



Degradação fotocatalítica do corante 5G sob radiação solar
Veronice Slusarski-Santana¹, Talita M. P. Schmidt¹, Angélica M. Benedetti¹,
Flávio Rodrigues Soares¹, Nádia R. C. Fernandes-Machado²

¹ DEQ / Universidade Estadual do Oeste do Paraná (veronice.santana@unioeste.br)

² DEQ / Universidade Estadual de Maringá (nadia@deq.uem.br)

Resumo

Dentre os Processos Oxidativos Avançados, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como um método alternativo de tratamento de efluentes têxteis. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura de calcinação do TiO₂, da massa de catalisador e da concentração inicial da solução sobre a degradação do corante reativo azul 5G sob radiação solar. Os testes consistiram em irradiar 500 mL de solução de corante (10 mg.L⁻¹), contendo 0,1, 0,2 ou 0,4 g.L⁻¹ do TiO₂ calcinado em diferentes temperaturas, com radiação solar entre 11:00h e 15:00h. Amostras foram coletadas e analisadas. O catalisador mais fotoativo foi empregado na degradação de soluções mais concentradas (50 e 100 mg.L⁻¹). Os resultados das análises de caracterização mostraram que o tratamento térmico ocasionou transformação de fase (anatase→rutile) e redução da área superficial e da fotoatividade. O catalisador mais ativo foi o TiO₂ sem calcinar. A eficiência do processo aumentou com a massa de catalisador, atingindo 49,3% de degradação com 0,4 g.L⁻¹ de TiO₂ e reduziu com a concentração da solução (5,8% de degradação com 100 mg.L⁻¹ de solução), pois há um número maior de sítios reacionais que absorvem mais fótons e um maior número de interferentes nas soluções mais concentradas que interferem na penetração da radiação.

Palavras-chave: Fotocatálise. Tratamento Térmico. Radiação solar.

Área Temática: Tema 13 – Tecnologias limpas.

Abstract

Among the Advanced Oxidation Processes, heterogeneous photocatalysis has emerged as an alternative method of treatment of textile effluents. The objective of this study was to evaluate the influence of TiO₂ calcination temperature, the catalyst mass and the initial concentration of the solution on the reactive blue 5G dye degradation under solar radiation. The tests consisted of irradiating 500 mL of dye solution (10 mg.L⁻¹), containing 0.1, 0.2 or 0.4 g.L⁻¹ of TiO₂ calcined at different temperatures, with solar radiation between 11:00h a.m. and 15:00h p.m.. Samples were collected and analyzed. The more photoactive catalyst was employed in the degradation of more concentrated solutions (50 and 100 mg.L⁻¹). The analysis of characterization results showed that the thermal treatment caused the phase transformation (anatase→rutile) and reduction in surface area and photoatividade. The most active catalyst was uncalcined TiO₂. The process efficiency increased with the mass of catalyst, reaching 49.3% degradation with 0.4 g.L⁻¹ of TiO₂ and reduced with the concentration of the solution (5.8% of degradation with 100 mg.L⁻¹ of solution). As there are a greater number of reactive sites which absorb more photons and a greater number of interferents in more concentrated solutions that interfere in the radiation penetration.

Key words: Photocatalysis. Thermal Treatment. Solar Radiation.

Theme Area: Theme 13 – Clean Technologies.



1 Introdução

As indústrias, de um modo geral, contribuem para a contaminação dos corpos hídricos. Em particular, as indústrias têxteis, que consomem grande volume de água, geram grande quantidade de efluentes, os quais apresentam carga orgânica tóxica, coloração característica e são resistentes à biodegradação (KRITIKOS et al., 2007).

Devido ao fato dos corantes, principalmente os reativos, serem facilmente detectáveis, mesmo em pequenas concentrações, o desenvolvimento de novos métodos de tratamento tornou-se necessário. Dentre os métodos alternativos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), em particular a Fotocatálise Heterogênea, vêm sendo largamente estudados, pois visam mineralizar os poluentes, convertendo-os em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (PRADO, 2003).

No entanto, o desenvolvimento de um sistema fotocatalítico prático ainda não foi alcançado, porque alguns parâmetros experimentais não foram estabelecidos. Portanto, o estudo dos parâmetros operacionais nos processos fotocatalíticos deve ter papel importante na sua otimização (MACEDO et al., 2006).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da temperatura de calcinação do TiO_2 , da massa de catalisador e da concentração inicial da solução sobre a degradação do corante azul reativo 5G sob radiação solar.

2 Metodologia

Como fotocatalisador, foi utilizado o TiO_2 P25 da Degussa, o qual foi submetido a um processo de aglomeração, trituração, peneiramento (0,21 – 0,30 mm) e calcinação por 4 h a diferentes temperaturas (0, 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C). Estes materiais serão posteriormente denominados TiO_2 (SC), TiO_2 (200), TiO_2 (300), TiO_2 (400), TiO_2 (500), TiO_2 (600) e TiO_2 (700). Foi utilizado também o TiO_2 da Quimbrasil sem tratamento térmico e no mesmo tamanho de partícula, denominado TiO_2 (Quim).

2.1 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por análise textural utilizando isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K em equipamento QuantaChrome Nova 1200 e por difração de raios-X (DRX) em difratômetro Rigaku Miniflex usando radiação $\text{CuK}\alpha$, velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$ e intensidade de 2000 cps.

2.2 Atividade fotocatalítica

A unidade reacional era composta por um reator de vidro pirex de 30 cm de diâmetro, o qual foi exposto à radiação solar entre 11:00h e 15:00h.

As médias horárias da irradiância solar global, na horizontal, foram determinadas a partir de dados da Estação Telemétrica do Sistema Meteorológico do Paraná – SIMEPAR, instalada em Toledo – PR. Dados estes obtidos por um piranômetro “LI-COR Radiation Sensor – LI2000AS Pyranometer”. A média horária foi determinada sobre 360 leituras, sendo que as leituras foram realizadas em intervalos de 10 segundos.

Os testes fotocatalíticos consistiram em irradiar 500 mL de solução do corante azul reativo 5G (10 mg.L^{-1} e $\text{pH} = 7,1$) contendo 0,1, 0,2 ou 0,4 g.L^{-1} dos catalisadores. Em intervalos de 1 h, amostras foram coletadas, filtradas e analisadas em espectrofotômetro Shimadzu Modelo UV-1800 a 600 nm.

O catalisador mais fotoativo foi empregado na degradação de soluções mais concentradas (50 e 100 mg.L^{-1}).



3 Resultados e discussão

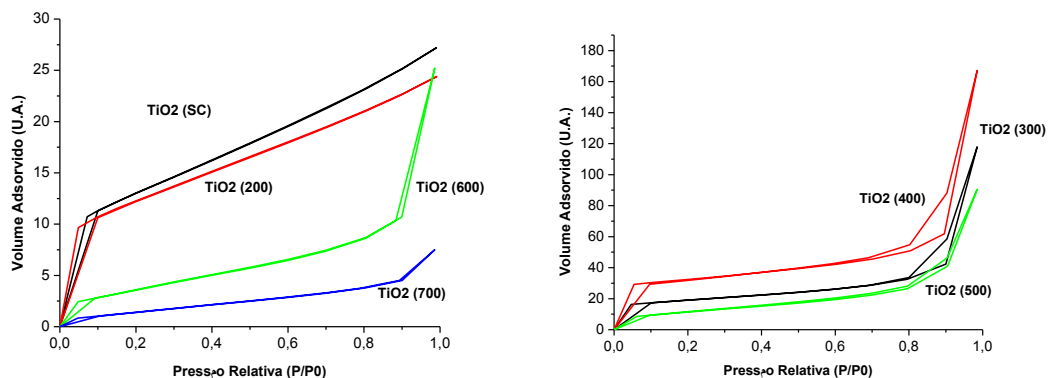
3.1 Caracterização dos catalisadores

A análise textural mostrou que os fotocatalisadores TiO_2 (Quim) e TiO_2 P25 sem calcinar e calcinado a 200°C apresentam isotermas do tipo II, características de material não poroso, enquanto que os demais exibiram isotermas do tipo IV, características de material mesoporoso, como pode ser observado na Figura 1.

Em termos do volume adsorvido, o TiO_2 (400) mostrou maior adsorção e histerese, logo maior quantidade de poros, no entanto, esta característica não lhe conferiu maior atividade, como será visto posteriormente. Enquanto que o TiO_2 (Quim) apresentou um volume adsorvido máximo de $16 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

O tratamento térmico entre 300 e 500°C ocasionou o surgimento de mesoporos nos catalisadores, os quais foram reduzidos consideravelmente com calcinação em temperaturas mais elevadas (passando de $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o TiO_2 (300) para $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o TiO_2 (700)).

Figura 1 – Isotermas de Adsorção-Dessorção de N_2 .



Todos os catalisadores P25 apresentaram área superficial específica (calculada pelo método BET) próxima a $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com exceção dos materiais calcinados a 600°C ($14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e 700°C ($6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), que tiveram suas áreas reduzidas significativamente (FERNANDES-MACHADO e SANTANA, 2005). A mudança na estrutura porosa do TiO_2 é atribuída ao processo de sinterização e/ou transformação de fase que ocorre durante o tratamento térmico (PATIL et al., 2001).

Já o TiO_2 (Quim) apresentou $18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de área superficial específica, valor 59% menor que o do TiO_2 P25, no entanto esta menor área não reduziu sua fotoatividade.

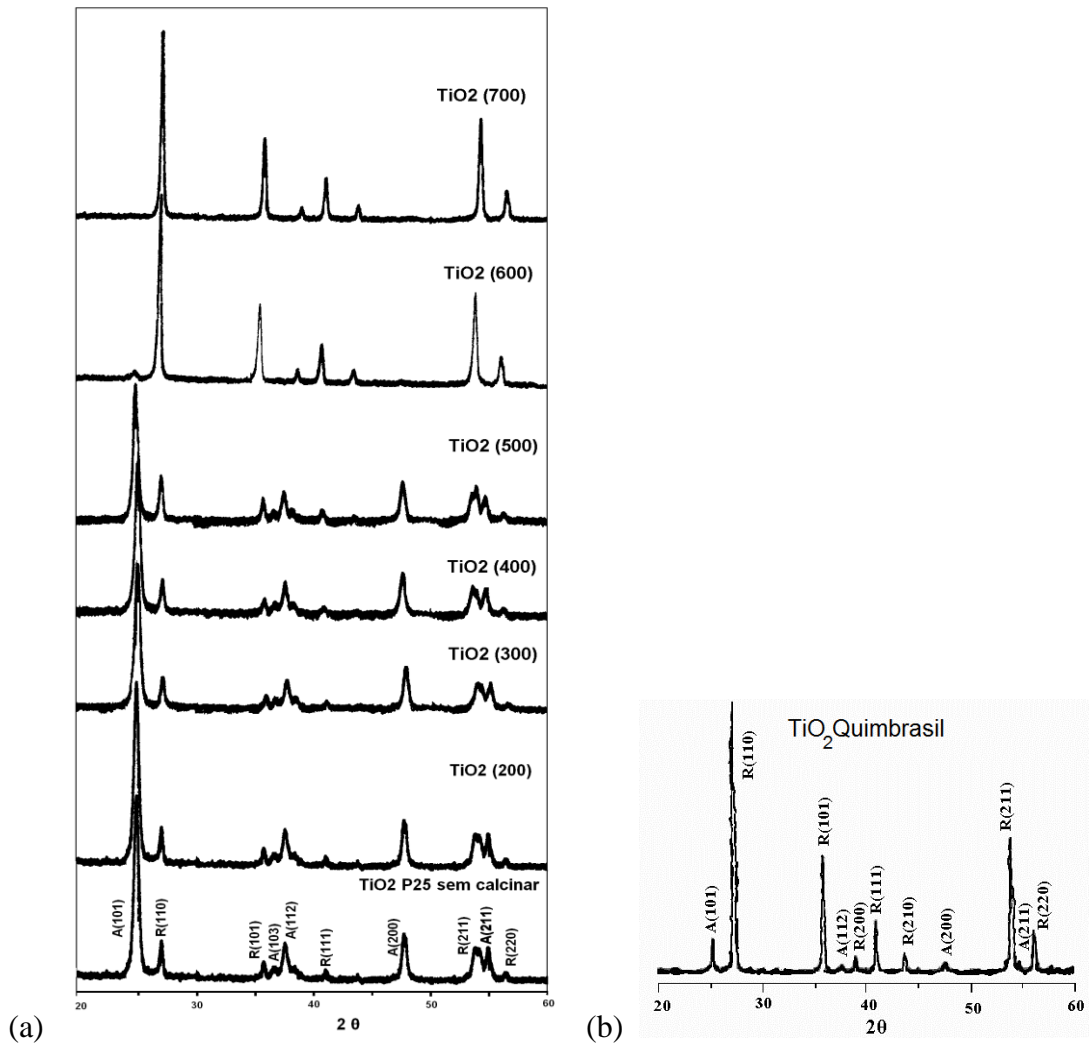
A análise dos difratogramas e com o auxílio do banco de dados JCPDS foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras dos catalisadores, conforme apresentado na Figura 2.

Para o TiO_2 P25, verificou-se que os materiais calcinados até 400°C apresentaram praticamente a mesma composição (83% da fase anatase e 17% da fase rutilo). A fração de anatase diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, sendo de 76% para o TiO_2 (500) e de 11% para o TiO_2 (600). Já quando o TiO_2 foi calcinado a 700°C , este apresentou 100% de rutilo, evidenciando a transformação de fase entre 600 e 700°C . Resultado que corrobora os de Kim et al., 2002.

Enquanto que o TiO_2 P25 era composto basicamente de anatase, o TiO_2 (Quim) era composto de 90% de rutilo e 10% de anatase, ou seja, basicamente de rutilo, considerada por muitos como sendo a fase menos ativa. Entretanto como poderá ser visto posteriormente, TiO_2 da Quimbrasil apresentou também elevada atividade fotocatalítica, possivelmente devido ao valor do seu ponto de carga nula ($\text{pH}_{\text{ZPC}} = 5,6$) que favoreceu a degradação do corante.



Figura 2 – Difratogramas do (a) TiO₂ P25 calcinado em diferentes temperaturas e (b) do TiO₂ da Quimbrasil.



3.2 Degradação fotocatalítica do corante 5G

A fotólise, teste realizado sem a presença de catalisador, não mostrou-se eficiente na degradação das soluções de corante 5G ($\approx 2\%$), sendo a fotocatalise mais apropriada, pois a presença do catalisador na reação fotocatalítica acelera a reação, aumentando significativamente a velocidade de reação, devido à redução da energia de ativação.

Para os testes realizados com 0,1, 0,2 e 0,4 g.L⁻¹ de catalisador, a irradiância média global entre 11:00h e 15:00h foi de 929,65, 728,3 e 799,5 W.m⁻², respectivamente. Indicando que embora os testes com 0,1 g.L⁻¹ tenham recebido a maior irradiação solar, a influência da massa de catalisador tem papel decisivo na eficiência do processo fotocatalítico.

Empregando a mesma massa de catalisador (0,4 g.L⁻¹), a irradiância média global afeta positivamente a eficiência do processo (49,3% de degradação com irradiância de 799,5 W.m⁻² contra 55,9% de degradação com irradiância de 818,5 W.m⁻²).

Independentemente da massa de catalisador utilizada, verificou-se que o TiO₂ (SC) foi o catalisador que apresentou a maior fotoatividade, sendo esta fotoatividade reduzida com o tratamento térmico. Os materiais calcinados entre 300 e 500°C apresentaram atividade bem próxima, enquanto que o TiO₂ (600) e TiO₂ (700) foram o menos eficientes (Tabela 1). Este comportamento também foi observado na degradação do fenol (FERNANDES-MACHADO e



SANTANA, 2005).

O melhor resultado do TiO₂ (SC) pode ser explicado pela estrutura anatase e grupos hidroxilas adsorvidos em sua superfície. Segundo Yang et al. (2002), estes seriam os dois aspectos relevantes para a fotocatalise, pois um aumento no teor de rutilo resulta num decréscimo da água e grupos hidroxilas adsorvidos na superfície, os quais são responsáveis pela produção dos radicais hidroxila (•OH), altamente oxidantes.

Esses grupos hidroxila e água adsorvidos na superfície estão também relacionados ao valor do pH_(ZPC) do TiO₂ que aumenta com o tratamento térmico, uma vez que as amostras de TiO₂ calcinados em temperaturas elevadas sofrem apenas rehidroxilação parcial quando expostas à água. Então, a maior atividade do TiO₂ (SC) pode também ser devido ao seu valor de pH_(ZPC) de 6,8 que facilita o degradação do corante (OHNO et al., 2003).

Tabela 1 – Resultados da fotodegradação da solução de corante 5G (10 mg.L⁻¹) sob radiação solar.

Catalisador	Degradação (%)			k _{ap} (h ⁻¹)			R ²		
	0,1 g.L ⁻¹	0,2 g.L ⁻¹	0,4 g.L ⁻¹	0,1 g.L ⁻¹	0,2 g.L ⁻¹	0,4 g.L ⁻¹	0,1 g.L ⁻¹	0,2 g.L ⁻¹	0,4 g.L ⁻¹
TiO ₂ (SC)	21,2	41,3	49,3	0,060	0,133	0,172	0,989	0,970	0,950
TiO ₂ (200)	18,0	38,1	33,6	0,050	0,119	0,098	0,987	0,984	0,955
TiO ₂ (300)	14,0	29,7	33,4	0,039	0,092	0,102	0,976	0,986	0,960
TiO ₂ (400)	16,4	21,9	29,1	0,046	0,050	0,095	0,969	0,951	0,960
TiO ₂ (500)	12,8	19,4	27,3	0,034	0,054	0,080	0,956	0,961	0,984
TiO ₂ (600)	2,3	6,9	13,1	*	*	*	-	-	-
TiO ₂ (700)	1,2	4,6	13,8	*	*	*	-	-	-
TiO ₂ (Quim)	4,4	40,5	43,9	*	0,133	0,150	-	0,976	0,973

* – não foi possível realizar o ajuste cinético.

O ajuste cinético (Tabela 1) foi obtido empregando o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo descreve matematicamente as cinéticas observadas para a fotoxidação de compostos orgânicos em soluções aquosas e neste tipo de reação, para baixas concentrações do poluente, a velocidade da reação aumenta linearmente com a concentração e para altas concentrações do poluente, a velocidade da reação é independente da concentração (ALMQUIST e BISWAS, 2001). Esta equação modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Matematicamente, ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k.K.C}{1 + K.C} \quad (1)$$

sendo r a velocidade de reação de oxidação, C a concentração dos compostos orgânicos, k a constante de velocidade da reação e K o coeficiente de adsorção.

Dependendo da concentração inicial, a reação pode ser de ordem zero aparente ou de pseudo-primeira ordem.

Quando a concentração inicial é baixa (< 50 mg.L⁻¹), o segundo termo do denominador (K.C) é muito menor que o primeiro termo (1), podendo ser desprezado, e a velocidade de reação torna-se de primeira ordem aparente:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k.K.C = k_{ap}.C \quad (2)$$

sendo k_{ap} a constante de velocidade aparente da reação de pseudo-primeira ordem.

Integrando, tem-se:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}.t \quad (3)$$

ou na forma exponencial:



$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{ap} \cdot t} \quad (4)$$

Para soluções concentradas, a lei de velocidade pode ser simplificada a partir da consideração de que $K.C \gg 1$ e a cinética pode ser, então considerada como de ordem zero aparente.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k = k_{ap} \quad (5)$$

Integrando, tem-se:

$$C - C_0 = -k_{ap} \cdot t \quad (6)$$

ou na forma normalizada:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{k_{ap} \cdot t}{C_0} \quad (7)$$

Analisando os dados experimentais para 10 mg.L^{-1} , verificou-se que estes se ajustam a uma cinética de pseudo-primeira ordem, cujas constantes específicas de velocidade, calculadas pela equação 4, encontram-se na Tabela 1.

O TiO_2 (SC) apresentou as maiores constante de velocidade, já que foi o mais fotoativo. Observou-se também, que o aumento da massa de catalisador melhorou a eficiência fotocatalítica do sistema e esta melhora foi mais significativa quando se passou de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ para $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,06 \text{ h}^{-1}$ para $0,133 \text{ h}^{-1}$) do que de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ para $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ ($0,133 \text{ h}^{-1}$ para $0,172 \text{ h}^{-1}$). Comportamento também observado para o TiO_2 (Quim).

A melhora na taxa de degradação com o aumento da massa de catalisador ocorreu, pois há um aumento no número de fótons absorvidos e de sítios reacionais e consequentemente, um maior número de moléculas adsorvidas que reagem com os radicais hidroxila acelerando o processo de fotodegradação (LEE et al., 1999).

Embora a literatura apresente o TiO_2 P25 como o fotocatalisador mais fotoativo, os resultados mostraram que o TiO_2 da Quimbrasil, que possui composição completamente diferente, apresentou atividade fotocatalítica semelhante a do P25, assim como o mesmo comportamento frente ao aumento da massa de catalisador, possivelmente devido ao baixo valor do pH_{ZPC} do TiO_2 (Quim) de 5,6 que facilita a adsorção e degradação do corante.

Os resultados obtidos com a variação da concentração inicial do corante empregando $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ do TiO_2 P25 sem calcinar ou do TiO_2 da Quimbrasil encontram-se na Tabela 2. O aumento da concentração inicial da solução de corante afetou negativamente a eficiência do processo, sendo que com 100 mg.L^{-1} , o TiO_2 P25 conseguiu apenas uma degradação de 5,8%, enquanto o TiO_2 (Quim) foi menos eficiente ainda.

Tabela 2 – Resultados dos testes fotocatalíticos com 50 e 100 mg.L^{-1} de corante e $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador sob radiação solar.

Catalisador	50 mg.L^{-1}			100 mg.L^{-1}		
	Degradação (%)	k_{ap} ($\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2	Degradação (%)	k_{ap} ($\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2
TiO_2 P25	20,1	0,3842	0,936	5,8	*	-
TiO_2 (Quim)	24,5	0,5878	0,940	0	-	-

* – não foi possível realizar o ajuste cinético.

A redução na velocidade da reação com o aumento da concentração inicial pode ser explicada segundo dois conceitos: (1) como a luz pode ser capturada tanto pelo catalisador suspenso quanto pela molécula de corante, ocorre uma redução na penetração da luz em soluções concentradas, por estas apresentarem um maior número



de interferentes (LEE et al., 1999) e (2) em altas concentrações de matéria orgânica, grandes quantidades de moléculas se adsorvem na superfície do fotocatalisador, formando várias camadas e inibem a reação das moléculas adsorvidas com as lacunas fotoinduzidas ou radicais hidroxila, caso não haja contato direto entre as moléculas e a superfície do TiO_2 , pois são estes radicais que atacam as ligações C – H dos compostos orgânicos levando à sua mineralização (KIRIAKIDOU et al., 1999).

A degradação das soluções mais concentradas, como era de se esperar, seguiu cinética de ordem zero aparente, sendo as constantes de velocidade calculadas a partir da equação (7) e os valores obtidos encontram-se na Tabela 2. Novamente, os catalisadores de fabricantes diferentes apresentaram comportamentos semelhantes. Como a degradação de soluções concentradas é mais difícil, não foi possível realizar ajuste cinético para 100 mg.L^{-1} .

Os dados de irradiância média global para os testes realizados com 50 e 100 mg.L^{-1} ainda não foram disponibilizados pela estação meteorológica.

4 Conclusão

As análises de caracterização dos catalisadores mostraram que o tratamento térmico influenciou significativamente as propriedades texturais, estruturais e morfológicas dos catalisadores, principalmente com temperaturas acima de 500°C , provocando redução da área superficial específica e mudança de fase (anatase se transformando em rutilo).

Os resultados dos testes fotocatalíticos evidenciaram que o tratamento térmico reduziu a eficiência dos fotocatalisadores. A maior degradação foi obtida com 10 mg.L^{-1} de corante e $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 P25 sem calcinar, embora o TiO_2 da Quimbrasil tenha apresentado eficiência levemente inferior.

O aumento da massa de catalisador aumentou a eficiência do processo, pois há um aumento no número de fótons absorvidos e de sítios reacionais e conseqüentemente, um maior número de moléculas adsorvidas que reagem com os radicais hidroxila acelerando o processo de fotodegradação. À medida que a solução torna-se mais concentrada, o processo de degradação tem sua eficiência reduzida, devido ao maior número de interferentes presentes na solução que dificultam a penetração da radiação.

Verificou-se, também, uma mudança no comportamento cinético da reação, para soluções diluídas, a degradação segue cinética de pseudo-primeira ordem e para soluções mais concentradas, segue cinética de ordem zero aparente.

A eficiência do processo fotocatalítico está ligada diretamente à intensidade da irradiação, porém esta dependência é mais acentuada em relação à massa de catalisador.

Este estudo mostrou que a aplicação prática da fotocatalise heterogênea sob radiação solar é uma técnica promissora no tratamento de efluentes têxteis.

5 Referências

ALMQUIST, C. B.; BISWAS, P. “*The Photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effect on product formation and selectivity*”. **Applied Catalysis A: General**, v. 214, 2001, pg. 259-271.

FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; SANTANA, V.S. “*Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO_2 P25*”. **Catalysis Today**, v. 17-108, 2005, pg. 595-601.

KIM, D. J.; HAHN, S. H.; OH, S. H.; KIM, E. J. “*Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating*”,



Materials Letters, v. 57, 2002, pg. 355-360.

KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. “*The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes*”, **Catalysis Today**, v. 54, 1999, pg. 119-130.

KRITIKOS, D. E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; PSILLAKIS, E.; MANTZAVINOS, D. “*Photocatalytic degradation of reactive Black 5 in aqueous solutions: effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation*”. **Water Research**, v. 41, n. 10, 2007, pg. 2236-2246.

LEE, B.-N.; LIAW, W.-D.; LOU, J.-C. 1999, “*Photocatalytic decolorization of Methylene Blue in aqueous TiO₂ suspension*”. **Environmental Engineering Science**, v. 16, n. 3, 1999, pg. 165-175.

MACEDO, L.C.; PAULI, E.D.; MANECHINI, B.P.; ZAIA, M.D.M.; SANTANA, H. “*Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica*”. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 27, n. 1, 2006, pg. 11-21.

OHNO, T.; TOKIEDA, K.; HIGASHIDA, S.; MATSUMURA, M. “*Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of Naphtalene*”. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, 2003, pg. 383-391.

PATIL, A.J.; SHINDE, M.H.; POTDAR, H.S.; DESHPANDE, S.B.; SAINKAR, S.R.; MAYADEVI, S.; DATE, S.K. “*Chemical synthesis of titania (TiO₂) via mixed precursor route for membrane applications*”. **Materials Chemistry and Physics**, v. 68, n. 1-3, 2001, pg. 7-16.

PRADO, A. G. S. “*Química verde, os desafios da química no novo milênio*”. **Química Nova**, v. 26, 2003, pg. 738-744.

YANG, J.; LI, D.; WANG, X.; YANG, X.; LU, L. “*Synthesis and microstructural control of nanocrystalline titania powders via a stearic acid method*”. **Materials Science and Engineering**, v. A328, 2002, pg. 108-112.