

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

IGOR MATHEUS DE AMORIM SILVA

**EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO TiO₂ E INFLUÊNCIA NAS
PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

Maceió

2021

IGOR MATHEUS DE AMORIM SILVA

**EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO TiO₂ E INFLUÊNCIA NAS
PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de química licenciatura da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do grau em licenciatura em química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Simoni Margaretti Plentz Meneghetti

Coorientadora: Ms. Geovânia Cordeiro de Assis

Maceió

2021

FOLHA DE APROVAÇÃO

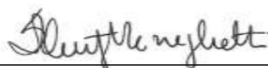
IGOR MATHEUS DE AMORIM SILVA

EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DO TiO₂ E INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de química licenciatura da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do grau em licenciatura em química.

Aprovado em: **18/02/2021**

Banca Examinadora



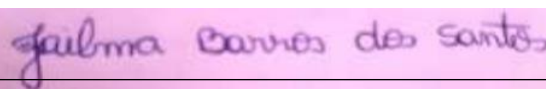
Prof.^a Dr.^a Simoni Margaretti Plenz Meneghetti, Universidade Federal de Alagoas
(Orientadora)



Ms. Geovânia Cordeiro de Assis, Universidade Federal de Alagoas
(Coorientadora)



Prof.^a Dr.^a Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa, Universidade Federal de Alagoas.
(Examinador Interno)



Prof.^a Dr.^a Jailma Barros dos Santos, Centro Universitário Tiradentes.
(Examinador Externo)

*“Só eu sei
As esquinas por que passei, ei, ei
Só eu sei
Só eu sei*

*Sabe lá
O que é não ter
E ter que ter pra dar
Sabe lá,
Sabe lá*

*E quem será
Nos arredores do amor
Que vai saber reparar
Que o dia nasceu*

*Só eu sei
Os desertos que atravessei, ei, ei,
Só eu sei
Só eu sei”*

...

(Esquinas - Djavan)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha vida, por sempre estar comigo e me fortalecer frente aos obstáculos cotidianos, que por diversas vezes me fizeram pensar em parar, mas Ele em sua infinita graça, bondade e força tem me sustentado até aqui, e creio que essa parceria vai longe.

A toda minha família, aos meus pais pelo apoio e criação, a minha irmã Monique Angelis pelo carinho, compreensão e orações; a minha sobrinha Tainá que é essa luz que em tão pouco tempo tem nos ensinado o amor em sua forma mais pura. E também a professora Maria Cícera Camilo de Amorim, mainha, você é meu maior exemplo de garra e dedicação, crescendo ao lado de sua trajetória eu aprendi várias lições. A minha mãe meus eternos agradecimentos.

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Simoni M. P. Meneghetti pela excelente orientação, direcionamento e compreensão durante esses três anos de trabalho. Agradeço também ao Prof.^o Dr.^o Mário R. Meneghetti por aceitar me coorientar durante os ciclos de iniciação científica. Obrigado, vocês sempre serão minhas referências de profissionais.

A Ms. Geovânia Cordeiro de Assis por toda dedicação, esforço, paciência e compreensão empregados a mim durante nossa trajetória científica, por diversas vezes você fez o papel de irmã mais velha, obrigado por todo conhecimento compartilhado neste período, você está no caminho de se tornar uma grande pesquisadora dentro da fotocatalise e me orgulho de ter participado deste processo como seu aluno de IC.

A todos do GCaR que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. Um agradecimento especial aos meus companheiros de bancada Débora Olímpio, Thatiane Veríssimo, Anderson Selton e Dhara Beatriz. Aos amigos que fiz durante o curso Rayssa Rodrigues, Roseli Alves, Felipe Tenório, Marcos Vinicius, Victoria Costa, Victor Emanuel, Eduardo Batista, Claudia Calado, Lucas Nascimento e Sarah Moraes obrigado pelo apoio, carinho e momentos de descontração.

A Isabella Luiza e Silvia Mendes esse casal que tem se mostrado fundamental em minha vida, obrigado por estarem presente, me apoiar, incentivar, corrigir e crescer junto comigo, vocês são parte da minha família.

Aos professores da banca examinadora pela contribuição neste trabalho, aos órgãos de fomento (CAPES, CNPq, FINEP e FAPEAL), à Universidade Federal de Alagoas e principalmente aos professores do Instituto de Química e Biotecnologia.

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586e Silva, Igor Matheus de Amorim.

Efeito da temperatura de calcinação TiO_2 e influência nas propriedades fotocatalíticas / Igor Matheus de Amorim Silva. – 2021.

65 f. : il.

Orientadora: Simoni Margaretti Plentz Meneghetti.

Co-orientadora: Geovânia Cordeiro de Assis.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 55-65.

1. Dióxido de titânio. 2. Rodamina B. 3. Glicerol. 4. Ácido glicólico. 5. Fotocatálise. I. Título.

CDU: 544.526.5

RESUMO

O crescente desenvolvimento mundial tem aumentado a demanda por insumos químicos para indústrias e mercados. Bem como, a necessidade de se investir em processos que otimizem a degradação de potenciais poluentes orgânicos tem crescido similarmente. Neste contexto, os processos fotocatalíticos vêm sendo investigados como um caminho promissor de degradar resíduos industriais e também de se obter produtos químicos de alto valor. O material mais usado para aplicações em fotocatalise é o dióxido de titânio (TiO_2) devido ao seu baixo custo, não toxicidade e alta estabilidade química, muitos estudos têm investido no melhoramento das propriedades físicas e químicas deste material com o intuito de conhecer sua atividade fotocatalítica. Diante disso, o objetivo do trabalho foi sintetizar TiO_2 usando método de precipitação e calcinar o material nas temperaturas 350, 550, 750 e 950°C e posteriormente avaliar as propriedades fotocatalíticas em reação modelo usando Rodamina B (RhB), bem como, analisar a atividade do TiO_2 em função de conversão e rendimento para reação de transformação química de glicerol em produtos de alto valor. As amostras obtidas foram caracterizadas através de Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Análise por fisissorção de N_2 usando o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) para calcular a área superficial. Nas reações modelo usando RhB foi possível visualizar o comportamento dos materiais, os fototacalisadores calcinados em 350 e 550°C apresentaram melhor desempenho chegando a 60,7 e 62,8% de degradação do corante em 70 min, já os materiais calcinados em 750 e 950°C obtiveram 23,7 e 32,6% de degradação de RhB, respectivamente. Nas reações usando 350 e 550°C foi possível observar a formação de análogos desetilados da Rodamina B, já nos testes fotocatalíticos usando os materiais calcinados a 750 e 950°C observou-se o predomínio das reações de quebra do grupo cromóforo evidenciado pela diminuição do principal sinal do corante nos espectros de absorção molecular, com as reações modelo percebeu-se que o balanço entre área superficial e energia de bandgap comandam as reações fotocatalíticas. Nas reações de conversão de glicerol observou-se a formação de três produtos, sendo eles: gliceraldeído, ácido tartrônico e ácido glicólico, os materiais calcinados a 350 e 550°C apresentaram maior conversão de glicerol, em contrapartida os resultados de rendimento e seletividade mostraram que os materiais calcinados a 750 e 950°C foram mais seletivos para ácido glicólico, com os testes de conversão de glicerol foi possível visualizar a influência das propriedades estruturais no direcionamento das reações fotocatalíticas. Palavras-chave: Dióxido de Titânio, Rodamina B, Glicerol, Ácido Glícólico, Fotocatálise.

ABSTRACT

The growing world development has increased the demand for chemical inputs for industries and markets. As well as, the need to invest in processes that optimize the degradation of potential organic pollutants has grown similarly. In this context, photocatalytic processes have been investigated as a promising way to degrade industrial waste and also to obtain high-value chemicals. The most used material for photocatalysis applications is titanium dioxide (TiO₂) due to its low cost, non-toxicity and high chemical stability, many studies have invested in improving the physical and chemical properties of this material in order to know its photocatalytic activity. Therefore, the objective of the work was to synthesize TiO₂ using the precipitation method and calcinate the material at temperatures 350, 550, 750 and 950°C and subsequently evaluate the photocatalytic properties in model reaction using Rhodamine B (RhB), as well as, analyze the activity of the TiO₂ as a function of conversion and yield for reaction of chemical transformation of glycerol in high value products. The obtained samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR), N₂ physisorption analysis using the method developed by Brunauer, Emmett and Teller (BET) to calculate the surface area. In the model reactions using RhB it was possible to visualize the behavior of the materials, the photocatalyzers calcined at 350 and 550°C showed better performance reaching 60.7 and 62.8% of degradation of the dye in 70 min, while the materials calcined at 750 and 950°C obtained 23.7 and 32.6% RhB degradation, respectively. In reactions using 350 and 550°C it was possible to observe the formation of de-methylated analogues of Rhodamine B, while in the photocatalytic tests using materials calcined at 750 and 950°C it was observed the predominance of the chromophore group breaking reactions evidenced by the reduction of the main dye signal in the molecular absorption spectra, with the model reactions it was noticed that the balance between surface area and bandgap energy controls the photocatalytic reactions. In the reactions of glycerol conversion, the formation of three products was observed, namely: glyceraldehyde, tartronic acid and glycolic acid, the materials calcined at 350 and 550°C presented higher glycerol conversion, in contrast, the results of yield and selectivity showed that the materials calcined at 750 and 950°C were more selective for glycolic acid, with the glycerol conversion tests it was possible to visualize the influence of structural properties in the direction of photocatalytic reactions.

Keywords: Titanium Dioxide, Rhodamine B, Glycerol, Glycolic Acid, Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e isolantes, respectivamente.	17
Figura 2. Princípios eletrônicos da fotocatalise heterogênea.....	18
Figura 3. Estruturas dos polimorfos cristalinos do TiO ₂	20
Figura 4. Estrutura da Rodamina B (RhB)	27
Figura 5. A) Comprimento de ligação em Å para glicerol e seu confômero de menor energia em estado gasoso; B) Confômero de menor energia em fase aquosa.....	30
Figura 6. Procedimento de síntese dos materiais.	34
Figura 7. Difratoograma de raios-X para os materiais sintetizados.....	37
Figura 8. A) Espectros UV-vis para e óxidos sintetizados. B) Extrapolação linear pelo método de Tauc para os materiais.	40
Figura 9. Espectros na Região do Infravermelho para materiais sintetizados.....	41
Figura 10. Espectros de absorção molecular da fotodegradação de RhB.....	43
Figura 11. Análogos formados a partir da N-desetilação de rodamina B.....	44
Figura 12. A) Gráfico de diminuição da concentração de RhB em função do tempo; B) Eficiência fotocatalítica dos materiais.	45
Figura 13. Gráfico de conversão de glicerol medidos em porcentagem.....	48
Figura 14. Reações de conversão de glicerol em termos de seletividade.	49
Figura 15. Esquema das rotas de conversão de glicerol.	50
Figura 16. Reações de conversão de glicerol em termos de rendimento.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial padrão de redução para alguns agentes oxidantes.....	14
Tabela 2. Compostos oxidáveis pelo radical hidroxila.....	15
Tabela 3. Sistemas típicos de POAs.	16
Tabela 4. Estrutura, fórmula molecular e propriedades físicas do glicerol.	29
Tabela 5. Solventes e reagentes utilizados.....	33
Tabela 6. Energia de bandgap, largura à meia altura (FWHM), tamanho do cristalito e área superficial.....	38

LISTA DE ABREVIACÕES

POA's – Processos oxidativos avançados

V – Volt

eV – Elétons-volt

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

pH – Potencial hidrogeniônico

(e⁻, h⁺) – Par elétron-lacuna

RhB – Rodamina B

DRX – Difratoograma de raios-X

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

DRS – Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível

B.E.T. – Método de Brunauer-Emmett-Teller

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

FWHM – Largura à meia altura, do inglês “*Full width at half maximum*”

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Fundamentação Teórica.....	14
2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	14
2.1.1 Fotocatálise Heterogênea	16
2.1.2 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	20
2.1.3 Métodos de Síntese	22
2.2 Parâmetros que influenciam no processo fotocatalítico.....	23
2.2.1 pH do meio reacional	23
2.2.2 Concentração da matriz orgânica	24
2.2.3 Comprimento de onda da radiação	24
2.2.4 Massa do catalisador	24
2.2.5 Efeito da adsorção	25
2.3 Temperatura de Calcinação.....	25
2.4 Aplicações fotocatalíticas usando TiO ₂	26
2.4.1 Degradação fotocatalíticas de contaminantes orgânicos.....	26
2.4.2 Conversão fotocatalítica de biomassa em produtos de interesse industrial.	28
2.4.3 Glicerol	29
3. Objetivos.....	32
3.1 Objetivo Geral.....	32
3.2 Objetivos Específicos.....	32
4. Metodologia	33
4.1 Reagentes e solventes utilizados	33
4.2 Procedimento de síntese	33
4.3 Caracterização	34
4.3.1 Difração de raios-X (DRX)	34

4.3.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	35
4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS).....	35
4.3.4 Análise por fisissorção de nitrogênio	35
4.4 Testes Fotocatalíticos	35
4.4.1 Reação modelo de degradação de rodamina B.....	35
4.4.2 Conversão de Glicerol	36
5. Resultados e discussões	37
5.1 Difração de raios-X (DRX).....	37
5.2 Análise por fisissorção de nitrogênio.....	38
5.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)	39
5.4 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	40
5.5 Degradação de Rodamina B.....	41
5.6 Conversão de glicerol.....	46
6. Conclusões e Perspectivas	53
6.1 Conclusões	53
6.2 Perspectivas.....	54
7. Referências	55

1. Introdução

O crescimento populacional e o elevado desenvolvimento econômico das cidades e centros industriais têm aumentado a demanda global de matérias-primas para sustentação das indústrias e mercado, e cerca de 43% de insumos utilizados no setor industrial provém de combustíveis fósseis (Putla, *et al.*, 2018). Visando equilibrar esta necessidade tem se investido em recursos renováveis como o uso da biomassa para produção de produtos químicos, também chamados de moléculas de plataforma, que são produtos de interesse industrial que possuem alto valor agregado.

Vários tipos de processos químicos têm sido aplicados para conversão da biomassa, tais como, pirólise, oxidação, desidratação, hidrólise, transesterificação, isomerização, entre outros, nos quais o uso de catalisadores é crucial para aumentar a velocidade e seletividade das reações. Porém, mesmo com catalisadores eficientes essas rotas demandam condições severas de reações, como altas temperaturas, altas pressões, e, portanto, possuem custo elevado (Luigi, *et al.*, 2016; Putla, *et al.*, 2018). Neste sentido a fotocatalise heterogênea tem ganhado destaque pela possibilidade de converter biomassa em produtos de interesse industrial sob condições brandas de reação, como relatado por Payormhorm *et al.*, 2020 ; Zhao, *et al.*, 2019 e Choi, *et al.*, 2020 que através de processos fotocatalíticos utilizando TiO_2 obtiveram, a partir do glicerol, di-hidroxiketona, ácido acético, ácido tartrônico, ácido glicérico, ácido glicólico e também açucars como gliceraldeído.

Atualmente o glicerol é o principal coproduto da crescente produção de biodiesel, e de acordo com a estequiometria da reação de transesterificação, 1 mol de triglicerídeo formam 3 mols de ésteres e 1 mol de glicerol. Portanto, a cada 9 kg de biodiesel formado cerca de 1 kg de glicerol é produzido simultaneamente. Devido à alta disponibilidade o preço de mercado desta molécula caiu rapidamente, e neste contexto o glicerol passa a ser uma molécula promissora para conversão catalítica em produtos de alto valor agregado. (Kotyniuk, *et al.*, 2020; Dikshit, *et al.*, 2016). Cabe salientar que Kotyniuk, *et al.*, 2020; Dikshit, *et al.*, 2016). Payormhorm, *et al.*, 2020 e Chehadi, *et al.*, 2019, relataram a conversão de glicerol fazendo uso de TiO_2 como fotocatalisador.

Nas últimas cinco décadas o dióxido de titânio (TiO_2) está sendo extensivamente estudado para aplicações fotocatalíticas, por ser quimicamente e biologicamente inerte, fotocataliticamente estável, de fácil produção e uso, possuir baixo custo e não apresentar riscos para os seres humanos ou ao ambiente (Darbandi, *et al.*, 2016; Riyapan, *et al.*, 2016). O TiO_2

também é um dos fotocatalisadores mais eficazes para oxidação à temperatura ambiente de muitos produtos orgânicos, sendo considerado um composto atraente para conversão de energia solar (El-Sheikh *et al.*, 2017).

O dióxido de titânio possui três estruturas cristalinas distintas: rutilo, anatase e broquita. Vale ressaltar que a atividade fotocatalítica das três fases é diferente. A anatase possui atividade fotocatalítica maior que o rutilo (Zhao *et al.*, 2009). Dentre o leque de aplicações deste material, destaca-se fotodegradação de potenciais poluentes orgânicos como azul de metileno (Kurniawan *et al.*, 2020) e rodamina B (Bai *et al.*, 2020), e essas reações também podem ser usadas como reações modelo para melhor entender e prever o funcionamento dos materiais.

Este trabalho relata a síntese por coprecipitação de TiO_2 com diferentes temperaturas de calcinação. Os materiais foram caracterizados por DRX, DRS, FTIR e análise de fisissorção de N_2 e aplicados na degradação fotocatalítica de rodamina B e na conversão fotocatalítica de glicerol para a obtenção de moléculas de plataforma com elevado interesse industrial, como gliceraldeído e ácido glicólico.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

O que conhecemos hoje como processos oxidativos avançados foi originalmente estudado por Meritens, (1886), que utilizou ozônio como desinfetante. Anos depois, Fujishima *et al.*, 1972 descobriu o fenômeno da decomposição fotocatalítica da água, expondo um eletrodo de dióxido de titânio a luz, o que posteriormente viria a se chamar efeito Honda-Fujishima. Entretanto, somente em 1974, durante o primeiro Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Água e Efluentes usou-se o termo “Tecnologia de Oxidação Avançada”, sendo considerado o marco inicial para que essas tecnologias fossem difundidas, visto que, daí em diante, pôde-se notar crescente interesse na área (Gálvez, *et al.*, 2001).

Os processos oxidativos avançados se baseiam na formação e/ou adição de agentes oxidantes no meio reacional, com intuito de acelerar a degradação ou formação de compostos orgânicos em meio aquoso. A Tabela 1 mostra alguns dos agentes oxidantes mais comuns, bem como, seus respectivos potenciais padrão de redução.

<i>Agente Oxidante</i>	<i>Potencial padrão de redução (V)</i>
<i>Radical Hidroxila ($\bullet\text{OH}$)</i>	2,80
<i>Gás Ozônio (O_3)</i>	2,07
<i>Peroxodissulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)</i>	2,01
<i>Peroxido de Hidrogênio (H_2O_2)</i>	1,77
<i>Radical Peroxila ($\bullet\text{OOH}$)</i>	1,70
<i>Íon Cloreto ($\text{Cl}^-_{(aq)}$)</i>	1,40
<i>Gás Cloro ($\text{Cl}_{2(g)}$)</i>	1,36
<i>Gás Oxigênio (O_2)</i>	1,23
<i>Íon Brometo ($\text{Br}^-_{(aq)}$)</i>	1,09
<i>Íon Iodeto ($\text{I}^-_{(aq)}$)</i>	0,54

Tabela 1. Potencial padrão de redução para alguns agentes oxidantes (Adaptado de Béltran, *et al.*, 1997).

Como visto na Tabela 1 o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) possui o maior potencial padrão de redução (2,80V), e isso lhe confere alta atividade e baixa seletividade, ou seja, oxida com eficiência praticamente todas as classes de compostos orgânicos em meio aquoso, como mostrado na Tabela 2. Esses processos vêm sendo utilizados como alternativas promissoras

para o tratamento de efluentes, formação de blocos de plataforma derivados da biomassa e remediação de solos contaminados com substâncias altamente tóxicas, dentre outras aplicações (Ammari, *et al.*, 2020; Chiavenato, 2017; Payormhorma, *et al.*, 2019; Lundstedt, *et al.*, 2006).

Compostos Orgânicos

<i>Ácidos</i>	Fórmico, glucônico, láctico, propiônico e tartárico.
<i>Álcoois</i>	Benzil, terc-butil, etanol, etileno glicol, glicerol, isopropanol, metanol e propenodiol.
<i>Aldeídos</i>	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutaraldeído e tricloroacetaldeído.
<i>Aromáticos</i>	Benzeno, clorobenzeno, clorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno e trinitrotolueno.
<i>Aminas</i>	Anilina, dietil amina, dietil formamida, EDTA e n-propil amida.
<i>Éteres</i>	Tetrahidrofurano
<i>Cetonas</i>	Dihidroxicetona, etilmetilcetona
<i>Corantes</i>	Antraquinona, diazo e monoazo

Tabela 2. Compostos oxidáveis pelo radical hidroxila (Adaptado de Rodriguez, 2003; Fares, *et al.*, 2003; Silva, 2007).

A eficiência dos POAs dependem basicamente da produção e reatividade do agente oxidante, e da capacidade de reação entre o substrato e o radical formado (Chiron, *et al.*, 2000). Vale ressaltar que, em comparação com outros agentes oxidantes o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) além de possuir o maior potencial termodinâmico reage de 10^6 a 10^9 vezes mais rápido com os compostos orgânicos que o gás ozônio (O_3) (Beltrán, *et al.*, 1997; Oussi, *et al.*, 1997). Esse processo ocorre através de reações radiculares, como elucidado na Reação 01, onde o radical hidroxila proporciona uma oxidação no composto orgânico, resultando na formação de coprodutos ou na completa mineralização das substâncias.



01

Os POAs podem ser organizados em dois grupos (Tabela 3), os sistemas homogêneos e heterogêneos. Os sistemas homogêneos estão envolvidos em reações com ozônio (O₃) (Conti-Lampert, *et al.*, 2020), H₂O₂/UV (MacDonald, *et al.*, 2018), O₃/H₂O₂/UV (Hassanshahi, *et al.*, 2018; Conti-Lampert, *et al.*, 2019), reações de foto-fenton (Wang, *et al.*, 2019; Sciscenko, *et al.*, 2020), fotólise direta (Sciscenko, *et al.*, 2020), reagente de fenton (Kirchon, *et al.*, 2020) e fotocatalise homogênea (Yáñez, *et al.*, 2015). Dentre os sistemas heterogêneos, a fotocatalise heterogênea destaca-se por ser de baixo custo e possuir alta eficiência na degradação de várias classes de compostos orgânicos (Tirburtius, *et al.*, 2004). Este processo faz uso de semicondutores no estado sólido que possuam sítios disponíveis para serem ativados na presença de radiação infravermelha, visível ou ultravioleta. Esses materiais quando foto-ativados em sistemas aquosos catalisam a formação de radicais hidroxila (•OH).

<i>Processo</i>	<i>Homogêneo</i>	<i>Heterogêneo</i>
<i>Com radiação</i>	O ₃ /UV	Fotocatalise Heterogênea; Catalisador/UV
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-Fenton	
	Fotólise	
	Fotocatalise Homogênea	
<i>Sem radiação</i>	O ₃ /OH ⁻	O ₃ / catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	

Tabela 3. Sistemas típicos de POAs (Adaptado de Fioreze, *et al.*, 2014).

2.1.1 Fotocatalise Heterogênea

A fotocatalise refere-se ao aumento da velocidade de uma fotoreação por ação de um catalisador. Esta reação química é provocada pela absorção de energia luminosa em forma de fótons, na faixa espectral do ultravioleta, visível ou infravermelho. Dentre os catalisadores homogêneos podem-se destacar ozônio, reação de Fenton e peróxido de hidrogênio. Nos sistemas heterogêneos os catalisadores podem ser óxidos de metais de transição ou sulfetos metálicos, e esses materiais precisam ter características semicondutoras, absorvendo luz para, através de reações de oxirredução, acelerar a produção radicais livres, como o radical hidroxila (•OH) (Teran, 2014; Mourão, *et al.*, 2009).

Na fotocatalise homogênea o catalisador encontra-se dissolvido na solução formando uma única fase. Entre as aplicações da fotocatalise homogênea pode-se destacar o controle de

odores, redução da demanda química e bioquímica de oxigênio e controle de bioprocessos. Uma desvantagem que limita a utilização de sistemas homogêneos é a impossibilidade de separação entre catalisador e solução, tornando o processo inviável para algumas aplicações (Teixeira, *et al.*, 2004; Teran, 2014).

Pioneiros na fotocatalise heterogênea, Fujishima e Honda (1972) descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio gasoso (Fujishima *et al.*, 1972). Também em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (Carey *et al.*, 1976). Desde então, a fotocatalise heterogênea vem sendo amplamente estudada, principalmente, em matrizes ambientais líquidas e tem mostrado eficiência na degradação de várias classes de compostos orgânicos. Atualmente, também tem se investido no uso deste processo para conversão de biomassa em produtos com alto valor agregado, porém ainda existem poucos estudos sobre o tema (Gálvez, *et al.*, 2001; Texeira, *et al.*, 2004; Payormhorm *et al.*, 2020).

A fotocatalise heterogênea é um processo que envolve a irradiação de fótons para ativar a superfície de sólidos semicondutores, resultando na formação de radicais livres em meio aquoso. Esse processo pode desencadear reações catalíticas (Dezotti, 2003). Em um sólido condutor não há barreira energética facilitando o processo de condução de elétrons, já em um isolante essa barreira energética é grande o suficiente para que elétrons possam ser excitados somente fornecendo bastante energia. E em um semicondutor há uma separação estreita entre as bandas energéticas, geralmente com energias entre 1,0 e 3,0 eV, Figura 1 (Callister, 2007; Assis, 2016).

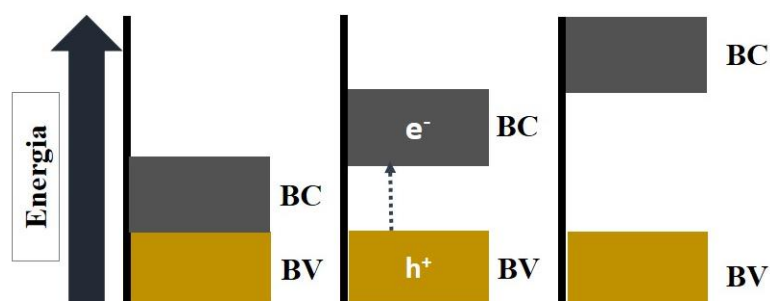


Figura 1. Níveis energéticos dos materiais condutores, semicondutores e isolantes, respectivamente (Fonte: Adaptados de Teixeira, *et al.*, 2004).

Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas, a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre. A região de energia mais alta é chamada de banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se mover através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais (Davis, *et al.*, 1989; Teixeira, *et al.*, 2004). Os semicondutores mais utilizados em fotocatalise heterogênea são TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , SnO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SrTiO_3 , SiO_3 , Al_2O_3 , CdS que podem ser usados em suspensão ou imobilizados (Yuan, *et al.*, 2010; Santos, 2017). O desafio da fotocatalise heterogênea é a produção de semicondutores que possuam alta estabilidade, baixo custo, alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula e alta atividade fotocatalítica. Entretanto, dentre todos os materiais supracitados o dióxido de titânio tem sido amplamente investigado por suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas, e também por possuir baixa toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade e atividade química em ampla faixa de pH, sendo assim, um material promissor para aplicações fotocatalíticas (Santos, 2017; Silva, 2007).

O mecanismo eletrônico no processo de fotocatalise heterogênea já é bem consolidado na literatura (Nogueira *et al.*, 1998). Esse processo ocorre pela promoção de elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) formando o par elétron-lacuna (e^- , h^+). A região intermediária entre as bandas energéticas dos semicondutores é chamada de “band gap”. A energia de “band gap” é a energia mínima necessária para excitar elétrons e movê-los da banda de valência para banda de condução, aumentando sua energia (Teixeira, *et al.*, 2004). Também podem ocorrer recombinações internas, e isso acontece quando a energia incidida não é suficiente para promover elétrons de BV para BC e eles retornam para sua banda de origem (Brito, *et al.*, 2012). Os princípios eletrônicos envolvidos nos processos fotocatalíticos então resumidamente apresentados na Figura 2.

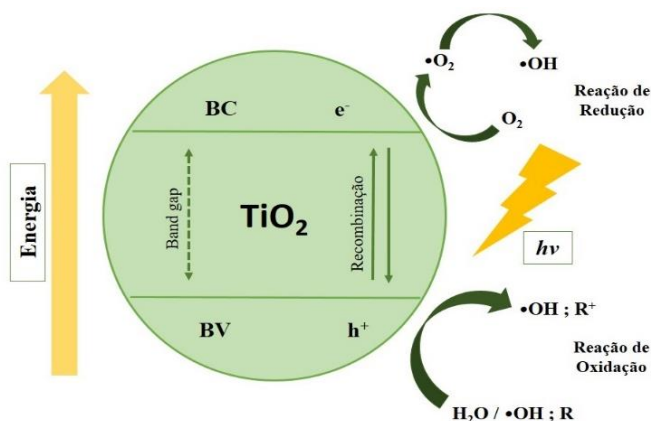
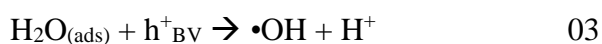


Figura 2. Princípios eletrônicos da fotocatalise heterogênea (Fonte: Adaptado de Assis, *et al* 2018).

A formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) através da fotocatalise heterogênea ocorre principalmente pelas reações descritas a seguir (Reações 02 a 12). Usando TiO_2 como semicondutor, a irradiação de fótons com energia igual ou superior a energia de bandgap (3,2 eV), ocasiona uma excitação eletrônica, como discutido anteriormente, formando o par elétron-lacuna (h^+, e^-), segundo a Reação 02:



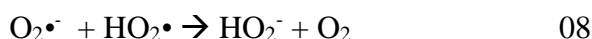
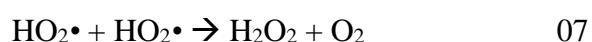
Na banda de valência, a água adsorvida na superfície do semicondutor reage com a lacuna fotogerada, formando $\bullet\text{OH}$, H^+ (Reação 03):



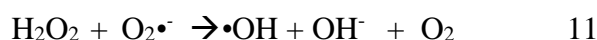
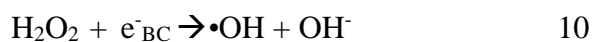
Ainda na banda de valência, podem ocorrer reações entre a lacuna e grupos hidroxila (OH^-) da superfície do TiO_2 (Reação 04):



Sabe-se que na banda de condução, em presença de oxigênio molecular, ocorre a formação do íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), desencadeando uma série de reações que levam a formação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Reações 05, 06, 07, 08 e 09).



As Reações 10, 11 e 12 apresentam a formação de radicais hidroxila provenientes da quebra do peróxido de hidrogênio:



Os radicais foto-gerados estarão presentes dispersos em solução ou adsorvidos na superfície do catalisador, a depender da natureza do substrato e das condições reacionais.

Geralmente, os dois processos acontecem simultaneamente. Contudo, existem parâmetros estruturais e eletrônicos como cristalinidade, área superficial e energia de bandgap dos materiais que podem interferir na formação das espécies oxidantes, e assim influenciar a atividade dos fotocatalisadores (Britto, *et al.*, 2008).

2.1.2 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio tem grande importância na indústria mundial, pois possui propriedades físicas e químicas que permitem aplicação em diversos campos da ciência e da engenharia. Dentre as propriedades que conferem essa amplitude de aplicação, destaca-se sua não toxicidade ao corpo humano (sendo usado em implantes ósseos), boa resistência mecânica, resistência à corrosão química, disponibilidade de sítios ativos na superfície, baixo custo de obtenção, fotoestabilidade e significativa atividade fotocatalítica (Darbandi, *et al.*, 2016; Riyapan, *et al.*, 2016; El-Sheikh *et al.*, 2017).

O TiO₂ apresenta-se sob a forma de três polimorfos cristalinos (Figura 03), sendo eles, anatase, rutilo e broquita. Também são conhecidos cinco polimorfos sintéticos: TiO₂-B (C2/m), TiO₂-R (Pbnm), TiO₂-H (I4/m), TiO₂-II (Pbcn), e TiO₂-III (P2i/c), (Zhao *et al.*, 2009).

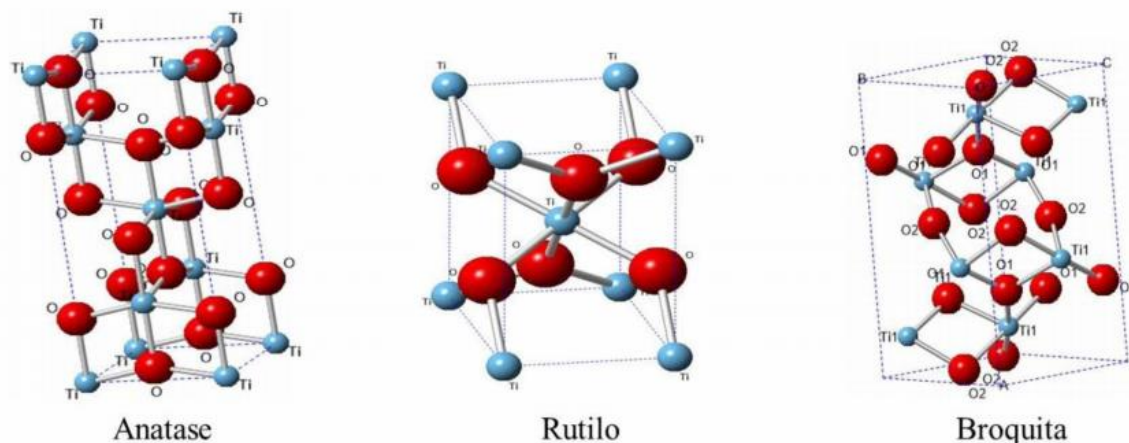


Figura 3. Estruturas dos polimorfos cristalinos do TiO₂ (Fonte: Santos, 2017).

Dentre os polimorfos naturais a fase rutilo é termodinamicamente mais estável em comparação as demais fases, e as fases anatase e broquita são metaestáveis (Santos, 2017). A estrutura anatase foi nomeada por R. J. Haury em 1801, proveniente do grego, anatisis, que significa extenso, recebeu este nome devido ao eixo vertical mais alongado, comparado a rutilo, possui simetria tetragonal, tendo Ti⁴⁺ no centro de um octaedro formado por seis íons O²⁻

(Moura, 2013). Não há temperatura de transição definida para transformação de anatase a rutilo, pois a transição de fase sofre influência do método de síntese e da presença de aditivos ou impurezas na rede cristalina. Segundo Collazzo, *et al.*, 2011 a fase anatase pode ser convertida a rutilo quando aquecida a temperaturas superiores a 500°C.

Como já mencionado a fase tetragonal rutilo é a estrutura cristalina mais estável do TiO₂, sendo descoberto em 1903 por Werner, na Espanha. Seu nome é derivado do latim, rutilus, fazendo referência a sua coloração avermelhada, mas também é encontrado na cor violeta (Carp, *et al.*, 2004). A fase rutilo é termodinamicamente estável, possui energia de bandgap 3,00 eV, podendo ser obtidos em altas temperaturas (Collazzo, *et al.*, 2011).

A fase broquita foi nomeada em homenagem ao mineralogista H. J. Brooke e foi descoberta por A. Lavy em 1825 no país de Gales. Seus cristais possuem coloração que variam do marrom escuro ao preto esverdeado opaco (Carp, *et al.*, 2004). Sua estrutura é ortorrômbica, sendo estável somente em temperaturas baixas, possui energia de bandgap de 3,14eV. É um composto de difícil síntese, suas propriedades fotocatalíticas foram pouco estudadas (Collazzo, *et al.*, 2011; Paola, *et al.*, 2013).

Vale ressaltar que as propriedades físicas e químicas do TiO₂ dependem da fase cristalina, tamanho e forma das partículas, área superficial e grau de cristalinidade (Santos, 2017). Esses fatores podem sofrer variação de acordo com o método de síntese adotado e temperatura de tratamento térmico. O TiO₂ é um semicondutor do tipo n, ao ser fotoativado os orbitais 3d dos átomos de titânio contribuem quase que exclusivamente para BC, enquanto que os orbitais 2s e 2p dos átomos de oxigênio estão predominantemente associados à BV (Khan, *et al.*, 2014).

A fase cristalina anatase é o polimorfo mais ativo para aplicações fotocatalíticas, porque sua estrutura, em comparação as outras, possui mais vacâncias de oxigênio, baseadas nos centros de Ti⁴⁺, os quais atuam como armadilhas de elétrons, retendo-os. A fase rutilo apresenta maior taxa de recombinação elétron-lacuna, essas recombinações internas ocorrem porque dentre os três polimorfos naturais a rutilo possui menor bandgap (3,00 eV), ou seja, as bandas energéticas estão muito próximas umas das outras facilitando as recombinações, esse efeito pode diminuir a resposta fotocatalítica desta fase cristalina (Riegel, *et al.*, 1995). Há poucos estudos sobre a atividade fotocatalítica da fase broquita, porém segundo Kadiel, *et al.*, 2010 a posição da BC da fase broquita é 0,14eV menor em relação a fase anatase, o que pode favorecer os processos fotocatalíticos.

2.1.3 Métodos de Síntese

O TiO_2 comercial é obtido principalmente através do mineral Ilmenita (Wu, et al., 2010), que pode ser convertido industrialmente por duas rotas. A primeira envolve a reação a quente do concentrado Ilmenita (FeTiO_3) com ácido sulfúrico (H_2SO_4), resultando na formação de sulfatos de titânio. Esta reação resulta na formação de Fe^{2+} e Fe^{3+} , e esses íons de ferro são eliminados por centrifugação, após resfriamento. A solução final é, então, hidrolisada e purificada para produzir o TiO_2 puro (Xiong, et al., 2013; Sasikumar, et al., 2004). A segunda forma de obter TiO_2 através de Ilmenita é combinar o minério com cloro gasoso, sob aquecimento, resultando em CO_2 e um material esponjoso rico em TiCl_4 . Os produtos da reação são submetidos à destilação fracionada, com formação de FeCl_2 , FeCl_3 , dentre outros. Os diferentes precursores de titânio são hidrolisados, formando, então, dióxido de titânio (El-hazek, et al., 2007). Este último método é responsável pela produção do TiO_2 Degussa P-25 comercial, contendo 70% da fase anatase (Saleiro, et al., 2010).

O TiO_2 também pode ser obtido por diferentes rotas de síntese, originando materiais em forma de pó, cristais, filmes, nanotubos, materiais suportados, dentre outros (Santos, 2017). O estado final dos materiais pode ser distinguido de acordo com a fase que é realizada a síntese, sendo líquida ou gasosa.

Vale ressaltar que os métodos em fase líquida são preferíveis para obtenção de pós e filmes, pois permitem o controle estequiométrico dos precursores, garantindo maior controle da morfologia do material. As rotas de síntese mais reportadas são sol-gel (Wang, et al., 2014), hidrotérmica assistida por micro-ondas (Moura, 2013), precursores poliméricos (Neris, 2014) e precipitação (Oliveira, 2018).

A síntese por precipitação é um dos métodos mais acessíveis para se obter óxidos com elevada porosidade e homogeneidade das partículas. Neste método, os sais contendo o metal de interesse são solubilizados em fase aquosa e posteriormente neutralizados pela adição de uma base, geralmente amônia, formando um precipitado. Este precipitado é lavado, seco e transformado em óxido por tratamento térmico, geralmente calcinação (Oliveira, 2018). Para o método de precipitação é fundamental o controle do pH do meio reacional, pois uma precipitação muito rápida pode influenciar no tamanho das partículas, podendo ocorrer a formação de partículas fora da escala nanométrica. A precipitação rápida também pode ocasionar a aglomeração das partículas, podendo diminuir a área superficial. Contudo, a precipitação controlada proporciona uma dispersão homogênea dos metais obtendo partículas

com dimensões mínimas e elevada área superficial (Chen, *et al.*, 2007), características que são interessantes para aplicações fotocatalíticas.

Song, *et al.*, 2014 obteve partículas de TiO₂ utilizando o método de precipitação homogênea usando (NH₄)₂TiF₆ como precursor do titânio e solução a 0,5M de ureia. O precipitado formado foi centrifugado, lavado e seco com intuito de remover possíveis impurezas, e calcinado a 550°C por 2 horas, obtendo assim nanopartículas de TiO₂ em forma de flores. Este material apresentou eficiência de 91,4% na degradação do corante Rodamina B em 40 minutos de reação.

2.2 Parâmetros que influenciam no processo fotocatalítico

Como mencionado anteriormente, a eficiência das reações fotocatalíticas sofre a influência de vários fatores. Dentre os diversos parâmetros, destacam-se como mais relevantes o pH do meio reacional, concentração da matriz orgânica, comprimento de onda da radiação, efeito de adsorção e massa do catalisador empregado, conforme discutidos a seguir.

2.2.1 pH do meio reacional

Independente do semicondutor empregado, as reações fotocatalíticas sofrem influência da concentração hidrogeniônica, pois o pH está intimamente relacionado com o estado de ionização da superfície dos semicondutores, onde possíveis alterações no pH influenciem na adsorção de moléculas do substrato na superfície dos materiais (Fox, *et al.*, 1993). Para TiO₂ a variação do pH do meio leva a mudanças na superfície das partículas, sob condições ácidas ou alcalinas a superfície do óxido de titânio pode ser protonada ou desprotonada, de acordo com as Reações 20 e 21:



A literatura relata que para TiO₂ o pH que apresenta melhor eficiência de operação é pH ≤ 6,33, pois com a superfície do óxido positivamente carregada as moléculas orgânicas são atraídas a superfície do semicondutor. Isso é devido as densidades de cargas negativas provenientes dos pares isolados presentes nos grupos funcionais dos substratos orgânicos (Ku, *et al.*, 1996; Khataee, *et al.*, 2009).

2.2.2 Concentração da matriz orgânica

A taxa de atividade fotocatalítica varia com a concentração inicial do substrato, mais precisamente o aumento da concentração inicial da matriz orgânica é inversamente proporcional a atividade fotocatalítica (Moura, 2013), isso se deve principalmente a dois fatores. Primeiro, como já mencionado os substratos se adsorvem sobre a superfície do semicondutor ocasionando um efeito de recobrimento das regiões superficiais, onde são formados os radicais hidroxila. Segundo, a natureza do substrato, que pode absorver radiação UV e diminuir a incidência de fótons disponíveis para ativar o fotocatalisador (Teixeira, *et al.*, 2004). Esses processos inibem a formação dos agentes oxidantes, conseqüentemente ocorre uma redução na eficiência das reações.

2.2.3 Comprimento de onda da radiação

Dentre outros parâmetros, a atividade fotocatalítica também pode depender do comprimento de onda da radiação empregada, isso pode ser explicado através da Equação 01, que expressa a relação entre comprimento e onda e energia do fóton incidido. Quando menor o comprimento de onda, maior será a energia do fóton, em que E = energia do fóton, h = constante de Plank ($6,62.10^{-34}$ J.s), c = velocidade da luz no vácuo ($2,998.10^8$ m/s) e λ = comprimento de onda.

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad 01$$

Para o TiO_2 anatase tem-se o valor de energia de bandgap igual a $E_g = 3,2eV$. Esse valor requer radiações com comprimentos de onda menores que 380nm, localizado na região UVA do espectro eletromagnético (Feltrin, *et al.*, 2013). A literatura também relata reações com TiO_2 obtido pelo método sol-gel onde avaliou-se a degradação de fenol, os ensaios foram realizados com iluminação por radiação UV e luz visível, onde obteve-se melhor resultado de degradação quando o sistema foi iluminado por luz UV (Nair, *et al.*, 2011).

2.2.4 Massa do catalisador

A velocidade inicial das reações fotocatalíticas costuma ser diretamente proporcional à massa do catalisador adotada, isso é devido a maior quantidade de sítios ativos na superfície do semicondutor, conseqüentemente aumentando a formação de radicais hidroxila no sistema. Contudo, é extremamente importante encontrar uma concentração ótima de catalisador,

segundo os estudos de Guettai, *et al.*, 2005 para TiO₂ essa razão está entre 0,2 a 0,8 g/L, sendo 0,8g/L a mais efetiva para degradação de corantes, concentrações maiores levaram a diminuição da velocidade da reação. Isso pode ser devido, segundo os autores, ao aumento da turbidez da solução inibindo a penetração da luz no fotoreator. Além disso, fatores como maior agregação das partículas diminuindo a quantidade de sítios também devem ser considerados.

2.2.5 Efeito da adsorção

A adsorção pode ser conceituada como o processo em que uma substância gasosa, líquida ou sólida fica presa a região de superfície de um sólido. De forma mais específica, pode ser explicada como a variação da concentração de uma substância em uma interface (Moura, 2013). A adsorção é importante para os sistemas fotocatalíticos, pois adsorção de ions H⁺ ou OH⁻ conferem características ácidas ou básicas aos catalisadores, como discutido no anteriormente. Contudo, um catalisador com maior área superficial dispõe de uma quantidade maior de sítios de adsorção para formação de agentes oxidantes.

2.3 Temperatura de Calcinação

A calcinação quando efetuada em temperaturas elevadas e longos tempos de tratamento, pode produzir partículas de maior tamanho, baixa porosidade e com menor área superficial (He *et al.*, 2014). Zhang, *et al.*, 2020, por exemplo, sintetizou microesferas de SnO₂/TiO₂ e estudou o efeito da calcinação sobre a cristalinidade e tamanho de partícula dos materiais, onde calcinou os materiais em 300, 400, 500, 600, 700°C, em 300°C obteve-se um material amorfo, contudo, temperaturas entre 400 a 700°C identificou-se os sinais da fase anatase do TiO₂, sendo 700°C o melhor resultado de cristalinidade. Em relação a tamanho de partícula obteve-se grãos entre 9,7-20,3nm, sendo 700°C maior tamanho de partícula, segundo o artigo, o material calcinado a 500°C obteve melhor razão entre grau da cristalinidade e tamanho de partícula e posteriormente foi aplicada da degradação de laranja de metil e atingiu 92% de eficiência.

Em seus estudos, Horti, *et al.*, 2019 sintetizou oxido de titânio pelo método de precipitação utilizando hidróxido de sódio, posteriormente calcinou os materiais em 300, 400, 500 e 600°C por 2h, os materiais calcinados a 300, 400 e 500°C obtiveram fase anatase pura, no óxido calcinado a 600°C além da fase anatase detectou-se presença de sinais característicos da fase rutilo, formando uma fase mista anatase-rutilo. Também à medida que o grau de cristalinidade aumenta o tamanho de partícula também aumenta, partindo de 2,5 a 9,2nm.

Visando aplicação fotocatalítica, parâmetros como morfologia, tamanho de partícula, grau cristalinidade, bandgap, área superficial e porosidade são importantes para a eficácia do

processo. Porém esses parâmetros também podem variar com os percussores utilizados e método de síntese adotada (Zhang, *et al.*, 2020; Qin *et al.*, 2016).

2.4 Aplicações fotocatalíticas usando TiO₂

2.4.1 Degradação fotocatalíticas de contaminantes orgânicos

A maioria das aplicações fotocatalíticas se concentram na degradação de potenciais poluentes orgânicos, que são em sua maioria corantes industriais. Corantes são substâncias utilizadas para conferir cor a produtos como papel, alimentos, tecidos, medicamentos, dentre outros, de modo que a coloração não seja facilmente alterada pela ação de calor, lavagem, luz ou outros agentes aos quais podem estar expostos os produtos (Abrahart, 2016). Os corantes são classificados de acordo com sua estrutura química, podendo ser antraquinona, azo, triarilmetano, alocianina, carbonila, dentre outros, outra forma de classifica-los é de acordo com sua fixação na fibra têxtil, também podendo ser corantes reativos, azóicos, diretos e ácidos (Khataee *et al.*, 2010; Vasques, 2008).

Os corantes ácidos geralmente são sais de sódio de ácidos sulfônicos, ou menos frequentemente, de ácidos carboxílicos e são corantes aniônicos em solução aquosa (Martins de Sá, 2008). Possuem peso molecular entre 300-1000 g.mol⁻¹. Possuindo também elevada afinidade por lã e poliamida. Dentre as substâncias classificadas como corantes ácidos pode-se destacar a classe dos xantenos, fazem parte dessa subdivisão uma infinidade de corantes, como a Rodamina B (RhB) (Wilhelm, *et al.*, 2007).

A rodamina B (Figura 4) é um corante orgânico pertencente a classe dos fluoronas do tipo xanteno, sua molécula possui dois anéis aromáticos, um grupo de sal de amônio e as funções alceno, amida, éter e ácido carboxílico (Wilhelm, *et al.*, 2007; Assis, 2016). O uso da Rodamina B nos processos industriais produz volumes significativos de efluentes com coloração característica, além de seus coprodutos serem potencialmente tóxicos aos seres vivos e ao meio ambiente (Assis, 2016).

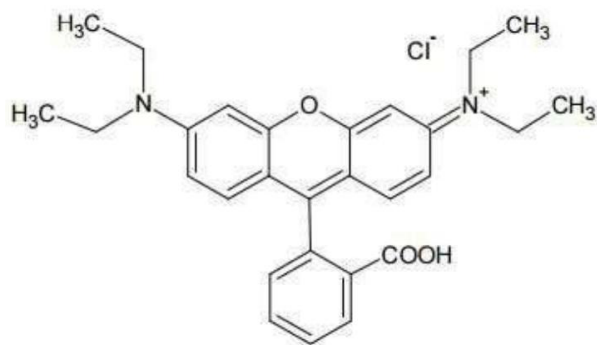


Figura 4. Estrutura da Rodamina B (RhB), (Fonte: Assis, 2016).

A presença de corantes em rios é sempre indesejável, pois isso pode acarretar problemas para fauna aquática, afetando os processos simbióticos, comprometendo a presença de oxigênio dissolvido na água, dificultando a passagem de luz solar, ocasionando uma redução na atividade fotossintética, podendo também afetar a saúde humana (Khataee *et al.*, 2010; Santos *et al.*, 2017). Uma alternativa eficaz para degradação desses corantes orgânicos é o emprego da fotocatalise heterogênea de acordo com a literatura mostrada a seguir.

Bai *et al.*, 2020 relatam a degradação fotocatalítica de Rodamina B usando um sistema TiO_2 , e TiO_2 dopado com P, sintetizado pelo método hidrotérmico, segundo os autores obtiveram fase anatase pura em ambos os materiais, foram realizados testes fotocatalíticos sob irradiação de luz UV, (553nm), obtendo 100% de degradação de RhB em 60min de reação, para os dois materiais sintetizados.

Zhang *et al.*, 2016 sintetizou TiO_2 pelo método solvotérmico, usando titanato de tetrabutyl como fonte de titânio, foram realizadas três sínteses com diferentes quantidades do precursor de titânio, segundo os autores, obtiveram três produtos bifásicos, ou seja, uma fase mista entre TiO_2 anatase e broquita. Esses materiais em forma de pó foram dispersos em solução de 10mg/L de RhB na concentração de 1 mg/L e irradiado por luz UV, lâmpada de mercúrio 500W, e obtiveram completa degradação de RhB em 45min de reação.

Singh *et al.*, 2019 preparou TiO_2 pelo método sol-gel, partindo de isopropóxido de titânio, calcinou o material em 400, 600 e 900°C, em 400 obtiveram um material anatase, em 600°C obtiveram misto entre anatase e rutilo e também TiO_2 totalmente rutilo em 900°C, esses fotocatalisadores foram dispersos em solução de RhB (6×10^{-6} M) a 1 mg/L, a solução foi irradiada com luz UV 8W, 254nm, atingindo degradação completa do corante em 120min de reação usando a fase anatase, 105min usando o misto de fases e não se observaram degradação completa em 120min usando a fase rutilo pura. Uma desvantagem na utilização de sistemas em

suspensão é a dificuldade de recuperação do catalisador, esse impasse pode ser resolvido com a filtração da solução, separando assim o catalisador do meio reacional (Grabner *et al.*, 1991).

Sistemas que usam catalisadores em suspensão possuem vantagem de estar presente em toda solução. Desta forma, proporcionando maior contato entre catalisador e solução, também possui a possibilidade de melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa, produzindo assim altas taxas reacionais (Grabner, *et al.*, 1991).

Reações de degradação fotocatalítica de corantes são amplamente estudadas na literatura, pois são eficientes, apresentam baixo custo e facilidade de operação. Essas reações também podem ser utilizadas como modelo para entender o comportamento fotocatalítico do material e visualizar a ação das propriedades eletrônicas e superficiais do sistema.

22.4.2 Conversão fotocatalítica de biomassa em produtos de interesse industrial.

As aplicações convencionais da fotocatalise heterogênea, geralmente, são focadas em descontaminação de águas e purificação do ar, esses processos na maioria das vezes resultam na mineralização completa dos poluentes orgânicos, causando reações destrutivas, onde o foco principal é degradar uma ou mais substâncias presentes no meio. No entanto, a fotocatalise heterogênea têm sido extensivamente estudada para aplicações em converter açúcares em moléculas de interesse industrial, as chamadas blocos de plataforma.

Blocos de plataforma são moléculas que possuem em sua estrutura vários grupos funcionais que podem ser transformados em uma infinidade de produtos químicos através de diferentes processos catalíticos, essas moléculas são comercialmente relevantes pela pluralidade de grupos funcionais, podendo ser aplicadas em diversas rotas industriais (Payormhorm, *et al.*, 2017; Da Viá, *et al.*, 2016).

A conversão de biomassa por fotocatalise heterogênea tem atraído atenção como umas das tecnologias mais promissoras para produzir produtos químicos renováveis e energia para o futuro, pois através de suas reações em condições ambiente é possível produzir blocos de plataforma com elevado interesse industrial (Huang, *et al.*, 2020).

Neste sentido, Payormhorm, *et al.*, 2017 sintetizou TiO₂ pelo método sol-gel e aplicou na conversão fotocatalítica de glicose utilizando radiação UV (365nm), obtendo como principais produtos xilitol e ácido glucônico, o mesmo artigo também retrata obtenção em porções menores arabinose e ácido fórmico, sendo co-produtos da reação, vale ressaltar que a

concentração de ácido glucônico não aumentou com o aumento do tempo, porque além de ser formado, o mesmo foi convertido em arabinose e ácido fórmico.

Além da glicose outras matrizes também são utilizadas para conversão fotocatalítica biomassa, tais como metano (Wang, *et al.*, 2019), celulose (Filho, *et al.*, 2017), frutose (Omri, *et al.*, 2018), sorbitol (Vilcoq, *et al.*, 2013), glicerol (Payormhorm, *et al.*, 2020), entre outros.

2.4.3 Glicerol

Segundo a IUPAC o nome químico do glicerol (Tabela 04) é 1-2-3-propanotiol, sendo um tri-álcool com três carbonos. A presença dos três grupos hidroxilas na estrutura da molécula de glicerol é responsável pela sua natureza higroscópica e elevada solubilidade em água, sendo capaz de formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares.

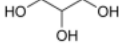
<i>Estrutura</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Massa molar</i>	<i>Densidade</i>	<i>Ponto de fusão</i>
	C ₃ H ₈ O ₃	92,09 g.mol ⁻¹	1,26 g.cm ⁻³	18,1°C

Tabela 4. Estrutura, fórmula molecular e propriedades físicas do glicerol (Fonte: Autor, 2021).

De acordo com estudos teóricos, para molécula de glicerol, há 126 confôrmeros possíveis (Callam *et al.*, 2001), a conformação de menor energia em fase gasosa é chamada de gG'g,g'Gg ($\gamma\gamma$), os grupos hidroxila formam uma estrutura cíclica com três ligações de hidrogênio internas, com os comprimentos de ligação indicados na Figura 5 – (A). Em fase aquosa, a molécula é estabilizada por ligação de hidrogênio intramolecular e solvatação intermolecular das hidroxilas da água, originando a conformação presente na Figura 5 – (B), sendo essa última à estrutura espacial mais estável termodinamicamente, considerando a solvatação (Beatriz *et al.*, 2011).

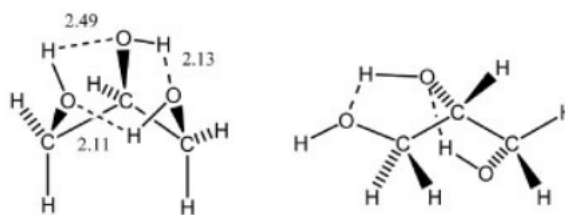


Figura 5. A) Comprimento de ligação em Å para glicerol e seu confôrmero de menor energia em estado gasoso; B) Confôrmero de menor energia em fase aquosa (Fonte: Beatriz *et al.*, 2011).

Comercialmente o glicerol é obtido através da epiclorigina. Hoje, no entanto, sua principal fonte de obtenção vem da crescente produção de biocombustíveis, pois ele é o principal coproduto da síntese de biodiesel (Beatriz *et al.*, 2011). Visando alternativas para o uso deste subproduto, vários processos de conversão catalítica têm sido propostos para transformação desse excesso de glicerol em produtos químicos de alto valor, tais como: oxidação, oligomerização, esterificação, hidrogênólise, desidratação, pirolise, acetilação e mais recentemente a fotocatalise heterogênea. Os processos convencionais de conversão catalíticas demandam condições severas de reações, como altas temperaturas e/ou altas pressões, em contrapartida, a fotocatalise heterogênea trabalha em condições brandas de reação, como pressão e temperatura ambiente, e tem mostrado resultados eficientes na conversão de glicerol como reportado a seguir.

Payormhorm *et al.*, 2020 relatam a conversão fotocatalítica de glicerol usando luz visível ($\lambda > 400$ nm), empregando TiO_2 dopado com carbono, o trabalho relata obtenção de gliceraldeído, di-hidroxicetona, ácido fórmico e ácido acético, sendo ácido fórmico o principal produto.

Mendonza *et al.*, 2019 fizeram uso de argila modificada com Fe, irradiada com luz UV ($\lambda = 254$ nm), e obtiveram como principais produtos di-hidroxicetona e gliceraldeído, o mesmo trabalho compara a eficiência entre o material sintetizado e TiO_2 comercial, ambos mostram-se seletivos para gliceraldeído e di-hidroxicetona, o artigo menciona formação de outros produtos, mas não os especifica.

Zhao *et al.*, 2019 relata a oxidação altamente seletiva de glicerol fazendo uso de uma heteroestrutura entre Bi/Mo irradiados por lâmpada 125W por 4 horas, os autores relatam formação seletiva de dihidroxicetona, não havendo detecção de outros produtos.

Cehadi *et al.*, 2019 empregaram uma mistura física entre nanopartículas de Au e TiO_2 comercial, esse material foi irradiado com luz visível ($\lambda = 532$ nm), decorridos 120min de

reação, os autores relatam obtenção de ácido fórmico, ácido láctico, ácido tartrônico e ácido glicérico, foram realizados testes variando a razão entre os matérias, mas a seletividade se manteve deslocada para ácido glicérico.

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo do efeito da calcinação nas características físicas e químicas do dióxido de titânio (TiO₂), obtido pelo método de precipitação, bem como avaliar as suas propriedades fotocatalíticas em reação modelo usando Rodamina B (RhB) e na conversão de glicerol.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar TiO₂ pelo método de precipitação e calcinar em diferentes temperaturas;
- Caracterizar os fotocatalisadores pelas técnicas de difração de raios – X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), análise de fisissorção de nitrogênio (B.E.T.);
- Realizar testes de degradação de Rodamina B (RhB), como reação modelo;
- Avaliar as atividades dos materiais na conversão fotocatalítica de glicerol;
- Identificar e quantificar os produtos formados utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

4. Metodologia

4.1 Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados nos experimentos deste trabalho estão listados na Tabela 5 com suas respectivas fórmulas moleculares, fornecedores e grau pureza.

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Fornecedores</i>	<i>Pureza (%)</i>
<i>Tricloreto de titânio III</i>	TiCl ₃	Vetec	15
<i>Hidróxido de Amônio</i>	NH ₄ OH	Dinâmica	24-26
<i>Água deionizada</i>	H ₂ O	--	--
<i>Ácido Fosfórico</i>	H ₃ PO ₄	Merk	85
<i>Glicerol</i>	C ₃ H ₈ O ₃	Sigma-Aldrich	99
<i>Glicealdeído</i>	C ₃ H ₆ O ₃	Sigma-Aldrich	90
<i>Ácido glicólico</i>	C ₃ H ₄ O ₃	Sigma-Aldrich	98
<i>Ácido Tartrônico</i>	C ₃ H ₄ O ₅	Sigma-Aldrich	97

Tabela 5. Solventes e reagentes utilizados (Fonte: Autor, 2021)

4.2 Procedimento de síntese

Como exposto na Figura 6, preparou-se uma solução a 1M de TiCl₃ (Etapa A), sob agitação vigorosa gotejou-se 10mL de NH₄OH até atingir pH \cong 8,5 (Etapa B), em seguida deixou-se o precipitado em agitação onde observou-se a mudança de coloração da solução para violeta azulada que logo evoluiu para coloração acinzentada (Etapa C e D), decorridos 60 minutos a coloração do precipitado se estabilizou em branco (Etapa E), após isso foram realizadas as devidas lavagens com intuito de eliminar íons cloreto da solução (Etapa F), seguidamente, retirou-se o excesso de água e realizou-se a secagem em estufa a 80°C por 16h (Etapa G), feito isso, o material foi macerado e peneirado e em seguida foram feitas as calcinações em 350, 550, 750 e 950°C em forno tipo mufla (Etapa H e I).

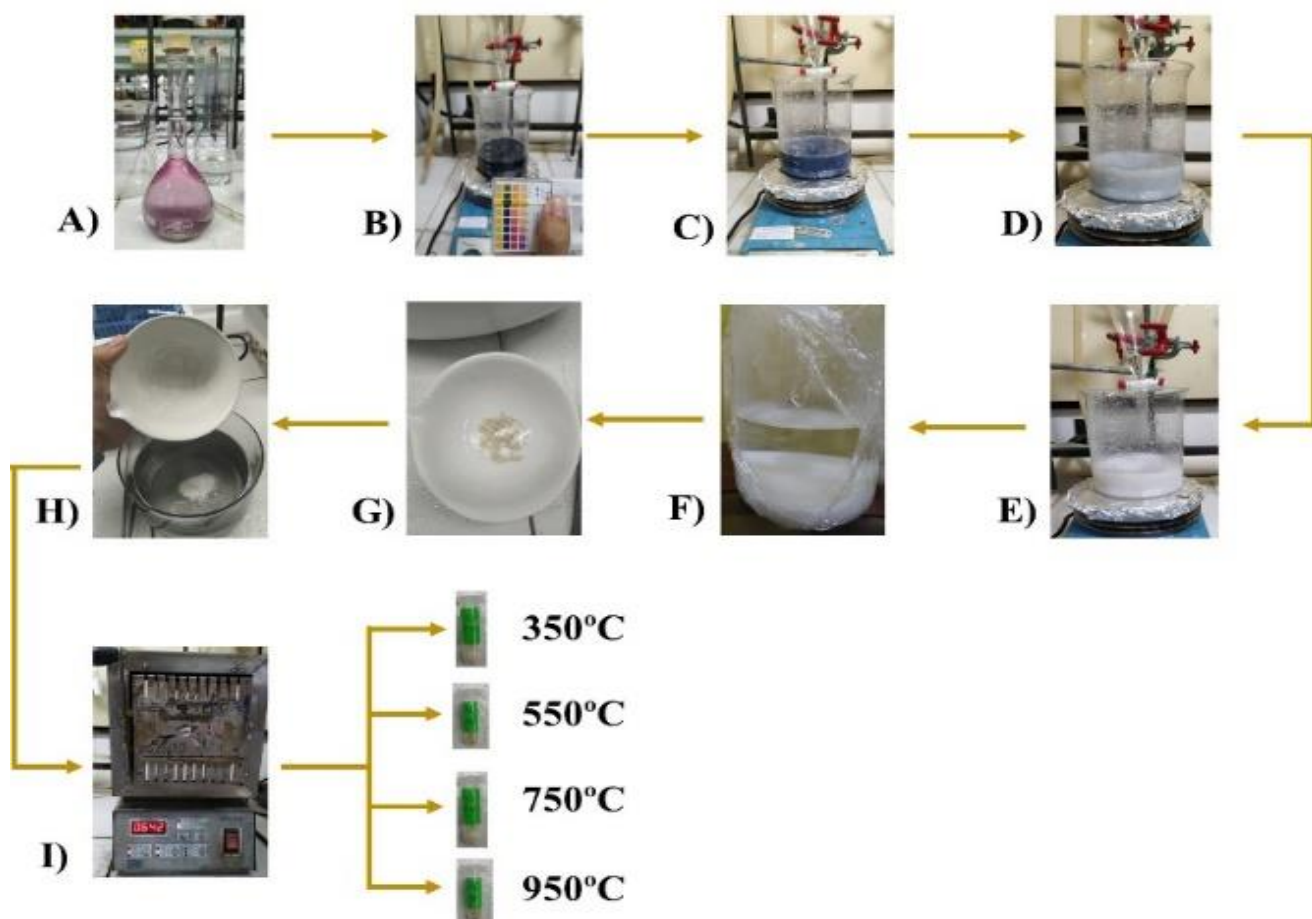


Figura 6. Procedimento de síntese dos materiais, sendo: A) Solução de $TiCl_3$; B) pH de precipitação; C), D) e E) Mudança de coloração do precipitado; F) Lavagem do precipitado; G) Material após secagem; H) Material macerado e peneirado em peneira granulométrica; I) Etapa de calcinação, (Fonte: Autor, 2021).

4.3 Caracterização

Depois de sintetizados, os materiais foram caracterizados por meio das técnicas de Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS) e Análise por fisissorção de nitrogênio.

4.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raio-x foi realizada utilizando o equipamento modelo XRD-6000 da Shimadzu com fonte de radiação de $CuK\alpha$, voltagem de 30KV, corrente 30 mA, com filtro de Ni. Foi usado o método de pó para realização deste procedimento, as análises foram realizadas na faixa de 10 a 80 graus. Os valores de FWHM foram determinados a partir do software

ORIGIN, o tamanho do cristalito para as amostras analisadas foi calculado a partir da equação de Scherrer.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 02$$

Onde:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (CuK α);

θ = ângulo de difração;

β = relação corrigida da largura a meia altura do pico.

4.3.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Utilizou-se o espectrofotômetro de infravermelho modelo Varian 660 IR empregando KBr como agente dispersante, inicialmente as amostras e o KBr foram pesados e secados em estufa para confecção das pastilhas. Parâmetros operacionais: faixa espectral 400 a 1400 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹, em modo de transmitância.

4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)

Empregou-se o espectrofotômetro Shimadzu (UV-2600) com resolução espectral de 8 cm⁻¹, usando a esfera integradora externa, como acessório para análises de sólidos. Os espectros foram obtidos por absorbância em função do comprimento de onda. A faixa analisada foi de 200-800nm.

4.3.4 Análise por fisissorção de nitrogênio

Fez-se uso do instrumento da marca Nova 2200. A princípio foi feito um pré-tratamento térmico nos catalizadores visando eliminar umidade a 100°C sob vácuo por 12 horas. Em seguida os materiais foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física a N₂ -196 °C. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.).

4.4 Testes Fotocatalíticos

4.4.1 Reação modelo de degradação de rodamina B

Os testes fotocatalíticos foram realizados com solução de rodamina B a 1,25x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em um tubo de vidro usado como fotoreator com capacidade de 20mL. As reações foram

conduzidas a agitação constante, em concentração de 0,6 g/L, ou seja, 15mL de solução para 0,009g de catalisador no pH natural da água. O sistema foi irradiado com quatro lâmpadas de 15 W, que emitiam luz em ~365nm. O sistema descrito ocorreu numa caixa de madeira fechada. As amostras foram submetidas a 60min de agitação sem a presença de luz para que o equilíbrio adsorção/dessorção fosse atingido, após isso, as luzes foram ligadas e recolhidas alíquotas a cada 10min até 70min. Para que não fosse necessário abrir o sistema, as amostras eram retiradas por seringas presas ao septo no fotoreator. Após isso, as amostras coletadas eram centrifugadas a 5 min a 5.000 rpm em uma centrífuga Hettich UNIVERSAL 320, seguidamente, eram realizadas as leituras de absorção molecular na região do UV-vis, fazendo uso de um espectrofotômetro Shimadzu (UV-2600) com resolução espectral de 8 cm^{-1} , com acessório para análises de amostras líquidas. Os espectros foram obtidos por absorbância em função do comprimento de onda. A faixa analisada foi de 200-800nm. Foram realizadas testes com os óxidos sintetizados, também foi feita uma reação de fotólise direta.

4.4.2 Conversão de Glicerol

As reações de conversão de glicerol foram realizadas em um reator fotocatalítico acoplado a um banho termostático, com o intuito de garantir a estabilidade da temperatura em 25°C, como fonte de radiação UV foram usadas quatro lâmpadas de 15W ($\lambda = 365 \text{ nm}$), pH natural da água, efetuou-se as reações fotocatalíticas em um reator de vidro borex (tubo vials), volume 20mL, mantido em agitação constante. Foram utilizadas 7mL da solução mãe de glicerol (5mM), previamente preparada com água deionizada, a concentração de catalisador adotada foi de 5 g/L, coletou-se as alíquotas em 4 tempos, sendo eles 30, 60, 90, 120min. As amostras foram filtradas em filtro com porosidade 0,45 μm , em seguida analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detecção em índice de refração (RID), com bomba modelo PopStar 210 (Varian), loop de 20 μL , coluna aço inox H plus (300 mm x 7,8 mm d.i.; MetaCarb), operando nas seguintes condições: temperatura da coluna a 39 °C, fase móvel usada foi uma solução de ácido fosfórico (pH = 2,2) com fluxo de 0,40 mL min^{-1} .

5. Resultados e discussões

5.1 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 7 mostra os padrões de difração de raios-X para todas as amostras calcinadas em diferentes temperaturas. Em 350°C pode-se observar predominantemente a formação da fase anatase (JCPDS 21-1272), confirmada pela presença dos planos cristalográficos [101], [004], [200], [105], [211], [204], [116], [220] e [215]. O aumento da temperatura para 550°C intensifica a formação da fase anatase no material, observando a intensificação, principalmente do plano [101]. Uma transformação de fases foi observada a partir de 750 °C, onde de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1276 pode-se identificar planos cristalográficos referentes a fase rutilo do TiO₂, sendo, [110], [101], [200], [111], [210], [105], [220], [002], [310], [112] e [301]. Em 750°C o TiO₂ apresenta uma fase mista entre anatase-rutilo; em 950°C ocorre a transformação completa da fase anatase para rutilo, observando-se a ausência dos planos característicos da fase anatase. Esses resultados estão de acordo com as investigações anteriores (YU, et al., 2020; AKGUL, et al., 2014; MAKKI, et al., 2020).

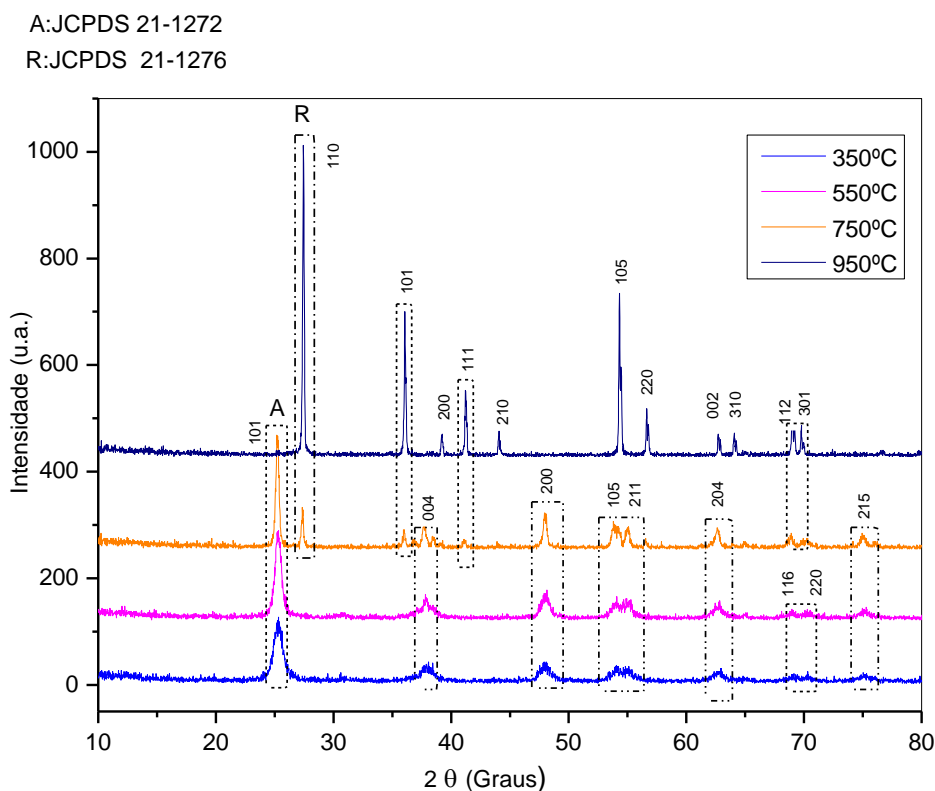


Figura 7. Difratoograma de raios-X para os materiais sintetizados, (Fonte: Autor, 2021).

Pode-se observar na Tabela 6 que à medida que aumentou a temperatura de calcinação ocorreu um aumento no tamanho do cristalito, que pode ser atribuído a uma diminuição na quantidade de imperfeições na estrutura cristalina dos óxidos (AKGUL, *et al.*, 2014). Além disso, a fase mais estável de TiO₂ para nanopartículas com tamanho inferior 11 nm é a fase anatase, enquanto a fase mais estável para tamanho de partícula acima de 35nm é a fase rutilíca (MAKKI, *et al.*, 2020).

<i> Materiais</i>	<i>Energia de bandgap (eV)</i>	<i>FWHM</i>	<i>Tamanho do Cristalito (nm)</i>	<i>Área superficial (m² g⁻¹)</i>
<i>350°C</i>	3,0	0,823	9,89	108,5
<i>550°C</i>	2,9	0,598	13,61	69,0
<i>750°C</i>	2,8	0,344	23,66	8,9
<i>950°C</i>	2,7	0,148	55,06	N.D.

Tabela 6. Energia de bandgap, largura à meia altura (FWHM), tamanho do cristalito e área superficial (Fonte: Autor, 2021).

5.2 Análise por fisissorção de nitrogênio

As propriedades superficiais podem ser um diferencial nas reações fotocatalíticas, porque semicondutores com maiores áreas superficiais podem apresentar maior disponibilidade de sítios ativos por m², e isto pode favorecer um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte de radiação (Saif, *et al.*, 2012).

Na Tabela 6, é possível observar que à medida que a temperatura de calcinação aumenta ocorre um crescimento no tamanho médio do cristalito, como mencionado, isto sugere uma diminuição na quantidade de imperfeições no cristal, paralelamente, ainda na Tabela 6, é possível observar que à medida que o tamanho do cristalito aumenta, ocorre uma diminuição na área superficial. Este resultado corrobora a discussão anterior, porque materiais mais cristalinos possuem menos defeitos e conseqüentemente menor afinidade gás/sólido. Os resultados obtidos em nossas investigações estão de acordo com a literatura, onde He *et al.*, 2014 relatam que amostras de TiO₂ preparadas a 250°C e 650°C e obtiveram áreas superficiais 56,2 e 28,9 m² g⁻¹, respectivamente. Em seus estudos Yu *et al.*, 2020 sintetizou um material misto entre TiO₂ e CuS e calcinou em 600 e 700 °C. Foi observada uma diminuição da área superficial com o aumento da temperatura de tratamento térmico, entre 29 e 4,6 m²g⁻¹. Também, Suwannaruang *et al.*, 2018 preparou TiO₂ dopado com N e variou a temperatura de calcinação de 100 a 700°C, e os valores de área superficial sofreram uma diminuição de 80 a 25 m²g⁻¹.

Ainda sobre a Tabela 6, é possível afirmar que o aumento da temperatura de calcinação promoveu a sinterização dos poros, isto é evidenciado na amostra a 950°C onde não foi possível identificar um valor de área superficial, sendo assim este efeito é devido à ocorrência da reação de sinterização (DIAS, 2013).

5.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)

Na Figura 8 observa-se que à medida que aumenta a temperatura de calcinação ocorre uma absorção de energia em comprimentos de ondas maiores, evidenciando um *Redshift* nos materiais. A Figura 8-B mostra a extrapolação linear pelo método de Tauc para os materiais. De acordo com os valores de energia de *bandgap* listados na Tabela 6 pode-se observar que à medida que houve um aumento na temperatura de calcinação, os valores de energia de *bandgap* diminuíram ligeiramente. Sabe-se que alguns fatores, como cristalinidade e tamanho de partícula influenciam diretamente nesses valores (AKGUL, *et al.*, 2014). Neste estudo, os catalisadores com maior tamanho de cristalito apresentaram menor energia de *bandgap*, e isso pode ser atribuído ao estreitamento entre as bandas energéticas (Yu, *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2019). Uma estrutura cristalina mais organizada possui menor intervalo entre bandas, e isto faz com que haja possibilidade do material ser ativado sob luz visível de menor energia, e participe do processo de geração dos pares elétron-lacuna, influenciando no processo fotocatalítico (LI, *et al.*, 2019).

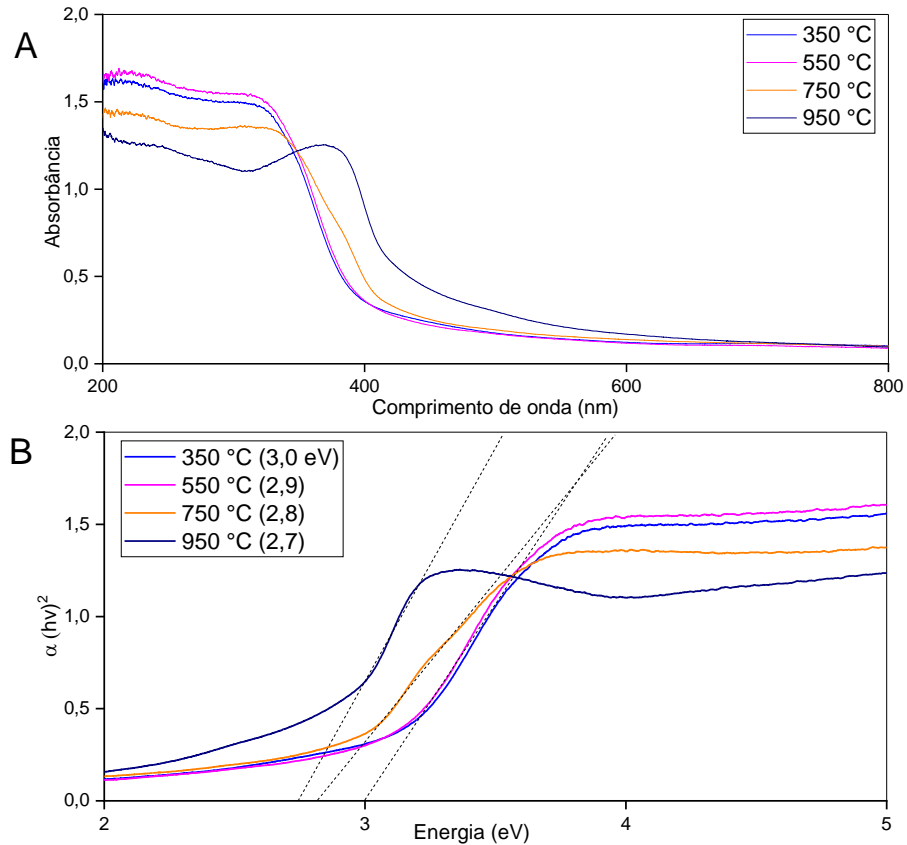


Figura 8. A) Espectros UV-vis para e óxidos sintetizados. B) Extrapolação linear pelo método de Tauc para os materiais (Fonte: Autor, 2021).

5.4 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR presentes na Figura 9 apresentam aspectos semelhantes, e todas as amostras exibiram uma banda de vibração característica de grupos hidroxila na região de 1630cm^{-1} , confirmada na região entre $3200\text{-}3620\text{cm}^{-1}$ que caracteriza o estiramento correspondente ao grupo OH (Jesen *et al.*, 2005). A presença desses grupos é comum a óxidos sintetizados a partir de cloreto ou sulfatos, que podem estar fisicamente adsorvidos no material (Yu *et al.*, 2000). Vale ressaltar que à medida que aumentou a temperatura de calcinação os sinais referentes à presença do grupo OH diminuiram proporcionalmente.

A banda larga variando entre a região $520\text{-}860\text{cm}^{-1}$ corresponde aos modos de vibração de estiramento Ti-O-Ti do TiO_2 (Tekin *et al.*, 2020). Também existem vestígios de CO_2 ($2354\text{-}2315\text{ cm}^{-1}$), devido ao fato da análise ter sido realizada em atmosfera ambiente (Abbad *et al.*, 2020).

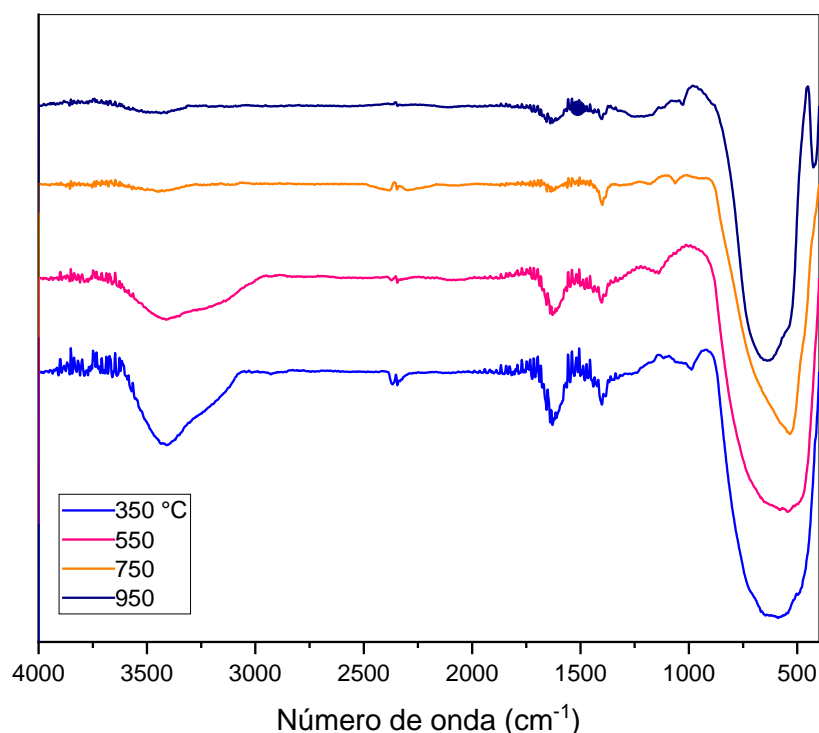


Figura 9. Espectros na Região do Infravermelho para materiais sintetizados, (Fonte: Autor, 2021).

5.5 Degradação de Rodamina B

Após a caracterização do TiO_2 em diferentes temperaturas de calcinação, a atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da fotodegradação da RhB. Na Figura 10 estão presentes os espectros de absorção molecular das reações de fotodegradação ao longo de 120 min. A principal banda de absorção de RhB está situada em 553 nm e essa banda foi usada para monitorar a fotodegradação. Antes dos experimentos de fotodegradação, uma etapa importante que pode afetar a eficiência de fotodegradação da RhB é o processo de adsorção do corante nos sítios ativos da superfície do fotocatalisador. Conforme relatado na metodologia, para avaliar com mais efetividade o efeito fotocatalítico, os catalisadores foram agitados por 60 min no escuro na solução aquosa de RhB.

A partir dos resultados espectrais apresentados na Figura 10 (A, B, C e D), é possível afirmar que à medida que aumentou a temperatura de calcinação de 350 para 950 °C, houve uma mudança espectral significativa. Para melhor compreensão do mecanismo envolvido nessa mudança espectral, foi analisada a tendência tanto da posição quanto da intensidade da banda de absorção em 554 nm da RhB. Pode-se observar que à medida que a temperatura de calcinação

do TiO₂ foi aumentada, houve uma diminuição na fotodegradação da RhB. Para o TiO₂ calcinado em 350 °C, além de diminuir a intensidade da banda em 554 nm, houve também um deslocamento hipsocrômico para região azul do espectro, também conhecido por *blueshift*. Esse efeito também foi observado por Hawng, *et al.*, 2011; Xiao, *et al.*, 2019; Assis, *et al.*, 2018. Essa tendência de diminuição da intensidade e deslocamento diminuiu para o TiO₂ calcinado em maiores temperaturas. O deslocamento não foi observado para o TiO₂ calcinado em 750 e 970 °C. Na literatura, esse comportamento diferente é atribuído a diferentes mecanismos de fotodegradação de RhB (Hawng, *et al.*, 2011). A ocorrência da redução da intensidade de absorção está relacionada à dissociação do grupo cromóforo da estrutura. Porém, se for observado um desvio para a esquerda do espectro (*blueshift*) da banda principal monitorada, esse efeito está relacionado com o mecanismo de N-desetilação e a formação de uma série de intermediários N-desetilados. Sabe-se também que esses mecanismos de reação podem ocorrer simultaneamente (Duan, *et al.*, 2013; Assis, *et al.*, 2018; Xiao, *et al.*, 2019).

Ao analisar a Figura 10 A e B podemos confirmar a ocorrência do mecanismo de N-desetilação, porque desde os primeiros tempos reacionais a principal banda de absorção de RhB em 554 nm sofre um deslocamento para região azul do espectro, evidenciando a formação dos análogos: N,N,N'-Trietil-rodamina, N,N'-Dietil-rodamina e N'-Etil-rodamina (Watanabe, *et al.*, 1977). Segundo LIAO, *et al.*, 2011 a RhB só deve ser considerada completamente desetilada pelo deslocamento da banda principal de 553 a 498nm onde é formado o subproduto "Rodamina" (Figura 11). Nas reações apresentadas neste trabalho não observamos a completa desetilação do corante, porém em 120min de reação para o TiO₂ calcinado em 350 e 550 °C, além da diminuição da banda principal, foi possível observar o deslocamento dessa mesma banda, evidenciando a formação de três coprodutos: N,N,N'-Trietil-rodamina (539nm), N,N'-Dietil-rodamina (522nm), N'-Etil-rodamina (510nm). As estruturas destes compostos estão explicitadas na Figura 11.

Em relação à Figura 10 C e D podemos observar que para o TiO₂ calcinado em 750 e 950 °C não houve a presença do mecanismo de n-desetilação, já que não foi observado nenhum deslocamento característico desse mecanismo. Observa-se apenas a predominância da reação de quebra dos grupos cromóforos evidenciado pela diminuição da intensidade da principal banda característica ao longo do tempo. Em ambas as reações a partir de 40min é possível identificar um leve deslocamento dos sinais, mas não foi possível confirmar a formação de subprodutos para as reações usando TiO₂ 750 e 950 °C.

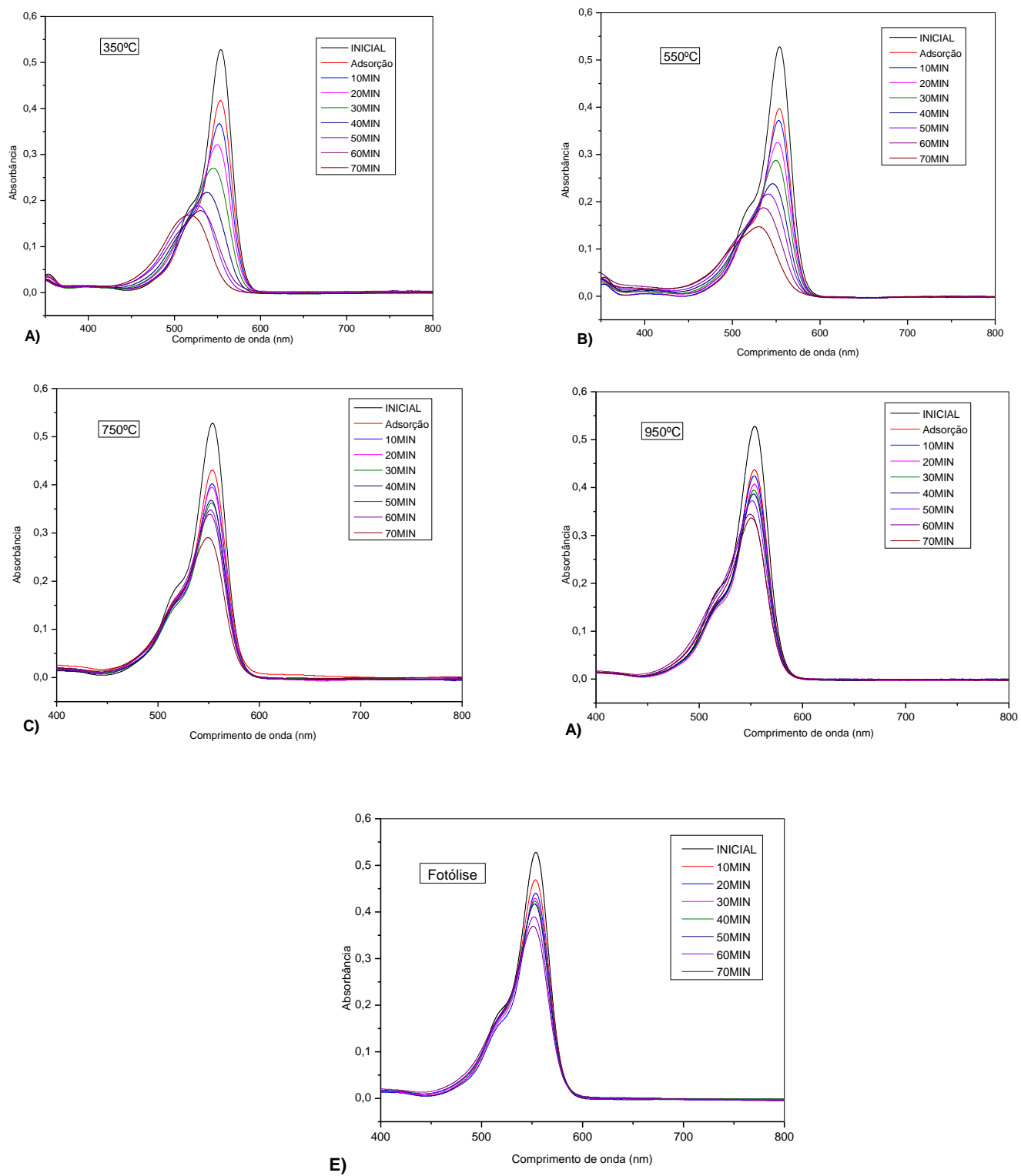


Figura 10. Espectros de absorção molecular da fotodegradação de RhB, onde em A) 350°C; B) 550°C; C) 750°C; D) 950°C e E) Fotólise, (Fonte: Autor, 2021).

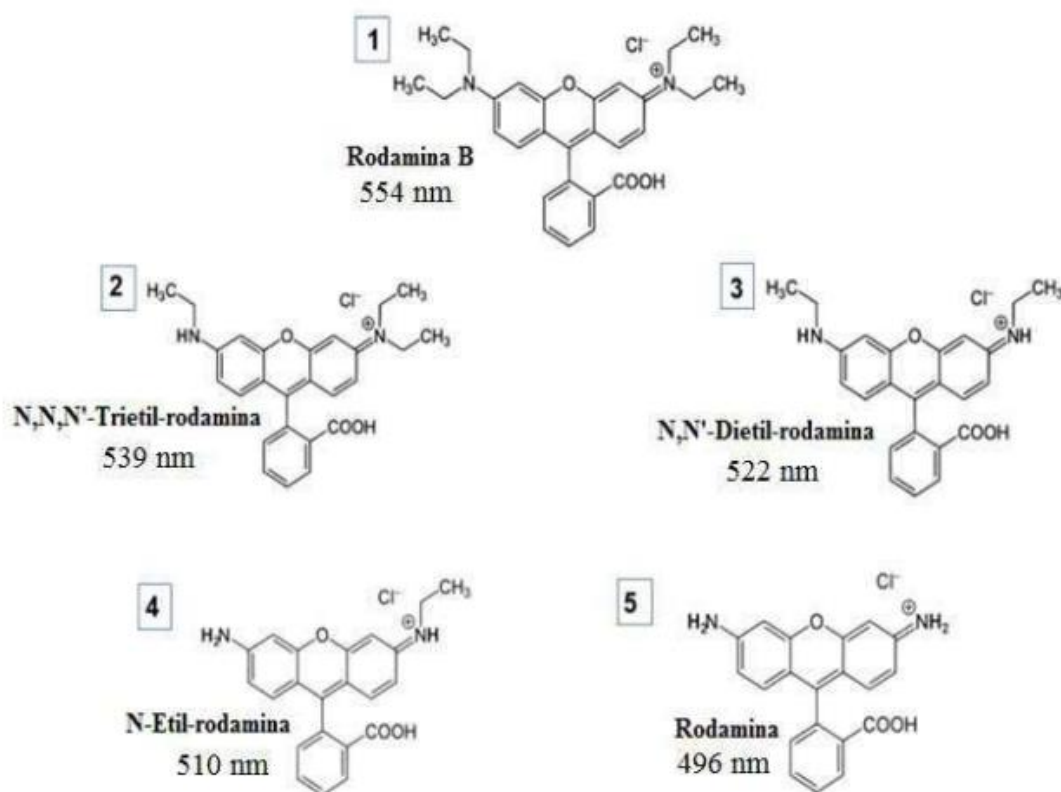


Figura 11. Análogos formados a partir da N-desetilação de rodamina B (Fonte: Assis, et al., 2018).

Na Figura 12 estão apresentados os gráficos de diminuição da concentração de RhB (A) e eficiência fotocatalítica (B) em função do tempo, respectivamente. Foi conduzida uma reação de fotólise direta e obteve-se 13% de eficiência (Figura 12 B), e este resultado aponta que a rodamina B pode absorver a radiação UV, o que resulta na quebra de ligações no grupo cromóforo (Zhang *et al.*, 2016).

Como mostrado na Figura 12 A, a diminuição da concentração teve resultados significativos para o TiO₂ calcinado em 350 e 550 °C, diminuindo acentuadamente para TiO₂ 750 e 950°C. Em comparação, a eficiência dos materiais sintetizados revela que a fotólise representa uma pequena fração no processo fotocatalítico. Para confirmar o efeito fotocatalítico também foi realizada uma reação com catalisador e sem luz, onde a eficiência máxima foi de 20% (Figura 12 B), e esse fato pode estar relacionado a presença de sítios ácidos de Lewis (Ramos *et al.*, 2014).

A Figura 12B mostra as taxas de fotodegradação em percentuais. O fotocatalisador que se mostrou mais eficiente foi o TiO₂-550 com 62,8% de fotodegradação, seguidos de TiO₂-350, 60,7% > TiO₂-750, 32,6% > TiO₂-950, 23,7%. Esses resultados experimentais são bastante interessantes, porque por meio deles é possível observar que o direcionamento das reações fotocatalíticas é fortemente determinado pelo balanço entre as propriedades eletrônicas e superficiais.

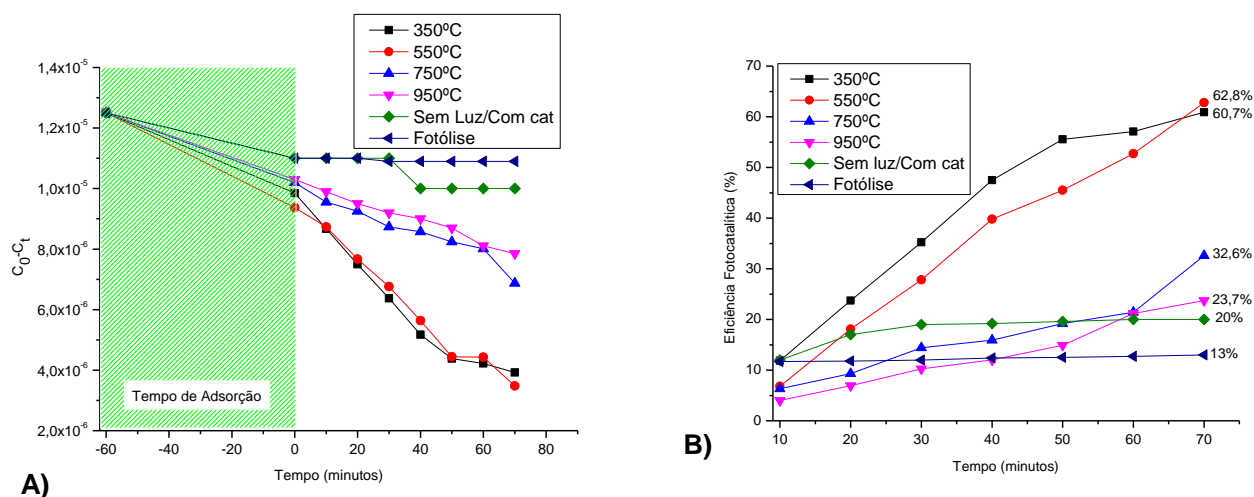


Figura 12. A) Gráfico de diminuição da concentração de RhB em função do tempo; B) Eficiência fotocatalítica dos materiais, (Fonte: Autor, 2021).

Comparando os resultados do TiO₂ 350 e 550°C pode-se observar que ambos os materiais exibem o mesmo perfil reacional; ao longo da reação o material a 350°C obteve melhor desempenho, e este efeito pode ser atribuído ao maior valor de área superficial. Porém, em 70 minutos, TiO₂-550 demonstrou maior eficiência, o que pode ser explicado pelo valor energia de bandgap, que é menor em relação ao de 350°C. Vale destacar também que tanto 350°C quanto 550°C estão presentes na fase cristalina anatase. Em trabalhos anteriores, a literatura relata que a fase anatase é mais eficiente para aplicações fotocatalíticas (Riegel, *et al.*, 1995; MAKKI, *et al.*, 2020), e isso também explica o desempenho semelhantes dos materiais.

Um outro indício que confirma a influência das propriedades superficiais no processo fotocatalítico são os resultados a 950°C, que revela desempenho inferior dentre os fotocatalisadores sintetizados. Como discutido anteriormente, este material sofreu uma reação de sinterização dos poros na etapa de calcinação, na Figura 12 B e podemos observar que mesmo possui a menor energia de bandgap (2,7eV).

É importante ressaltar que a fotocatalise heterogênea é conduzida por meio de diferentes fatores, como a área superficial do fotocatalisador, diminuição da recombinação de cargas, que pode ter influência pela diminuição do gap, entre outros (Zhang, *et al.*, 2020). No entanto, nesse

estudo a área superficial combinada com a fase anatase do TiO_2 (conhecida por ser mais eficiente fotocataliticamente) parece ter influenciado significativamente o processo fotocatalítico. O aumento da temperatura de calcinação influenciou diretamente na diminuição da área superficial, e conseqüente aumento do tamanho do cristalito, resultando numa diminuição nos valores de bandgap (Tabela 6).

Esses resultados demonstram que os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho são ativados por meio da ação da luz em comprimentos de onda entre 340 a 450nm, e ao analisar o espectro eletromagnético percebe-se que esses fotocatalisadores possuem potencial para serem ativados pela luz azul, dentro do espectro do visível. Ressalta-se que umas das perspectivas futuras deste estudo é conduzir experimentos utilizando a luz solar tendo em vista o potencial de ativação destes materiais.

5.6 Conversão de glicerol

Como mencionado anteriormente foram conduzidas reações de conversão fotocatalítica de glicerol. Os testes foram realizados em câmara fotocatalítica confeccionada em madeira, acoplada a um banho termostático para garantir a temperatura em 25°C , o fotoreator era acoplado a quatro lâmpadas que emitiam radiação em 365nm, as amostras eram coletadas em tempos pré-definidos por meio de uma seringa, após a coleta as alíquotas eram filtradas em filtro milipore (porosidade= 0,45um) para posterior separação e identificação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os parágrafos que se seguem expressam os resultados das reações fotocatalíticas em termos de conversão de glicerol, seletividade e rendimento dos produtos formados.

A Figura 13 mostra o gráfico de conversão fotocatalítica de glicerol em função do tempo. O emprego do material calcinado a 350°C conduziu a uma maior conversão de glicerol dentre os testes realizados (20,5%), seguidos de TiO_2 - 550°C (15,6%), TiO_2 - 750°C (10,8%), TiO_2 - 950°C (6,6%). Tal comportamento sugere forte influência das propriedades estruturais, superficiais e eletrônica, pois a fotocatalise pode ser influenciada por diversas propriedades. Em um primeiro momento, podemos observar uma influência significativa da área superficial desses fotocatalisadores, que foi afetada diretamente pela temperatura de calcinação. O fotocatalisador TiO_2 calcinando em 350°C apresentou maior área superficial, chegando a $108,5\text{ m}^2\text{g}$, e esta maior área superficial pode ter favorecido o melhor aproveitamento dos fótons emitidos através da fonte de radiação promovendo uma separação efetiva dos portadores de carga. Ainda, uma maior área superficial pode sugerir a presença de mais sítios ativos

disponíveis para que as moléculas de água se adsorvam na superfície e ocorra a formação dos radicais hidroxila. Pode ocorrer também a adsorção das moléculas do substrato diretamente na superfície do catalisador (Saif, *et al.*, 2012; Teixeira, 2004), e neste caso a lacuna gerada na foto-ativação do semicondutor iria promover diretamente a reação de oxidação do glicerol.

Em relação as fases desses materiais, o TiO₂ calcinados a 350°C e 550°C estão presentes unicamente na forma cristalina anatase, e mesmo estando presentes em mesma fase cristalina, devido a temperatura de tratamento térmico os materiais possuem propriedades eletrônicas e superficiais distintas, como já mencionado. À medida que ocorreu aumento da temperatura de calcinação houve uma diminuição na área superficial e da energia de bandgap (fotocatalisador calcinado a 550°C possui energia de bandgap igual a 2,9 eV e área superficial de 69 m²g). Avaliando a atividade do material calcinado a 550°C frente a conversão de glicerol, podemos visualizar que a atividade fotocatalítica do material está intimamente relacionada com suas propriedades eletrônicas e superficiais, pois mesmo com menor área superficial, em comparação a 350°C, o emprego do material calcinado a 550°C conduziu a 15,6% de conversão de glicerol. Além da área superficial, isto pode ser atribuído ao menor valor de energia de bandgap, que pode ter facilitado a promoção de elétrons entre as bandas energéticas. Contudo, a literatura relata que a fase anatase apresenta maior atividade fotocatalítica em comparação a fase rutilo do TiO₂ (MAKKI, *et al.*, 2020).

A Figura 13 também exhibe a atividade do material calcinado a 750°C, fazendo um paralelo com suas propriedades físicas e superficiais, o material em questão está presente em fase mista anatase-rutilo, possui energia de bandgap de 2,8 eV e área superficial de 8,9 m²g. O valor relativamente baixo de área superficial pode ter sido um fator determinante para sua atividade fotocatalítica na conversão de glicerol (10,8%), bem como também o estreitamento das bandas energéticas, que naturalmente ocorrem com o aumento da cristalinidade do material (Yu, *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2019). Este estreitamento pode facilitar o fluxo de elétrons entre as bandas, promovendo maior taxa de recombinações elétron-lacuna, e essas recombinações internas impedem a continuidade das reações, interferindo na atividade do fotocatalisador.

A Figura 13 mostra atividade do material calcinado a 950°C, e vale ressaltar que este material está presente unicamente em fase rutilo, possui energia de bandgap 2,7 eV e a análise de área superficial sugere a ocorrência de uma reação de sinterização dos poros. Dentre os testes fotocatalíticos, com o uso desse catalisador foi obtida a menor porcentagem de conversão de glicerol (6,6%). Este efeito pode ser atribuído principalmente à diminuição significativa na porosidade do material, porque sem a presença de “defeitos” em sua superfície, o

fotocatalisador possui menor possibilidade de aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa e também menor interação sólido-líquido, limitando assim a sua eficiência fotocatalítica. Outro fator que poderia explicar este resultado é pelo estreitamento das bandas energéticas, como explicado anteriormente, e também porque o material calcinado a 950°C está presente unicamente em fase rutilo, que por sua vez possui atividade fotocatalítica inferior a fase anatase (Riegel, *et al.*, 1995).

Como apresentado na Figura 13 foi realizada uma reação com o catalisador calcinado a 350°C sem a presença da fonte luminosa, o objetivo deste teste foi de confirmar o efeito fotocatalítico do material, pois sem radiação o catalisador obteve 6,0% de conversão de glicerol, isto pode ser explicado pela possível presença de sítios ácidos de Lewis na superfície do fotocatalisador (Wu, *et al.*, 2021). Também foi conduzida uma reação de fotólise direta, onde obteve-se conversão de 2,2% de glicerol, isto sugere que a molécula de glicerol é capaz de absorver energia proveniente da fonte luminosa e resultar na quebra das suas ligações carbono-carbono.

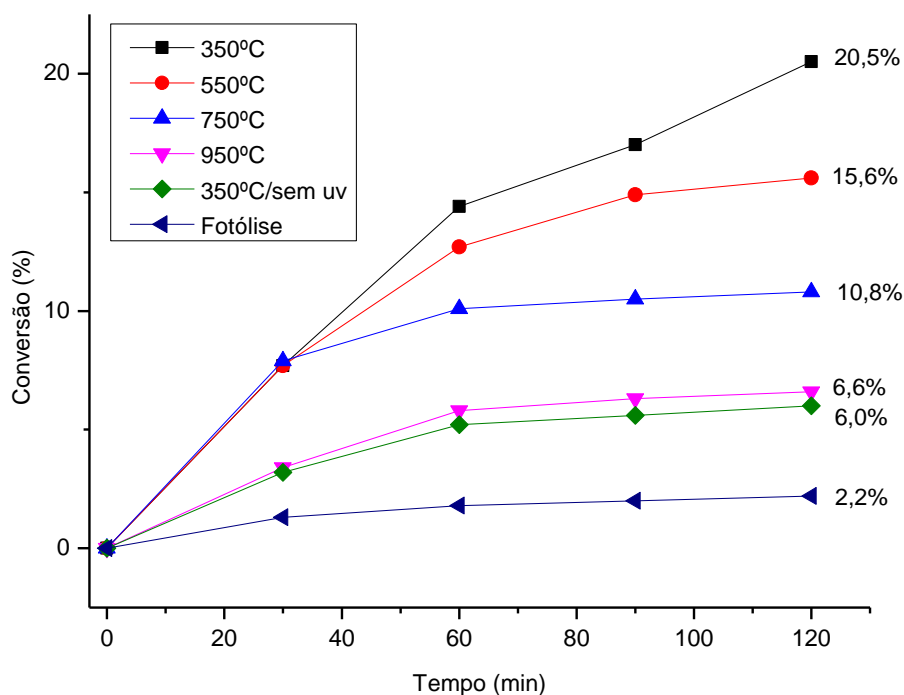


Figura 13. Gráfico de conversão de glicerol medidos em porcentagem em função do tempo de reação, (Fonte: Autor, 2021).

As Figuras 14 e 16 expressam os resultados da conversão de glicerol em termos de seletividade e rendimento, respectivamente.

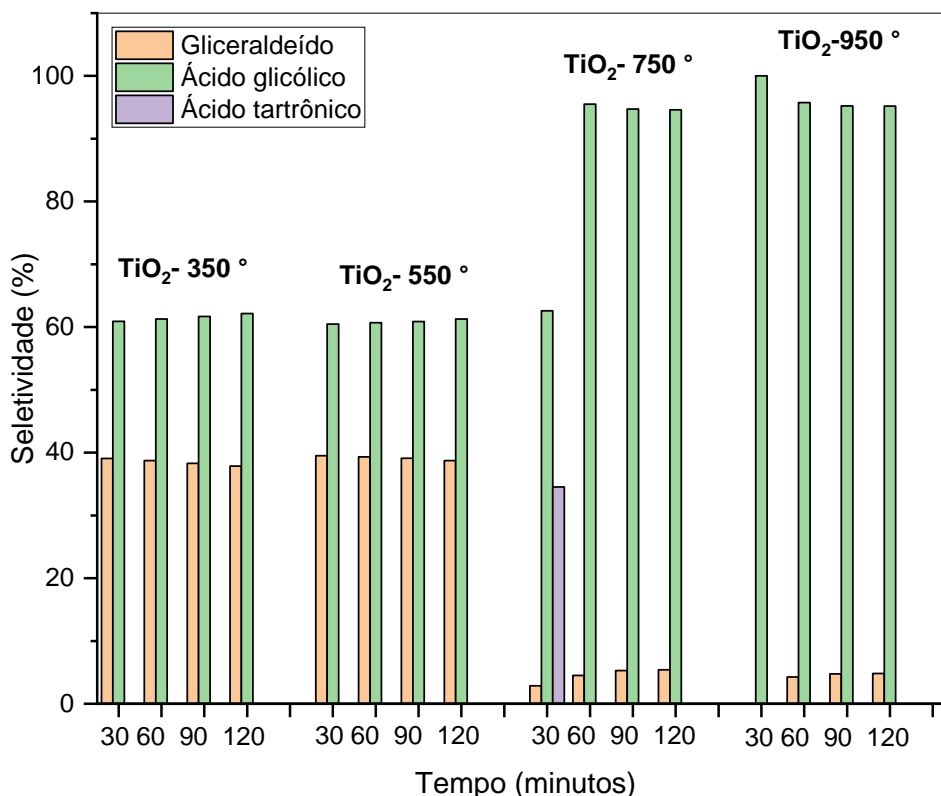


Figura 14. Reações de conversão de glicerol em termos de seletividade para os materiais sintetizados, (Fonte: Autor: 2021).

Ao analisar a Figura 14 observa-se que ao longo da reação os materiais calcinados a 350 e 550°C foram seletivos para formação de dois principais produtos, são eles o gliceraldeído e ácido glicólico. Vale ressaltar que ao longo da reação as seletividades de ambos os materiais foram direcionadas para ácido glicólico, chegando a 62,1 e 61,2%, respectivamente. Estes catalisadores também apresentaram eficiência para conversão de glicerol a gliceraldeído, obtendo-se seletividade 37,8 e 38,7%, respectivamente.

A Figura 14 também expõe os resultados de seletividade para os materiais calcinados a 750 e 950°C. Em 30 minutos, com o emprego do material calcinado a 750°C houve formação de três produtos: gliceraldeído, ácido tartrônico e ácido glicólico. A partir 60 minutos nota-se a formação de apenas dois produtos, sendo o gliceraldeído e ácido glicólico, com crescente seletividade a ácido glicólico, chegando a 62,6%. Em 30 min de reação obteve-se seletividade de 34,5% de ácido tartrônico, e este efeito pode ser explicado por meio de reações paralelas em

que dois radicais hidroxilas, formados a partir do processo fotocatalítico, reagem simultaneamente com os carbonos C1 e C3 do glicerol, convertendo-o diretamente ácido tartrônico em uma única etapa (Cai, *et al.*, 2014), como mostrado na Figura 15. Ao analisarmos a seletividade da reação fazendo uso do material calcinado a 950°C, presente na Figura 14, observamos que ao longo da reação ocorreu a formação de gliceraldeído e ácido glicólico, porém com evidente seletividade direcionada para ácido glicólico, chegando a 97,1% em 120min de reação.

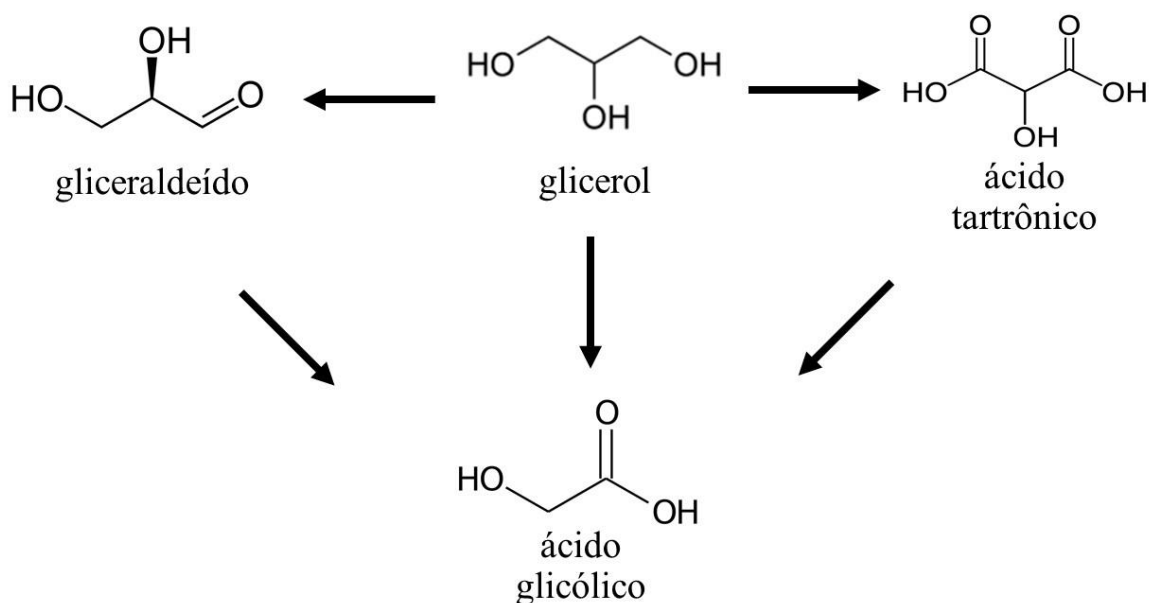


Figura 15. Esquema das rotas de conversão de glicerol para os materiais sintetizados, (Fonte: Autor, 2021).

Como esquematizado na Figura 15 a conversão de glicerol em gliceraldeído pode ser explicada pela oxidação do grupo hidroxila do carbono primário. O gliceraldeído, por sua vez, também pode ser oxidado a ácido glicólico (Choi, *et al.*, 2020; Cai, *et al.*, 2014). Outra possível rota de formação de ácido glicólico ocorre pela clivagem dos carbonos C1-C2 da molécula de glicerol (Junges, 2014).

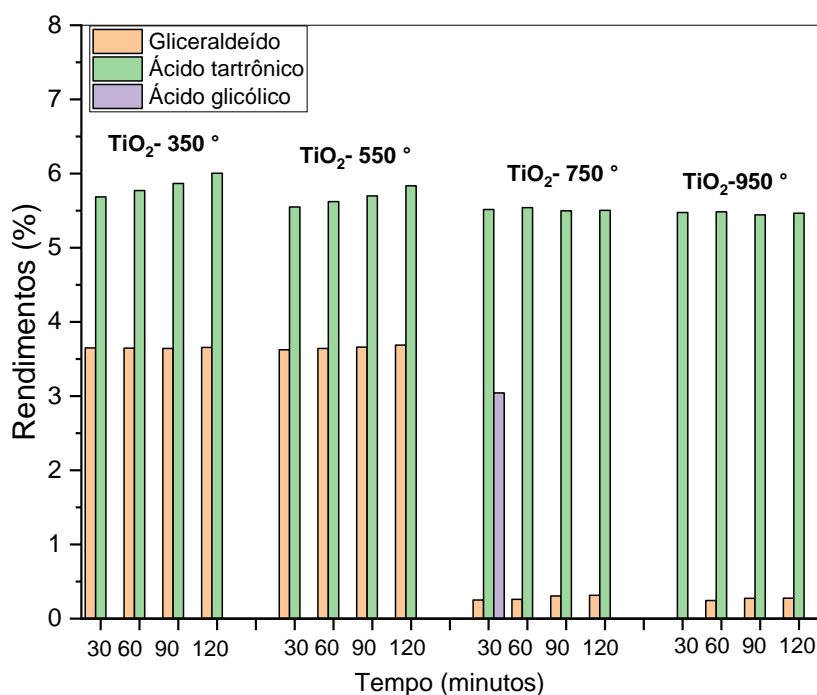


Figura 16. Reações de conversão de glicerol em termos de rendimento para os materiais sintetizados, (Fonte: Autor, 2021).

A Figura 16 relata o rendimento dos produtos formados durante os testes fotocatalíticos utilizando os materiais calcinados em 350, 550, 750 e 950°C. Em 30 minutos o material calcinado a 330°C levou a um rendimento de 3,6% para gliceraldeído e 5,6% para ácido glicólico e ao longo dos 120 minutos de reação o rendimento do gliceraldeído se mantém estável em 3,6% enquanto o rendimento para ácido glicólico cresce para 6,0%. Similarmente, decorridos 30 minutos de reação o catalisador preparado a 550°C conduziu a um rendimento de 3,6% para gliceraldeído e 5,5% para ácido glicólico, ao fim da reação o rendimento para gliceraldeído se manteve em 3,6% e 5,8% para ácido glicólico. Como dito anteriormente, para o material calcinado a 750°C em 30 minutos de reação ocorreu a formação de três produtos, a seletividade para gliceraldeído foi de 0,25% para ácido tartrônico 3,04% e para ácido glicólico 5,51%, e o prosseguimento da reação sugere que todo ácido tartrônico foi convertido a ácido glicólico. Decorridos 120 minutos de reação obteve-se rendimento para gliceraldeído 0,31% e para ácido glicólico de 5,5%. Para reação do material preparado a 950°C decorridos 30min o rendimento para ácido glicólico foi de 5,4% e se manteve estável até o fim da reação, para gliceraldeído após 120min o rendimento foi de 0,27%.

Avaliando os resultados obtidos de conversão, seletividade e rendimento nos testes fotocatalíticos é possível observar que as propriedades superficiais, eletrônicas e estruturais influenciam fortemente o direcionamento das reações fotocatalíticas. O emprego dos materiais calcinados em temperaturas de 350 e 550°C levou a uma maior conversão de glicerol, porém os resultados de seletividade e rendimento expressam que os catalisadores calcinados em temperaturas mais altas (750 e 950°C) possuem maior seletividade, ou seja, a transformação da fases cristalinas anatase a rutilo direcionou a seletividade da reação para ácido glicólico, e este resultado é promissor para aplicações futuras, pois o mesmo é um produto amplamente aplicado em escala industrial, sendo utilizado em *peelings* químicos e produtos da indústria dermatológica (Choi, *et al.*, 2020).

6. Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

Os óxidos foram obtidos com eficácia pelo método de síntese adotado, e de acordo com as técnicas de caracterização realizadas foi possível monitorar o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades eletrônicas e superficiais.

Observou-se que com o aumento da temperatura houve um aumento no tamanho do cristalito, e conseqüentemente uma diminuição na área superficial. A efetividade em fotocatalise resulta de uma combinação de fatores, e aqui observamos que a área superficial foi um fator determinante na atividade fotocatalítica. Esse efeito foi visualizado nas reações modelo usando Rodamina B e também nas reações de conversão de glicerol, em que se observou a influência das propriedades eletrônicas e superficiais no direcionamento das reações fotocatalíticas.

Vale lembrar que com o aumento do tamanho do cristalito, houve uma diminuição na energia de *bandgap* dos materiais, indicando que o aumento da temperatura de calcinação provocou a obtenção de materiais com possibilidade de serem ativos sob luz visível. Esses testes não foram realizados na atual investigação, no entanto será levada em consideração para perspectivas futuras.

Nas reações de fotodegradação de RhB foi possível identificar os dois mecanismos envolvidos na fotodegradação e fotodescoloração da RhB, e com isso, observou-se também a influência das propriedades dos materiais nos mecanismos de n-desetilação e na clivagem do cromóforo, identificando-se a formação de análogos desetilados da RhB.

Nas reações de conversão de glicerol foi possível visualizar a atividade fotocatalítica das fases cristalinas anatase e rutilo do TiO_2 e concluiu-se que por meio dos resultados de conversão, seletividade e rendimento, que a fase anatase realmente possui maior atividade fotocatalítica, como descrito na literatura. Porém a transformação de fase direcionou a seletividade e rendimento das reações para formação de um único produto majoritário, e ressalta-se que estes resultados são promissores para aplicações industriais, visto que gliceraldeído e ácido glicólico são moléculas de plataforma.

Por fim, investigar as propriedades dos fotocatalisadores podem influenciar positivamente na projeção de materiais eficientes para a fotocatalise heterogênea para diferentes fontes de iluminação, e também demonstramos a importância de estudar outras aplicações dos

processos fotocatalíticos, além da qualidade de sistemas ambientais na degradação de contaminantes, é possível obter moléculas com alto interesse industrial.

6.2 Perspectivas

Diante do que foi discutido, com intuito de contribuir com o estudo do efeito da calcinação do TiO_2 nas propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas tem-se as perspectivas abaixo:

- Realizar uma análise de espectroscopia na região do infravermelho usando piridina como molécula sonda, (FTIR-py);
- Fazer um estudo cinético para determinar a ordem da reação de degradação de RhB;
- Executar testes de reuso dos materiais sintetizados;
- Realizar reações com comprimentos de onda na faixa do visível.

7. Referências

- ABBAD, S.; GUERGOURI, K.; GAZAOUT, S.; DJEBRABA, S.; ZERTAL, A.; BARILLE, R.; ZAABAT, M., Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO₂ nanopowders synthesized by the sol-gel route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 2213-3437. 2020.
- ABRAHART, E. N., 2016. Disponível em: < Britannica Academic. <http://academic-ebbritannica.ez34.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/108379> >. Acesso em: 23 de junho de 2020.
- AKGUL, F.A.; AKGUL, G.; YILDRIM, N.; UNALAN, H.E.; TURAN, R., Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films. **Materials Chemistry and Physics**. v. 147, p. 987-995. 2014.
- AMMARI, Y.; EL ANTMANI, K.; BAY, L.; BAKAS, I.; QOURZAL, S.; AIT ICHOU, I. Elimination of a mixture of two dyes by photocatalytic degradation based on TiO₂ P-25 Degussa. **Materials Today: Proceedings**. 2019
- ASSIS, G.C., **Preparação de Nanoespuras de Poliestireno Impregnadas com Nanopartículas de SnO₂: Aplicação em Fotocatálise Histogênea**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande – PB. 2016.
- BAI, X.; JIA, J.; DU, Y.; XIAOYUN, H.; JIALING, L.; LIU, E.; FAN, J., Multi-level trapped electrons system in enhancing photocatalytic activity of TiO₂ nanosheets for simultaneous reduction of Cr (VI) and RhB degradation. **Applied Surface Science**. v.503, p.144-298. 2020.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P., Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**. v.34, p. 0100-4042, 2011.
- BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; ALVAREZ, P. Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada(II): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono radiación ultravioleta. **Ingeniería Química**. p.161-168. 1997.
- BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M., Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. v.1, n.3, p.31-47. 2012.
- BRITTO, J.M.; RANGEL, M.C., Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais. **Química Nova**. v.31, n.1, p.114-122. 2008.

- CAI, J.; MA, H.; ZHANG, J.; DU, Z.; HUANG, Y.; GAO, J.; XU, J. Catalytic oxidation of glycerol to tartronic acid over Au/HY catalyst under mild conditions. **Chinese Journal of Catalysis**. v.35, p. 1653–1660. 2014.
- CALLAM, C.S.; SINGER, S.J.; LOWARY, T.L.; HADAD, C.M., Computational Analysis of the Potential Energy Surfaces of Glycerol in the Gas and Aqueous Phases: Effects of Level of Theory, Basis Set, and Solvation on Strongly Intramolecularly Hydrogen- Bonded Systems. **Journal of chemical Society**. v.123, p.117-143, 2001.
- CALLISTER, W.D., **Materials Science and engineering: an introduction**. 7^o edition. John Wiley & Sons. 2007.
- CAREY, J.H.; LAWRENCE, J. TOSINE, H.M., Photodechlorination of PCB's in the Presence of Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions. **Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology**, p. 697-701. 1976.
- CARP, O; HUISMAN, C. L.; RELLER, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v.32, p.33–177, 2004.
- CHEHABI, Z.; GINARDON, J.S.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F.; JRADI, S., Thermoplasmonic-induced energy-efficient catalytic oxidation of glycerol over gold supported catalysts using visible light at ambient temperature. **Applied Catalysis A: General**. v. 572, p. 9-14. 2019.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.
- CHIAVENATO, F. F., **Aplicação do processo de fotocatalise heterogênea para degradação de triclosan**, 2017. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, PR, 2017.
- CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E., Pesticide chemical oxidation: State-of-the-Art. **Water Research**. p. 337-366. 2000.
- CHOI, Y.; NUNOTANI, N.; IMANAKA, N. Glyceraldehyde production from glycerol over Pt/CeO₂-ZrO₂-Fe₂O₃/SBA-16 catalysts around room temperature in open air system. **Materials Letters**. v. 278, p. 128-392. 2020.
- COLLAZZO, G. C.; JAHN, S. L.; CARREÑO, N. L. V.; FOLETTTO, E. L., Temperature and reaction time effects on the structural properties of titanium dioxide nanopowders obtained via

the hydrothermal method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.28, p.265-272, 2011.

CONTI-LAMBERT, A.D.; MATER, L.; RADETSKI-SILVA, R.; SOMENSI, C.A.; POYER-RADETSKI, R.; SCHMITZ, F.; DALPIAZ, F.L.; RADETSKI, C.M., Influence of desorption process and pH adjustment on the efficiency of O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/UV treatment of water and soil samples contaminated by crude petroleum. **Journal of Environmental Science and Health**. p. 1532-4117. 2020.

DA VIÁ, L.; RECCHI, C.; DAVIES T.E.; GREEVES, N.; LOPEZ-SHANCHEZ, J.A., Visible-Light-Controlled Oxidation of Glucose using Titania-Supported Silver Photocatalysts. **ChemCatChem**. v. 8, p.3475-3483, 2016.

DARBANDI, M.; DICKERSON, J. H., Nanoscale engineering of TiO₂ nanoparticles: Evolution of the shape, phase, morphology, and facet orientation. **Materials Letters**. v.180, p. 212-218, 2016.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P.; Removal of Phenols From Water by a Photocatalytic Oxidation Process. **Water Science Technology**. p.455-464.1989

DEZOTTI, M. **Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos**. Apostila. Rio de Janeiro: PEQ /COPPE /UFRJ. 2003

DIKSHIT, P. K.; MOHOLKAR, V. S., Optimization of 1,3-dihydroxyacetone production from crude glycerol by immobilized *Gluconobacter oxydans* MTCC 904. **Bioresour. Technol.** v. 89. p. 1058-1065. 2016.

DUAN, J.; LIU, Y.; PAN, X.; ZHANG, Y.; YU, J.; NAKAJIM, K.; TANIGUCHI H. High photodegradation efficiency of Rhodamine B catalyzed by bismuth silicate nanoparticles. **Catalysis Communications**. v.39. p. 65-69.

EL-HAZEK, N.; LASHEEN, T. A.; EL-SHEIKH, R.; ZAKI, S. A. Hydrometallurgical criteria for TiO₂ leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. **Hydrometallurgy**, v. 87, n. 1-2, p. 45-50, 2007.

EL-SHEIKH, S. M.; KHEDRA, T. M.; HAKKIB, A.; ISMAILA, A. A.; BADAWY, W. A.; BAHNEMANN, D. W. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO₂ as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. **Separation and Purification Technology**. v. 173, p. 258-268, 2017.

- FARES, A. M., **Combination of photo-oxidation processes with biological treatment**. Tese de doutorado. Universidade de Barcelona, Barcelona, 2003.
- FELTRIN, J.; SARTOR, M.N.; NONI, J.A.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRICHA, J.A., Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**. v.59, p.620-632. 2013.
- FILHO, B.M.C.; ARAÚJO, A.L.P.; SILVA, G.P.; BOAVENTURA, R.A.R.; DIAS, M.M.; LOPES, J.C.B.; VILAR, V.J.P., Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase. **Chemical Engineering Journal**. v. 310, p. 331-341. 2017.
- FIGUEIREDO M.; SANTOS E. P.; SCHMACHTENBERG N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. p. 079-091, 2014.
- FOX, M.A.; DULAY, M.T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews** v.93, p.341. 1993
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**. p. 37–38. 1972.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de águas por fotocatalísis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatalísis Heterogénea**, 2001.
- GRABNER, G.; LI, G.; QUINT, R.M.; QUINT, R.; GETOFF, N. Pulsed laser-induced oxidation of phenol in acid aqueous TiO₂ sols. **Journal Chemical Society, Faraday Transactions**. v. 87, p.1097-1101, 1991.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 1982a. Adsorption, surface area and porosity. **Academic Press**, London, 1982b.
- GUETTAL, N.; AMAR, H.A., Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. **Desalination**, v.185 p. 427–437, 2005.
- HASSANSHAHI, N.; KARIMI-JASHNI, A., Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. p. 683–690. 2018.

HE, F.; MA, F.; LI, J. L.; LI, T.; LI, G. X. Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO₂ hollow nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6441-6446, 2014.

HORTI, N.C.; KAMATAGI, M.D.; PATIL, N.R.; NATARAJ, S.K.; SANNAIKAR, M.S.; INAMDAR, S.R., Synthesis and photoluminescence properties of titanium oxide (TiO₂) nanoparticles: Effect of calcination temperature. **Optik**. v.194, p. 070-160. 2019.

HUANG, C.; NGUYEN, B.; WU, J.C.S.; NGUYEN, V., A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 45, p. 18144-18159, 2020.

HWANG, S.H.; KIM, C.; JANG, J., SnO₂ nanoparticle embedded TiO₂ nanofibers — Highly efficient photocatalyst for the degradation of rhodamine B. **Catalysis Communications**. v. 12, p.1037-1041. 2011

JENSEN, H.; SOLOVIEV, A.; LI, Z.; SØGAARD, E. G., XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. **Applied Surface Science**. p.239–249. 2005

JUNGES, F. V. **Oxidação do Glicerol sobre Catalisadores de Nanotubos de Carbono Decorados com Ouro e Platina**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2014.

KANDIEL, T. A.; FELDHOFF, A.; ROBBEN, L.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.W., Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2050-2060, 2010.

KHAN, M.; CAO, W.; LI, J.; ZAMAN, M. I.; MANAN, A. Density functional theory calculations for the investigation of (Ag, N) codoping effect on the electronic and optical properties of anatase TiO₂. **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, n. 18, 2014.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 328, n. 1-2, p. 8-26, 2010.

KHATAEEA, A.R.; PONSB, M.N.; ZAHRA, O., Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.451-457. 2009.

KOSTYNIUK, A.; BAJEC, D.; DJINOVIC, P.; LIKOZAR, B., Allyl alcohol production by gas phase conversion reactions of glycerol over bifunctional hierarchical zeolite-supported bi- and tri-metallic catalysts. **Chemical Engineering Journal**. v. 397, p. 30-54. 2020.

KU, Y.; LEU, R.; LEE, K.C., Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**. v.30. p.2569-2578.1996.

LI, S.; LIU, Z.; XIANG, G.; MA, B.; MENG, X.; HE, Y., Influence of calcination temperature on the photocatalytic performance of the hierarchical TiO₂ pinecone-like structure decorated with CdS. **Ceramics International**. v.45 p.767-776. 2019.

LIAO, G.; CHEN, S.; QUAN, X.; ZHANG, T.; ZHAO, H. Remarkable improvement of visible light photocatalysis with PANI modified core-shell mesoporous TiO₂ microspheres. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 102. p.126-131. 2011.

LUIGI DA V.; CARLO R.; THOMAS E.; DAVIES, N. G.; JOSE A. L. S., Visible-Light-Controlled Oxidation of Glucose using Titania-Supported Silver Photocatalysts. **Chemcatchem**. v. 85, p. 34-75. 2016.

LUNDSTEDT, S.; PERSSON, Y.; OEBERG, L. Transformacion of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. **Chemosphere**. p.1288-1294. 2006

MACDONALD, M. J.; CHO, A.W.; YU, I.K.M.; TSANG, D.C.W.; YIP, A.C.K., Photo-Fenton abatement of aqueous organics using metal-organic frameworks: An advancement from benchmark zeolite. **Science of the Total Environment**. p. 0048-9697. 2018.

MAKKI, F.A.; HASSAN, M.E.H.; JAMAL, M.M.; YAZDI, F.S.T.; PIRBAZADI, A.E., Kinetic evaluation of photocatalytic degradation of food colorant E 131 VF by copper doped TiO₂ nanophotocatalysts prepared at different calcination temperatures. *Environmental Technology & Innovation*. v.19, p. 981-1000. 2020.

MARTINS DE SÁ, M.M.A. **Aplicação de β-Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis**. Dissertação de mestrado. Universidade do Minho, Portugal, Braga. 2008.

MENDONZA, A.; ROMERO, R.; GUTIÉRREZ-CEDILLO, G.P.; LÓPEZ-TELLEZ, G.; LORENZO-GÓZALEZ, O.; GÓMEZ-ESPINOSA, R.M.; NATIVIDAD, R., Selective production of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde by Photo-assisted Oxidation of Glycerol. **Catalysis Today**. 2019.

MOURA, K.F., **TiO₂ Obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB. 2013.

MOURÃO, H.A.; MENDONÇA, V.R., Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométricas. **Química Nova**. p. 2181-2190. 2019.

NAIR, P.B.; JUSTINVICTOR, V.B.; DANIEL, G.P.; JOY, K.; RAMAKRISHNAN, V.; THOMAS, P.V., Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. **Applied Surface Science**. v.257, p. 10869–10875. 2011.

NERIS, A. D. M. **Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Paraíba, João Pessoa - PB 2014.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F., A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. p. 21(1). 1998.

OLIVEIRA, G.L., **Síntese de TiO₂ com Diferentes Características Físicas e Químicas e sua Aplicação como Fotocatalisador no Tratamento de Efluentes**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN- USP, São Paulo – SP. 2018.

OMRI, M.; SAUVAGE, F.; GOLONU, S.; WADOUACHI, A.; POURCEAU, G., Photocatalyzed Transformation of Free Carbohydrates. **Catalysts**. v. 8, p. 802- 812. 2018.

OUSSI, D.; MOKRINI, A.; ESPLUGAS, S., Removal of aromatics compounds using UV-H₂O₂. **Trends in Photochemistry and Photobiology**. p. 77-83. 1997.

PAOLA, A. D.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. **Catalysts**, v.3, p.36-73, 2013.

PAYORMHORM, J.; CHUANGCHOTE, S.; KIATKITTIPONG, K.; CHIARAKORN, S.; LAOSIRIPOJANA, N. Xylitol and gluconic acid productions via photocatalytic-glucose conversion using TiO₂ fabricated by surfactant-assisted techniques: Effects of structural and textural properties. **Materials Chemistry and Physics**. v. 196, p. 29-36. 2017.

PAYORMHORM, J.; IDEM, R. Synthesis of C-doped TiO₂ by sol-microwave method for photocatalytic conversion of glycerol to value-added chemicals under visible light. **Applied Catalysis A, General**. p. 324-356. 2020.

PUTLA S.; RUYI Z.; SANDER V.; SIMONA M.; VASILE I. AND BERT F., Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. **Chem. Soc. Rev.** v. 47, p.49-83. 2018.

QIN, Y.; HU, Z.; LIM, B. H.; CHANG, W. S.; CHONG, K. K.; ZHANG, P.; ZHANG, H. Sol-hydrothermal synthesis of TiO₂:Sm³⁺ nanoparticles and their enhanced photovoltaic properties **Journal of Alloys and Compounds** v. 686, p. 803-809, 2016.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G., Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Quím. Nova.** v. 37, p. 123-133. 2014.

RIEGEL, G.; BOLTON, J. R. Photocatalytic efficiency variability in TiO₂ particles. **The Journal of Physical Chemistry.** v. 99, n. 12, p. 4215-4224, 1995.

RIYAPAN, S.; ZHANG, Y.; WONGKAEW, A.; PONGTHAWORNSAKUN, B.; MONNIER, J. R.; PANPRANOT, J. Preparation of improved Ag-Pd/TiO₂ catalysts using the combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 5608-5617, 2016.

RODRIGUEZ, M., **Fenton na UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement.** Tese de doutorado. Universidade de Barcelona, Barcelona, 2003.

SAIF, M.; ABOUL-FOTOUH, S. M. K.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHIM, M. M.; ISMAIL, L. F. M. Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO₂ for solar treatment of industrial wastewater. **Journal of Nanoparticle Research**, v.14, n. 1227, p. 1-11, 2012.

SALEIRO, G.Y.; CARDOSO, S.L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J.N.F., Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica.** v.56 p.162-167. 2010.

SANTOS L.M., **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlandia, Uberlandia – MG. 2017.

SASIKUMAR, C.; RAO, D. S.; SRIKANTH, S.; RAVIKUMAR, B.; MUKHOPADHYAY, N. K.; MEHROTRA, S. P. Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, India. **Hydrometallurgy**, v. 75, n. 1-4, p. 189-204, 2004.

SCISCENKO, I.; GARCIA-BALLESTEROS, S.; SABATER, C.; CASTILLO, M. A.; ESCUDERO-OÑATE, C.; OLLER, I.; ARQUES, A., Monitoring photolysis and (solar photo)-Fenton of enrofloxacin by a methodology involving EEM-PARAFAC and bioassays: Role of pH and water matrix. **Science of the Total Environment**. p. 137-331. 2020.

SILVA, P.T.S., **Estudos dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 2007.

SINGH, M.K.; MEHATA, M.S., Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles. **Optik**. v. 193, p.011-166. 2019.

SONG, H.; CHEN, T.; SUN, Y.; ZHANG, X.; JIA, X., Controlled synthesis of porous flower-like TiO₂ nanostructure with enhanced photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 40, p.11015-11022. 2014.

SUWANNARUANG, T.; KAMONSUANGKASEM, K.; KIDKHUNTHOD, P.; CHIRAWATHUL, P.; SAIYASOMBAT, C.; CHANLEK, N.; WANTALA, K., Influence of nitrogen content levels on structural properties and photocatalytic activities of nanorice-like N-doped TiO₂ with various calcination temperatures. **Materials Research Bulletin**. v. 105, p. 265-276. 2018.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F., **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Caderno temático, v.3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TEKIN, D.; BIRHAN, D.; KIZILTAS, H., Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of calcinated nano-TiO₂/polymer composites. **Materials Chemistry and Physics**. p. 0254-0584. 2020.

TERAN, F., Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**. p. 3316-3325. 2014.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S., Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites. **Química Nova**. p. 441-446. 2004.

VASQUES, A.R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC. 2008.

VILCOQ, L.; CABIAC, A.; ESPECEL, C.; GUILLON, E.; DUPREZ, D., Transformation of Sorbitol to Biofuels by Heterogeneous Catalysis: Chemical and Industrial Considerations. **Revue d'IFP Energies nouvelles**. v.55, p. 841-860. 2013

WANG, A.; AUSTIN, D.; SONG, H., Investigations of thermochemical upgrading of biomass and its model compounds: Opportunities for methane utilization. **Fuel**. v. 246, p.443-453. 2019.

WANG, F.; YU, X.; GE, M.; WU, S.; GUAN, J.; TANG, J.; WU, X.; RITCHIE, R.O., Facile self-assembly synthesis of g-Fe₂O₃ /graphene oxide for enhanced photo-Fenton reaction. **Environmental Pollution**. p. 229-237. 2019.

WANG, L.; CAI, Y.; SONG, L. Y.; NIE, W.; ZHOUA, Y.; CHEN, P. High eficiente photocatalyst of spherical TiO₂ particles synthesized by a sol-gel method modified with glycol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 461, p. 195-201, 2014.

WATANABE, T.; TAKIZAWA, T.; HONDA, K. Photocatalysis through Excitation of Adsorbates. 1. Highly Efficient N-Deethylation of Rhodamine B Adsorbed to Cadmium Sulfide. **J. Phys. Chem**. v. 81, p. 1845–1851. 1977.

WILHELM, P.; STEPHAN, D., Photodegradation of rodamine B in aqueous solition via SiO₂TiO₂ nano-spheres. **Juornal of Photochemistry na Photobiology A: Chemistry**. v.185, p.19-25. 2007.

WU, D.; GUO, JING.; WANG, H.; ZHANG, X.; YANG, Y.; YANG, C.; GAO, Z. WANG, Z.; JIANG, K. Green synthesis of boron and nitrogen co-doped TiO₂ with rich B-N motifs as Lewis acid-base couples for the effective artificial CO₂ photoreduction under simulated sunlight. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.585. p.95-107. 2021

WU, M. M.; SHEN, Y.; GU, F.; XIE, Y. A.; ZHANG, J. C.; WANG, L. J. Preparation and photoelectric properties of mesoporous ZnO films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 53, n. 2, p. 470-474. 2010.

XIONG, X.; WANG, Z.; WU, F.; LI, X.; GUO, H. Preparation of TiO₂ from ilmenite using sulfuric acid decomposition of the titania residue combined with separation of Fe³⁺ with EDTA during hydrolysis. **Advanced Powder Technology**. v. 24, n. 1, p. 60-67, 2013.

YÁÑEZ, E.; SANTANDER, P.; CONTRERAS, D.; YÁÑEZ, J.; CORNEJO, L.; MANSILLA, H.D., Homogeneous and heterogeneous degradation of caffeic acid using photocatalysis driven by UVA and solar light. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**. p. 1093-4529. 2015.

YU, J.; ZHAO, X.; DU, J.; CHEN, W., Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. p. 163-171, 2000.

YU, Y.; ZHANG, J.; CHEN, C.; HE, C.; MIAO, H.; LI, H.; CHEN, J., Effects of calcination temperature on physicochemical property and activity of CuSO₄/TiO₂ ammonia-selective catalytic reduction catalysts. **Juornal Enviromental Sciencies**. v. 91, p. 237-245. 2020.

YUAN, H.; XU, J., Preparation, Characterization and Phototacalytic Activity oh Nanometer SnO₂. **International Juornal of chemical Engineering and Applications**. v.1, n.3, 2010.

ZHANG, H.; SUN, S.; DING, H.; DENG, T.; WANG, J., Effect of calcination temperature on the structure and properties of SiO₂ microspheres/nano-TiO₂ composites. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 115, p. 099-105, 2020.

ZHANG, L.; ZHENG, W.; JIU, H.; ZHU, W.; QI, G., Preparation of the anatase/TiO₂(B) TiO₂ by self-assembly process and the high photodegradable performance on RhB. **Ceramics International**. v. 42, p. 12726-12734. 2016.

ZHAO, B.; CHEN, F.; HUANGA, Q.; ZHANGA, J. Brookite TiO₂ nanoflowers. **Chemical Communications**. v. 5115, n. 34, p. 5115-5117, 2009.

ZHAO, S.; DAI, Z.; GUO, W.; CHEN, F.; LIU, Y.; CHEN, R., Highly selective oxidation of glycerol over Bi/Bi_{3.64}Mo_{0.36}O_{6.55} heterostructure: Dual reaction pathways induced by photogenerated ¹O₂ and holes. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 244, p. 206-214. 2019.