



Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização

Luana de Brito Anton¹, Neila de Almeida Braga²

Submetido 06/01/2015 – Aceito 16/07/2015 – Publicado on-line 20/08/2015

Resumo

Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) têm sido muito estudadas recentemente devido às propriedades excepcionais que estas apresentam, as quais justificam sua aplicação em diversos campos da ciência e tecnologia. Um número expressivo de artigos explora os métodos utilizados para sintetizar as nanopartículas de TiO₂, assim como a caracterização e aplicação destas em vários campos tecnológicos e comerciais. Neste artigo, são revisados os trabalhos da literatura vigente que evidenciam os aspectos importantes relacionados à obtenção de nanopartículas de TiO₂ pelo método sol-gel. São abordados os parâmetros experimentais importantes como precursores, pH e temperaturas e tempos de tratamento térmico, com os respectivos resultados obtidos nas sínteses das nanopartículas para as condições especificadas. Foi realizado um levantamento das principais linhas de investigação e áreas de aplicação. O artigo destaca ainda uma revisão das técnicas de caracterização mais utilizadas para o estudo das características morfológicas e estruturais das nanopartículas de TiO₂, em especial a Difração de Raios X, a Espectroscopia de Espalhamento Raman, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Termogravimetria (TG) e a Adsorção de Nitrogênio por Brunauer, Emmet e Teller (BET).

Palavras-Chave: nanopartículas, dióxido de titânio, síntese, caracterização.

Abstract

Titanium dioxide nanoparticles (TiO₂) have been widely studied recently due to their exceptional properties, which justify their application in various fields of science and technology. A significant number of articles explores the methods applied to synthesize TiO₂ nanoparticles, as well as their characterization and application in various technological and commercial fields. In this article, we review the articles in current literature that highlight the important aspects related to obtaining TiO₂ nanoparticles by sol-gel method. Important experimental parameters are discussed, as precursors, pH and temperatures and times of the heat treatment, with the results obtained in the synthesis of the nanoparticles to the specified conditions. We also made a survey of the main research and application areas. The article also highlights a review of the most used characterization techniques for the study of the morphological and structural characteristics of TiO₂ nanoparticles, especially the X-ray Diffraction, Raman Scattering Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetry (TG) and Nitrogen Adsorption by Brunauer, Emmet and Teller (BET).

Key-words: nanoparticles, titanium dioxide, synthesis, characterization.

¹ Aluna de Iniciação Científica, Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química, Av. General Rodrigo Octávio, 6200, Japiim, CEP 69077-000, Manaus, Amazonas, Brasil, E-mail: luana_anton@hotmail.com

² Professora Adjunta no Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Av. General Rodrigo Octávio, 6200, Japiim, CEP 69077-000, Manaus, Amazonas, Brasil, E-mail: neilabraga@ufam.edu.br (autor para correspondência)

1. Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2) apresenta propriedades desejáveis para aplicações tecnológicas, tais como alta dureza (MAKKAR, 2014; WEI, 2014; GAIN, 2011; KIM, 2010), baixa reatividade química (LIU, 2014; MOHAPATRA, 2014; FERNÁNDEZ-WERNER, 2014; FENG, 2013), alto índice de refração (ZHANG, 2014; LIU, 2014; HUANG, 2015; TAO, 2013), biocompatibilidade, não toxicidade (SHI, 2013; ZHANG, 2013; AMNA, 2013; POMA, 2010) e semicondutância fotossensível (TAHIR, 2015; CHORIANOPOULOS, 2011; LEROY, 2011; ROBERT, 2007). Tais características, preferencialmente em sua fase anatase com grãos nanométricos e polimórficos, fazem com que seja um material atrativo em variadas aplicações.

As aplicações das nanopartículas de TiO_2 contam com uma vasta quantidade de opções. Na fotocatalise, o TiO_2 tem sido utilizado como fotocatalisador para a degradação de poluentes orgânicos na água, em função de sua capacidade de gerar radicais hidroxilas em meio aquoso (KHAOULANI, 2015; HORÁKOVÁ, 2014; COSTA, 2012; OLIVEIRA, 2011), na fotorredução de CO_2 a compostos orgânicos (DO, 2015; MAO, 2014; LI, 2014), na fotoquebra de água para produzir hidrogênio (BASHIRI, 2015; BARAKAT, 2014; PENG, 2012), na total ou parcial oxidação de orgânicos (GU, 2015; TAMIOLAKIS, 2015; LIN, 2012) e na destruição de materiais biológicos (XIAO, 2015; CHANG, 2015; DHANDAPANI, 2012).

Por apresentar grande capacidade de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, como citado anteriormente como uma das aplicações em fotocatalise, o TiO_2 é utilizado na área de biomateriais, já que tal característica propicia seu estudo para o tratamento de câncer (WANG, 2015; MAKUMIRE, 2014; JOMINI, 2012), tratamento antimicrobial (WEI, 2014; GAO, 2014; ALLAHVERDIYEV, 2011), e na biofabricação de próteses dentárias (ALVARENGA, 2013; SIMONI, 2013; NIINOMI, 2003) e ortopédicas (PARCHAROEN, 2014; CAO, 2013; BRAMMER, 2012).

Das aplicações do TiO_2 em células solares, pode ser citada sua utilização na construção dos fotoeletrodos (JHANG, 2015; SEBO, 2013; MALDONADO-VALDIVIA, 2013;

MAÇAIRA, 2013; MANECA, 2013; XI, 2011), que envolve os diversos tipos de materiais utilizando o TiO_2 . Além dessa, estudos estão sendo desenvolvidos empregando-se materiais orgânicos na construção de células solares (IKRAM, 2015; MAHESWARI, 2015; LIU, 2015), que apresentam vantagens como menor peso, baixo custo e flexibilidade mecânica.

As nanopartículas de TiO_2 podem ser utilizadas também na indústria e seus processos, e outros ramos de produção de materiais. Algumas dessas outras aplicações são o emprego como pigmentos (WARHEIT, 2013; SCALARONE, 2012; GAO, 2012; WANG, 2011), filtros ópticos (SCARISOREANU, 2013; KHAN, 2013; CAMPOS-LÓPEZ, 2012; EL-NAHASS, 2012), revestimentos antirrefletores (LEE, 2014; WANG, 2014; MIAO, 2013; NAGAMEDIANOVA, 2011), sensores químicos (ZHU, 2014; LYSON-SYPIEN, 2012; GARCÍA-BERRÍOS, 2011; RELLA, 2007) e materiais de esterilização (LIU, 2013; LAN, 2013; FILIPO, 2013; OH, 2011).

O presente trabalho tem como objetivo apresentar uma avaliação sistematizada da literatura sobre a síntese de nanopartículas de TiO_2 pelo método sol-gel, bem como os principais métodos empregados na caracterização destes nanomateriais e estudo de suas propriedades.

2. Metodologia

A presente revisão foi realizada a partir de um levantamento bibliográfico consultando-se as bases de dados SCIENCE DIRECT, WEB OF SCIENCE, SCOPUS, SCIELO e no conjunto de bases de dados do portal de periódicos disponível em www.capes.gov.br. Nestas ferramentas de busca, foram utilizadas como palavras-chave “ TiO_2 ”, “nanopartículas” e “sol-gel”.

3. O dióxido de titânio

Anatase, rutilo e brookita são as fases cristalinas do TiO_2 . Cada uma dessas formas alotrópicas possui diferentes parâmetros de rede e propriedades, descritos na Tabela 2. É importante definir a banda de energia E_g , que será mencionada mais a frente, que representa a lacuna entre a banda de valência ocupada de elétrons e a banda de condução vazia (LEVINE, 2012).

Tabela 1 – Propriedades do TiO₂

Fase	Sistema	Densidade (kg/m ³)	Parâmetros de rede (nm)			E _g (indireto) (eV)	E _g (direto) (eV)
			A	B	C		
Rutilo	Tetragonal	4230	0,4584	-	0,2953	3,00	3,37
Anatase	Tetragonal	3830	0,3733	-	0,937	3,21	3,53
Brookita	Romboédrico	4170	0,5436	0,9166	0,5135	3,13	3,56

Fonte: REYES-CORONADO (2008), DIEBOLD (2003).

Nos materiais semicondutores, a promoção dos elétrons entre bandas, da banda de valência para a banda de condução, pode ocorrer de forma direta ou indireta. Quando ocorre a absorção de um fóton que possui exatamente a energia E_g, a transição é direta. Quando a energia do fóton absorvido é diferente de E_g e envolve um fônon no processo de promoção do elétron, a transição é indireta (KITTEL, 2004). O TiO₂ na fase anatase ou rutilo é um semicondutor indireto, pois as transições indiretas ocorrem com maior frequência do que as diretas. Quanto à fase brookita, não há consenso se são as transições diretas ou indiretas que dominam a resposta óptica do material (REYES-CORONADO, 2008).

Pelo fato de que a estrutura eletrônica de bandas depende da posição dos átomos dentro da célula unitária do semicondutor, as fases anatase, rutilo e brookita do TiO₂ apresentam diferentes propriedades eletrônicas, já que suas estruturas eletrônicas são diferentes, explicando os diferentes valores encontrados na Tabela 2.

As estruturas cristalinas de cada uma das fases do TiO₂ estão representadas pelas Figuras 1A, B e C, onde são mostradas as imagens em perspectiva tridimensional das células unitárias das fases anatase, rutilo e brookita, respectivamente.

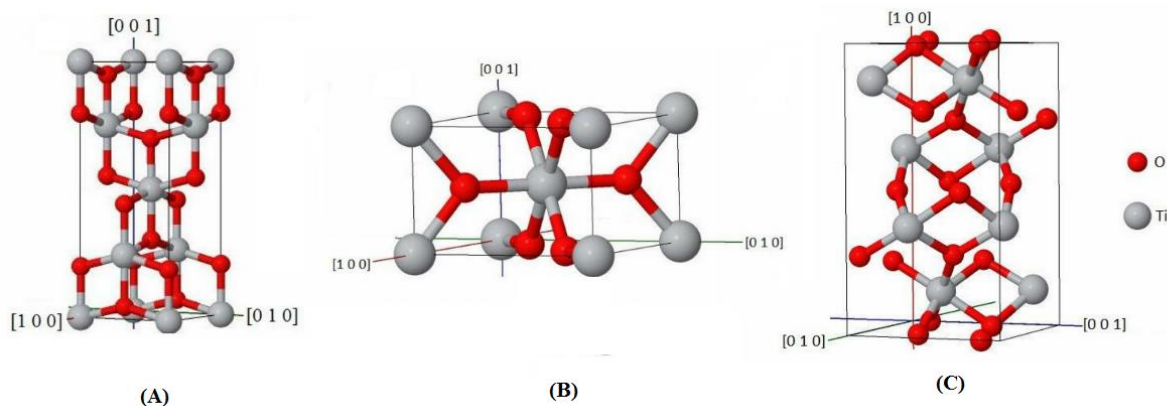


Figura 1 – Imagens em perspectiva tridimensional, obtidas pelo programa Jmol, das células unitárias das fases: (A) anatase, (B) rutilo e (C) brookita. (Imagens disponibilizadas por Fábio Lacerda Resende e Silva)

Com relação à transição entre as fases cristalinas do TiO₂, as seguintes sequências de transformações podem ser observadas: anatase → brookita → rutilo, brookita → anatase → rutilo, anatase → rutilo e brookita → rutilo.

A formação de determinada estrutura cristalina está diretamente relacionada com o método e as condições experimentais de síntese, e o tamanho inicial das partículas (ALTOMARE, 2014). Entretanto, as condições experimentais para a obtenção da fase cristalina brookita ainda

não são muito bem consolidadas na literatura, devido ao fato de que a mesma é metaestável e apresenta uma estrutura de baixa simetria. A formação desta fase é normalmente acompanhada por fases secundárias, tais como anatase e/ou rutilo. A formação da anatase é cineticamente favorecida, enquanto que o rutilo é a estrutura mais estável termodinamicamente (MANERA, 2012).

De forma geral, o diâmetro das nanopartículas de TiO₂ tem grande influência na



fase obtida. A fase anatase é termodinamicamente estável para diâmetros menores que 11 nm, a brookita é estável na faixa de 11 nm a 35 nm, enquanto que a fase rutilo é estável para diâmetros maiores que 35 nm (KITAYAKARN, 2013).

A temperatura de transição da fase anatase para a fase rutilo apresenta variações na literatura, sendo encontrados valores que indicam tal transformação prioritariamente acima de 700 °C (CHOUDHURY, 2014; MATHPAL, 2013; GHANBARY, 2012). Com relação à temperatura de transição da fase brookita para a fase rutilo, esta definição está sendo desenvolvida na literatura, em que alguns exemplos dessa ocorrência podem ser citados. Altomare (2014) cita em seu trabalho obtenção de nanopartículas de TiO₂ na fase brookita, sendo esta fase a única presente, em que não houve necessidade de procedimentos que envolvam condições extremas de altas temperaturas e pressão, cujos valores foram definidos em 100 °C por 48 h de tratamento térmico em estufa e pressão atmosférica. Bhave (2007) também obteve nanopartículas de TiO₂ unicamente na fase brookita, em que os parâmetros determinantes para tal ocorrência foram a temperatura e tempo de tratamento térmico, de 83 °C e 15 horas, respectivamente, além da concentração de ácido clorídrico (HCl) de 0,3 mol/L necessária para a obtenção da fase desejada. Cassaignon (2007) relata que tanto a fase brookita quanto rutilo frequentemente requerem condições drásticas de altas temperaturas e pressões. Kityakarn (2013) observou em seu trabalho, sintetizando nanopartículas de TiO₂ a 550 °C com superfícies não dopadas e dopadas com diferentes concentrações de cério (Ce), que o aumento da concentração de dopagem proporcionou a transformação da fase cristalita rutilo em brookita, sendo que tais nanopartículas apresentaram tamanhos menores, o que corrobora com a influência do diâmetro cristalino na obtenção da fase.

4. Síntese de TiO₂

A preparação de nanopartículas de TiO₂ envolve uma gama de trabalhos científicos que englobam três aspectos principais: a síntese, a modificação da superfície com metais e a aplicação dessas nanopartículas nas mais diversas áreas do conhecimento.

A síntese consiste na etapa de variação de parâmetros importantes que serão determinantes na definição das características morfológicas, estruturais e físico-químicas das nanopartículas. Para a síntese, vários são os métodos empregados, sendo um destes o método sol-gel, comumente utilizado pelas vantagens que apresenta, que serão citadas mais à frente. A preparação de nanopartículas com superfícies modificadas pela incorporação de metais é de grande interesse devido à expectativa por novas propriedades que apresentem vantagens em determinadas aplicações. A modificação das superfícies proporciona alteração principalmente na área superficial das nanopartículas e na porosidade das amostras, e essas modificações irão possibilitar diferentes comportamentos de acordo com o emprego especificado.

O método sol-gel é amplamente utilizado para síntese de nanopartículas por ser uma técnica viável ambientalmente, de baixo custo, que possibilita a obtenção de pós em escala nanométrica, distribuição de tamanho estreita e com uma homogeneidade química satisfatória. Os benefícios da síntese de nanopartículas de TiO₂ pelo método sol-gel incluem a obtenção de cristais nanométricos com alta pureza em baixas temperaturas, possibilidade de controle estequiométrico do processo, e produção de materiais homogêneos (YOU, 2014; BRAGA, 2014).

O método baseia-se no preparo e manipulação controlada de suspensões coloidais, que são partículas de dimensão nanométrica, o que pode gerar uma ampla variedade de composições e morfologias pela variação de alguns parâmetros experimentais como concentração do precursor e temperatura de preparo.

No método sol-gel ocorrem as reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). Entende-se por sol uma dispersão estável de partículas coloidais em uma fase dispersante contínua. O termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura tridimensional organizada de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (BRAGA, 2014).

íons H^+ presentes no meio reacional. Entretanto, esta modificação de pH irá contribuir para que os íons OH^- presentes na solução sejam eliminados na etapa de condensação mais rapidamente, contribuindo para o aumento da velocidade de formação do precipitado de TiO_2 .

Todos os parâmetros citados acima, como secagem, temperatura e pH, além de outros como concentração do precursor e quantidade de água são em conjunto determinantes para a estrutura cristalina final e o tamanho final das partículas, podendo ser ajustados de acordo com o que se deseja obter.

Com relação à dopagem do TiO_2 com metais, podem ser citados o níquel (Ni), ferro (Fe), prata (Ag), manganês (Mn), cobalto (Co), etc. que abrem a possibilidade de mudar a estrutura eletrônica das nanopartículas de TiO_2 , alterando a sua composição química e propriedades ópticas, fazendo com que seja possível aplicá-lo diretamente em funções específicas. Algumas aplicações, com base na literatura, relacionadas à dopagem da superfície das nanopartículas de TiO_2 com os metais citados serão descritas a seguir.

3.1. Níquel

Rajamannan (2014) utilizou a rota sol-gel modificada para síntese de nanopartículas de TiO_2 com superfícies dopadas com diferentes porcentagens em massa (4%, 8%, 12% e 16%) contendo Ni. O objetivo foi a otimização das propriedades ópticas apresentadas pelas nanopartículas superficialmente modificadas com o metal. É descrito no trabalho que quando a superfície do TiO_2 é dopada por íons metálicos, surgem novas bandas de absorção na região do infravermelho, e aumenta-se a banda de energia quando comparada com TiO_2 não-modificado. Sendo assim, as nanopartículas apresentam melhoras principalmente na atividade fotocatalítica, que é um dos principais focos de estudo do TiO_2 .

Segundo Yadav (2014) a maior parte dos estudos de fotocatalise utilizando o TiO_2 são realizados a partir de radiações UV, sendo assim, foi estudado no trabalho o TiO_2 com superfícies dopadas com Ni na inativação fotocatalítica de bactérias patogênicas, a partir dessas radiações UV, em que se obteve uma diminuição substancial no número de bactérias. Além disso, a diminuição da intensidade de fotoluminescência com o aumento da dopagem com o metal revelou uma

maior inativação fotocatalítica e menor taxa de recombinação dos transportadores de carga fotogerados. Os resultados apresentados no trabalho comprovam que a aplicação de nanopartículas de Ni- TiO_2 são promissoras para a fotocatalise na área biomédica e de desinfecção ambiental.

Realizando a síntese de nanopartículas de TiO_2 através do método sol-gel, Karthik (2010) verificou as influências das várias concentrações de dopagem da superfície das nanopartículas com Ni nas suas propriedades dielétricas. Como resultado do trabalho, a dopagem proporcionou diminuição na constante dielétrica do material, afetando conseqüentemente a condutividade de corrente alternada das nanopartículas, pela dispersão do grão e a tensão da estrutura interna com o aumento da concentração de Ni.

3.2. Ferro

Delekar (2012) sintetizou nanopartículas de TiO_2 com superfícies dopadas contendo diferentes concentrações molares de Fe (0,0 a 3,0% em mols) e estudou os efeitos causados, com base nas propriedades das nanopartículas a partir da eficiência na conversão fotocatalítica de p-nitrobenaldeído a ácido p-nitrobenzóico, bem como na fotodegradação do corante orgânico Rodamina 6G. Estes estudos revelaram a maior taxa fotocatalítica para 3,0% em mols de nanopartículas Fe- TiO_2 em comparação com a de menor teor de Fe. Esta melhoria significativa no desempenho fotocatalítico em 3,0% em mols de nanopartículas de TiO_2 dopadas com Fe foi atribuída principalmente à diminuição do gap de energia.

Empregando igualmente o método sol-gel, Nasralla (2013) dopou a superfície das nanopartículas de TiO_2 com diferentes porcentagens em massa de íons de Fe (1%, 3%, 5%, 8% e 10%). O estudo das amostras revelou que a dopagem com Fe pode elevar a produção de hidrogênio de uma forma eficiente, além de o material poder ser utilizado em dispositivos de rotação que permitem a criação de sistemas que consomem menor energia, mantendo e transferindo grandes quantidades de informação, dependendo da combinação única de propriedades ferromagnéticas do Fe.

A partir do método de síntese sol-gel catalisado por ácido, Elghniji (2013) produziu nanopartículas de TiO_2 com superfícies dopadas com diferentes porcentagens em massa atômica de



Fe^{3+} . Foram produzidos filmes de TiO_2 a partir das nanopartículas sintetizadas, utilizando uma técnica de revestimento por imersão. Os autores observaram no trabalho que os filmes de TiO_2 dopados com Fe^{3+} desempenham um papel intermediário na separação de pares de elétron/lacuna e aumentam a resposta de fotocorrente do filme sob irradiação de luz UV. Obtiveram ainda que catalisadores de TiO_2 dopados com Fe^{3+} podem ser empregados como estruturas de sensores optoeletrônicos altamente sensíveis.

3.3. Prata

Suwarnkar (2014) utilizou o método ultrassônico controlado e energeticamente eficiente para a síntese de nanopartículas de TiO_2 com superfícies dopadas contendo diferentes concentrações molares de Ag. O trabalho estudou o aumento da eficiência de degradação do alaranjado de metila por essas nanopartículas, utilizadas como fotocatalisadores através da radiação UV. Como resultado do trabalho, os autores observaram que a eficiência de degradação aumentou gradualmente com o aumento da dopagem, encontrando a maior eficiência em 0,25% em mols de Ag. Neste valor de dopagem, a captura dos elétrons fotoinduzidos que são transferidos para o oxigênio adsorvido na superfície do TiO_2 mostrou-se mais eficaz. É citado no artigo que o excesso de prata pode cobrir a superfície do TiO_2 levando a uma diminuição na concentração de portadores de carga fotogerados, diminuindo assim o desempenho fotocatalítico. A dopagem de 0,25% em mols de Ag- TiO_2 diminuiu a banda de energia de 3,20 eV para 2,98 eV, e a eficiência de degradação foi de 99,5% do alaranjado de metila.

A fim de estudar a resposta óptica dos filmes finos de TiO_2 , Ivanova (2013) utilizou a rota sol-gel, obtendo filmes de Ag- TiO_2 a diferentes temperaturas de tratamento térmico, em dois ambientes, com oxigênio e com nitrogênio. A resposta óptica esperada com a dopagem da superfície dos filmes foi confirmada através da absorção na faixa do espectro visível, além da diminuição do gap de energia que proporciona o aumento dessa absorção devido ao efeito de plasma. O trabalho sugere que os filmes de Ag- TiO_2 são de grande interesse pois manifestam propriedades fotocromáticas, tornando possível sua aplicação para armazenamento de

informações, display, janelas inteligentes e interruptores.

Através do método de redução fotoquímica de nitrato de prata, Liga (2011) produziu nanopartículas de TiO_2 com superfícies dopadas com Ag. O foco do trabalho foi o estudo da inativação de vírus em meio aquoso por essas nanopartículas. Como resultado, os autores observaram que houve aumento da eficiência de inativação do vírus com o aumento do teor do metal, sendo tal resultado atribuído ao aumento da produção de radicais hidroxila livres que aumentam a inativação viral. O artigo descreve que além de facilitar a separação de carga, a Ag aumenta a fotocatalise do TiO_2 , interagindo diretamente com os microorganismos e proporcionando maior área de superfície para adsorção.

3.4. Manganês

Praveen (2014) utilizou a rota sol-gel de síntese para a produção de nanopartículas de TiO_2 cujas superfícies foram dopadas com Mn em diferentes porcentagens de massa atômica (4%, 8%, 12% e 16%), para estudo da melhora nas propriedades ópticas do material. O trabalho apresentou como resultado que o tamanho do cristalito, constantes de rede e volumes celulares aumentaram com o aumento da porcentagem de dopagem com o metal. Além disso, a síntese de 12% Mn- TiO_2 apresentou a maior banda de energia comparada às outras sínteses, sendo definida esta como a porcentagem ideal de dopante. Os estudos do artigo indicam que as nanopartículas de Mn- TiO_2 podem ser consideradas como potencial candidatas para a fabricação de semicondutores e dispositivos optoeletrônicos.

Shalan (2013) utilizou eletrodos de TiO_2 dopados com os metais Mn e Co, obtidos através do método hidrotermal de síntese, para a produção de células solares sensibilizadas por corante, que têm atraído grande interesse para a conversão de luz solar em eletricidade com baixos custos e alta eficiência. Os resultados experimentais do trabalho indicaram que o teor de metal dopado na superfície das nanopartículas desempenha um papel importante nas propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo. Entretanto, o estudo conduziu à conclusão de que o material dopado apresentou um desempenho inferior quando comparado ao TiO_2 não-modificado,

devido ao aumento nas densidades de estado e diminuição da adsorção.

Partindo do método sol-gel de síntese de fotocatalisadores de TiO₂ com superfícies dopadas com Mn, Binas (2012) estudou a atividade fotocatalítica das nanopartículas na degradação do azul de metileno. A proporção molar estabelecida entre o dopante (Mn) e as partículas de TiO₂ foi de 0,1:100. O pó obtido na síntese foi posteriormente misturado com material de enchimento de calcário (5% e 10%) para a fotocatalise na degradação de contaminantes inorgânicos, utilizando como radiação os raios UV e luz visível. Como resultado, obtiveram no trabalho uma taxa de redução de 99% dos contaminantes sob 25 minutos de radiação UV e 45 minutos de radiação da luz visível, demonstrando alta eficiência do fotocatalisador.

3.5. Cobalto

Alamgir (2014) sintetizou nanoestruturas de TiO₂ com superfícies dopadas com 5% de Co, através do método sol-gel em meio ácido. Neste trabalho obteve-se nanoestruturas de Co-TiO₂ com alta porosidade, na forma flores esféricas. Segundo o artigo, o crescimento das nanoestruturas com formato de flor esférica através da aglomeração das partículas pode ser afetado por fatores como a temperatura e o tempo de tratamento térmico, a concentração dos íons do metal e de titânio, e as lacunas de oxigênio. Como resultado, os autores citaram a grande área superficial das nanoestruturas sintetizadas e uma possível apropriada propriedade de detecção de gás, devido à sua porosidade.

Utilizando da mesma forma a técnica sol-gel, Samet (2013) sintetizou nanopartículas de TiO₂ cujas superfícies foram dopadas com Co²⁺, para que fosse estudado o efeito da dopagem nas propriedades estruturais e ópticas dos pós obtidos. Os autores obtiveram como resultado do trabalho uma redução geral no nível da banda de energia das amostras dopadas em comparação ao TiO₂ puro. Além disso, os resultados experimentais indicaram que a dopagem do metal, através da inserção dos íons Co²⁺ na rede cristalina do TiO₂ inibe o crescimento dos cristais e retarda a transformação da fase anatase para rutilo. Foi observada também uma boa adsorção da luz visível após a dopagem do material.

Com o objetivo de analisar a característica de luminescência de nanopartículas de TiO₂, tanto antes como depois da dopagem com Co,

Choudhury (2012) sintetizou-as pelo método sol-gel. O trabalho correlacionou o efeito da concentração de dopante com a intensidade dos picos de emissão da radiação UV e visível. Como resultado, os autores observaram diminuição na intensidade de emissão das radiações, indicando menor recombinação dos portadores de carga, devido à presença de centros não radiativos e baixa cristalinidade das amostras dopadas. Além disso, é citada a diminuição do gap de energia, proporcionando aplicação do material em fotocatalise.

4. Parâmetros experimentais e resultados obtidos na síntese de nanopartículas de TiO₂ pelo método sol-gel

Nanopartículas de TiO₂ pelo método sol-gel podem ser obtidas de diversas formas, variando-se os parâmetros de síntese tais como precursor, solvente, tempo e temperatura de secagem e de tratamento térmico. A seguir, serão apresentados alguns trabalhos onde foram realizadas sínteses variando-se estes parâmetros e os respectivos resultados obtidos nas técnicas de caracterização. É válido acrescentar que na maioria dos trabalhos, a obtenção da fase cristalina anatase do TiO₂ tem sido privilegiada pois suas características apresentam maiores vantagens nas aplicações de interesse, portanto, a maior parte dos trabalhos citados tem foco na síntese desta fase especificamente, e as demais fases, rutilo e brookita, serão mencionadas de maneira menos enfática.

Ghamsari (2013), produziu nanopartículas de TiO₂ utilizando como precursor o isopropóxido de titânio, sendo adicionado ao precursor 2-propanol em uma proporção molar de 1:3. A amostra obtida foi calcinada a diferentes temperaturas, obtendo-se um tamanho de partícula de 6,6 nm a 200 °C e 22 nm a 400 °C. Na termogravimetria (TG) observou-se uma perda de massa total de 20%, em dois estágios, sendo o primeiro entre 25 °C e 80 °C, devido à evaporação da água, e o segundo entre 80 °C e 500 °C, devido à eliminação da matéria orgânica. A difração de raios X (DRX) indicou o início da transformação da fase anatase para rutilo em 400 °C, e a transformação completa ocorreu em 800 °C. Procedimento similar foi feito por Hatat-Fraile (2013), no qual as etapas do método sol-gel foram realizadas em um reator para a otimização dos procedimentos.

Utilizando o tetraisopropóxido de titânio como precursor e álcool isopropílico como solvente, Mutuma (2015) sintetizou nanopartículas de TiO₂ a partir da rota sol-gel. No procedimento experimental, 30 mL do precursor foram misturados com 30 mL do solvente, sendo a mistura agitada por 20 minutos. A solução foi então aquecida a 80 °C por 5 horas e depois resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, o pH das soluções foi controlado adicionando-se hidróxido de sódio ou ácido nítrico, ambos com concentração de 1 M, para obter sóis com pH de 2, 4, 7 e 9. A transformação sol para gel foi feita a temperatura ambiente por 24 horas e após lavagem com água destilada e enxague com etanol, secos por 12 horas a uma temperatura de 100 °C. O tratamento térmico ocorreu a temperaturas de 200, 600 e 800 °C. Na análise dos resultados obtidos, os autores observaram pelos difratogramas de raios X a presença das fases anatase e brookita prioritariamente, tendo havido ocorrência da fase rutilo em menor proporção apenas nas temperaturas de 600 °C com pH = 2, e 800 °C com pH = 2 e pH = 9.

Pela adição de 2-propanol a isorpropóxido de titânio foi desenvolvida a síntese de nanopartículas de TiO₂ por Rajamannan (2014). Nesta síntese, o precipitado foi formado durante a mistura do precursor e solvente que permaneceram sob forte agitação por 5 horas. A amostra foi filtrada e lavada com água deionizada para eliminação de impurezas e o precipitado obtido foi seco em estufa a 80 °C por 5 horas. Finalmente, a amostra foi calcinada a 500 °C por 5 horas. O tamanho de partícula determinado por DRX foi de 15,31 nm, havendo a predominância da fase anatase.

Naghibi (2014) também utilizou o isopropóxido de titânio como precursor e 2-propanol como solvente. Entretanto, variou o pH para comparação dos resultados, tendo este sido estabelecido a partir da adição de ácido clorídrico em 1,5, para a fase da hidrólise de formação do sol, e aumentado para valores de 7, 9, 10 e 11, ao ser adicionada trietilamina, durante o restante do processo. O tratamento térmico foi realizado através do método hidrotérmico em diferentes temperaturas de 100 °C, 130 °C, 160 °C e 200 °C pelos períodos de tempo de 8, 12, 18 e 24h. A partir da caracterização por DRX, os autores obtiveram como resultados de tamanhos de partículas entre 3,9 e 18 nm e cristalinidade entre 62 e 98%. Os resultados obtidos foram

justificados pela variação de pH, de temperatura e de tempo de tratamento térmico, de forma que o aumento desses fatores contribuiu para o aumento tanto do tamanho de partículas quanto da cristalinidade. Naghibi (2013) realizou síntese através de um procedimento similar ao utilizado anteriormente para a obtenção de nanopartículas de TiO₂, fixando o pH = 9 durante toda a síntese, em que as nanopartículas de TiO₂ obtidas foram modificadas com dispersantes.

Utilizando-se dois tipos de precursores, isorpropóxido de titânio e n-butóxido de titânio, e três tipos de solventes: metanol, etanol e isopropanol, em diferentes concentrações molares, Behnajady (2011) preparou nanopartículas de TiO₂ que foram submetidas a diferentes condições de tratamento térmico. A proporção molar foi estabelecida em 1:65:1 para precursor:H₂O:solvente. As amostras obtidas foram submetidas a temperaturas de calcinação de 350 °C, 450 °C e 750 °C. A partir dos resultados, foram comparados através da técnica DRX os tamanhos de partícula e a porcentagem de cada fase cristalina do TiO₂ de acordo com os diferentes precursores, solventes e temperaturas de calcinação. Os resultados mostrados neste trabalho estão apresentados na Tabela 3, onde A refere-se à fase anatase e R à fase rutilo. A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou como resultado partículas menores que 15 nm, o que está de acordo com o obtido na DRX, e a partir da análise pelo modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET) obtiveram o resultado de 99,71 m²/g de área superficial.

A partir do precursor butóxido de titânio e do solvente álcool anidro, Yang (2006) sintetizou nanopartículas de TiO₂ pelo método sol-gel, estabelecendo a proporção molar de 1:1 e mantendo o pH = 3. A solução foi submetida ao processo de envelhecimento por 24 horas à temperatura ambiente e posteriormente ocorreu a secagem em estufa a 100 °C por 12 horas. Por fim, as amostras foram calcinadas a 500 e 650 °C por 2 horas. Pela equação de Scherrer, foi possível calcular o tamanho das partículas com dados de DRX, obtendo-se os valores de 16 nm com total predominância da fase anatase e 47,8 nm com mistura das fases anatase e rutilo para as respectivas temperaturas de calcinação 500 e 650 °C. A análise do MEV para as partículas calcinadas a 500 °C determinaram um tamanho de partícula de 20 nm, concordando com o obtido na DRX. Yeh (2013) realizou procedimento similar,

utilizando o mesmo precursor e n-butanol como solvente, entretanto foi realizada a dopagem da

superfície das nanopartículas com Fe₃O₄ para fins de atividade antimicrobiana.

Tabela 2 – Porcentagem de fase cristalina e tamanho de partícula.

Precursor	Isopropóxido de titânio n-butóxido de titânio	% de cada fase	Tamanho de partícula (nm)
		A: 95, R:5	A: 15, R:12
Solvente	Metanol	A: 95, R:5	A: 15, R:12
	Etanol	A: 44, R: 56	A: 20, R:21
	Isopropanol	A: 35, R: 65	A: 29, R:22
Temperatura (°C)	350	A: 100, R: -	A: 5, R: -
	450	A: 95, R:5	A: 15, R:12
	750	A: 100, R: -	A: -, R:22

Fonte: BEHNAJADY, 2011 (MODIFICADA).

Farbod (2011) sintetizou TiO₂ em escala nanométrica através do método sol-gel utilizando como precursor o tetra n-butyl titanato, que foi adicionado à água deionizada em uma proporção molar fixada em 1:10. O pH do meio foi ajustado para 7, indicando um ambiente neutro. A amostra obtida foi seca em estufa a 50 °C pelo período de 10 horas e posteriormente submetida à calcinação a diferentes temperaturas de 350, 400, 550, 600, 700, 800 e 900 °C por duas horas. Caracterizando as amostras obtidas por DRX, os autores obtiveram como resultado a presença apenas da fase anatase nas temperaturas de 350 e 400 °C, mistura das fases cristalinas anatase e rutilo nas temperaturas de 550, 600 e 700 °C, sendo as proporções da fase anatase respectivamente 71,5%, 61,5% e 5,9%, e apenas fase rutilo para as temperaturas de 800 e 900 °C, indicando que a temperatura de transição de fase anatase-rutilo está entre 700 e 800 °C. Foi calculado o tamanho de partícula para as temperaturas 400, 550 e 800 °C, obtendo como resultado 34 nm, 39 nm e 51 nm respectivamente.

Foi sintetizado, por Grujić-Brojčín (2014), TiO₂ na fase cristalina anatase e em escala nanométrica utilizando-se o método sol-gel a partir do tetracloreto de titânio como precursor e água destilada como solvente em uma proporção molar 1:30, utilizando o hidróxido de amônia para controle de pH, para que a síntese ocorresse em meio básico. Após 5 horas de agitação, a solução foi filtrada e lavada para a remoção dos íons cloreto, e em seguida seca em estufa a 280 °C. Posteriormente, a amostra foi calcinada a 550 °C por 7 horas. Os autores obtiveram como resultado partículas com tamanho cristalino de 15 nm, de

acordo com o DRX, e a análise por esta técnica mostrou a existência de 10% da fase brookita na amostra com tamanho cristalino de 58 nm. A área superficial específica foi determinada por BET, obtendo-se um valor de 58 m²/g. A partir da espectroscopia Raman, os autores observaram que a banda do espectro das nanopartículas de TiO₂ variou entre 2300 e 4000 cm⁻¹, intervalo que continha os picos mais intensos da fase anatase.

Utilizando-se um outro tipo de precursor, Kapusuz (2013) produziu pelo método sol-gel partículas nanométricas de TiO₂. O precursor utilizado foi etóxido de titânio Ti(OC₂H₅)₄ dissolvido em etanol (C₂H₅OH), tendo o sistema sido mantido sob agitação por 30 minutos. Para a cristalização, a amostra foi submetida a um processo de envelhecimento por 8 dias a temperatura ambiente, e posteriormente seca em estufa a 100 °C por 3 dias. Finalmente, foi calcinada a 500 °C por 3 horas. Na análise DRX, os autores obtiveram como resultado apenas a fase cristalina anatase, com tamanho de partícula de (31 ± 15) nm.

Mais uma rota de síntese utilizando-se o método sol-gel foi realizada por Praveen (2014) para obtenção de TiO₂ nanométrico, em que o precursor utilizado foi o ortotitanato tetra-isopropílico que foi dissolvido em álcool isopropílico em uma proporção volumétrica de 1:9, sendo adicionada também água deionizada à solução. O gel obtido foi seco em estufa a 100 °C pelo período de 6 horas e em seguida submetida ao tratamento térmico em uma mufla por 4 horas, com diferentes temperaturas de 450 e 750 °C. A análise dos difratogramas de raios X detectou

picos apenas da fase anatase e o tamanho de partícula foi calculado em 15,31 nm.

Wetchakun (2012) sintetizou nanopartículas de TiO₂ pelo método sol-gel modificado, com o objetivo de controlar a taxa de difusão das reações de hidrólise e condensação. A solução homogênea foi preparada dissolvendo-se isopropóxido de titânio em ácido nítrico em uma proporção molar definida em 1:12,5. Tal solução foi aderida a uma membrana de celofane e suspensa por 1 hora em uma solução contendo EDTA e amônia, sendo esta etapa a responsável pelo controle da taxa de difusão das reações. Após este processo, a suspensão de partículas foi centrifugada, lavada com água deionizada e seca em estufa a 60 °C por 24 horas. Por fim, a amostra foi calcinada em um forno com variação de temperatura entre 400 e 700 °C por 3 horas. Através das técnicas de DRX e BET, obteve-se como resultado os respectivos tamanhos de partícula das fases cristalinas presentes e área superficial para as temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C: 9 nm (anatase), 11,9 nm (rutilo) e S = 97 m²/g; 12,79 nm (anatase), 25,57 nm (rutilo) e S = 74 m²/g; 43,68 nm (rutilo) e S = 25 m²/g; 80,62 nm (rutilo) e S = 24 m²/g. Como resultado do trabalho, a membrana celofane utilizada possibilitou um menor tamanho de partícula,

exatamente pelo maior controle das reações de hidrólise e condensação.

5. Técnicas de caracterização

5.1. Difração de raios X (DRX)

A DRX é utilizada para se obter características estruturais de materiais e permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de sínteses. Para a análise dessas características, são utilizados feixes de raios X, com comprimentos de onda bem definidos, os quais são da mesma ordem do espaçamento interatômico em sólidos.

A estrutura cristalina apresenta arranjo atômico de células unitárias ao longo de toda a amostra, desta forma, as relações de fases entre os espalhamentos dos feixes tornam-se periódicas, e os efeitos da difração podem ser observados em vários ângulos. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração vão depender da diferença de caminho percorrido pelos feixes e do comprimento de onda da radiação incidente. Tal condição é expressa pela lei de Bragg, definida pela equação $n\lambda = 2d \sin\theta$, em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n à ordem de difração, d à distância interplanar e θ ao ângulo de incidência dos raios X.

Tabela 3 – Dados dos índices de difração dos picos característicos das três fases cristalinas do TiO₂.

Fase Cristalina	2θ	Int	(h k l)
Anatase (A)	25,304	999	1 0 1
	33,454	431	1 1 0
	38,566	36	1 1 2
	48,037	119	2 0 0
	55,061	146	2 1 1
Brookita (B)	31,146	60	2 1 1
	27,495	999	1 1 0
Rutilo (R)	36,154	441	1 0 1
	41,326	169	1 1 1
	54,442	447	2 1 1

Fonte: JCPDS, 2002.

A principal aplicação da DRX refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, e as densidades de átomos ou elétrons ao longo de cada plano cristalino são características específicas e únicas de cada substância cristalina, tornando-se mais prática sua identificação (BORCHADT-OTT, 2012).

Para a caracterização do TiO₂, este apresenta pico e intensidade de acordo com sua fase cristalina. Tais características estão descritas na Tabela 4, cujos dados foram obtidos através da base de dados (JCPDS, 2002), onde podem ser analisados para cada fase o valor correspondente a duas vezes o ângulo de difração dos raios X (2θ), a intensidade do pico (Int) e os índices de Miller (h k l) correspondentes aos planos de difração. A

partir do gráfico obtido pelos difratogramas de raios X, é possível calcular o tamanho das partículas, sendo identificadas também quantas e quais fases cristalinas estão presentes na amostra e suas frações molares. O diâmetro médio do cristalito (D) é determinado pela equação de Scherrer (3):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{hkl}} \quad (3)$$

Em que K é constante igual a 0.89, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura à meia altura do pico e θ o ângulo de Bragg obtido através do difratograma. É importante enfatizar que o cálculo do D é uma estimativa e não um cálculo exato.

A fração molar das fases rutilo (X_{rutilo}) e anatase (X_{anatase}) pode ser calculada pela seguinte equação (4):

$$X_{\text{rutilo}} = \left(1 + K \left(\frac{I_A}{I_R} \right) \right)^{-1} e \quad (4)$$

$$X_{\text{anatase}} = 1 - X_{\text{rutilo}}$$

Em que I_A é a intensidade de difração do plano cristalino (1 0 1) da fase anatase e I_R é a intensidade de difração do plano cristalino (1 1 0) da fase rutilo. A constante empírica K foi determinada via análise de DRX de pós com proporções das fases puras da anatase e do rutilo, sendo igual a 0,79 (WANG, 2012).

Khan (2010) obteve através da análise das nanopartículas de TiO_2 pelo DRX, valores de ângulos 2θ iguais a 25.3, 38.0, 48.3, 54.8, 55.8, 62.58, 67.21, 68.79 e 75.18, tais valores correspondentes à fase cristalina anatase, que foi predominante nas duas variações de temperatura de calcinação consideradas, 400 e 600 °C. Encontraram-se os valores de tamanho de partícula através da fórmula de Scherrer, obtendo como resultado tamanhos de 15 a 20 nm para a temperatura de 400 °C e 40 a 60 nm para a temperatura de 600 °C.

Lu (2013) caracterizou por DRX as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas, observando a predominância exclusiva da fase anatase até a temperatura de 500 °C, em que a presença da fase rutilo foi detectada. Utilizando-se a fórmula de Scherrer, obteve-se o valor de tamanho das nanopartículas de 12,2 nm para a temperatura de 300 °C.

Leong (2014) obteve a partir da DRX picos 2θ correspondentes a 25.25° (1 0 1), 47.98° (2 0 0), 53.59° (1 0 6), 37.82° (0 0 4) e 62.36° (2 1 5), todos estes relacionados unicamente à fase

anatase das nanopartículas de TiO_2 . Além disso, observações da ausência da difração dos picos em $2\theta = 27.5$ (1 1 0) e 30.8 (1 2 1), relacionados às fases rutilo e brookita, respectivamente, confirmam que as nanopartículas de TiO_2 são puramente fase anatase. O cálculo do tamanho das nanopartículas foi feito por meio da fórmula de Scherrer, obtendo um valor de 14,8 nm.

Um método de estudo dos dados referentes aos difratogramas obtidos por DRX é o refinamento de Rietveld ou método de Rietveld (MR), que tem como característica fundamental a simulação do perfil difratométrico do material cristalino, partindo de parâmetros estruturais das fases componentes de uma amostra, permitindo que maiores informações sejam obtidas dos difratogramas. O perfil difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais, cujas características dos picos como altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal (YOUNG, 2002).

Os requisitos básicos para o refinamento pelo MR são medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ , um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal, um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg, e informações do instrumento. É válido acrescentar que alguns parâmetros como tempo de contagem usado, grau de orientação preferencial e o número de parâmetros refinados são importantes para o MR, devendo ser escolhidos de forma a promoverem melhores resultados de análise (ARAÚJO, 2007).

Basicamente, o refinamento é conduzido para detalhar as difrações do DRX e confirmar seus resultados por meio de gráficos. Para isto, são citados na literatura diversos programas computacionais, tais como o Fullprof, Rietan, DBWS e GSAS (NKEMA, 2013; NOGITA, 2013; IBIAPINO, 2013; SIDEY, 2010).

5.2. Espectroscopia Raman

A técnica de espalhamento Raman consiste no espalhamento inelástico dos feixes de luz, onde a frequência da luz incidente e espalhada são diferentes. A Espectroscopia Raman é uma técnica fotônica, que permite a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos em poucos segundos, fornecendo informações químicas e estruturais do material (LARKIN, 2011).

Tal método é importante na caracterização de materiais à base de TiO₂ pois permite a diferenciação das fases cristalinas anatase, rutilo e brookita, já que cada uma destas apresenta bandas

características nos espectros Raman (MOLEA, 2014; MATHPAL, 2013).

Os picos característicos de cada fase cristalina do TiO₂ estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 4 – Picos característicos de cada fase cristalina do TiO₂.

FASE CRISTALINA	BANDAS CARACTERÍSTICAS (cm ⁻¹)
Anatase	144 (E _g), 196 (E _g), 396 (B _{1g}), 518 (A _{1g} + B _{1g}) e 641 (E _g)
Rutilo	142 (B _{1g}), 410, 445 (E _g), 610 (A _{1g}) e 826 (B _{2g})
Brookita	155, 247, 414, 636 (A _{1g}), 215, 323, 414, 503 (B _{1g}), 366, 426, 585 (B _{2g}) e 387 (B _{3g})

Fonte: BOLOKANG, 2015, SANTOS, 2015, APOSTOLOVA, 2014, SUGAPRIYA, 2013, MATHPAL, 2013, XIE, 2009.

A forma de análise dos dados obtidos é o espectro Raman, que consiste em um gráfico de deslocamento Raman (cm⁻¹) versus intensidade (u.a.). O deslocamento Raman relaciona a mudança de frequência da luz espalhada em relação à frequência da luz incidente. Cada espécie química apresenta um espectro único, o que permite que sua identificação seja possível.

A partir da Espectroscopia Raman é possível obter dados quantitativos para determinar o tamanho dos cristaltos. Para isso, é utilizado o modelo de confinamento de fônons, em que é determinado um perfil Raman que tem dependência do tamanho dos nanocristais (*d*).

No modelo Campbell para nanocristais esféricos de espalhamento de primeira ordem, para determinar *d*, os coeficientes da equação são descritos a partir das expressões em (5) e (6):

$$|C(0, q)|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right) \quad (5)$$

A intensidade Raman resultante *I*(ω) é a superposição das contribuições das curvas Lorentzianas ao longo de toda a zona Brillouin,

$$I(\omega) = \int_{BZ} \frac{|C(0, q)|^2 d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\tau_0/2)^2} \quad (6)$$

Onde *q* é o vetor de onda em unidades de π/a (*a* é o parâmetro da célula unitária), τ_0 é a espessura de linha Raman à temperatura ambiente, ω é o intervalo do deslocamento Raman e $\omega(q)$ é a curva de dispersão do fônon. Para simplificação dos cálculos, a dispersão fônon desse modo é

aproximada usando um modelo de cadeia linear, $\omega(q) = \omega_0 + 20[1 - \cos(0.3768q)]$. O confinamento de fônon é evidente para o modo E_g localizado em aproximadamente $\omega_0 = 144 \text{ cm}^{-1}$ (VIANA, 2013).

Leong (2014) observou a partir do espectro Raman obtido, bandas em 399, 515 e 639 cm⁻¹ das nanopartículas de TiO₂, correspondendo às bandas características da fase cristalina anatase. Além disso, a ausência de bandas em 445 e 612 cm⁻¹, correspondentes às bandas da fase cristalina rutilo, comprovam a pureza da fase anatase das nanopartículas de TiO₂ obtidas.

Molea (2014), na análise dos espectros Raman obtidos a partir da síntese com variação de pH, a uma temperatura de calcinação de 400 °C, identificou para a fase anatase picos em 144 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 398 cm⁻¹, 515 cm⁻¹ e 638 cm⁻¹ a um pH básico, e a um pH ácido picos correspondentes à fase rutilo em 446 cm⁻¹ e 609 cm⁻¹.

Mathpal (2013) obteve como resultado da análise da espectroscopia Raman, com nanopartículas de TiO₂ calcinadas a uma temperatura de 400 °C, picos correspondentes a 143,4 cm⁻¹, 196,2 cm⁻¹, 396,5 cm⁻¹, 517,7 cm⁻¹ e 639,4 cm⁻¹, característicos da fase anatase,

A Espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização que obtém informações semelhantes comparada à técnica de Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), já que tais técnicas possibilitam obter informações diretas acerca da estrutura do material, pois são governadas pelas massas dos átomos constituintes e as constantes

de força entre eles, os modos vibracionais (RODRIGUES, 2012). Entretanto, a Espectroscopia Raman apresenta vantagens comparada à FTIR, apesar de que a implementação dessas técnicas como complementares ao invés de competitivas apresenta vantagens ainda maiores. Uma das diferenças entre as técnicas são a pouca ou nenhuma preparação da amostra na técnica Raman. A preparação da amostra na técnica FTIR deve levar em conta fatores como a espessura da amostra, a uniformidade e a diluição para evitar a saturação. A técnica Raman possui melhor resolução espacial ao microscópio. Outra vantagem importante dos espectros Raman sobre os FTIR está no fato de que a água não causa interferência nos mesmos. Além disso, celas de quartzo ou vidro podem ser usadas na Espectroscopia Raman, evitando assim a inconveniência de se trabalhar com cloreto de sódio ou outro material instável à atmosfera para as janelas (LARKIN, 2011; HOLLER, 2009).

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV possui como um dos principais atributos a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução. O princípio de funcionamento da MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial. Mediante interação entre elétrons e matéria, é possível obter dados como orientação cristalina, diferenciação entre elementos, potencial elétrico e campos magnéticos localizados. O resultado da análise MEV é obtido através da geração de uma imagem, formada pelo mapeamento das interações que ocorrem entre elétrons e a superfície da amostra. Apesar de o mapeamento ser feito pela superfície da amostra, os sinais MEV não são gerados somente nesta, sendo o limite de técnica determinado pelo diâmetro da região da amostra que emite o sinal considerado (MANNHEIMER, 2002).

Molea (2014) observou, através da análise MEV, que no pH = 3 a maioria dos cristais nanométricos de TiO₂ têm formas alongadas com comprimento variando entre 20 e 44 nm, e a seção cruzada entre 11 e 14 nm. Além disso, o tamanho cristalino é bastante uniforme e a tendência de aglomeração é pequena. Já a amostra obtida no pH 8,5 é formada por partículas menores que 20

nm, com formato irregular. O aumento do pH para 10,5 possibilitou a formação de nanopartículas com formato regular de 23 a 53 nm, sendo a média calculada de 32 nm.

Praveen (2014) analisou a estrutura das partículas de TiO₂ obtidas através do MEV para verificar o tamanho do grão, a forma e confirmar a composição química. Foram observados tamanhos nanométricos de grãos de TiO₂, larga área superficial e mesoporos bem definidos. A partir da análise, os autores observaram a não uniformidade e homogeneidade das partículas, em que estas apresentaram média de tamanho na faixa de 16,25 a 22,36 nm. As nanopartículas de TiO₂ apresentaram forma bem definida, com pouca aglomeração.

Mathpal (2013) analisou as nanopartículas calcinadas nas temperaturas de 500 e 600 °C por MEV, observando maior tamanho de partícula na temperatura de 600 °C do que 500 °C. As imagens obtidas mostraram que o pó de TiO₂ é como um conjunto de nanopartículas, nano-hastes ou nanofios, e talvez até mesmo micro-cristais com contornos de grão, ou então uma mistura de todos os citados.

5.4. Termogravimetria (TG)

TG é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada, à medida que ocorrem processos como desidratação, decomposição, oxirredução, dentre outros. O equipamento utilizado na TG é basicamente constituído por uma termobalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A variação de massa de uma análise é medida pela termobalança, acoplada a um microprocessador, que registra o gráfico de uma curva de variação de massa em função da variação de temperatura. A perda de massa pode ser analisada a partir do gráfico, obtendo conclusões sobre a ocorrência desta variação através das referências teóricas para cada análise (GABBOTT, 2007).

No caso da síntese das nanopartículas pelo método sol-gel, uma das etapas mais importantes da síntese é a de eliminação da matéria orgânica, para a posterior obtenção do pó de TiO₂. Portanto, durante esta etapa, há perda considerável de massa que pode ser analisada pelo método TG. Além desta, as perdas de água ao longo do processo termogravimétrico também são percebidas, sendo parte importante desta análise.

Delekar (2012) analisou as amostras de TiO₂, obtidas pela síntese através do método sol-gel, por TG e obteve como resultado uma perda total da massa de 36,86%. Verificou-se que a perda da massa ocorreu em três estágios diferentes. O primeiro estágio de perda foi na temperatura de 150 °C, que representa a perda de água absorvida fisicamente. O segundo estágio da perda ocorreu entre as temperaturas de 150 e 450 °C, devido às perdas de água absorvida quimicamente, solventes e grupos orgânicos ligados. O terceiro estágio ocorreu entre 450 e 900 °C, em que a perda de massa correspondeu a menos de 0,75%.

You (2014) realizou esta técnica, observando perdas de massa em um intervalo de temperatura de calcinação de 20 a 800 °C. As temperaturas que se apresentaram como extremidades da perda acentuada de massa foram 140 °C, 268 °C e 502 °C, sendo assim, foram definidas três regiões principais em que houve perda de massa. Na primeira região, entre 20 e 200 °C, observou-se perda de massa de 68% a partir da curva TG, correspondendo à perda de água e etanol da amostra. Na segunda região, de 200 a 400 °C, a perda de massa foi de 11% entre as temperaturas de 240 e 270 °C, devido principalmente à decomposição de um grupo oxalato. Na terceira região, de 400 a 600 °C, a perda de massa observada foi de 2%, exatamente na temperatura de 502 °C, também decorrente da decomposição de um grupo oxalato presente na amostra.

Wang (2011) descreveu resultados obtidos a partir da análise da curva TG gerada. Foram apresentadas na curva três regiões de perda de massa, descritas a seguir. A primeira perda de massa correspondeu a 5,5%, ocorrida entre as temperaturas de 25 a 150 °C, sendo esta atribuída à perda de água absorvida. A segunda foi de 2,5% entre as temperaturas de 150 a 300 °C, justificadas pela perda de água cristalina e a desidrogenação da cadeia carbônica do TiO₂ recém sintetizado. A terceira de 10,0% ocorrida entre as temperaturas de 300 a 620 °C, foi atribuída à decomposição térmica dos grupos orgânicos residuais.

5.5. Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A análise de área superficial pode ser obtida através do método BET, que calcula a área superficial através da quantidade de gás, geralmente o nitrogênio (N₂), adsorvido em uma amostra. Para isso, pequenas alíquotas de gás são

introduzidas em uma porta amostras vedado e evacuado. Pela diferença de pressão de cada uma dessas injeções de gás, é possível determinar a quantidade de N₂ que a amostra reteve na superfície. Sabendo o tamanho das moléculas do gás e estimando através de cálculos o número de camadas de gás adsorvido, é possível determinar a área que este gás ocupa na superfície do sólido analisado (LOWELL, 2006).

Sendo assim, conhecendo-se a área *S* ocupada por moléculas do gás adsorvente e o volume de gás adsorvido (*V_m*), a área superficial (*S_w*) do material estudado pode ser determinada pela equação (7):

$$S_w = \frac{V_m \times S \times N}{M} \quad (7)$$

Onde *N* é o número de Avogrado e *M* o volume molecular do gás.

A determinação da área superficial específica é de grande importância principalmente para algumas aplicações específicas, em que este parâmetro é fundamental na determinação da eficiência para estas aplicações.

A área superficial específica tem influência direta nos processos fotocatalíticos, por exemplo, sendo esta linha de investigação uma das principais relacionadas ao estudo da área superficial. Este parâmetro influencia no processo de fotocatalise heterogênea, em que semicondutores com maior área superficial tendem a apresentar uma melhor resposta fotocatalítica, já que permitem um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte de irradiação, produzindo altas taxas de reação. É válido destacar que a área superficial não é o único parâmetro que influencia na eficiência da fotocatalise, sendo fatores determinantes a fase cristalina e valor de *E_g*, que em conjunto com a área superficial determinam a produção dos pares elétron/lacuna, os processos de adsorção superficial, dessorção e processo de oxirredução (LOPES, 2015; MORO, 2012).

He (2014) observou através da análise de BET a área superficial das nanopartículas de TiO₂ calcinadas a 250 e 650 °C, concluindo que a área superficial diminui com o aumento da temperatura, por causa das isotermas e dos ciclos de histerese em alta pressão relativa. Os valores encontrados para as respectivas temperaturas de calcinação foram de 56,2 e 28,9 m²/g.



Khan (2010) utilizou o método BET para o cálculo da área superficial das nanopartículas de TiO₂ sintetizadas, obtendo como resultado valores de 80,1 m²/g para a temperatura de calcinação de 400 °C e 38,0 m²/g para a temperatura de 600 °C.

Wang (2011) realizou a análise BET através da absorção do gás N₂ para a determinação da área superficial das nanopartículas de TiO₂. Como resultado, obteve os valores entre 196,3 m²/g e 289,7 m²/g para as temperaturas de calcinação entre 150 °C e 300 °C.

6. Considerações finais

A presente revisão da literatura mostra que o método sol-gel possibilita a síntese de nanopartículas de TiO₂ variando-se parâmetros que geram uma ampla variedade de tamanhos e obtenção da fase cristalina desejada. A temperatura de tratamento térmico tem influência determinante no tamanho e na fase cristalina das nanopartículas, sendo verificada a tendência geral de aumento dos tamanhos dos cristais nanométricos com o aumento da temperatura. A fase anatase é preferencialmente obtida, ocorrendo transição total desta para a fase rutilo acima de 700 °C aproximadamente. O pH também tem grande influência no tamanho, em que um meio ácido proporciona maior dispersão das partículas, obtendo-se menores tamanhos dos cristallitos quando comparados a um meio básico. A caracterização das nanopartículas de TiO₂ permite o seu estudo, sendo as técnicas principais citadas nesta revisão. Na técnica DRX determina-se a fase cristalina formada no processo de síntese, além de ser possível o cálculo da fração molar das fases e do tamanho das nanopartículas pela fórmula de Scherrer. A espectroscopia Raman também permite a diferenciação das fases cristalinas pelas suas respectivas bandas características e o cálculo do tamanho médio dos cristais através do ajuste de curvas pelo modelo de confinamento de fônons. O MEV permite observar através de imagens a morfologia e estrutura das partículas, a tendência de aglomeração e uniformidade do elemento identificado na análise. A TG proporciona o estudo da mudança de massa em função do tempo. O BET calcula a área superficial das partículas, parâmetro de extrema importância na linha de investigação de fotocatalise. Sendo assim, a ampla variedade de aplicações das nanopartículas de TiO₂, por suas excepcionais propriedades, tornam esta revisão uma abordagem interessante para que sejam obtidas nanopartículas pelo método sol-gel.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEAM pelo fomento à pesquisa, Processo n°. PIB-E/0078/2014, e ao Fábio Lacerda Resende e Silva pela disponibilização das imagens mostradas nas Figuras 1A, B e C.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista Scientia Amazonia detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

- ALAMGIR, *et al.* Formation of self-assembled spherical-flower like nanostructures of cobalt doped anatase TiO₂ and its optical band-gap. **Materials Letters**, v. 133, p. 28 – 31, 2014. doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.12
- ALLAHVERDIYEV, A. M. *et al.* Investigation of antileishmanial activities of TiO₂@Ag nanoparticles on biological properties of *L. tropica* and *L. infantum* parasites, *in vitro*. **Experimental Parasitology**. V. 135, p. 55 – 63. 2013. doi.org/10.1016/j.exppara.2013.06.001
- ALTOMARE, M., *et al.* High activity of brookite TiO₂ nanoparticles in the photocatalytic abatement of ammonia in water. **Catalysis Today**. No prelo. doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.031
- ALVARENGA, R. L., *et al.* Reabilitação de mandíbula atrofica com implantes curtos e placa de titânio: apresentação de um caso clínico. **Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial**, v. 54, n. 4, p. 217 – 221, 2013. doi.org/10.1016/j.rpemd.2013.07.005
- AMNA, T., *et al.* Electrospun Fe₃O₄/TiO₂ hybrid nanofibers and their *in vitro* biocompatibility: Prospective matrix for satellite cell adhesion and cultivation. **Materials Science Engineering C**, v. 33, p. 707 – 713, 2013. doi.org/10.1016/j.msec.2012.10.022
- APOSTOLOVA, I. N., *et al.* Room temperature ferromagnetism and phonon properties of pure



and doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 353, p. 99 – 104, 2014. doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.026

ARAÚJO, J. C., *et al.* Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por Difração de Raios-X. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1853 – 1859, 2007.

BARAKAT, N. A. M., *et al.* ZnO&Fe₂O₃-incorporated TiO₂ nanofibers as super effective photocatalyst for water splitting under visible light radiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 19 – 26, 2014. doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.045

BASHIRI, R., *et al.* Hydrogen production from water photosplitting using Cu/TiO₂ nanoparticles: Effect of hydrolysis rate and reaction medium. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 6021 – 6037, 2015. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.019

BEHNAJADY, M. A., *et al.* Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. **Desalination**, v. 278, p. 10 – 17, 2011. doi:10.1016/j.desal.2011.04.019

BHAVE, R. C., LEE, B. I. Experimental variables in the synthesis of brookite phase TiO₂ nanoparticles. **Materials Science and Engineering A**, v. 467, p. 146 – 149, 2007. doi:10.1016/j.msea.2007.02.092

BINAS, V. D., *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of Mn-doped TiO₂ nanostructured powders under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113 – 114, p. 79–86, 2012. doi:10.1016/j.apcatb.2011.11.021

BOLOKANG, A. S., *et al.* Characteristics of mechanical milling on the room temperature ferromagnetism and sensing properties of TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 362 – 372, 2015. doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.055

BORCHADT-OTT, W. Crystallography: An Introduction. 3^a Ed. Springer, 2012. 355 p.

BRAGA, A. N. S., *et al.* Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60 – 73, 2014.

BRAMMER, K. S., FRANDSEN, C. J., JIN, S. TiO₂ nanotubes for bone regeneration. **Trends in Biotechnology**, v. 30, p. 315 – 322, 2012. doi:10.1016/j.tibtech.2012.02.005

CAMPOS-LÓPEZ, J. P., *et al.* Optical absorptive response of platinum doped TiO₂ transparent thin films with Au nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 15, p. 421 – 427, 2012. doi:10.1016/j.mssp.2012.02.009

CAO, H., LIU, X. Activating titanium oxide coatings for orthopedic implants. **Surface & Coatings Technology**, v. 233, p. 57 – 64, 2013. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.043

CASSAIGNON, S., KOELSCH, M., JOLIVET, J. From TiCl₃ to TiO₂ nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, p. 695 – 700, 2007. doi:10.1016/j.jpcs.2007.02.020

CHANG, Y., *et al.* Synthesis of magnetic graphene oxide-TiO₂ and their antibacterial properties under solar irradiation. **Applied Surface Science**, v. 343, p. 1 – 10, 2015. doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.082

CHORIANOPOULOS, N. G., *et al.* Use of titanium dioxide (TiO₂) photocatalysts as alternative means for *Listeria monocytogenes* biofilm disinfection in food processing. **Food Microbiology**, v. 28, p. 164 – 170, 2011. doi:10.1016/j.fm.2010.07.025

CHOUDHURY, B., CHOUDHURY, A., Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 178 – 184, 2012. doi:10.1016/j.jlumin.2011.08.020

CHOUDHURY, B., CHOUDHURY, A., Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles. **Physics E**, v. 56, p. 364 – 371, 2012. doi:10.1016/j.physe.2013.10.014

COSTA, E., ZAMORA, P. P., ZARBIN, A. J. G. Novel TiO₂/C nanocomposites: Synthesis, characterization, and application as a photocatalyst for the degradation of organic pollutants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, p. 121 – 127, 2012. doi:10.1016/j.jcis.2011.10.028

DELEKAR, S. D., *et al.* Structural refinement and photocatalytic activity of Fe doped anatase TiO₂ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 263, p. 536 – 545, 2012. doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.102

DHANDAPANI, P., *et al.* Bio-mediated synthesis of TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic effect on aquatic biofilm. **Journal of Photochemistry**



and **Photobiology B: Biology**, v. 110, p. 43 – 49, 2012.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53 – 229, 2003.

DO, J. Y., *et al.* Dramatic CO₂ photoreduction with H₂O vapors for CH₄ production using the TiO₂ (bottom)/Fe-TiO₂ (top) double-layered films. **Chemical Engineering Journal**, v. 275, p. 288 – 297, 2015. doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.066

ELGHNIJI, K., *et al.* Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles and films and their performance for photocurrent response under UV illumination. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 541, p. 421 – 427, 2012. doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.010

EL-NAHASS, M. M., ALI, M. H., EL-DENGLAWAY, A. Structural and optical properties of nano-spin coated sol-gel porous TiO₂ films. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 22, p. 3003 – 3011, 2012. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61563-X

FARBOD, M., KHADEMALRASOOL, M. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by a combined sol-gel ball milling method and investigation of nanoparticle size effect on their photocatalytic activities. **Powder Technology**, v. 214, p. 344 – 348, 2011. doi:10.1016/j.powtec.2011.08.026

FENG, X., ZHANG, S., LOU, X. Controlling sílica coating thickness on TiO₂ nanoparticles for effective photodynamic therapy. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 107, p. 220 – 226, 2013. doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.007

FERNÁNDEZ-WERNER, L., *et al.* Ultrathin (0 0 1) and (1 1 0) TiO₂ (B) sheets: Surface reactivity and structural properties. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 180 – 187, 2014. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.029

FILIPO, G. D., *et al.* Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 85, p. 217 – 222, 2013. doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.07.007

GABBOT, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. 1^a Ed. Wiley-Blackwell, 2007. 480 p.

GAIN, A. K., CHAN, Y. C., YUNG, W. K. C. Microstructure, thermal analysis and hardness of a Sn-Ag-Cu-1 wt% nano-TiO₂ composite solder on flexible ball grid array substrates.

Microelectronics Reliability, v. 51, p. 975 – 984, 2011. doi:10.1016/j.microrel.2011.01.006

GAO, A., *et al.* The effects of titania nanotubes with embedded silver oxide nanoparticles on bacteria and osteoblasts. **Biomaterials**, v. 35, p. 4223 – 4235, 2014. doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.01.058

GAO, Q., WU, X., FAN, Y. The effect of iron on the anatase–rutile phase transformation of titania (TiO₂) in mica–titania pigments. **Dyes and Pigments**, v. 95, p. 96 – 101, 2012. doi:10.1016/j.dyepig.2012.03.030

GARCÍA-BERRÍOS, E., *et al.* Composites of carboxylate-capped TiO₂ nanoparticles and carbon black as chemiresistive vapor sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 158, p. 17 – 22, 2011. doi:10.1016/j.snb.2011.04.022

GHAMSARI, M. S., *et al.* Room temperature synthesis of highly crystalline TiO₂ nanoparticles. **Materials Letters**, v. 92, p. 287 – 290, 2013. doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.032

GHANBARY, F., *et al.* Synthesis of TiO₂ nanoparticles in different thermal conditions and modeling its photocatalytic activity with artificial neural network. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 4, p. 750 – 756, 2012.

GRUJIĆ-BROJČIN, M., *et al.* Surface modification of sol-gel synthesized TiO₂ nanoparticles induces by La-doping. **Materials Characterization**, v. 88, p. 30 – 41, 2014. doi.org/10.1016/j.matchar.2013.12.002

GU, Y., *et al.* Eletrocatalytic glucose oxidation via hybrid nanomaterial catalyst of multi-wall TiO₂ nanotubes supported Ni(OH)₂ nanoparticles: **Optimization of the loading level. Electrochimica Acta**, v. 160, p. 263 – 270, 2015. doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.039

GUPTA, S. M., TRIPATHI, M. A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 279 – 294, 2011. DOI: 10.2478/s11532-011-0155-y

HATAT-FRAILE, M., *et al.* Effect of hydrodynamics during sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles: From morphology to photocatalytic properties. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, p. 2389 – 2400, 2013. doi.org/10.1016/j.cherd.2013.04.022

HE, F., *et al.* Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO₂ hollow



- nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, p. 6441 – 6446, 2014. doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.094
- HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, 1995.
- HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., SKOOG, D. A. Princípios de Análise Instrumental. 6ª Ed. Bookman Companhia Ed, 2009. 1056 p.
- HORÁKOVÁ, M., *et al.* The synergistic effect of advanced oxidation process to eliminate resistant chemical compounds. **Surface & Coatings Technology**, v. 241, p. 154 – 158, 2014. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.068
- HUANG, J., *et al.* Preparation and characterization of high refractive index of silicone/TiO₂ nanocomposites for LED encapsulants. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 168 – 175, 2014. doi.org/10.1016/j.jtice.2014.09.008
- IBIAPINO, A. L., *et al.* Síntese e caracterização de CaZrO₃ e BaZrO₃ nanoestruturados. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 762 – 767, 2013.
- IKRAM, M., *et al.* Influence of fullerene derivative replacement with TiO₂ nanoparticles in organic bulk heterojunction solar cells. **Current Applied Physics**, v. 15, p. 48 – 54, 2015. doi.org/10.1016/j.cap.2014.10.026
- IVANOVA, T., *et al.* Optical and structural characterization of TiO₂ films doped with silver nanoparticles obtained by sol-gel method. **Optical Materials**, v. 36, p. 207 – 213, 2013. doi.org/10.1016/j.optmat.2013.08.030
- JHANG, W., LIN, Y. Interface modification of MoS₂ counter electrode/electrolyte in dye-sensitized solar cells by incorporating TiO₂ nanoparticles. **Current Applied Physics**, p. 1 – 4, 2015. doi.org/10.1016/j.cap.2015.04.006
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). **Base de dados do comitê internacional para padrões de difração do pó**. [S.1]: JCPDS, 2002, 1 CD-ROM.
- JOMINI, S., *et al.* Modifications of the bacterial reverse mutation test reveals mutagenicity of TiO₂ nanoparticles and byproducts from a sunscreen TiO₂-based nanocomposite. **Toxicology Letters**, v. 215, p. 54 – 61, 2012. doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.09.012
- KAJIHARA, K. Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, p. 121 – 133, 2013. doi.org/10.1016/j.jascer.2013.04.002
- KAPUSUZ, D., PARK, J., OZTURK, A. Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of B and Zr co-doped TiO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, p. 1026 – 1031, 2013. doi.org/10.1016/j.jpccs.2013.02.022
- KARTHIK, K., PANDIAN, K., JAYA, N. V. Effect of nickel doping on structural, optical and electrical properties of TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 6829 – 6833, 2010. doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.096
- KHAN, M. A., AKHTAR, M. S., YANG, O. Synthesis, characterization and application of sol-gel derived mesoporous TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 84, p. 2195 – 2201, 2010. doi:10.1016/j.solener.2010.08.008
- KHAN, S. A., AHMAD, A. Phase, size and shape transformation by fungal biotransformation of bulk TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 367 – 371, 2013. doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.091
- KHAOULANI, S., *et al.* Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 23 – 31, 2015. doi.org/10.1016/j.crci.2014.07.004
- KIM, J., KIM, J., LEE, M. Laser-induced enhancement of the surface hardness of nanoparticulate TiO₂ self-cleaning layer. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 372 – 376, 2010. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.065
- KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. 8ª Ed. Wiley, 2004. 704 p.
- KITYAKARN, S., *et al.* Ce-doped nanoparticles of TiO₂: Rutile-to-brookite phase transition and evolution of Ce local-structure studied with XRD and XANES. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, p. 543 – 549, 2013. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.055
- LAN, Y., LU, Y., REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium, p. dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, p. 1031 – 1045, 2013. doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002
- LARKIN, P. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. 1ª Ed. Elsevier, 2011. 230 p.



- LEE, Y., HO, W., CHEN, Y. Performance of plasmonic silicon solar cells using indium nanoparticles deposited on a patterned TiO₂ matrix. **Thin Solid Films**, v. 570, p. 194 – 199, 2014. doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.022
- LEONG, K. H., *et al.* Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolytic sol-gel method. **Solar Energy**, v. 101, p. 321 – 332, 2014. doi.org/10.1016/j.solener.2014.01.006
- LEROY, P., TOURNASSAT, C., BIZI, M. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO₂ nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, p. 442 – 453, 2011. doi:10.1016/j.jcis.2011.01.016
- LEVINE, I. N. Físico-química. 6ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda (LTC), 2012. Capítulo 23, p. 403 – 404.
- LI, Q., *et al.* Reprint of "Photocatalytic reduction of CO₂ on MgO/TiO₂ nanotubes films". **Applied Surface Science**, v. 319, p. 16 – 20, 2014. doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.070
- LIGA, M. V., *et al.* Virus inactivation by silver doped titanium dioxide nanoparticles for drinking water treatment. **Water Research**, v. 45, p. 535 – 544, 2011. doi:10.1016/j.watres.2010.09.012
- LIN, F., *et al.* Highly efficient photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds and dyes on TiO₂ with dual cocatalysts Pt and RuO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 363 – 370. doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.024
- LIU, B., *et al.* Ex situ synthesis of high-refractive-index polyimide hybrid films containing TiO₂ chelated by 4-aminobenzoic acid. **European Polymer Journal**, v. 50, p. 54 – 60, 2014. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.028
- LIU, C., *et al.* The role of phosphor nanoparticles in high efficiency organic solar cells. **Synthetic Metals**, v. 204, p. 65 – 69, 2015. doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.03.012
- LIU, H., *et al.* Comparative study of respiratory tract immune toxicity induced by three sterilization nanoparticles: Silver, zinc oxide and titanium dioxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248 – 249, p. 478 – 486, 2013. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.046
- LIU, X., *et al.* Silicon impurity release and surface transformation of TiO₂ anatase and rutile nanoparticles in water environments. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 570 – 578, 2014. doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.011
- LOPES, O. F., *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106 – 117, 2015. doi.org/10.5935/0100-4042.20140280
- LOWELL, S., *et al.* Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. 4ª Ed. Springer, 2006. 350 p.
- LU, J., *et al.* Synthesis of visible-light-active TiO₂-based photo-catalysts by a modified sol-gel method. **Materials Letters**, v. 94, p. 147 – 149, 2013. doi.org/10.1016/j.matlet.2012.11.137
- LYSON-SYPIEN, B., *et al.* Nanopowders of chromium doped TiO₂ for gas sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 175, p. 163 – 172, 2012. doi:10.1016/j.snb.2012.02.051
- MAÇAIRA, J., ANDRADE, L., MENDES, A. Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 334 – 349, 2013. doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.011
- MAHESWARI, D., VENKATACHALAM, P. Enhancing the performance of dye-sensitized solar cells based on organic dye sensitized TiO₂ nanoparticles/nanowires composite photoanodes with ionic liquid electrolyte. **Measurement**, v. 60, p. 146 – 154, 2015. doi.org/10.1016/j.measurement.2014.10.016
- MAKKAR, P., AGARWALA, R. C., AGARWALA, V. Wear characteristics of mechanically milled TiO₂ nanoparticles incorporated in electroless Ni-P coating. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 1653 – 1660, 2014. doi.org/10.1016/j.apt.2014.05.018
- MAKUMIRE, S., *et al.* Immunomodulatory activity of zinc peroxide ZnO₂ and titanium dioxide TiO₂ nanoparticles and their effects on DNA and protein integrity. **Toxicology Letters**, v. 227, p. 56 – 64, 2014. doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.02.027
- MALDONADO-VALDIVIA, A. I., *et al.* Surfactant influence in the performance of titanium dioxide photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy**, v. 91, p. 263 – 272, 2013. doi.org/10.1016/j.solener.2013.02.009
- MANECA, M., *et al.* TiO₂ nanorod-based photoelectrodes for dye solar cells with tunable morphological features. **Thin Solid Films**, v. 568,



p. 122 – 130, 2014.
doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.155

MANERA, M. G., *et al.* Enhancement of the optically activated NO₂ gas sensing response of brookite TiO₂ nanorods/nanoparticles thin films deposited by matrix-assisted pulsed-laser evaporation. **Sensors and Actuators B**, v. 161, p. 869 – 879, 2012. doi:10.1016/j.snb.2011.11.051

MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos Materiais. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. Rio de Janeiro, 2002.

MAO, J., *et al.* Pt-loading reverses the photocatalytic activity order of anatase TiO₂ {0 0 1} and {0 1 0} facets for photoreduction of CO₂ to CH₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 855 – 862, 2014.

MATHPAL, M. C., *et al.* Effect of annealing temperature on Raman spectra of TiO₂ nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 555, p. 182 – 286, 2013. doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.082

MATUMA, B. K., *et al.* Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1 – 7, 2015. Doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060

MIAO, L., *et al.* Cost-effective nanoporous SiO₂-TiO₂ coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties. **Applied Energy**, v. 112, p. 1198 – 1205, 2013. doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.043

MOHAPATRA, D. P., *et al.* Photocatalytic degradation of carbamazepine in wastewater by using a new class of whey-stabilized nanocrystalline TiO₂ and ZnO. **Science of the Total Environment**, v. 485 – 486, p. 263–269, 2014. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.089

MOLEA, A., *et al.* Influence of pH on the formulation of TiO₂ nano-crystalline powders with high photocatalytic activity. **Powder Technology**, v. 253, p. 22 – 28, 2014. doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.040

MORO, C. C., BAGNARA, LANSARIN, M. A., BAGNARA, M. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: Comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1560 – 1565, 2012.

NAGAMEDIANOVA, Z., *et al.* Solar heat reflective glass by nanostructured sol-gel multilayer coatings. **Optical Materials**, v. 33, p. 1999 – 2005, 2011. doi:10.1016/j.optmat.2011.04.006

NAGHIBI, S., HOSSEINI, H. R. M., SANI, M. A. F. Colloidal stability of dextran and dextran/poly ethylene glycol coated TiO₂ nanoparticles by hydrothermal assisted sol-gel method. **Ceramics International**, v. 39, p. 8377 – 8384, 2013. doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.018

NAGHIBI, S., SANI, M. A. F., HOSSEINI, H. R. M. Application of the statistical Taguchi method to optimize TiO₂ nanoparticles synthesis by the hydrothermal assisted sol-gel technique. **Ceramics International**, v. 40, p. 4193 – 4201, 2014. doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.077

NASRALLA, N., *et al.* Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. **Scientia Iranica F**, v. 20, n. 3, p. 1018 – 1022, 2013. doi.org/10.1016/j.scient.2013.05.017

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, p. 445 – 454, 2003. doi:10.1016/j.stam.2003.09.002

NJEMA, H., *et al.* Structural analysis by Rietveld refinement of calcium and lanthanum phosphosilicate apatites. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 9, p. 897, 2013. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60376-7

NOGITA, K., *et al.* Hydrogen desorption of Mg-Mg₂Ni hypo-eutectic alloys in air, Ar, CO₂, N₂ and H₂. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 580, p. S140 – S143, 2013. doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.006

OH, S., *et al.* Influence of sterilization methods on cell behavior and functionality of osteoblasts cultured on TiO₂ nanotubes. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 873 – 879, 2011. doi:10.1016/j.msec.2011.02.004

OLIVEIRA, E. G. L., RODRIGUES, J. J., OLIVEIRA, H. P. Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO₂ dispersions in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 96 – 101, 2011. doi:10.1016/j.cej.2011.05.069

PARCHAROEN, Y. *et al.* Hydroxyapatite electrodeposition on anodized titanium nanotubes for orthopedic applications. **Applied Surface**



Science, v. 311, p. 54 – 61, 2014.
doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.207

PENG, R., *et al.* TiO₂-SiO₂ mixed oxides: Organic ligand template controlled deposition of titania and their photocatalytic activities for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 17009 – 17018, 2012. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.047

POMA, A. M., *et al.* Biocompatibility evaluation of TiO₂ nanoparticles and thin films by means of the murine macrophages RAW 264.7 cell line. **Special Abstracts/ Journal of Biotechnology**, v. 150S, p. S1 – S576, 2010. doi:10.1016/j.jbiotec.2010.09.691

PRAVEEN, P., *et al.* Sol-gel synthesis and characterization of pure and manganese doped TiO₂ nanoparticles – A new NLO active material. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 120, p. 548 – 557, 2014. doi.org/10.1016/j.saa.2013.12.006

PRAVEEN, P., *et al.* Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium dioxide nanoparticles – Synthesized via sol-gel route. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 622 – 629, 2014. doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.037

RAJAMANNAN, B., *et al.* Linear and nonlinear optical studies of bare and copper doped TiO₂ nanoparticles via sol gel technique. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 118, p. 651 – 656, 2014. doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.045

RAJAMANNAN, B., *et al.* Preparation, structural and morphological studies of Ni doped titania nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 128, p. 218 – 224, 2014. doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.116

RELLA, R., *et al.* Acetone and ethanol solid-state gas sensors based on TiO₂ nanoparticles thin film deposited by matrix assisted pulsed laser evaporation. **Sensors and Actuators B**, v. 127, p. 426 – 431, 2007. doi:10.1016/j.snb.2007.04.048

REYES-CORONADO, D., *et al.* Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, 2008. doi:10.1088/0957-4484/19/14/145605

ROBERT, D. Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous

photocatalysis applications. **Catalysis Today**, v. 122, p. 20 – 26, 2007. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.060

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

SAMET, L., *et al.* Heat treatment effect on the physical properties of cobalt doped TiO₂ sol-gel materials. **Materials Characterization**, v. 85, p. 1 – 12, 2013. doi.org/10.1016/j.matchar.2013.08.007

SANTOS, D. M., *et al.* Study of thulium doping effect and enhancement of photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, p. 1 – 10, 2015. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.034

SCALARONE, D., LAZZARI, M., CHIANTORE, O. Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2136 – 2142, 2012. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.014

SCARISOREANU, M., *et al.* Structural evolution and optical properties of C-coated TiO₂ nanoparticles prepared by laser pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 278, p. 295 – 300, 2013. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.052

SEBO, B., *et al.* Dye-sensitized solar cells enhanced by optical absorption, mediated by TiO₂ nanofibers and plasmonics Ag nanoparticles. **Eletrochimica Acta**, v. 112, p. 458 – 464, 2013. doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.167

SHALAN, A. E., RASHAD, M. M. Incorporation of Mn²⁺ and Co²⁺ to TiO₂ nanoparticles and the performance of dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 975 – 981, 2013. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.055

SHI, X., *et al.* Effects of solution pH on the structure and biocompatibility of Mg-containing TiO₂ layer fabricated on titanium by hydrothermal treatment. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 445 – 451, 2013. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.046

SIDNEY, V. I., MILYAN, P. M., SEMRAD, O. O. X-ray Rietveld structure refinement of Sb₃O_{6.5}. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, p. 598 – 601, 2010. doi:10.1016/j.jallcom.2009.10.097



SIMONI, G. M., SILVA, A. W. As características físico-químico-biológicas dos biomateriais e suas consequências na saúde humana em aplicações de próteses dentárias. **Revista Técnico – Científica do IF-SC**, v. 2, 2013.

SUGARPRIYA, S., SRIRAM, R., LAKSHMI, S. Effect of annealing on TiO₂ nanoparticles. **Optik**, v. 124, p. 4971 – 4975, 2013. doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.03.040

SUWARNKAR, M. B., *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. **Ceramics International**, v. 40, p. 5489 – 5496, 2014. doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.137

TAHIR, M., AMIN, N. S. Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 98 – 109, 2015. doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.037

TAMIOLAKIS, I., LYKAKIS, I. N., ARMATAS, G. S. Mesoporous CdS-sensitized TiO₂ nanoparticle assemblies with enhanced photocatalytic properties: Selective aerobic oxidation of benzyl alcohols. **Catalysis Today**, v. 250, p. 180 – 186, 2015. doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.047 0920-5861

TAO, P., *et al.* Bulk transparent epoxy nanocomposites filled with poly(glycidyl methacrylate) brush-grafted TiO₂ nanoparticles. **Polymer**, v. 54, p. 1639 – 1646, 2013. doi.org/10.1016/j.polymer.2013.01.032

VIANA, B. C., *et al.* Phonon Confinement Model to Measure the Average Sizes of Anatase Nanoparticles Synthesized by a Solvothermal Method Using H₂O₂. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 6, p. 1057 – 1063, 2013. doi.org/10.5935/0103-5053.20130136

WANG, D. L., *et al.* Effect of TiO₂ pigment type on the UV degradation of filled coatings. **J. Coat. Technol. Res.**, v. 8, n. 1, p. 19 – 33, 2011. DOI 10.1007/s11998-009-9216-y

WANG, D., *et al.* Highly efficient visible light TiO₂ photocatalyst prepared by sol-gel method at temperatures lower than 300 °C. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 150 – 159, 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.110

WANG, S., *et al.* Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO₂ nanocrystal particles prepared by sol-gel technique. **Applied**

Surface Science, v. 263, p. 260 – 265, 2012. doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.040

WANG, T., *et al.* Potential application of functional porous TiO₂ nanoparticles in light-controlled drug release and targeted drug delivery. **Acta Biomaterialia**. V. 13, p. 354 – 363. 2015. doi.org/10.1016/j.actbio.2014.11.010

WANG, Y., *et al.* Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 2139 – 2177. doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.023

WANG, Z., YAO, N., HU, X. Single material TiO₂ double layers antireflection coating with photocatalytic property prepared by magnetron sputtering technique. **Vacuum**, v. 108, p. 20 – 26, 2014. doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.05.009

WARHEIT, D. B. How to measure hazards/risks following exposures to nanoscale or pigment-grade titanium dioxide particles. **Toxicology Letters**, v. 220, p. 193 – 204, 2013. doi.org/10.1016/j.toxlet.2013.04.002

WEI, X., *et al.* Photocatalytic TiO₂ nanoparticles enhanced polymer antimicrobial coating. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 274 – 279, 2014. doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.067

WETCHAKUN, N., *et al.* Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. **Materials Letters**, v. 82, p. 195 – 198, 2012. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.092

XI, J., *et al.* Enhanced power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells with TiO₂ aggregates/nanocrystallites mixed photoelectrodes. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1960–1966, 2011. doi:10.1016/j.electacta.2010.11.054

XIAO, G., *et al.* Visible-light-mediated synergistic photocatalytic antimicrobial effects and mechanism of Ag-nanoparticles@chitosan-TiO₂ organic-inorganic composites for water disinfection. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170 – 171, p. 255-262, 2015. doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.042

XIE, J., *et al.* Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. **Pure and Applied Chemistry**, v. 91, p. 2407 – 2415, 2009. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-11-12



YADAV, H. M., *et al.* Synthesis and visible light photocatalytic antibacterial activity of nickel-doped TiO₂ nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 294, p. 130 – 136, 2014. doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.07.024

YANG, H., *et al.* Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 413, p. 302 – 306, 2006. doi:10.1016/j.jallcom.2005.06.061

YEH, N., *et al.* Anti-fish bacterial pathogen effect of visible light responsive Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles immobilized on glass using TiO₂ sol-gel. **Thin Solid Films**, v. 549, p. 93 – 97, 2013. doi.org/10.1016/j.tsf.2013.09.092

YOU, Y. F., *et al.* Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, p. 8659 – 8666, 2014. doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.083

YOUNG, R. A. The Rietveld Method. Oxford: Oxford University Press, 2002. (International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, 5).

ZHANG, W. High-performance impedimetric genosensor based on biocompatible TiO₂ nanoparticles supported carbon ionic liquid electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 176, p. 386 – 389, 2013. doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.054

ZHANG, X., *et al.* Light-trapping photoanode using high refractive index rutile TiO₂ microspheres as sandwiched layer. **Thin Solid Films**, v. 573, p. 107 – 111, 2014. doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.099

ZHU, Z., KAO, C., WU, R. A highly sensitive ethanol sensor base on Ag@TiO₂ nanoparticles at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 348 – 355, 2014. doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.108