.; SIVAKUMAR, T. Titania and Noble Metals Deposited Titania Catalysts in the Photodegradation of Tartazien. **Catalysis Letters**. v. 132, n. 1-2, p. 259-267, 2009.

SANTOS, J. L. T. M. **Fotodegradação de Corantes em Suspensão de Dióxido de Titânio**. 2001. 140p. Dissertação (Mestrado em Tratamento de águas e águas residuais) – Universidade do Porto, Porto.

SAUER, T. **Tratamentos de Efluentes de Curtume Através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica seguida por Adsorção em Carvão Ativado**. 2006. 249p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SHAHGALDI, S.; YAAKOB, Z.; KHADEM, D. J.; DAUD, W. R. M. Characterization and the hydrogen storage capacity of titania-coated electrospun boron nitride nanofibers. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37, n. 15, p. 11237-11243, 2012.

SHON, H. K.; PHUNTSO, S.; OKOUR, Y.; CHO, D. L.; KIM, J. B.; NA, S.; KIM, J-H. Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) - a review. **Journal of Korean Industrial and Engineering Chemistry**. v. 19, n. 2, p. 1-16, 2008.

SILVA, F. L. R. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas à Base de Dióxido de Titânio**. 2012. 89p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

STROPA, J. M. **Síntese e Caracterização de um Nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO<sub>2</sub> suportado em filmes de borracha natural para aplicação Fotocatalítica e Biocida**. 2013. 114p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water. **Water Environmental Research**. v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático Volume O3: Processos Oxidativos Avançados**. Campinas: UNICAMP, 2004.

TUMELERO, M. A. **Desenvolvimento de um Sistema de Medidas de Transporte de Carga em Função da Temperatura em Semicontutores**. 2010. 83p. Dissertação (Mestrado em Materiais e Dispositivos Eletrônicos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

VALCÁRCEL, Y.; MARTÍNEZ, F.; GONZÁLEZ-ALONSO, S.; SEGURA, Y.; CATALÁ, M.; MOLINA, R.; MONTERO-RUBIO, J. C.; MASTROIANNI, N.; ALDA, M. L.; POSTIGO, C.; BARCELÓ, D. **Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus basin: Heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation**. v. 41, n. 1, p.35-46, 2012.

VAZ, L. G. **Análise de corrosão, dureza e fratura de conjuntos implantes/componentes protéticos de Titânio c.p., após serem submetidos a ciclos de fadiga em um meio fluoretado com diferentes pH**. 2007. 63p. Tese (Livre-Docência em Odontologia) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

VIANA, M. M. **Estudos de Filmes Finos e Materiais Particulados de TiO<sub>2</sub> e de Ag/TiO<sub>2</sub> produzidos pelo Processo Sol-Gel**. 2011. 115p. Dissertação (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

WU, Z.; WU, Q.; DU, L.; JIANG, C.; PIAO, L. Progress in the synthesis and applications of hierarchical flower-like TiO<sub>2</sub> nanostructures. **Particuology**. v. 15, p. 61-70, 2014.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. **Journal of Materials Chemistry**. v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.

ZHAO, X.; ZHAO, Q.; YU, J.; LIU, B. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 354, n. 12-13, p. 1424-1430, 2008.

ZHENG, Z.; HUANG, B.; QIN, X.; ZHANG, X.; DAI, Y.; JIANG, M.; WANG, P.; WHANGBO, M-H. Highly Efficient Photocatalyst: TiO<sub>2</sub> Microspheres Produced from TiO<sub>2</sub> Nanosheets with a High Percentage of Reactivity {001} Facets. **Chemistry: a European Journal**. v. 15, n. 46, p. 12576-12579, 2009.

ZOCCAL, J. V. M. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pelo Método do Precursos Polimérico**. 2010. 94p. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.