

Matheus Horstmann Fernandes

P4 - Trabalho de Formatura I



SÃO PAULO
2020

Sumário

1	Plano de Trabalho de TF2.....	1
2	Revisão Bibliográfica.....	2
2.1	Dióxido de titânio.....	2
2.1.1	Aplicações do TiO ₂	3
2.2	Materiais nanoestruturados.....	4
2.3	Termodinâmica e Nano Estabilidade.....	5
2.3.1	Estabilidade de fases em TiO ₂ nanoestruturado.....	7
2.3.2	Segregação de Dopantes e Nano Estabilidade.....	10
2.4	Fotocatálise.....	13
2.4.1	Influência das características do semicondutor e do meio reacional no processo fotocatalítico.....	15
2.5	Eficiência da Fotocatálise.....	17
2.6	Etapas da Fotocatálise.....	17
2.6.1	Absorção de fótons e geração de pares elétron-buraco.....	18
2.6.2	Separação de portadores de carga.....	19
2.6.3	Adsorção de espécies (CO ₂ e H ₂ O).....	22
2.6.4	Reações redox.....	24
2.6.5	Dessorção de produtos.....	27
2.7	Dopagem com cátions de metais de transição.....	28
3	Referências.....	30

1 Plano de Trabalho de TF2

Considerando a volta das atividades presenciais no segundo semestre, é proposto o seguinte plano de trabalho:

	ago	set	out	nov	dez
Revisão Bibliográfica					
Escrita do texto					
Síntese dos pós de TiO ₂					
Caracterização dos pós					
Preparar apresentação do TF					

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como titânio, é um óxido de metal de transição. Não-toxicidade, biocompatibilidade e estabilidade química são algumas das suas principais propriedades (ALI et al., 2018). Além disso, o TiO_2 é fotoestável, ou seja, não há mudanças significativas em suas propriedades físico-químicas quando ele é exposto à luz (KHATAEE; KASIRI, 2010). Do ponto de vista eletrônico, o TiO_2 é um semicondutor do tipo n (EARLE, 1942), ou seja, elétrons são os seus principais portadores de carga. Esse excesso de elétrons é devido às vacâncias de oxigênio serem o principal defeito estrutural presente no TiO_2 (CANGIANI, 2003). Já em termos de propriedades ópticas, a estrutura de bandas eletrônicas do TiO_2 faz com ele seja capaz de absorver fótons com energias correspondentes a comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (SCHNEIDER et al., 2014). O conjunto destas características torna o TiO_2 um material em potencial para ser aplicado em processos fotocatalíticos, como será discutido mais detalhadamente nos próximos tópicos.

Do ponto de vista estrutural, já foram reportadas onze diferentes fases cristalinas para o TiO_2 . Elas são anatásio, rutilo, brookita, columbita – $\text{TiO}_2(\text{II})$, baddeleyita, $\text{TiO}_2(\text{B})$, $\text{TiO}_2(\text{H})$, $\text{TiO}_2(\text{R})$, fluorita (fase cúbica), $\text{TiO}_2\text{-OI}$ e $\text{TiO}_2\text{-OII}$. Há ainda três fases não-cristalinas reportadas. Entre elas, tem-se uma fase amorfa de baixa densidade de duas fases amorfas de elevada densidade (ZHANG; BANFIELD, 2014).

Apesar de possuir um grande número de polimorfos, na natureza, os três polimorfos de TiO_2 mais comumente encontrados são o anatásio, o rutilo e a

brookita (ZHANG; BANFIELD, 2014; ALI et al., 2018). As fases rutilo e anatásio são tetraédricas e a fase brookita é ortorrômbica (ZHANG; BANFIELD, 2014). Apesar de possuírem células unitárias diferentes, o átomo de titânio tem coordenação octaédrica nesses três polimorfos. Contudo, analisando geometricamente as redes cristalinas destas fases, tem-se que o número de arestas compartilhadas entre os poliedros imaginários formados pela coordenação octaédrica do átomo de Ti é 2, 3 e 4 para o rutilo, a brookita, e o anatásio, respectivamente (MÜLLER, 2007). Tal fato tem implicações na estabilidade relativa das fases. A medida que o número de arestas compartilhadas aumenta, a distância entre os átomos de Ti da rede cristalina diminui, fazendo com que a energia interna da rede cristalina seja maior (MATSUI; AKAOGI, 1991). De fato, tanto estudos teóricos (MATSUI; AKAOGI, 1991) análises experimentais por calorimetria (SMITH et al., 2009) confirmaram essa tendência demonstrando que, em materiais *bulk*, a fase rutilo é mais estável, seguida pelas fases brookita e anatásio. Por outro lado, como será discutido mais à frente, para materiais nanoestruturados, não é possível definir uma relação tão direta para determinar a estabilidade das fases.

2.1.1 Aplicações do TiO_2

O dióxido de titânio é um material bastante versátil que possui aplicações em diferentes áreas. Como mencionado anteriormente, ele possui uma boa biocompatibilidade. Isso permite que ele seja utilizado na área da saúde em implantes dentários e ortopédicos (SITTIG, 1998). Além disso, sua boa estabilidade química, elevado índice de refração e absorção uniforme e limitada

de luz visível faz com que o TiO_2 seja empregado como pigmento branco na indústria de tintas e de recobrimentos (ALI et al., 2018).

Entretanto, o TiO_2 destaca-se por suas aplicações relacionadas à fotocatalise. Um dos trabalhos que alavancou o estudo das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 foi realizado por Fujishima e Honda e Honda em 1972 (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Eles concluíram que era possível produzir H_2 e O_2 por meio da fotólise da água quando o TiO_2 era irradiado com luz na faixa do ultravioleta. A fotólise da água foi feita em uma célula eletrolítica um semicondutor como anodo e uma placa de platina como catodo. Atualmente, sabe-se que além de poder ser usado para realizar a fotólise da água e produzir H_2 , o TiO_2 pode ser aplicado na fabricação de vidros autolimpantes (CEDILLO-GONZÁLEZ et al., 2014); na descontaminação de afluentes líquidos (OLLIS; PELIZZETTI; SERPONE, 1991); e na purificação de ar (FUJISHIMA; ZHANG, 2006).

Além disso, como é objeto do presente estudo, o TiO_2 pode ser utilizado para produzir compostos orgânicos de interesse comercial através da fotorredução do gás carbônico. Esse processo foi demonstrado pela primeira vez por Inue e colaboradores, que utilizaram TiO_2 em suspensão aquosa para promover a reação de fotorredução do CO_2 . Os produtos obtidos foram ácido fórmico, formaldeído, metanol e metano (INOUE et al., 1979).

2.2 Materiais nanoestruturados

Materiais nano estruturados são materiais constituídos por cristalitos que possuem pelo menos uma das dimensões no espaço na escala nanométrica (geralmente menor que 100 nm). Esses materiais podem estar em equilíbrio

termodinâmico ou não e apresentam propriedades interessantes devido às dimensões dos cristalitos e da grande área de interface que possuem (GLEITER, 2000).

Nesses materiais, uma quantidade significativa dos átomos que os compõem estão localizados na superfície, como ilustrado pela Figura 1. Assim, pode-se dizer que o estudo da estabilidade termodinâmica de materiais nano estruturados está diretamente relacionado com o estudo de suas interfaces.

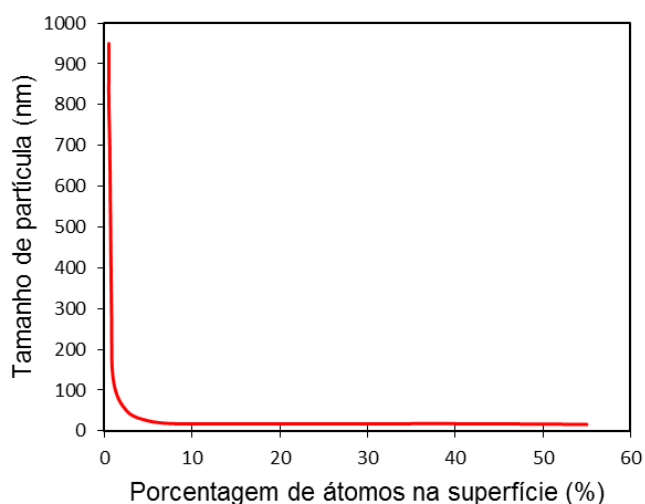


Figura 1: Relação entre o tamanho de partícula e a quantidade de átomos na superfície do material.

2.3 Termodinâmica e Nano Estabilidade

Termodinamicamente, um sistema pode ser descrito pela energia livre de Gibbs, dada pela Equação 1 abaixo (ZHANG; BANFIELD, 2014). Os termos \bar{S}_i , \bar{V}_i e $\bar{\mu}_i$ representam respectivamente, a entropia molar, o volume parcial molar e o potencial eletroquímico (igual ao potencial químico em espécies neutras) de cada espécie i presente no sistema. T , P , P_{exc} e n_i correspondem à temperatura, à

pressão externa, ao excesso de pressão na superfície de partículas sólidas e ao número de mols de cada espécie química i presente no sistema, respectivamente. O termo γ_j expressa a energia específica de uma dada interface j , onde j pode ser a superfície (S) ou o contorno de grão (CG). Por fim, A_j corresponde à área específica de cada uma dessas interfaces j .

$$dG = \left(\sum_i \bar{S}_i \cdot n_i \right) dT + \left(\sum_i \bar{V}_i \cdot n_i \right) d(P + P_{exc}) + \sum_i \bar{\mu}_i \cdot dn_i + \sum_j \gamma_j \cdot dA_j \quad \text{Equação 1}$$

No entanto, para um sistema isolado, pode-se assumir T , P e n constantes (CASTRO; GOUVÊA, 2016). Dessa forma, a Equação 1 pode ser simplificada de modo que a energia livre de Gibbs passe a ser descrita pela Equação 2 abaixo:

$$dG = \left(\sum_i \bar{V}_i \cdot n_i \right) d(P_{exc}) + \sum_j \gamma_j \cdot dA_j \quad \text{Equação 2}$$

O excesso de pressão (dP_{exc}) tem origem na tensão superficial (σ) das partículas em um sistema. Essa tensão é atribuída, principalmente, ao número de ligações abertas (insatisfeitas) existentes na superfície que causam um desequilíbrio de forças localizado. Esse desequilíbrio é compensado pelo surgimento de uma tensão superficial (ADAMSON; GAST, 1997).

A tensão superficial pode ser descrita pela equação de Shuttleworth (SHUTTLEWORTH, 1950) (Equação 3), onde γ é a energia de superfície e ϵ é a deformação elástica na superfície. Por sua vez, a tensão superficial e o excesso de pressão estão correlacionados pela equação de Young-Laplace (ADAMSON; GAST, 1997) (Equação 4), em que r é o raio da partícula.

$$\sigma = \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon} \quad \text{Equação 3}$$

$$dP_{exc} = \sigma \left(\frac{2}{r} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Contudo, devido à grande área específica das interfaces em materiais nanoestruturados, o termo da energia de interface da Equação 2 prevalece (CASTRO; GOUVÊA, 2016), de modo que a energia livre de Gibbs do sistema pode ser expressa pela Equação 5 abaixo. Assim, fica evidente que as energias de interface são determinantes para se entender a estabilidade termodinâmica de materiais nanoestruturados.

$$dG = \sum_j \gamma_j \cdot dA_j \quad \text{Equação 5}$$

2.3.1 Estabilidade de fases em TiO₂ nanoestruturado

Conforme introduzido na sessão 2.1, a estabilidade de fases no TiO₂ *bulk* é diferente da estabilidade de fases no TiO₂ nanoestruturado. Para o TiO₂ *bulk* a fase mais estável é o rutilo. Entretanto, em TiO₂ nanoestruturado o anatásio pode ser a fase mais estável dependendo das condições de síntese e do tamanho de partícula por exemplo (ZHANG; BANFIELD, 2014). Em partículas com dimensão nanométrica, a fase brookita não é encontrada com muita frequência. Assim, a análise de estabilidade das fases normalmente leva em consideração apenas as fases anatásio e rutilo (ZHANG; BANFIELD, 2014).

Em 1997, Gribb e Banfield verificaram essa mudança nas condições de estabilidade das fases ao analisar a transição de fase de anatásio para rutilo em partículas de TiO₂ nanoestruturadas. Eles verificaram que a fase anatásio era a

mais estável para partículas menores que aproximadamente 15 nm e que essa estabilidade praticamente não dependia nem da temperatura nem do tempo de reação. Assim, estabeleceu-se que há uma correlação entre o tamanho de partícula e a transição de fase de anatásio para rutilo (GRIBB; BANFIELD, 1997).

Castro e Wang obtiveram a entalpia de excesso (dH_{exc}) de nanopartículas de TiO_2 tanto para a fase anatásio quanto para a fase rutilo. Para determinar as respectivas energias de interface (superfície e contorno de grão), foi utilizada a Equação 5 assumindo que, por aproximação, $dH_{exc} \approx dG$. Os valores encontrados para o rutilo foram $\gamma_s = 2,06 \text{ J/m}^2$ e $\gamma_{CG} = 0,87 \text{ J/m}^2$. Já para o anatásio, obteve-se $\gamma_s = 0,67 \text{ J/m}^2$ e $\gamma_{CG} = 0,20 \text{ J/m}^2$ (CASTRO; WANG, 2011). Esses resultados são compatíveis com os obtidos por Oliver e colaboradores por meio de simulações matemáticas capazes de estimar o valor da energia de superfície das principais faces cristalinas do rutilo e do anatásio (OLIVER et al., 1997).

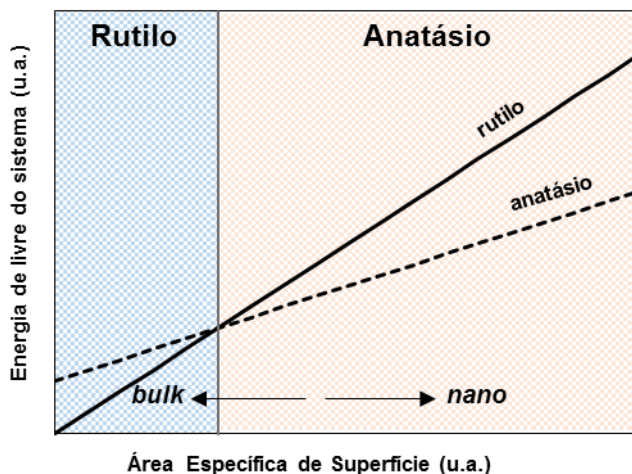


Figura 2: Diagrama de equilíbrio das fases rutilo e anatásio do TiO_2 em termos da energia livre do sistema e da área específica de superfície das partículas.

Assim, sabendo que a energia específica de superfície do anatásio é menor que a do rutilo, é possível representar de maneira esquemática a variação de energia livre do sistema em função da área específica de superfície (Figura 2) utilizando a Equação 5. Dessa forma, pode-se visualizar o efeito do tamanho de partícula, que é inversamente proporcional à área específica de superfície (CASTRO; GOUVÊA, 2016), na estabilidade das fases do TiO₂. Como se pode ver, para áreas específicas de superfície menores, o rutilo é a fase estável.

Por fim, quando a síntese do TiO₂ é feita em meio aquoso, outro fator que interfere na estabilidade de fases é o pH da solução (FINNEGAN; ZHANG; BANFIELD, 2007). Quando estão solução, partículas podem apresentar superfícies eletricamente carregadas. Portanto, além do termo de energia de interface, deve-se considerar o potencial eletroquímico da superfície na energia livre de Gibbs (Equação 6) (FINNEGAN; ZHANG; BANFIELD, 2007).

$$dG = \sum_j \gamma_j \cdot dA_j + \sigma \cdot \psi \cdot A \quad \text{Equação 6}$$

Nesse caso, σ é o número de cargas na superfície por unidade de área, ψ é o potencial elétrico da superfície e A é a área total de superfície.

Para valores de pH mais próximos do pH correspondente ao potencial zeta do material (pH_{PZC}), o termo do potencial eletroquímico da Equação 6 é desprezível. Tem-se que o pH_{PZC} do rutilo é de aproximadamente 5,9 e o do anatásio de aproximadamente 6,3 (FINNEGAN; ZHANG; BANFIELD, 2007). Portanto, o rutilo é mais estável que o anatásio em meios mais ácidos. Em meios mais básicos, conseqüentemente, espera-se maior estabilidade da fase anatásio (FINNEGAN; ZHANG; BANFIELD, 2007).

2.3.2 Segregação de Dopantes e Nano Estabilidade

Um dopante, ao ser adicionado a um material, pode formar uma solução sólida, segregar nas interfaces desse material (superfície e contorno de grão) ou nuclear uma segunda fase (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

Materiais nanoestruturados tendem a crescer por diversos fatores energéticos (CASTRO; GOUVÊA, 2016). Entretanto, a nano estabilidade desses materiais pode ser controlada por meio da redução da energia de interface (WU et al., 2014). Para isso, é possível utilizar o conceito de segregação.

A energia de interface do material pode ser alterada segundo dois principais fenômenos: adsorção de gases na superfície e segregação de impurezas (dopantes) no contorno de grão e/ou na superfície. A variação dessa energia é função do excesso de dopantes e de sua respectiva entalpia de segregação (CHANG et al., 2015; GOUVÊA; DO ROSÁRIO; CALIMAN, 2017). Termodinamicamente, ela pode ser descrita segundo a Equação 7 (WU et al., 2014). Essa equação é baseada na isoterma de adsorção de Gibbs e pode ser usada quando a concentração de dopantes é baixa, ou seja, quando não há formação de uma segunda fase (WU et al., 2014; CASTRO; GOUVÊA, 2016; DA SILVA et al., 2019).

$$\gamma_i = \gamma_0 - \Gamma_i \cdot \Delta H_{seg} \quad \text{Equação 7}$$

Onde γ_i é a energia de interface com impureza (gás adsorvido ou dopante), γ_0 é a energia de interface do material puro e Γ_i é o termo de excesso de impureza na interface. Γ_i pode ser calculado por n_i/A_i , onde n_i é o número de componentes

na interface e A é a área desta interface. ΔH_{seg} é a entalpia de segregação do dopante na interface.

A entalpia de segregação (ΔH_{seg}), por sua vez, pode ser decomposta em quatro partes segundo a Equação 8 (WYNBLATT; ROHRER; PAPIILLON, 2003):

$$\Delta H_{seg} = \Delta H_{\gamma} + \Delta H_{\varepsilon} + \Delta H_{\omega} + \Delta H_{\phi} \quad \text{Equação 8}$$

O termo ΔH_{γ} representa a diferença entre as energias de superfície do soluto e do solvente ($\gamma_2 - \gamma_1$), sendo que o soluto é o dopante e o solvente é o material dopado. Matematicamente, ΔH_{γ} pode ser expresso conforme a Equação 9, em que A é a área de superfície total (WYNBLATT; ROHRER; PAPIILLON, 2003).

$$\Delta H_{\gamma} = (\gamma_2 - \gamma_1) \cdot A \quad \text{Equação 9}$$

A diferença entre o raio iônico (ou atômico) do solvente (r_1) e do soluto (r_2) pode causar uma deformação elástica na rede. A energia associada a essa deformação é descrita por ΔH_{ε} (Equação 10), em que K é o módulo de compressão do soluto e G é o módulo de rigidez do solvente (WYNBLATT; ROHRER; PAPIILLON, 2003).

$$\Delta H_{\varepsilon} = \frac{24\pi \cdot K \cdot G \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot (r_2 - r_1)^2}{4G \cdot r_1 + 3K \cdot r_2} \quad \text{Equação 10}$$

A interação entre o solvente e o soluto é representada pelo termo ΔH_{ω} (Equação 11). Onde Z^* é a fração de soluto na superfície do solvente, ΔH_m é a entalpia de mistura e X_1^b e X_2^b são, respectivamente, as frações molares de solvente e soluto no *bulk* (WYNBLATT; ROHRER; PAPIILLON, 2003).

$$\Delta H_{\omega} = \frac{\Delta H_m}{Z^* \cdot X_1^b \cdot X_2^b} \quad \text{Equação 11}$$

Por fim, ΔH_{ϕ} (Equação 12) é o termo que representa o potencial eletrostático levando em consideração que há compensação de cargas no sistema após a dopagem. Esse termo é aplicado especialmente para materiais semicondutores. As variáveis e , ϕ_{∞} e q são, respectivamente, a carga fundamental, o potencial elétrico na camada de depleção e a diferença de valência entre o íon dopante e o cátion metálico do material semicondutor (WYNBLATT; ROHRER; PAPILLON, 2003).

$$\Delta H_{\phi} = -q \cdot e \cdot \phi_{\infty} \quad \text{Equação 12}$$

Em termos de cinética, o crescimento de partícula pode ser governado por diversos mecanismos. Matematicamente, ele pode ser expresso pela Equação 13:

$$d^n - d^0 = K \cdot D \cdot \gamma_s \cdot t \quad \text{Equação 13}$$

Onde t é o tempo, d é o tamanho de partícula após um tempo t , d_0 é o tamanho inicial de partícula D é o coeficiente de difusão, γ_s é a energia de superfície, K é uma constante que depende do material e da temperatura e n é um fator cinético (normalmente 2 ou 3) que depende do mecanismo de crescimento envolvido (CASTRO; GOUVÊA, 2016; DA SILVA et al., 2019).

A segregação de dopantes na superfície, além de reduzir o termo de energia de superfície, pode alterar também os valores do coeficiente de difusão, interferindo na cinética de crescimento de partículas. Se o dopante segregar na superfície, ele pode agir como um obstáculo para a difusão dos átomos, diminuindo o coeficiente de difusão (CASTRO; GOUVÊA, 2016).

2.4 Fotocatálise

A fotocatálise é um processo eletroquímico em que os portadores de carga atuantes nas reações de oxirredução são elétrons (e^-) e buracos (b^+) fotogerados (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008). No caso da fotorredução de CO_2 formando compostos orgânicos, o par redox é composto pelas semi-reações de redução do CO_2 e oxidação da água (Figura 3).

Materiais com comportamento semicondutor são comumente usados como fotocatalisadores em fotocatálise. Isso porque, quando absorvem fótons (luz), eles são capazes de gerar pares elétron-buraco (MARSZEWSKI et al., 2015).

Semicondutores são materiais com estrutura de bandas formada por um grupo de níveis energéticos preenchidos com elétrons (banda de valência) e por um grupo de níveis energéticos não ocupados por elétrons (banda de condução). A banda de valência está associada às ligações covalentes entre os átomos do material. Já a banda de condução está associada à condutividade elétrica do semicondutor. Entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), há uma região que, por motivos energéticos, não pode ser ocupada por elétrons (considerando semicondutores puros e livres de defeitos). Essa região é chamada de banda proibida (*band gap*). A magnitude do *band gap* define quais fótons podem ser absorvidos pelo semicondutor; apenas fótons com energia igual ou superior à energia do *band gap* podem ser absorvidos. Quando esses fótons são absorvidos, um elétron é excitado da banda de valência para a banda de condução com a consequente criação de um buraco na banda de valência (FOX; DULAY, 1993). Esse processo é denominado fotogeração de pares elétron-buraco.

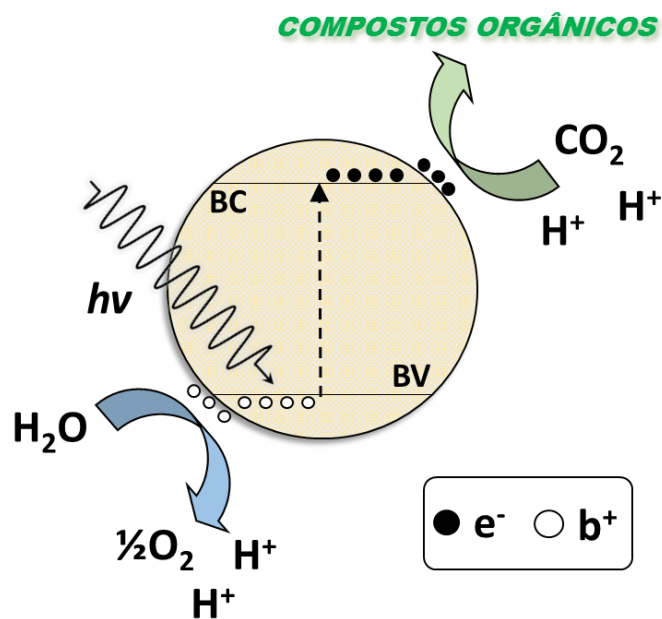


Figura 3: Representação esquemática da fotocatalise envolvendo CO_2 e água formando compostos orgânicos.

Após sua criação, elétrons e buracos foto gerados devem ser transferidos para as espécies adsorvidas na superfície do semicondutor, de modo que eles possam participar das reações redox da fotocatalise. Portanto, para isso ser possível, os pares elétron-buraco devem possuir um tempo de vida longo o suficiente (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

Se o semicondutor permanece intacto e a transferência de cargas para a superfície é contínua, o processo é chamado de fotocatalise heterogênea (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

2.4.1 *Influência das características do semicondutor e do meio reacional no processo fotocatalítico*

Algumas características do meio reacional como a concentração de fotocatalisador e de reagentes, o pH da solução contendo o reagente e o solvente, e a pressão parcial de gases que eventualmente serão adsorvidos podem interferir na maneira como a fotocatalise ocorre (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Esses fatores podem mudar a cinética da fotocatalise e, em alguns casos, definir se as reações de oxirredução vão ou não ocorrer (SCHMAL, 2016).

O processo fotocatalítico também depende de algumas propriedades do catalisador como fase cristalográfica, faces cristalinas expostas, características da superfície e tamanho de partícula.

Fases cristalográficas diferente de um semicondutor podem apresentar propriedades fotocatalíticas diferentes. Como mencionado anteriormente, o TiO_2 tem três polimorfos principais (anatásio, brookita e rutilo); e eles possuem propriedades fotocatalíticas distintas. As diferenças entre suas respectivas redes cristalinas, faz com que essas três fases tenham estruturas de bandas eletrônicas distintas. Devido sua estrutura de bandas e sua capacidade de realizar a separação de cargas (pares elétron-buraco), o anatásio normalmente apresenta maior fotoatividade quando comparado ao rutilo, por exemplo (MA et al., 2014).

Diferentes faces cristalinas de um óxido semicondutor também podem possuir diferentes propriedades fotocatalíticas. Isso ocorre porque cada face tem uma densidade de cátions metálicos e oxigênio característica. Portanto, as moléculas do meio reacional interagem de maneira diferente com cada face cristalina do material (LIU et al., 2014). Além disso, o número relativo de elétrons

e buracos disponíveis para realizar as reações redox também pode ser diferente em cada uma das faces cristalinas (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017).

Características da superfície tais como seu caráter ácido ou básico e o número e tipo de defeitos presentes nela são relevantes para o processo fotocatalítico. Defeitos nas superfícies podem funcionar como centros preferenciais de adsorção de moléculas de CO₂, reduzindo a barreira energética para que a fotorredução dessas moléculas ocorra com maior eficiência (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). A acidez ou basicidade da superfície também desempenha um papel importante na adsorção de moléculas. Algumas delas adsorvem preferencialmente em superfícies com caráter ácido enquanto outras adsorvem preferencialmente em superfícies com caráter básico (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017).

Por fim, a morfologia e o tamanho das partículas do fotocatalisador são outros dois fatores importantes no processo fotocatalítico. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a área específica de superfície, o que normalmente resulta em uma melhor atividade fotocatalítica (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). Entretanto, a absorção de luz e a dinâmica dos portadores de carga (pares elétron-buraco) também dependem do tamanho de partícula. Portanto, tamanhos de partículas menores nem sempre garantem um melhor desempenho fotocatalítico; o conjunto de todas as propriedades do material deve ser levado em consideração (KOČÍ et al., 2009).

2.5 Eficiência da Fotocatálise

A eficiência fotocatalítica pode ser medida tanto em termos do fotocatalisador quanto em termos da absorção de fótons. As medidas baseadas no fotocatalisador consideram a taxa formação de produtos por massa de fotocatalisador quando este é submetido à irradiação luminosa durante um período Δt (Equação 14). Por sua vez, a eficiência baseada na absorção de fótons (*quantum yields* – QY), expressa a razão entre o número de portadores de carga fotogerados ativos (disponíveis) e o número de fóton absorvidos, ou irradiados (Equação 15) (YUAN; XU, 2015). Ela depende de todos os possíveis caminhos que os pares elétron-buraco fotogerados podem seguir durante a fotocatálise (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

$$\text{eficiência do fotocatalisador} \quad (\text{mol. h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de produtos formados}}{\Delta t \times \text{massa de fotocatalisador}} \quad \text{Equação 14}$$

$$QY(\%) = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de portadores de carga disponíveis}}{\text{n}^{\circ} \text{ de fótons incidentes (ou irradiados)}} \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

2.6 Etapas da Fotocatálise

É possível dividir a fotocatálise em cinco fenômenos principais: absorção de fótons, geração de pares elétron-buraco, adsorção de moléculas (reagentes), reações de oxirredução e dessorção dos produtos.

2.6.1 Absorção de fótons e geração de pares elétron-buraco

Como mencionado anteriormente, semicondutores são capazes de absorver fótons com energia igual ou maior que a energia correspondente ao seu *band gap*, gerando, assim, pares elétron-buraco. Entretanto, há uma limitação nesse processo de absorção de luz: a maioria dos semicondutores, devido ao seu *band gap*, consegue absorver apenas fótons com energia correspondente à região do ultravioleta, que representa somente 4% do espectro solar, aproximadamente (YUAN; XU, 2015). Portanto, para se ter uma maior eficiência fotocatalítica (Equação 15) utilizando luz solar, uma das possibilidades é diminuir a energia correspondente ao *band gap* do semicondutor de modo que ele possa absorver luz na faixa do visível, que representa aproximadamente 43% da luz solar, para gerar pares elétron-buraco (SHEN et al., 2011).

A dopagem com cátions de metais de transição é uma das estratégias utilizadas para se obter esse estreitamento do *band gap* de semicondutores (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; SCHNEIDER et al., 2014). Essa estratégia consiste no objeto de estudo do presente trabalho. Dopagem com ânions (ametais) e co-dopagem também são possibilidades comumente abordadas (SCHNEIDER et al., 2014; YUAN; XU, 2015).

Além da dopagem, a sensibilização da superfície do semicondutor também é usada para que ele seja capaz de absorver luz na faixa do visível (SCHNEIDER et al., 2014). Para isso, sensibilizadores baseados em corantes comumente empregados (SATO; ARAI; MORIKAWA, 2015; SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). Entretanto, há uma desvantagem associada ao fato dos corantes normalmente não serem estáveis quimicamente no meio reacional da fotocatalise

(SCHNEIDER et al., 2014). Metais nobres como Au e Ag, capazes de promover o efeito de ressonância plasmônica na superfície, e complexos metal-orgânicos também são alternativas para promover a sensibilização da superfície (SATO; ARAI; MORIKAWA, 2015; SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). Em ambos os casos, o composto sensibilizador absorve fótons com energias menores que a energia dos fótons absorvidos pelo semicondutor. Assim, elétrons são foto gerados e transferidos para o semicondutor (GOMES SILVA et al., 2011; SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017).

2.6.2 Separação de portadores de carga

Após serem foto gerados, os portadores de carga (e^- e h^+) podem ser transferidos para espécies adsorvidas na superfície do material, ser aprisionados tanto na superfície como no *bulk* do material e/ou recombinar em sítios de aprisionamento (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

2.6.2.1 Recombinação

A recombinação de um par elétron-buraco foto gerado pode ocorrer por meio da emissão de luz (recombinação irradiativa) ou por rápida liberação de calor (recombinação não-irradiativa). Contudo, normalmente, a recombinação ocorre de maneira irradiativa (SCHNEIDER et al., 2014).

O processo de recombinação dos portadores de carga limita a eficiência da fotocatalise (Equação 15). Em geral, pares elétron-buraco recombina em alguns nanosegundos depois de sua criação. Porém, interações químicas com espécies adsorvidas na superfície dos materiais ocorrem em um intervalo de tempo na ordem de 10 nanosegundos a alguns milissegundos (FAN; ZHANG; WANG,

2013). Portanto, elétrons e buracos foto gerados devem ser separados, de modo que a recombinação seja evitada e que eles possam ser usados nas reações redox da fotocatalise.

Uma das maneiras de separar elétrons e buracos foto gerados é combinar dois semicondutores com estrutura de bandas eletrônicas distintas para formar uma heterojunção (YUAN; XU, 2015). Nessa estrutura, os buracos foto gerados (b^+) na banda de valência (BV_1) de um dos semicondutores são excitados para a banda de valência (BV_2) do outro semicondutor, cujo potencial da banda de valência é menos positivo. Por sua vez, os elétrons foto gerados (e^-) são transferidos da banda de condução (BC_2) de um dos semicondutores para a banda de condução (BC_1) do outro semicondutor, cujo potencial da banda de condução é menos negativo (Figura 4). Assim, é possível diminuir a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco.

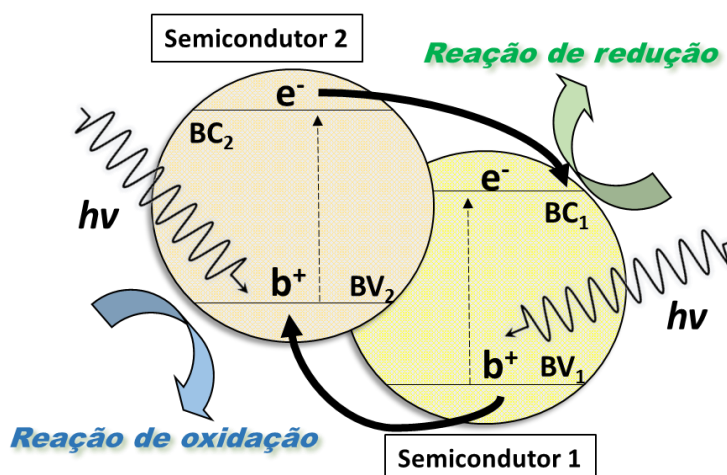


Figura 4: Esquema representativo de uma heterojunção entre dois semicondutores.

Não só dois semicondutores diferentes podem formar heterojunções; fases cristalinas do mesmo semicondutor também podem formar estruturas como essa

(MA et al., 2014; YUAN; XU, 2015). Quando um fotocatalisador à base de TiO_2 possui tanto a fase rutilo quanto a anatásio em sua composição, ele apresenta atividade fotocatalítica melhor que a apresentada quando ele é formado apenas por rutilo ou anatásio. Essa característica já é explorada comercialmente. O exemplo disso é o catalisador P25, Degussa TiO_2 (MA et al., 2014).

2.6.2.2 Aprisionamento

Defeitos na superfície e no *bulk* dos materiais semicondutores são reconhecidos por atuarem como centros de aprisionamento de cargas. Esses defeitos introduzem estados de energia intermediários no *band gap* do semicondutor, para onde elétrons e buracos foto gerados podem migrar (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Dependendo de onde ele ocorre e que portador de carga é aprisionado, centros de aprisionamento podem ser benéficos ao processo fotocatalítico. O aprisionamento de um elétron ou de buraco na superfície do material, por exemplo, pode aumentar a probabilidade desse portador de carga ser transferido para uma espécie adsorvida nela (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Nesse caso, há uma diminuição na taxa de recombinação de pares elétron-buraco. Em contrapartida, se os elétrons e buracos foto gerados ficarem aprisionados no *bulk* e não puderem migrar para a superfície do material, o aprisionamento se torna prejudicial para a eficiência da fotocatalise (Equação 15), pois apenas portadores de carga na superfície são ativos.

2.6.2.3 Transferência para espécies adsorvidas

A primeira condição para que ocorra a transferência de elétrons e buracos foto gerados para espécies adsorvidas ou para o solvente (no caso de fotocatalise

em meio aquoso) é que eles migrem para a superfície do fotocatalisador (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017).

Dependendo da espécie que está adsorvida na superfície do fotocatalisador, será transferido para ela um elétron, um buraco ou nenhum dos dois. Quando uma espécie aceptora de elétrons é adsorvida, os elétrons acumulados na superfície do fotocatalisador são transferidos para essa espécie. Por sua vez, quando uma espécie doadora de elétrons é adsorvida, ela captura as cargas positivas acumuladas na superfície do fotocatalisador (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). Também é possível os portadores de carga serem transferidos novamente para o fotocatalisador (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

2.6.3 Adsorção de espécies (CO₂ e H₂O)

Termodinamicamente, o fenômeno de adsorção pode ser explicado por meio da variação da energia livre de Gibbs do sistema ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Trata-se de um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) em que a variação de entropia é negativa ($\Delta S < 0$). Como consequência, a entalpia de adsorção também é negativa. Portanto, a adsorção é um processo exotérmico e termodinamicamente favorável (SCHMAL, 2016).

Quando CO₂ interage com a superfície do semicondutor, espécies parcialmente carregadas podem se formar como o CO₂^{•-}, por exemplo. Essas espécies CO₂^{•-} são criadas a partir da transferência de um elétron foto gerado da banda de condução do semicondutor para o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO) da molécula de CO₂ adsorvida. Dessa forma, a estrutura da molécula de CO₂ deixa de ser linear e passa a ter uma forma angulada. Essa nova estrutura do CO₂ é mais desestabilizada (menos termodinamicamente

estável) e, como consequência, mais reativa (RASKO; SOLYMOSI, 1994). Entretanto, a captura de apenas um elétron pelo CO_2 é termodinamicamente desfavorável. Isso porque o LUMO do CO_2 possui um potencial eletroquímico muito negativo (-1,9 eV em relação a um eletrodo normal de hidrogênio - ENH). Portanto, é mais favorável que o processo ocorra com a transferência de mais de um elétron e o correspondente número de próton (H^+), que são o produto da semi-reação de oxidação da água (YUAN; XU, 2015; SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017).

Apesar de ser termodinamicamente favorável, para que a adsorção ocorra é necessário que a superfície do fotocatalisador e a espécie que será adsorvida tenham boa afinidade (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). No caso do TiO_2 , ele possui a desvantagem de não apresentar uma afinidade muito boa para adsorver moléculas de CO_2 ; a interação entre sua superfície e o CO_2 é fraca. Portanto, é necessário modificar a superfície do TiO_2 a fim de que ele possa ser usado de maneira eficiente na produção de compostos orgânicos através da fotorredução de CO_2 (YUAN; XU, 2015). Como exemplo pode-se citar a adição de MgO na superfície do TiO_2 . Li e seu grupo de pesquisa reportaram um aumento na adsorção de moléculas de CO_2 em nanotubos de TiO_2 contendo MgO em sua superfície. Esse aumento foi atribuído à tendência do MgO adsorver CO_2 e formar carbonatos de magnésio (LI et al., 2014).

A adsorção de moléculas de água pode ocorrer tanto de forma molecular como de forma dissociativa. Quando a adsorção da água se dá de maneira dissociativa, espécies como hidroxilas adsorvidas, oxigênio atômico e hidrogênio atômico podem se formar na superfície do material (THIEL; MADEY, 1987).

Em termos da termodinâmica, adsorção molecular ocorre se a entalpia adsorção molecular ($\Delta H_{ads,m}$) é mais negativa que a entalpia de adsorção dissociativa ($\Delta H_{ads,d}$). Caso contrário, tem-se adsorção dissociativa (THIEL; MADEY, 1987). Contudo, a análise das entalpias não leva em consideração as limitações cinéticas que podem existir. Se a barreira energética para a adsorção for significativamente alta, por exemplo, a adsorção pode não ocorrer, mesmo ela sendo termodinamicamente favorável (THIEL; MADEY, 1987). Além disso, fatores como a temperatura e o a quantidade de espécies já adsorvidas na superfície do material podem afetar o equilíbrio cinético da adsorção de moléculas na superfície. Bensiger, por exemplo, observou que a adsorção dissociativa é mais favorável em temperaturas maiores e superfícies com poucas espécies adsorvidas (BENZIGER, 1980).

Por fim, a adsorção de água também dependerá de características da superfície do TiO_2 como a presença de defeito e quais faces cristalinas que estão expostas (SCHNEIDER et al., 2014).

2.6.4 Reações redox

Após a transferência de elétrons foto-gerados da banda de condução do semicondutor para a espécie aceptora de elétrons adsorvida na superfície, essa espécie pode ser reduzida, dando origem a um radical catiônico. Entretanto, essa reação só ocorrerá se o potencial eletroquímico de redução do acceptor de elétrons for menos negativo que o potencial eletroquímico da banda de condução do semicondutor. Por sua vez, buracos foto-gerados presentes na superfície do semicondutor podem oxidar espécies doadoras de elétrons adsorvidas na superfície, formando radicais aniônicos. Contudo, essa reação só é possível se o

potencial eletroquímico de oxidação do doador de elétrons for menos positivo que o potencial eletroquímico da banda de valência do semicondutor (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). A Figura 5 representa a faixa de potenciais eletroquímicos em que as reações redox são possíveis para um semicondutor genérico.

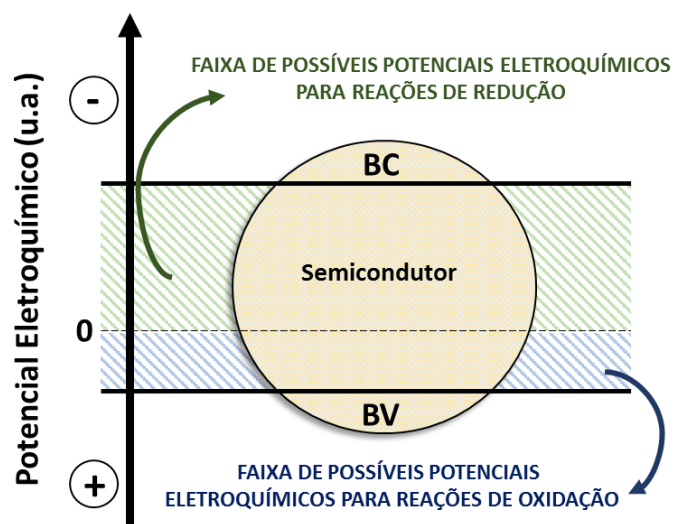


Figura 5: Esquema representativo das reações redox eletroquimicamente possíveis.

Os radicais iônicos formados como produtos das reações redox podem reagir entre si e/ou com outras espécies adsorvidas na superfície. Dessa forma, é possível produzir moléculas orgânicas a partir da fotorredução do CO_2 e da foto-oxidação da água. Todavia, esses radicais também podem ser perdidos ou pela transferência das cargas adquiridas de volta para a superfície do semicondutor ou por serem dessorvidos para o meio reacional (FOX; DULAY, 1993).

Considerando essas possibilidades, tem-se que a foto-oxidação será cineticamente possível apenas se a taxa de formação de radicais catiônicos é similar à sua taxa de perda. Semelhantemente, a fotorredução será cineticamente

possível apenas se a taxa de formação de radicais aniônicos for comparável à taxa de perda desses radicais (FOX; DULAY, 1993).

2.6.4.1 Formação de compostos orgânicos através de fotorredução do CO₂ e foto-oxidação da água

Do ponto de vista termodinâmico, a reação de formação de compostos orgânicos através de reações redox envolvendo CO₂ e água não é espontânea. Ou seja, a variação da energia livre de Gibbs é positiva ($\Delta G > 0$). Um exemplo prático é a formação de metano, cuja reação é dada abaixo (YUAN; XU, 2015).



Dessa forma, uma fonte de energia externa, como por exemplo a radiação solar, é necessária. Essa energia é usada para quebrar as ligações C-O e formar ligações C-H (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017).

Do ponto de vista cinético, esse processo pode se suceder com mais de uma semi-reação de redução do CO₂ acontecendo simultaneamente, competindo entre si. Isso ocorre porque, conforme mencionado anteriormente, todas as reações de redução com potencial eletroquímico menos negativo que o potencial eletroquímico da banda de condução do semicondutor são possíveis. Essa competição é prejudicial para a seletividade do processo fotocatalítico (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). Em outras palavras, muitos produtos diferentes podem ser formados ao mesmo tempo.

A Tabela 1 (YUAN; XU, 2015) exemplifica algumas possíveis semi-reações de redução do CO₂ que podem acontecer para se obter, no final, compostos orgânicos..

Tabela 1: Potencial eletroquímico de possíveis reações de redução vs ENH (eletrodo normal de hidrogênio).

Reações	Potenciais redox vs ENH (pH = 7)
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	$E^0 = -1.90 \text{ V}$
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	$E^0 = -0.61 \text{ V}$
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0.53 \text{ V}$
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0.48 \text{ V}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^0 = -0.41 \text{ V}$
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0.38 \text{ V}$
$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = -0.24 \text{ V}$
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$E^0 = +0.82 \text{ V}$

Outro aspecto que deve ser levado em consideração é que, como se pode observar na Tabela 1, a semi-reação de redução do íon hidroxônio (H^+) a H_2 também é possível. Essa reação é cineticamente mais favorável quando comparada com a semi-reação de oxidação da água (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017). Essa preferência cinética pela formação de H_2 leva à diminuição do número de íons H^+ disponíveis para participar das reações de redução do CO_2 formando produtos orgânicos. Quando isso acontece, a eficiência da fotocatalise é prejudicado (SOHN; HUANG; TAGHIPOUR, 2017).

2.6.5 Dessorção de produtos

A dessorção consiste na última etapa do processo fotocatalítico. Se a dessorção dos produtos não ocorrer, eles permanecem ocupando sítios de adsorção, impedindo que novas espécies adsorvam na superfície do semicondutor para reagir. Além disso, os produtos formados podem se decompor,

formando radicais aniônicos e catiônicos novamente (MARSZEWSKI et al., 2015). Portanto, é necessário que os produtos desorbam rapidamente da superfície.

É importante ressaltar que a desorção não é um processo termodinamicamente espontâneo (SCHMAL, 2016), o que implica em outra barreira que se deve superar para se obter um processo fotocatalítico eficiente.

2.7 Dopagem com cátions de metais de transição

A dopagem com cátions de metais de transição é capaz de modificar a estrutura de bandas eletrônicas do material. Esses dopantes introduzem estados de energia intermediários no *band gap* do semicondutor. Tais estados energéticos são ocupados por elétrons provenientes da estrutura eletrônica do metal de transição, que são capazes de capturar buracos foto gerados na banda de valência. Assim, espera-se que a taxa de recombinação de portadores de carga diminua. Além disso, os elétrons desses níveis de energia podem ser excitados para a banda de condução, aumentando a capacidade do semicondutor de absorver fótons com energia menor. Dessa forma, o semicondutor será capaz de absorver uma porção maior do espectro solar, podendo, inclusive, tornar-se fotoativo para luz na faixa do visível (SCHNEIDER et al., 2014).

Alguns estudos demonstraram que tanto a absorção de luz quanto a atividade fotocatalítica foram melhoradas em TiO₂ dopado com Mn quando comparado com o TiO₂ puro (DENG et al., 2011; BINAS et al., 2012). A dopagem de TiO₂ com Cu também mostrou ser capaz de melhorar das propriedades fotocatalíticas do material quando comparado com o TiO₂ não dopado (XIN et al., 2008). Quando Fe foi usado como dopante no TiO₂, também se observou uma

melhora nas propriedades fotocatalíticas do TiO_2 (RANJIT; VISWANATHAN, 1997). Em ambos os casos, essa melhora foi atribuída ao fato do Cu e do Fe funcionarem como sítios de aprisionamento de elétrons, diminuindo a taxa de recombinação de pares elétron-buraco. Entretanto, isso só aconteceu quando a concentração desses dopantes não era muito alta. Quando se tinham concentrações maiores de Cu e Fe, eles passaram a atuar como centros de recombinação de portadores de carga (RANJIT; VISWANATHAN, 1997; XIN et al., 2008). Assim como o Mn, o Fe foi capaz de estreitar o *band gap* do TiO_2 , fazendo com que ele pudesse absorver luz com comprimentos de onda menores (RANJIT; VISWANATHAN, 1997).

3 Referências

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th. ed. New York: Wiley, 1997.

ALI, I. et al. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. **RSC Advances**, v. 8, n. 53, p. 30125–30147, 2018.

BENZIGER, J. B. Thermodynamics of adsorption of diatomic molecules on transition metal surfaces. **Applications of Surface Science**, v. 6, n. 2, p. 105–121, 1980.

CANGIANI, G. **Ab-Initio Study of the Properties of TiO₂ Rutile and Anatase Polytypes**. 2003. 2667 EPFL PP - Lausanne, 2003.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Sintering and Nanostability: The Thermodynamic Perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 4, p. 1105–1121, 1 abr. 2016.

CASTRO, R. H. R.; WANG, B. The Hidden Effect of Interface Energies in the Polymorphic Stability of Nanocrystalline Titanium Dioxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 3, p. 918–924, 1 mar. 2011.

CEDILLO-GONZÁLEZ, E. I. et al. Self-cleaning glass prepared from a commercial TiO₂ nano-dispersion and its photocatalytic performance under common anthropogenic and atmospheric factors. **Building and Environment**, v. 71, p. 7–14, 2014.

CHANG, C.-H. et al. Thermodynamic Stability of SnO₂ Nanoparticles: The Role of Interface Energies and Dopants. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6389–6397, 19 mar. 2015.

DA SILVA, A. L. et al. TiO₂ Surface Engineering to Improve Nanostability: The Role of Interface Segregation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 8, p. 4949–4960, 28 fev. 2019.

EARLE, M. D. The Electrical Conductivity of Titanium Dioxide. **Physical Review**, v. 61, n. 1–2, p. 56–62, 1 jan. 1942.

FAN, W.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 8, p. 2632–2649, 2013.

FINNEGAN, M. P.; ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Phase Stability and Transformation in Titania Nanoparticles in Aqueous Solutions Dominated by Surface Energy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 5, p. 1962–1968, 1 fev. 2007.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341–357, 1 jan. 1993.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5, p. 750–760, 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1–29, 2000.

GOUVÊA, D.; DO ROSÁRIO, D. C. C.; CALIMAN, L. B. Surface and grain-boundary excess of ZnO-doped SnO₂ nanopowders by the selective lixiviation method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 9, p. 4331–4340, 1 set. 2017.

GRIBB, A. A.; BANFIELD, J. F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. **American Mineralogist**, v. 82, n. 7–8, p. 717–728, 1 ago. 1997.

KOČÍ, K. et al. Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3, p. 494–502, 2009.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1 maio 1995.

LIU, G. et al. Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9559–9612, 8 out. 2014.

MA, Y. et al. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9987–10043, 8 out. 2014.

MARSZEWSKI, M. et al. Semiconductor-based photocatalytic CO₂ conversion. **Materials Horizons**, v. 2, n. 3, p. 261–278, 2015.

MATSUI, M.; AKAOGI, M. Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Physical Properties of the Four Polymorphs of TiO₂. **Molecular Simulation**, v. 6, n. 4–6, p. 239–244, 1 maio 1991.

MÜLLER, U. **Inorganic structural chemistry**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

OLIVER, P. M. et al. Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 563–568, 1997.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 9, p. 1522–1529, 1 set. 1991.

RASKO, J.; SOLYMOSI, F. Infrared Spectroscopic Study of the Photoinduced Activation of CO₂ on TiO₂ and Rh/TiO₂ Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 29, p. 7147–7152, 1 jul. 1994.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. 1st. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2016.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 8 out. 2014.

SHEN, S. et al. Visible-Light-driven Photocatalytic Water Splitting on Nanostructured Semiconducting materials. **International Journal of Nanotechnology**, v. 8, p. 523–591, 1 maio 2011.

SHUTTLEWORTH, R. The Surface Tension of Solids. **Proceedings of the Physical Society. Section A**, v. 63, n. 5, p. 444–457, 1950.

SITTIG, C. E. **Charakterisierung der Oxidschichten auf Titan und Titanlegierungen sowie deren Reaktionen in Kontakt mit biologisch relevanten Modellösungen**. 1998. ETH Zürich, 1998.

SMITH, S. J. et al. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability. **American Mineralogist**, v. 94, n. 2–3, p. 236–243, 1 fev. 2009.

SOHN, Y.; HUANG, W.; TAGHIPOUR, F. Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO₂ reduction of Ti-oxide-based nanomaterials. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1696–1711, 2017.

THIEL, P. A.; MADEY, T. E. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. **Surface Science Reports**, v. 7, n. 6, p. 211–385, 1987.

WU, L. et al. Surface Segregation on Manganese Doped Ceria Nanoparticles and Relationship with Nanostability. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 51, p. 30187–30196, 26 dez. 2014.

WYNBLATT, P.; ROHRER, G. S.; PAPILLON, F. Grain boundary segregation in oxide ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2841–2848, 2003.

YUAN, L.; XU, Y.-J. Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels. **Applied Surface Science**, v. 342, p. 154–167, 2015.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9613–9644, 8 out. 2014.