

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 28/11/2021.

UBIRAJARA COLETO JUNIOR

Fotoatividade de heterojunções de SrTiO₃, TiO₂ e CaO

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Co-orientador: Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

C694f Coletto Junior, Ubirajara
Fotoatividade de heterojunções de SrTiO₃, TiO₂ e CaO /
Ubirajara Coletto Junior. – Araraquara : [s.n.], 2019
285 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Leinig Antonio Perazolli

Coorientador: Elias de Souza Monteiro Filho

1. Fotocatálise. 2. Cerâmica eletrônica.
3. Heteroestruturas. 4. Semicondutores - Defeitos.
5. Nanocompósitos (Materiais). I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Fotoatividade de heterojunções de SrTiO₃, TiO₂ e CaO"

AUTOR: UBIRAJARA COLETO JÚNIOR

ORIENTADOR: LEINIG ANTONIO PERAZOLLI

COORIENTADOR: ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. LEINIG ANTONIO PERAZOLLI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª Dr.ª MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof.ª Dr.ª RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. OSMAIR VITAL DE OLIVEIRA
Departamento de Química / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Catanduva


Prof. Dr. ARISTEU GOMES TINNIS
Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão

Araraquara, 28 de novembro de 2019

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO:

Nome: Ubirajara Coletto Junior

Nome em citações bibliográficas: COLETO JR, U.; COLETO JUNIOR, U.;
COLETO, U.; COLETO, UBIRAJARA; COLETO JUNIOR, UBIRAJARA

ENDEREÇO PROFISSIONAL:

Instituto Federal de São Paulo, IFSP - Campus Catanduva.

Rua Pastor José Dutra de Moraes, Distrito Industrial Antônio Zácara,

CEP: 15808305 - Catanduva, SP - Brasil, Telefone: (017) 35249710.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO:

- | | |
|-------------|--|
| 2016 – 2019 | Doutorado em Química.

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. |
| 2003 – 2005 | Mestrado em Química.

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. |
| 2010 – 2011 | Especialização em Educação.

Universidade de São Paulo, USP, Brasil. |
| 1998 – 2002 | Licenciatura em Química.

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil. |

ATUAÇÃO PROFISSIONAL:

2015 – Atual

02/2016 - 12/2016

Instituto Federal de São Paulo, IFSP, Brasil.

Disciplinas ministradas:

Química Geral e Inorgânica
Físico-Química

02/2016 - 07/2017

Participação em diversos Conselhos e Comissões, IFSP -
Campus Catanduva;

02/2017 - 07/2017

Disciplinas ministradas:

Boas Práticas de Laboratório
Metrologia e Gestão da Qualidade

02/2017 - 07/2017

Coordenador Pedagógico do Curso Técnico em Química
integrado ao Ensino Médio.

2005 – 2015

01/2005 - 02/2008

**Secretaria Estadual de Educação de São Paulo,
SEESP, Brasil.**

Professor de Educação Básica de Química e Física

03/2008 - 01/2011

Coordenador Pedagógico do Ensino Médio

02/2011 - 10/2014

Professor de Educação Básica de Química e Física

11/2014 - 12/2015

Coordenador Pedagógico do Ensino Médio

2011 – 2015

**Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula
Souza, CEETEPS, Brasil.**

02/2011 - 12/2015

Professor de Educação Básica em Química.

2011

Elaboração e Correção das provas teóricas e práticas do
Concurso Público de Auxiliar docente I.

07/2013 - 01/2014

Coordenador de área do Ensino Médio Integrado ao
Técnico: Meio Ambiente e Informática.

2011 - 2015

**Cooperativa Educacional de Novo Horizonte,
COOPEN-OBJETIVO, Brasil.**

02/2011 - 12/2015

Professor de Educação Básica nas disciplinas de
Química, Física e Ciências.

2008 - 2010

**Sociedade São Paulo de Ensino LTDA, LICEU SÃO
PAULO, Brasil.**

08/2008 - 12/2010

Professor de Educação Básica de Química, Física,
Ciências e Laboratório.

2007 - 2008

Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC Brasil.

08/2007 - 02/2008

Professor Auxiliar de Educação Superior na disciplina de
Matemática

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA:

Trabalhos gerados a partir dos resultados do doutorado:

Artigos completos publicados em periódicos:

COLETO, U.; AMORES, R. A. C.; PEREIRA C. A. M.; SIMÕES A. Z.; ZAGHETE M. A.; MONTEIRO, E. S. F.; LONGO E.; PERAZOLLI L.A. Influence of defects on photoluminescent and photocatalytic behavior of CaO/SrTiO₃ heterojunctions. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15244-15251, aug. 2019.

COLETO, U.; AMORES, R. A. C.; TEODORO, V.; IANI, I. M.; LONGO, E.; ZAGHETE M. A.; PERAZOLLI L. A. An approach for photodegradation mechanism at TiO₂/SrTiO₃ interface. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 29, n. 23, p. 20329-20338, dec. 2018.

Capítulo de Livro:

FREITAS, D. G.; IANI, I. M.; AMORES, R. A. C.; **COLETO U. J.**; PEREIRA C. A. M.; SIMÕES A. Z.; PERAZOLLI L. A.; ZAGHETE M. A. Caracterização estrutural e morfológica da heterojunção SrTiO₃/TiO₂ obtida por método químico. *In*: Aguilera J. G. e Zuffo A. M. **Ciências Exatas e da Terra e a Dimensão Adquirida através da Evolução Tecnológica**. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019, v.1, cap. 9, p. 93-105.

Trabalhos gerados antes do doutorado:

Artigos completos publicados em periódicos:

CARRIÓ, J. A. G.; MASSON, T. J.; MUNHOZ, A. H.; DE JESUS, M. M.; PERAZOLLI, L.; **COLETO, U.**; GUTIERREZ-ANTONIO, S.; MARQUES, R. F. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. Rietveld refinements of SnO₂ ceramic powders doped with ZnO, WO₃, CoO, Nb₂O₅ and MoO₃. **Zeitschrift fur Kristallographie**, v. 2007, p. 467-470, jan. 2007.

PERAZOLLI, L.; SIMÕES, A.Z.; **COLETO, U.**; MOURA FILHO, F.; GUTIERREZ, S.; SANTOS, C.O.P.; CARRIÓ, J.A.G.; MARQUES, R.F.C.; VARELA, J.A. Structural and microstructural behaviour of SnO₂ dense ceramics doped with ZnO and WO₃. **Materials Letters** (General ed.), v. 59, p. 1859-1865, jun. 2005.

Produtos Tecnológicos: Patente

PERAZOLLI, L. A.; FOSCHINI, C. R.; VARELA, J. A.; SILVA, E. L.; GIRALDI, T. R.; CERRI, J. A.; SANTOS, I. M. G.; LEITE, E.; GOMES, J. W.; **COLETO JR, U.**; LEBULLENGER, R. M. F.; HERNANDES, A. C.; TEBCHERANI, S. M. Processo de obtenção de cerâmicas densas, produto resultante e uso das mesmas. 2002, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI0203586, título: "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CERÂMICAS DENSAS, PRODUTO RESULTANTE E USO DAS MESMAS", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 30/08/2002; Concessão: 06/04/2010.

Apresentação de trabalho e/ou palestra

XVIII SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais - 2019. **Obtaining and characterization of photocatalysts based on TiO₂-S**. 2019. (Congresso)

COLETO JR, U. Práticas exitosas com metodologias diferenciadas em sala de aula. 2016. (Mesa redonda).

Brazilian MRS Meeting 2004 - III Encontro da SBPMat- Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais. **Study of Ceramic Devices SnO₂ - Based for Obtaining of Low Tension Varistor**. 2004. (Congresso).

XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. **Composição Química da Microestrutura do Sistema SnO₂-ZnO-WO₃**. 2004. (Congresso).

45 Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Sinterização em estágio inicial de SnO₂-ZnO**. 2001. (Congresso).

XIII Congresso de Iniciação Científica (CIC). **Estudo das características varistoras do sistema SnO₂-ZnO dopado com tungstênio**. 2001. (Congresso).

XX Enequi (Encontro Nacional dos Estudantes de Química). **Estudo do limite de solução sólida do sistema SnO₂-ZnO por MEV**. 2001. (Congresso).

XII Congresso de Iniciação Científica (CIC). **Estudo do Limite de Solução Sólida do Sistema SnO₂-ZnO**. 2000. (Congresso).

PARTICIPAÇÃO EM BANCAS:

COLETO JR, U. Banca do Concurso Público de Auxiliar docente I, na área de Química. 2011. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza.

COLETO JR, U. Banca do Processo Seletivo de docente, no Componente Curricular: Química. 2011. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza.

COLETO JR, U. Banca do Processo Seletivo de docente, no Componente Curricular: Matemática. 2011. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza.

ORIENTAÇÃO:

Ubirajara Coletto Junior. Desmistificando a Química do Cotidiano, 2017. Orientação de TCC – Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto Federal de São Paulo. Campus Catanduva. (Orientador).

Dedico este trabalho, primeiramente a Deus que me concedeu o dom da vida, me deu saúde, inteligência e disposição para desenvolver este estudo.

Aos meus filhos, Gabriel e Miguel e minha esposa Alice, pelo amor, incentivo, e compreensão de minha parcial ausência física, durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Ubirajara e Marta, que me concederam a vida, um lar, educação, alimentação, segurança e amor, que me proporcionaram chegar até aqui. E ao meu irmão Paulo.

Aos familiares e amigos que estiveram torcendo por mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus que permitiu concluir essa Tese de Doutorado.

Aos meus filhos Miguel e principalmente ao Gabriel, que no auge de sua maturidade, aos 8 anos de idade, quando lhe questionei se eu deveria fazer o Doutorado, porque ficaria longe durante a semana. Ele me perguntou: “- É importante para você, pai?” “- Sim”, respondi. E ele completou: “- Então vai, faz!” Agradeço a minha esposa que sempre acreditou na minha competência e no meu trabalho e sempre me apoiou na realização dos meus sonhos. Aos meus pais e irmão pelo incentivo.

Ao IFSP que me concedeu afastamento para realizar meu doutoramento.

Aos colegas de trabalho do IFSP – Campus Catanduva pela amizade e incentivo.

Ao meu orientador, Leinig, e co-orientador, Elias, pela confiança, amizade e ensinamentos.

A prof^a. Zaghete pela amizade, ensinamentos e financiamento por meio da FAPESP.

Aos prof. Aristeu e Danilo pelas análises de CG.

Ao prof. Máximo pelas análises de PL.

Ao prof. Valmor pelas análises de XPS.

Ao LIEC – São Carlos pelas análises de DRX e HRTEM

A FAPESP, CEPID/CDMF processo n° 2013/07296-2, que financiou a compra dos reagentes utilizados no meu doutorado.

Ao meu amigo Rafael pelo acolhimento ao chegar ao laboratório, pelos ensinamentos, e não poderia deixar de mencionar pela companhia no café.

Agradeço a todos os companheiros de laboratório Rafael, Chrystopher, Angélica, Euripedes, Isabela, Guilhermina, Marcelo, Glenda, Natalia, Vinicius, João, Priscila, Daniele, Bruna, Wesley, Swarup... Aos técnicos Albertinho, Naira, Neide, Sônia, Zilda, Rorivaldo e Serginho. E a todos aqueles que de alguma forma colaboraram no desenvolvimento do meu projeto de doutorado e por um lapso de memória não esteja supracitado.

“Quando se nasce pobre, ser estudioso é o maior ato de rebeldia contra o sistema” (Autor desconhecido)

RESUMO

O presente trabalho buscou desenvolver fotocatalisadores cerâmicos por meio da produção de heterojunções inovadoras à base de SrTiO₃, TiO₂ e CaO, que tiveram suas fotoatividades avaliadas pela descoloração do corante Rodamina B (RhB) e pela obtenção de biodiesel, utilizando luz ultravioleta. As amostras TiO₂, CaO e SrTiO₃ foram obtidas pelo método de precursores poliméricos, método Pechini, e as heterojunções TiO₂/SrTiO₃, CaO/SrTiO₃ e CaO/CaTiO₃ foram preparados por rota sol-gel. Após síntese e tratamento térmico, as amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX) para verificar as fases cristalinas formadas, por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) e termogravimetria/análise térmica diferencial (TG/DTA) para verificar e quantificar a formação de CaCO₃ e Ca(OH)₂, por espectroscopia de refletância difusa (UV/Vis/NIR DRS) para determinar a energia de *band gap*, por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) para determinar a área específica, por microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (FE-SEM-EDS) para estimar o tamanho das partículas, sua morfologia e composição elementar, por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS) para conhecer a composição elementar presente na superfície da amostra e seus estados de oxidação, por espectroscopia de fotoluminescência (PL) para verificar a formação de defeitos estruturais, por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para confirmar a formação da heterojunção. A descoloração da Rodamina B foi medida por espectroscopia de absorção molecular no UV/Vis e a conversão do óleo em biodiesel foi analisada por cromatografia gasosa (CG). As heteroestruturas apresentaram melhor atividade fotocatalítica que seus precursores, devido aos defeitos gerados na formação da heterojunção, que atuam como aprisionadores de carga, aumentando o tempo de recombinação entre os éxcitons fotogerados. O estudo permitiu verificar que para fotocatalisadores à base de Ti (IV) o buraco eletrônico foi a espécie fotogerada mais ativa na descoloração da RhB, enquanto para fotocatalisadores à base de Ca (II) a espécie mais fotoativa foi o radical superóxido, e que os defeitos mais eficientes na separação dos portadores cargas foram as vacâncias de oxigênio monoionizadas.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, fotocatalisadores, SrTiO₃, TiO₂, CaO, CaTiO₃, heterojunção, nanocompósitos, defeitos estruturais.

ABSTRACT

The present work aimed to develop ceramic photocatalysts through the production of innovative SrTiO₃, TiO₂ and CaO based heterojunctions, which had their photoactivities evaluated by the discoloration of Rhodamine B (RhB) dye and by obtaining biodiesel using UV light. TiO₂, CaO and SrTiO₃ samples were obtained by polymeric precursor method, Pechini method, and TiO₂/SrTiO₃, CaO/SrTiO₃ and CaO/CaTiO₃ heterojunctions were prepared by sol-gel route. After synthesis and heat treatment, the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) to verify the crystalline phases formed, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetry/differential thermal analysis (TG/DTA) to verify and quantify the formation of CaCO₃ and Ca(OH)₂, diffuse reflectance spectroscopy (UV/Vis/NIR DRS) to determine band gap energy, Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) to determine specific area, field emission scanning electron microscopy coupled X-ray dispersive energy spectroscopy (FE-SEM-EDS) to estimate particle size, morphology and elemental composition, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to know the elemental composition present on the sample surface and oxidation states, photoluminescence spectroscopy (PL) to verify the formation structural defects, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) to confirm the formation of heterojunction. Rhodamine B discoloration was measured by UV/Vis molecular absorption spectroscopy and the conversion of oil to biodiesel was analyzed by gas chromatography (GC). The heterostructures showed better photocatalytic activity than their precursors, due to the defects generated in the formation of heterojunction, which act as charge trapping, increasing the recombination time between the photogenerated excitons. The study showed that for Ti (IV) based photocatalysts the electronic hole was the most active photogenerated species in RhB discoloration, while for Ca (II) based photocatalysts the most photoactive species was the superoxide radical, and that the most efficient defects in charge carrier separation were the monoionized oxygen vacancies.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, photocatalysts, SrTiO₃, TiO₂, CaO, CaTiO₃, heterojunction, nanocomposites, structural defects.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquema representativo da fotoativação de uma partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência. BC: Banda de Condução. Fonte: Adaptado de Suri *et al.* (1993), p. 666 (Suri *et al.*, 1993).....44
- Figura 2 - Escala de tempo na fotocatalise. Fonte: Adaptado de Fujishima *et al.* (2008), p. 539 (Fujishima *et al.*, 2008).....50
- Figura 3 - Três diferentes estruturas cristalinas de TiO₂ e suas energias de *band gap*. Fonte: Próprio autor.....62
- Figura 4 - Diagrama proposto para a fotocatalise da Rh6G. Fonte: Adaptado de Sánchez -Cantú *et al.* (2017), p. 81. (Sanchez-Cantu *et al.*, 2017).66
- Figura 5 - *Band gap* de alguns fotocatalisadores em relação ao potencial redox, medidas em pH 7. Fonte: Adaptado de Ola e Maroto-Valer (2015); Meng *et al.* (2016); Shi *et al.* (2017) e Ishihara Sangyo Kaisha (2019).....68
- Figura 6 - Diagrama esquemático das bandas de valência e condução dos materiais que compõem as heteroestruturas, indicando as transferências de cargas entre os materiais: a) TiO₂/SrTiO₃ b) LaFeO₃/TiO₂. Fonte: Adaptado de Coletto *et al.* (2018), p. 20335 (Coletto *et al.*, 2018) e Kumar *et al.* (2017), p. 32 (Kumar *et al.*, 2017).....72
- Figura 7 - Estruturas geométricas do: a) SrTiO₃, b) TiO₂ e c) SrTiO₃/TiO₂. As esferas de cor verde, azul e vermelha representam os átomos de Sr, Ti, e O, respectivamente. Em c) é ilustrado o crescimento de uma célula unitária anatase do TiO₂ sobre três células unitárias do SrTiO₃ no eixo c. Fonte: Freitas *et al.* (2019), p. 97 (Freitas *et al.*, 2019).....76
- Figura 8 - Reações envolvidas no processo Pechini, desde a quelação dos cátions até a polimerização com etilenoglicol. Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2003), p. 2627 (Lee *et al.*, 2003).77

Figura 9 - Diagrama esquemático baseado no modelo de Banda Larga das transições eletrônicas radiativas (setas verdes) e não radiativas (setas vermelhas) que podem ocorrer no fenômeno fotoluminescente na presença de níveis intermediários de energia após absorção de fótons (seta azul) de um semicondutor que apresenta defeitos relativos à desordem estrutural. As setas pretas onduladas representam os possíveis eventos de armadilhamento de cargas pelos níveis rasos e profundos. Fonte: Adaptado de Silva (2015), p.57 (Silva, 2015).....	87
Figura 10 - Esquema do sistema utilizado nos ensaios de fotocatalise. Fonte: Próprio autor.....	106
Figura 11 - Atividade fotocatalítica do TiO_2 , $SrTiO_3$, heteroestruturas $TiO_2/SrTiO_3$ e fotólise. Fonte: Próprio autor.	111
Figura 12 - Gráfico da absorbância pela absorbância inicial (A/A_0) do corante RhB em função do tempo usando sequestradores de radicais hidroxila (OH^\bullet), radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e buracos eletrônicos (h^+) utilizando como fotocatalisadores: a) TiO_2 , b) $SrTiO_3$ e c) $Ti+1\%STO$. Fonte: Próprio autor.....	114
Figura 13 - Difração de Raios X das amostra TiO_2 e P25 comparados com padrões das fases do TiO_2 : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e Bruquita (PDF: 75-1582 / ICSD: 31122). Fonte: Próprio autor.....	116
Figura 14 - Difração de Raios X das amostras $Ti+0,5\%STO$, $Ti+1\%STO$ e $Ti+2\%STO$ comparados com os padrões do $SrTiO_3$ (PDF: 79-174 / ICSD: 65088) e das fases anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852) e rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) do TiO_2 . Fonte: Próprio autor.....	117
Figura 15 - Difração de Raios X para o P25, o TiO_2 , o $SrTO_3$ e heteroestruturas $TiO_2/SrTiO_3$. Fonte: Próprio autor.	118
Figura 16 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: P25, TiO_2 , $SrTiO_3$, $Ti+0,5\%STO$, $Ti+1\%STO$ e $Ti+2\%STO$. Fonte: Próprio autor.....	120
Figura 17 - Micrografias eletrônicas de varredura das heteroestruturas $TiO_2/SrTiO_3$. Fonte: Próprio autor.	122
Figura 18 - Análise por FE-SEM-EDS para a amostra $Ti+2\%STO$. Fonte: Próprio autor.....	125

Figura 19 - a) imagem HRTEM da região de interface da heterojunção Ti+5%STiO; b) ampliação do centro da figura, mostrando o crescimento cristalino da heteroestrutura e c) Análise de DRX da amostra Ti+5%STiO. Fonte: Próprio autor.....	127
Figura 20 - Espectros de XPS: a) espectro exploratório da amostra de TiO ₂ ; b) espectro das espécies Ti 2p do TiO ₂ ; c) espectro das espécies O 1s do TiO ₂ , d) espectro exploratório da heteroestrutura Ti+1%STO, em que a inserção mostra os espectros de alta resolução para as espécies Sr 3d; e) espectro das espécies Ti 2p da Ti+1%STO; f) espectro das espécies O 1s da Ti+1%STO. Fonte: Próprio autor.....	130
Figura 21 - Espectros obtidos por fotoluminescência para as amostras P25, TiO ₂ , SrTiO ₃ e heterojunções TiO ₂ /SrTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	131
Figura 22 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras P25, TiO ₂ , SrTiO ₃ , e heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	133
Figura 23 - Atividade fotocatalítica do CaO, SrTiO ₃ , heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ e fotólise. Fonte: Próprio autor.	136
Figura 24 - Espectros de Infravermelho das amostras: a) CaO e b) Ca+1%STO. Fonte: Próprio autor.....	139
Figura 25 - Análise de TG/DTA: a) CaO, b) Ca+0,5%STO, c) Ca+1%STO, d) Ca+2%STO, e) Ca+5%STO e f) Ca+10%STO. Fonte: Próprio autor.....	140
Figura 26 - Difrações de Raios X das amostras CaO comercial e obtida por Pechini, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), Ca(OH) ₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467) e CaCO ₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179). Fonte: Próprio autor.....	145
Figura 27 - Difrações de Raios X: a) das heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ , comparadas aos padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199) e SrTiO ₃ (PDF: 79-174 / ICSD: 65088); b) da heteroestrutura Ca+10%STO. Fonte: Próprio autor.....	146
Figura 28 - Difrações de Raios X das amostras CaO obtido por Pechini e comercial, SrTiO ₃ , e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	147
Figura 29 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de <i>band gap</i> das amostras CaO Pechini e comercial, e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.	149

Figura 30 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por UV/Vis/NIR DRS do Ca(OH)_2 e o CaCO_3 . Fonte: Próprio autor.....	151
Figura 31 - Descoloração da RhB utilizando CaO com luz UV e no escuro. Fonte: Próprio autor.....	153
Figura 32 - Micrografias eletrônicas de varredura com canhão de emissão por campo das heteroestruturas CaO/SrTiO_3 . Fonte: Próprio autor.....	155
Figura 33 - Análise da amostra Ca+10%STO por FE-SEM-EDS. Fonte: Próprio autor.....	157
Figura 34 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM): a) interface da heteroestrutura Ca+10%STO e b) ampliação de região central. Fonte: Próprio autor.....	159
Figura 35 - Espectros de XPS: a) espectro exploratório da amostra CaO; b) espectro das espécies C 1s do CaO; c) espectro das espécies Ca 2p do CaO; d) espectro das espécies O 1s do CaO, e) espectro exploratório da heteroestrutura Ca+2%STO; f) espectros de alta resolução para as espécies Ti 2p e Sr 3d da Ca+2%STO; g) espectro das espécies C 1s da Ca+2%STO h) espectro das espécies Ca 2p da Ca+2%STO; i) espectro das espécies O 1s da heteroestrutura Ca+2%STO. Fonte: Próprio autor.....	161
Figura 36 - Espectros obtidos por fotoluminescência das amostras CaO, SrTiO_3 e heterojunções CaO/SrTiO_3 . Fonte: Próprio autor.....	163
Figura 37 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das amostras SrTiO_3 , CaO, e heteroestruturas CaO/SrTiO_3 . Fonte: Próprio autor.....	165
Figura 38 - Atividade fotocatalítica das amostras Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar. Fonte: Próprio autor.....	168
Figura 39 - Difração de Raios X das amostras Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar, a) ampla região, de 10 a 70 graus, b) região dos picos de maior intensidade, de 22 a 38 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO_3 (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH)_2 (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO_2 : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO_3 (PDF: 82-229 / ICSD: 74213). Fonte: Próprio autor.....	170

Figura 40 - Análise de TG/DTA das amostras Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar. Fonte: Próprio autor.....	172
Figura 41 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar. Fonte: Próprio autor.....	174
Figura 42 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa das amostras: Ca+0,5%Ti_sem_ar, Ca+1%Ti_sem_ar e Ca+2%Ti_sem_ar, considerando <i>band gap</i> direto. Fonte: Próprio autor.	177
Figura 43 - Análise de TG/DTA para as amostras Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico para ativação do catalisador: a) 600 °C e b) 800 °C. Fonte: Próprio autor.	180
Figura 44 - Difração de Raios X da amostra Ca+2%Ti_com_ar com tratamentos térmicos a 600°C e a 800 °C, a) ampla região, de 10 a 70 graus, b) região dos picos de maior intensidade, de 17 a 40 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO ₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH) ₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO ₂ : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO ₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213). Fonte: Próprio autor.....	182
Figura 45 - Difratoograma da amostra Ca+2%Ti_com_ar_800°C comparada ao padrão de CaTiO ₃ (PDF: 82-229 / ICSD 74213). Fonte: Próprio autor.....	184
Figura 46 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa da amostra Ca+2%Ti_com_ar com tratamentos térmicos: a) a 600°C, <i>band gap</i> indireto, b) a 800 °C, <i>band gap</i> indireto, c) a 600°C, <i>band gap</i> direto e d) a 800 °C, <i>band gap</i> direto. Fonte: Próprio autor.....	186
Figura 47 - Atividade fotocatalítica da amostra Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C e a 800 °C. Fonte: Próprio autor.	188
Figura 48 - Atividade fotocatalítica das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C. Fonte: Próprio autor.....	190

Figura 49 - Difração de Raios X das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C, a) ampla região, de 10 a 80 graus e b) região dos picos de maior intensidade, de 24 a 38 graus, comparados com padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaCO ₃ (PDF: 86-2341 / ICSD: 40114), Ca(OH) ₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467), TiO ₂ : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852), Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161) e CaTiO ₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213). Fonte: Próprio autor.....	192
Figura 50 - Análise de TG/DTA das amostras Ca+0,5%Ti_com_ar e Ca+1%Ti_com_ar. Fonte: Próprio autor.	193
Figura 51 - Gráficos de energia por algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa: a) Ca+0,5%Ti_com_ar – <i>band gap</i> indireto, b) Ca+1%Ti_com_ar – <i>band gap</i> indireto, c) Ca+0,5%Ti_com_ar – <i>band gap</i> direto e d) Ca+1%Ti_com_ar – <i>band gap</i> direto. Fonte: Próprio autor.....	196
Figura 52 - Difrações de Raios X das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ com tratamentos térmicos a 500 °C e a 600 °C comparados aos padrões do CaO (PDF: 77-2010 / ICSD: 60199), CaTiO ₃ (PDF: 82-229 / ICSD: 74213), CaCO ₃ (PDF: 72-1937 / ICSD: 20179), Ca(OH) ₂ (PDF: 81-2040 / ICSD: 73467) e TiO ₂ : Anatase (PDF: 71-1166 / ICSD: 9852) e Rutilo (PDF: 71-650 / ICSD: 9161): a) todas as amostras, separadas por tratamento térmico recebido, em uma ampla região, de 15 a 70 graus, b) região dos picos de maior intensidade, de 24 a 38 graus, para cada amostra tratada a 500 °C e 600 °C. Fonte: Próprio autor.	200
Figura 53 - Difratoograma da amostra Ca+15%CTO_600°C com ampliação da região entre 30 e 38 graus. Fonte: Próprio autor.....	202
Figura 54 - Atividade fotocatalítica: a) e b) das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas térmicamente a 500 °C, c) e d) das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas térmicamente a 600 °C, e) e f) dos precursores das heteroestruturas CaO, CaTiO ₃ , CaCO ₃ , Ca(OH) ₂	203
Figura 55 - Atividade fotocatalítica das amostras CaO, CaTiO ₃ e Ca+0,25%CTO_500°C usando sequestradores.....	208
Figura 56 - Análise de TG/DTA das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ organizadas em ordem crescente de concentração de CaTiO ₃ . As curvas de TG/DTA das amostras tratadas a 500 °C estão à esquerda e as tratadas a 600°C à direita. Fonte: Próprio autor.	212

Figura 57 - Gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de <i>band gap</i> , considerando o <i>band gap</i> indireto, das amostras: CaO, CaTiO ₃ , e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e 600°C. Fonte: Próprio autor.....	217
Figura 58 - Gráficos de energia pelo algoritmo de Kubelka-Munk obtidos por refletância difusa para cálculo de energia de <i>band gap</i> das amostras CaO, CaTiO ₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e 600°C, considerando o <i>band gap</i> direto. Fonte: Próprio autor.....	220
Figura 59 - Micrografias eletrônicas de varredura por canhão de emissão por campo das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	224
Figura 60 - Análise por FE-SEM-EDS das amostras Ca+10%CTO_600°C, Ca+15%CTO_600°C, Ca+20%CTO_600°C, Ca+50%CTO_600°C e Ca+10%CTO_500°C. Fonte: Próprio autor.....	229
Figura 61 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM): a) interface da heteroestrutura Ca+10%CTO_600°C; b) ampliação de região central; c) esquema das regiões que se encontram as estruturas cristalinas formadoras da heteroestrutura; d) ampliação da interface CaO/CaTiO ₃ . Fonte: Próprio autor.....	231
Figura 62 - Espectros de XPS da heteroestrutura Ca+10%CTO_600°C: a) espectro exploratório; b) espectro das espécies Ca 2p; c) espectro das espécies Ti 2p; d) espectro das espécies C 1s e) espectro das espécies O 1s. Fonte: Próprio autor.....	233
Figura 63 - Espectros obtidos por fotoluminescência do CaO e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ , tratadas termicamente: a) a 500 °C e b) a 600 °C. Fonte: Próprio autor.....	234
Figura 64 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes do CaO e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ , tratadas a 500 °C. Fonte: Próprio autor.....	237
Figura 65 - Deconvolução dos espectros fotoluminescentes das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ , tratadas a 600 °C. Fonte: Próprio autor.....	241
Figura 66 - Atividade fotocatalítica do P25, CaO, e a mistura destes dois pós na descoloração da RhB. Fonte: Próprio autor.....	244

- Figura 67 - Cromatograma obtido por CG para o produto da fotocálise entre etanol/óleo de soja na proporção 12:1 em massa, utilizando 0,2% de Ti+1%STO, aeração, agitação magnética, temperatura de 65 °C, após 120 min de reação. Fonte: Próprio autor.....247
- Figura 68 - Cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa para o produto da fotocálise entre metanol/óleo de soja na proporção 12:1 em massa, 1% de P25, agitação magnética, 60 °C, 120 min de reação: a) sem utilizar o padrão interno C19:0 e b) utilizando o padrão interno C19:0. Fonte: Próprio autor.249
- Figura 69 - Cromatogramas obtidos por CG para o produto da fotocálise entre metanol:óleo de soja na proporção 18:1 em mol, utilizando 0,01% de P25 como fotocatalisador, agitação magnética, tempo de reação de 120 min e temperatura de 60 °C: a) luz UV em uso e b) luz UV nova. Fonte: Próprio autor.251
- Figura 70 - Cromatogramas obtidos por CG para o produto da fotocálise entre metanol:óleo de soja na proporção 30:1 em mol, tempo de reação de 120 min, temperatura de 60 °C: a) 0,1% de Ti+1%STO e b) Sem catalisador. Fonte: Próprio autor.....253
- Figura 71 - Cromatogramas obtidos por CG para os produtos da fotocátalise: a) Ca+10%CTO_600°C e óleo de palmiste e b) Sem catalisador e óleo de palma. Fonte: Próprio autor.....256
- Figura 72 - Análise composicional dos óleos comparadas aos produtos da fotocátalise em branco e utilizando o catalisador Ca+10%CTO: a) branco – palma; b) Ca+10%CTO_600°C – palma; c) branco – palmiste; d) Ca+10%CTO_600°C – palmiste. Fonte: Próprio autor.....259

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valor do poder calorífico de alguns combustíveis do cotidiano medidos em condições ambientes, em kJ/g.	58
Tabela 2 - Dados das estruturas cristalinas do TiO ₂	63
Tabela 3 - Dados das estruturas cristalinas dos materiais utilizados nesse estudo.	74
Tabela 4 - Condições de determinação dos ésteres de ácidos graxos.	108
Tabela 5 - Condições da análise do perfil composicional do óleo de palma e palmiste.	109
Tabela 6 - Dados da fotocatalise utilizando TiO ₂ , SrTiO ₃ , heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃ e fotólise.	112
Tabela 7 - Valores de energia de <i>band gap</i> do P25, TiO ₂ (Pechini), SrTiO ₃ e heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃	119
Tabela 8 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃	122
Tabela 9 - Área específica das heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃ obtida pelo método B.E.T.	124
Tabela 10 - Relação entre fotoatividade e microestrutura das amostras TiO ₂ /SrTiO ₃	125
Tabela 11 - Dados da fotocatalise utilizando CaO, SrTiO ₃ , heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ e fotólise.	137
Tabela 12 - Perdas de massas do CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃ , obtidas por TG.	143
Tabela 13 - Porcentagem em massa do CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃	144
Tabela 14 - Valores de energia de <i>band gap</i> do SrTiO ₃ , CaO (Comercial), CaO (Pechini) e heteroestruturas CaO/SrTiO ₃	150

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos da descoloração da RhB utilizando como fotocatalisador o CaO, na presença de luz UV e no escuro.....	153
Tabela 16 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas CaO/SrTiO ₃	156
Tabela 17 - Dados da fotocatalise utilizando os catalisadores CaO/Ti sem aeração.....	169
Tabela 18 - Perdas de massas das amostras CaO/Ti sem aeração obtidas por TG.....	172
Tabela 19 - Porcentagem em massa das amostras CaO/Ti sem aeração.....	173
Tabela 20 - Valores de energia de <i>band gap</i> das amostras CaO/Ti sem aeração.....	174
Tabela 21 - Valores de energia do <i>band gap</i> direto das amostras CaO/Ti sem aeração.....	177
Tabela 22 - Perdas de massas da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C, obtidas por TG.....	180
Tabela 23 - Porcentagem em massa da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C.....	181
Tabela 24 - Valores de energia de <i>band gap</i> da amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C.....	187
Tabela 25 - Dados da fotocatalise utilizando a amostra Ca+2%Ti com aeração tratada a 600 °C e a 800 °C.....	188
Tabela 26 - Dados da fotocatalise utilizando as amostras Ca+0,5%Ti_com_ar, Ca+1%Ti_com_ar e Ca+2%Ti_com_ar com tratamento térmico a 600 °C, para descoloração da RhB.....	190
Tabela 27 - Perdas de massas das amostras CaO/Ti com aeração, obtidas por TG.....	194
Tabela 28 - Porcentagem em massa das amostras CaO/Ti com aeração.....	194
Tabela 29 - Valores de energia de <i>band gap</i> das amostras CaO/Ti com aeração.....	197

Tabela 30 - Dados da fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas termicamente a 500 °C e seus precursores.	204
Tabela 31 - Dados da fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas termicamente a 600 °C e seus precursores.....	205
Tabela 32 - Descoloração da RhB após 120 min sob luz UV utilizando as amostras CaO, CaTiO ₃ e Ca+025%CTO_500°C puras e com sequestradores.....	209
Tabela 33 - Perdas de massas das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C, obtidas por TG.....	214
Tabela 34 - Porcentagem em massa das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.....	215
Tabela 35 - Valores de energia do <i>band gap</i> indireto do CaO, do CaTiO ₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.....	218
Tabela 36 - Valores de energia de <i>band gap</i> direto do CaO, do CaTiO ₃ e das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e a 600 °C.....	221
Tabela 37 - Tamanho médio de partículas das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 600 °C e das heteroestruturas Ca+0,25%CTO_500°C e Ca+10%CTO_500°C.....	225
Tabela 38 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.	238
Tabela 39 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas TiO ₂ /SrTiO ₃ e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.	239
Tabela 40 - Dados de fotocatalise das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 600 °C e suas respectivas energias de recombinação dos éxcitons demonstradas por bandas espectrais obtidas pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência.	243
Tabela 41 - Dados da fotocatalise na descoloração da RhB utilizando P25, CaO e a mistura destes dois óxidos.	245

Tabela 42 - Conversão de óleo de soja em biodiesel.....	254
Tabela 43 - Quantidade de AGL no óleo de soja e no produto da fotocatalise.....	255
Tabela 44 - Porcentagem de conversão de óleo de palma e palmiste em biodiesel.	257
Tabela 45 - Análise composicional dos óleos de palma e palmiste.	258

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL = Ácidos Graxos Livres

B.E.T. = Brunauer, Emmett e Teller.

BC = Banda de Condução.

BJH = Barret, Joyner e Halenda.

BS = Padrão Britânico (do inglês: *British Standard*).

BV = Banda de Valência.

C19:0 = nonadecanoato de metila

Ca+X%CTO = CaO mais X por cento em massa de CaTiO₃

Ca+X%STO = CaO mais X por cento em massa de SrTiO₃

CG = Cromatografia Gasosa.

CMDMC = Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

COVs = Compostos Orgânicos Voláteis de baixa concentração.

CTO = Titanato de Cálcio (CaTiO₃)

DMPO = 5,5-dimetil-1-pirrolina-N-óxido

DRX = Difração de Raios X.

DFT = Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: *Density Functional Theory*)

DTA = Análise Térmica Diferencial (do inglês: *Differential Thermal Analysis*).

ECD = Detector por Captura de Elétrons (do inglês: *Electron Capture Detector*)

EC_{elétron} = Energia Cinética do elétron fotogerado.

EDS = Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (do inglês: *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*).

EDTA = Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético (do inglês *Ethylenediamine Tetraacetic Acid*)

EDX = Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (do inglês: *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*).

$E_{\text{fotón}}$ = Energia do Fóton.

E_{gap} = energia de *band gap*

EL = Energia e Ligação

EN = Norma Européia (do alemão: *Europäische Norm*)

Endo = Endotérmico

EPR = Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (do inglês: *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*).

Exo = Exotérmico

FE-SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - (do inglês: *Field Emission Scanning Electron Microscope*).

FE-SEM-EDS = Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (do inglês: *Field Emission Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*).

FID = Detector de Ionização de Chama (do inglês: *Flame Ionization Detector*)

FT = Transformada de Fourier (do inglês: *Fourier-Transform*).

FT-IR = Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês: *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*).

GLP = Gás Liquefeito do Petróleo

HRTEM = Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (do inglês: *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*).

ICDD = Centro Internacional para Dados de Difração (do inglês: *International Centre for Diffraction Data*).

ICSD = Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica (do inglês: *Inorganic Crystal Structure Database*)

IR = Infravermelho (do inglês: *Infrared*)

JCPDS = Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó (do inglês: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)

LN = Luz Nova

MeOH = Metanol

MET = Microscópio Eletrônica de Transmissão

MEV = Microscópio Eletrônica de Varredura.

NIR = Infravermelho Próximo (do inglês: *Near Infrared*).

OGR = Óleo e Gordura de Cozinha Reciclável

PDF= Arquivo de difração de pó (do inglês: *Powder Diffraction File*)

PL = Fotoluminescência (do inglês: *Photoluminescence*).

Rh6G = Rodamina 6G (do inglês: *Rhodamine 6G*).

RhB = Rodamina B (do inglês: *Rhodamine B*).

RMN = Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear.

SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês: *Scanning Electron Microscopy*).

SFG = Espectroscopia por Geração de Soma de Frequências (do inglês: *Sum Frequency Generation Spectroscopy*)

STO = Titanato de Estrôncio (SrTiO_3)

TCD = Detector de Condutividade Térmica (do inglês: *Thermal Conductivity Detector*)

TG = Termogravimetria.

TG/DTA = Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.

Ti+X%STO = TiO_2 mais X por cento em massa de SrTiO_3

UPS = Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Ultravioleta (do inglês: *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*)

UV = Ultravioleta.

UV/Vis/NIR DRS = Espectroscopia de Refletância Difusa por UV/Vis/NIR (do inglês: *UV/Vis/NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy*).

UVB = Ultravioleta do tipo B

UVC = Ultravioleta do tipo C

Vis = Visível.

XPS = Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (do inglês: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%D$ = porcentagem de descoloração.

$^{\circ}C$ = grau Celsius

$^{\circ}C/min$ = grau Celsius por minuto

1O_2 = oxigênio singlete

2θ = ângulo 2 theta

Å = angstrom

Å^3 = angstrom cúbico

A = absorbância

A_0 = absorbância inicial

A_A = intensidade integrada do pico de anatase (101)

A_{EI} = área do pico correspondente ao nanodecanoato de metila

A_R = intensidade integrada do pico de rutilo (110)

A_t = absorbância no tempo t

A_T = área total dos picos dos ésteres metílicos de C6:0 até C24:1

C = concentração molar

c = velocidade da luz no vácuo

cm/seg = centímetro por segundo

cm^{-1} = centímetro a menos um

d = distância entre os planos atômicos

e^- = elétron foto gerado

eV = elétron Volt

fs = femtosegundo

g/cm³ = grama por centímetro cúbico

h = constante de Planck

h = hora

h^+ = buraco eletrônico

I = intensidade da radiação refletida

I_0 = intensidade da radiação incidente

I_t = Intensidade de radiação transmitida

k = constante de taxa de reação

K = kelvin

kJ/g = quilojoule por grama

kPa = quilopascal

kV = quilovolts

K_α = radiação K alfa

ℓ = comprimento do caminho óptico

m = metro

m².g⁻¹ = metro quadrado por grama

min = minuto

mL = mililitro

mL/min = mililitro por minuto

mm = milímetro

n = número racional (teoria de Kubelka Munk)

n = número natural (relação de Bragg)

nm = nanômetro

ns = nanosegundo

$O_2^{\bullet-}$ = radical superóxido

OH^{\bullet} = radical hidroxila

P25 = óxido de titânio (TiO_2) produzido pela Evonik®

ps = picosegundo

R = refletância

r^2 = r quadrado

$t_{1/2}$ = tempo de meia-vida

V_O^{\bullet} = vacância de oxigênio mono ionizadas

$V_O^{\bullet\bullet}$ = vacância de oxigênio duplamente ionizado

V_O^x = vacância de oxigênio neutra

W = watt

W = massa, em miligramas, da amostra.

W_{EI} = massa, em miligramas, do nanodecanoato de metila

W_R = fração em massa do rutilo

α = ângulo entre c e b da estrutura cristalina

β = ângulo entre a e c da estrutura cristalina

ε = absorvidade molar

γ = ângulo entre a e b da estrutura cristalina

λ = comprimento de onda

λ_{\max} = comprimento de onda máximo

μm = micrometro

μs = microsegundo

ν = frequência da radiação

θ = ângulo de incidência em relação ao plano da difração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	38
1.1. Fotocatálise heterogênea	39
1.1.1. Fotocatálise heterogênea: Definição	39
1.1.2. Fotocatálise heterogênea: Histórico	39
1.1.3. Fotocatálise heterogênea: Mecanismo de Fotocatálise	42
1.1.3.1. Espécies foto geradas na superfície do catalisador	45
1.1.3.2. A importância do Oxigênio Molecular	48
1.1.3.3. Escala de tempo de recombinação das espécies foto geradas	49
1.1.3.4. Armadilhas para os buracos eletrônicos e elétrons.....	50
1.1.4. Aplicação da fotocatálise.....	52
1.1.4.1. Decomposição de poluentes gasosos - Purificação do ar.....	52
1.1.4.2. Decomposição de poluentes aquosos - Purificação da água.....	54
1.1.4.3. Decomposição de filmes líquidos e sólidos - Superfícies autolimpantes.	55
1.1.4.4. Esterilização fotocatalítica - Superfícies autoesterilizantes.....	56
1.1.4.5. Hidrofilicidade fotocatalítica - Superfícies antiembaçante.....	57
1.1.4.6. Biocombustíveis - Obtenção de Hidrogênio.....	57
1.2. Propriedades dos fotocatalisadores escolhidos nesse estudo.....	61
1.2.1. TiO_2	61
1.2.2. CaO	65
1.2.3. $SrTiO_3$	67
1.2.4. $CaTiO_3$	69

1.3. Heteroestruturas.....	71
1.4. Técnicas empregadas: teoria e utilização.....	77
1.4.1. Síntese pelo Método Químico dos Precursores Poliméricos (Método Pechini).....	77
1.4.2. Síntese pelo Método sol-gel para obtenção de heterojunções.....	77
1.4.3. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	78
1.4.4. Difração de Raios X (DRX).....	78
1.4.5. Espectroscopia de Refletância Difusa por UV/Vis/NIR (UV/Vis/NIR DRS).	80
1.4.6. Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis).....	82
1.4.7. Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	83
1.4.8. Fotoluminescência (PL).....	85
1.4.9. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS).....	87
1.4.10. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).....	89
1.4.11. Área específica e porosidade das amostras.....	90
1.4.12. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).....	91
1.4.13. Cromatografia Gasosa (CG).....	92
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	95
3.1. Obtenção do TiO ₂ pelo método dos precursores orgânicos.....	95
3.2. Obtenção de SrTiO ₃ pelo método dos precursores orgânicos.....	95
3.3. Preparação da heterojunção TiO ₂ /SrTiO ₃ por método sol-gel.	97
3.4. Preparação do CaO pelo método dos precursores orgânicos.	98
3.5. Preparação da heterojunção CaO/SrTiO ₃ por método sol-gel.	98

3.6. Preparação da amostra TiO_2+CaO por mistura de óxidos.....	99
3.7. Preparação da heterojunção CaO/TiO_2 por método sol-gel – Sem aeração.....	99
3.8. Preparação da heterojunção CaO/TiO_2 por método sol-gel – Com aeração.....	100
3.9. Preparação da heterojunção $\text{CaO}/\text{CaTiO}_3$ por método sol-gel.	101
3.10. Caracterização por FT-IR.	102
3.11. Caracterização por TG/DTA.....	102
3.12. Caracterização por DRX.....	102
3.13. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.	103
3.14. Caracterização por PL.....	103
3.15. Caracterização por SEM-EDS.....	103
3.16. Caracterização por HRTEM.	104
3.17. Caracterização por XPS.	104
3.18. Caracterização por B.E.T.	104
3.19. Experimentos fotocatalíticos na descoloração da Rodamina B.....	105
3.20. Experimentos fotocatalíticos na produção de biodiesel	106
3.21. Determinação do biodiesel.....	107
3.22. Análise do perfil composicional do óleo	108
3.23. Determinação de Ácidos Graxos Livres.....	110
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
4.1. Heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$	111
4.1.1. Fotoatividade dos catalisadores na descoloração da Rodamina B.....	111
4.1.1.1. Uso de sequestradores nos ensaios de fotoatividade.	113

4.1.2. Caracterização por DRX.....	115
4.1.3. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS	119
4.1.4. Caracterização por FE-SEM	121
4.1.5. Caracterização por B.E.T.....	123
4.1.6. Caracterização por FE-SEM-EDS	125
4.1.7. Caracterização por HRTEM.....	126
4.1.8. Caracterização por XPS.....	128
4.1.9. Caracterização por PL	131
4.1.9.1. Deconvolução dos gráficos de PL.....	132
4.2. Heteroestruturas CaO/SrTiO ₃	136
4.2.1. Fotoatividade dos catalisadores na descoloração da Rodamina B.....	136
4.2.2. Caracterização por IR.....	138
4.2.3 Caracterização por TG/DTA.....	140
4.2.4. Caracterização por DRX.....	144
4.2.5. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS	148
4.2.6. Estudo da atividade do CaO (Pechini).....	152
4.2.7. Caracterização por FE-SEM.....	154
4.2.8. Caracterização por B.E.T.....	157
4.2.9. Caracterização da amostra Ca+10%STO por FE-SEM-EDS.....	157
4.2.10. Caracterização por HRTEM.....	158
4.2.11. Caracterização por XPS.	159
4.2.12. Caracterização por PL.....	163
4.2.12.1. Deconvolução dos gráficos de PL.....	164

4.3. Heteroestruturas CaO/Ti – Sem Aeração	168
4.3.1. Fotoatividade na descoloração da Rodamina B.....	168
4.3.2. Caracterização por DRX.....	169
4.3.3. Caracterização por TG/DTA	171
4.3.4. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS	173
4.4. Heteroestruturas CaO/Ti – Com Aeração	179
4.4.1. Caracterização por TG/DTA.	179
4.4.2. Caracterização por DRX.....	181
4.4.3. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS	185
4.4.4. Fotoatividade da amostra Ca+2%Ti_com_ar tratada termicamente a 600 °C e a 800 °C, na descoloração da Rodamina B.....	188
4.4.5. Fotoatividade dos catalisadores CaO/Ti com fluxo de ar e tratamento térmico a 600 °C, na descoloração da Rodamina B.....	189
4.4.6. Caracterização por DRX.....	191
4.4.7. Caracterização por TG/DTA.	193
4.4.8. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.....	195
4.5. Heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ /CaCO ₃ /Ca(OH) ₂	198
4.5.1. Caracterização por DRX.....	199
4.5.2. Fotoatividade das heteroestruturas na descoloração da Rodamina B.....	202
4.5.2.1. Uso de sequestradores nos ensaios de fotoatividade.....	207
4.5.3. Caracterização por TG/DTA.	211
4.5.4. Caracterização por UV/Vis/NIR DRS.....	216
4.5.5. Caracterização por FE-SEM.....	223

4.5.6. Caracterização por FE-SEM-EDS.	226
4.5.7. Caracterização por HRTEM.....	230
4.5.8. Caracterização por XPS.....	232
4.5.9. Caracterização por PL.....	234
4.5.9.1. Deconvolução dos gráficos de PL das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 500 °C.....	235
4.5.9.2. Deconvolução dos gráficos de PL das heteroestruturas CaO/CaTiO ₃ tratadas a 600 °C.....	240
4.6. Amostras CaO+TiO ₂	244
4.6.1. Fotoatividade dos catalisadores comerciais, P25 e CaO, e suas misturas.....	244
4.7. Obtenção de Biodiesel por fotocatalise heterogênea	246
4.7.1. Obtenção de biodiesel: ensaios preliminares.....	246
4.7.2. Obtenção de biodiesel: modificações no reator e condições experimentais.....	247
4.7.3. Obtenção de biodiesel: substituição de etanol por metanol.....	248
4.7.4. Obtenção de biodiesel: alteração na relação MeOH:Óleo.....	250
4.7.5. Fotoatividade dos catalisadores na obtenção de biodiesel.....	252
4.7.6. Conversão de Ácidos Graxos Livres (AGL) em biodiesel.....	255
4.7.7. Obtenção de biodiesel: Substituição de óleo de soja por óleo de palma e palmiste.....	256
4.7.8. Proposta de reação de formação do biodiesel	260
5. CONCLUSÃO	263
5.1. Conclusões parciais:	263
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS:.....	267
7. REFERÊNCIAS	268

1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste estudo foi desenvolver novos materiais cerâmicos para serem utilizados como fotocatalisadores. Portanto, é fundamental entender o que é um fotocatalisador e o processo de fotocatalise heterogênea, para desta forma conseguir produzir um material que tenha as propriedades almejadas para atuar no processo fotocatalítico. Por isso a fotocatalise heterogênea foi discutida desde os aspectos históricos até sua relevância no mundo moderno, passando por tópicos que abordam aspectos fundamentais na compreensão microestrutural e eletrônica de um fotocatalisador.

Também é fundamental conhecer os óxidos que atuarão como fotocatalisadores, suas propriedades químicas, estruturais, eletrônicas e etc. O TiO_2 foi escolhido como fotocatalisador devido a suas características que o tornam um excelente fotocatalisador, tanto que a história do TiO_2 e da fotocatalise se entrelaçam (Hoffmann *et al.*, 1995; Fujishima *et al.*, 2008). O SrTiO_3 foi escolhido por ser um material com maior potencial de oxidação que o TiO_2 promovendo a transferência dos elétrons do SrTiO_3 para o TiO_2 ao formar heteroestrutura, que aumentam a fotoatividade do material (Amoresi *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2018). O CaO foi escolhido na tentativa de se obter biodiesel, pois diversos trabalhos utilizam o CaO tanto como catalisador quanto fotocatalisador na produção de biodiesel. (Mohamad *et al.*, 2017; Devaraj *et al.*, 2019; Gargari e Sadrameli, 2019; Papargyriou *et al.*, 2019; Tan *et al.*, 2019; Varyambath *et al.*, 2019). Os resultados obtidos nos levaram a estudar o CaTiO_3 por ser formado no meio reacional.

É discutida, também, a formação e as propriedades de heteroestruturas, ou seja, a formação de uma nova fase cristalina sobre uma fase pré-existente. As heteroestruturas geram defeitos na rede cristalina como vacâncias de oxigênio que podem atuar com aprisionadores de carga, aumentando o tempo de recombinação entre os portadores de carga, melhorando a fotoatividade do material (Coletto *et al.*, 2018; Coletto *et al.*, 2019). E por fim, concisamente, aborda-se o princípio de cada técnica empregada na síntese e caracterização do catalisador, assim como na verificação da atividade fotocatalítica do material obtido nesse estudo.

5. CONCLUSÃO

As heteroestruturas obtidas a base de SrTiO₃, TiO₂ e CaO geraram defeitos estruturais, vacâncias de oxigênio, na rede cristalina que atuaram na separação dos portadores de carga, aumentando o tempo de recombinação entre o elétron fotogerado e o buraco eletrônico, melhorando a fotoatividade em relação aos fotocatalisadores puros tanto na descoloração da Rodamina B quanto na obtenção de biodiesel.

5.1. Conclusões parciais:

Foi possível sintetizar por método sol-gel heteroestruturas entre o TiO₂ e o SrTiO₃. Essas heteroestruturas com concentração igual ou inferior a 1% de SrTiO₃ são mais fotoativas que seus precursores, reduzindo o tempo de meia vida em até 58,5%. O buraco eletrônico foi a espécie fotogerada mais ativa na descoloração da RhB, utilizando fotocatalisadores à base de Ti⁴⁺.

As heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ são constituídas por partículas de tamanhos uniformes, com morfologia esférica, e a diminuição da concentração de SrTiO₃ nas heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ provocou uma diminuição do tamanho médio de partículas, e conseqüentemente um aumento na área específica e conseqüentemente uma melhora na atividade fotocatalítica do material.

O TiO₂ (Pechini) apresentou 60% de Anatase e 40% de Rutilo. As heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃, apresentaram apenas a fase Anatase e constituição cristalina semelhantes. As heteroestruturas TiO₂/SrTiO₃ apresentaram valores de *band gap* semelhantes ao TiO₂, aproximadamente 3,0 eV.

Na superfície das amostras verificou-se a presença das espécies Ti⁴⁺, Sr²⁺ e O²⁻, além de carbonatos e hidroxilas. Apesar do TiO₂ ter apresentado maior teor de hidroxilas, a heteroestrutura apresentou maior fotoatividade, devido aos defeitos gerados.

Dentre as heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$, a mais fotoativa, $\text{Ti}+0,5\%\text{STO}$, foi a que apresentou maior concentração de vacâncias de oxigênio monoionizadas. Quanto maior a concentração de vacâncias monoionizadas, maior a fotoatividade do material.

A diminuição da concentração de SrTiO_3 nas heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ provocou um aumento na área específica e gerou defeitos que atuaram na separação dos portadores de carga. A associação da elevada área específica a eficiente separação das espécies fotogeradas resultou no bom desempenho do fotocatalisador.

Foi possível sintetizar heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ por rota sol-gel. As heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ se mostraram mais fotoativas que seus precursores, CaO e SrTiO_3 , reduzindo o tempo de meia vida em até 57%.

As heteroestruturas não possuem morfologia bem definida, entretanto suas partículas se assemelham a esferas. Há variação no tamanho das partículas, que se encontram agregadas formando grandes aglomerados.

Até 1% de SrTiO_3 , as heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ apresentaram dois valores de *band gap*, e acima de 1% apenas um valor, 3,2 eV. Durante a síntese das heteroestruturas $\text{CaO}/\text{SrTiO}_3$ houve a formação de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que apresentaram comportamento dielétrico, impossibilitando o cálculo de energia de *band gap* por análise de UV/Vis/NIR DRS. Apesar do CaO (Pechini), rico em CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, apresentar comportamento dielétrico, verificou-se que sua atividade é fotocatalítica, isto é, depende da ação da luz.

Na superfície da heteroestrutura $\text{Ca}+2\%\text{STO}$ verificou-se a presença das espécies químicas Ca^{2+} , O^{2-} , Ti^{4+} e Sr^{2+} , além da presença de carbonato e vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio monoionizada são os defeitos mais eficientes na separação dos portadores de carga, quanto maior a concentração desse tipo de defeito, maior a fotoatividade do catalisador.

A síntese de heteroestruturas à base de Ca^{2+} geraram CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mesmo utilizando fluxo contínuo de ar. Quanto maior a temperatura de tratamento térmico do catalisador, menor a concentração de CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formados. Elevadas concentrações CaCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminuem a fotoatividade do material, entretanto a ausência destes compostos não garantiram uma boa fotoatividade.

Não foi possível obter, pelo método utilizado, heteroestruturas CaO/TiO₂, pois a adição de uma solução de Ti⁴⁺ a suspensão de CaO gera CaTiO₃. E quanto maior a temperatura do tratamento térmico dado ao catalisador, maior a concentração de CaTiO₃ cristalino formada.

Nas heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C, quanto menor a concentração de CaTiO₃ maior a fotoatividade. Nas amostras tratadas a 600 °C, a mais fotoativa foi a Ca+10%CTO. As amostras tratadas a 600 °C possuem maior atividade fotocatalítica que as tratadas a 500 °C. E o radical superóxido foi a espécie fotogerada mais ativa na descoloração da RhB, utilizando fotocatalisadores à base de Ca²⁺.

As heteroestruturas CaO/CaTiO₃ apresentaram *band gap* direto, com valores entre 3,5 a 4,2 eV. O aumento da concentração de CaTiO₃ diminuiu o valor de energia de *band gap*. O tratamento térmico recebido (500 °C ou 600 °C) não alterou significativamente o valor do *band gap*.

As partículas das heteroestruturas CaO/CaTiO₃ não apresentaram morfologia definida, porém se assemelham a esferas. O aumento da concentração de CaTiO₃ provocou um decréscimo no tamanho das partículas. Na superfície da heteroestrutura Ca+10%CTO estão presentes as espécies: Ca²⁺, Ti⁴⁺ e O²⁻, carbonatos e vacâncias de oxigênio.

Nas heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 500 °C, a diminuição da concentração de CaTiO₃, provocou um aumento das vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas na região do verde, aumentando a fotoatividade. Vacâncias de oxigênio na região do verde são mais efetivas na separação de cargas que as vacâncias na região do vermelho.

Nas heteroestruturas CaO/CaTiO₃ tratadas a 600 °C, ao aumentar a concentração de CaTiO₃, até 10%, aumentaram as vacâncias de oxigênio monoionizadas, aumentando a atividade fotocatalítica do material.

Quando se compara os defeitos gerados nas heteroestruturas – V_O^{*} (banda no azul), V_O^{**} (bandas no verde e vermelho) e distorção de rede cristalina (banda no

infravermelho) – os defeitos que apresentaram maior energia de recombinação dos portadores de carga foram os mais eficientes no processo de fotocatalise heterogênea.

As melhores condições para obtenção do biodiesel foi utilizando 0,1% da massa de óleo, de catalisador, uma razão de 30 mol de metanol para 1 mol de óleo (soja, palma ou palmiste), volume reacional de 200 ml, temperatura de 60 °C, com agitação magnética e aeração, sob luz UV por 120 min. Nessas condições foi possível obter concentrações de biodiesel até 4,9%. Em relação ao óleo utilizado, a ordem decrescente de produção de biodiesel foi: palmiste > palma > soja. Dentre os fotocatalisadores testados, a heteroestrutura $\text{Ca}+10\%\text{CTO}_{600^\circ\text{C}}$ foi a mais fotoativa. Os fotocatalisadores converteram 50% dos ácidos graxos livres presentes no óleo de soja em biodiesel. E foi proposto um mecanismo de reação para a produção de biodiesel por fotocatalise heterogênea.

7. REFERÊNCIAS

- ABAZOVIC, N. D. et al. Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25366-25370, dec. 2006.
- ABBAS, S. J. et al. A catalytic approach to synthesis of PLP analogs and other environmental protocols in a single handed CaO/TiO₂ green nanoparticle. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 210, p. 276-289, aug. 2017.
- AIERKEN, Y. et al. Portlandite crystal: Bulk, bilayer, and monolayer structures. **Physical Review B**, v. 91, n. 24, p 245413-1 - 245413-8, jun. 2015.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835-841, set.-out. 2002.
- AMORESI, R. A. C. et al. Electrosteric colloidal stabilization for obtaining SrTiO₃/TiO₂ heterojunction: Microstructural evolution in the interface and photonics properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1621-1631, apr. 2018.
- ANICETE-SANTOS, M. et al. Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, may 2006.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Consulta Pública nº 85, de 13 de dezembro de 2004**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.pdf>. Acesso em 06 ago 2019.
- AO, C. H.; LEE, S. C. Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 161, n. 2-3, p. 131-140, jan. 2004.
- AVELLANEDA, F.; SALVADO, J. Continuous transesterification of biodiesel in a helicoidal reactor using recycled oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 83-91, jan. 2011.
- BAI, S. L. et al. Synthesis of SnO₂-CuO heterojunction using electrospinning and application in detecting of CO. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 226, p. 96-103, apr. 2016.
- BALACHANDRAN, U.; ODEKIRK, B.; EROR, N. G. Electrical-conductivity in calcium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 41, n. 2, p. 185-194, feb. 1982.
- BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production-A review. **Resources Conservation and Recycling**, v. 53, n. 9, p. 490-497, jul. 2009.
- BAO, M. et al. Plate-like p-n heterogeneous NiO/WO₃ nanocomposites for high performance room temperature NO₂ sensors. **Nanoscale**, v. 6, n. 8, p. 4063-4066, jan. 2014.
- BARBOSA L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho: Na Caracterização de Compostos Orgânicos**. 1ª ed. São Paulo: UFV, 2013. 189 p.

BATHLA, A.; SINGLA, D.; PAL, B. Highly efficient CaCO₃-CaO extracted from tap water distillation for effective adsorption and photocatalytic degradation of malachite green dye. **Materials Research Bulletin**, v. 116, p. 1-7, aug. 2019.

BATZILL, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3275-3286, sep. 2011.

BAUR, E.; NEUWEILER, C. On the photolytic formation of hydroperoxide. **Helvetica Chimica Acta**, v. 10, p. 901-907, 1927.

BAUR, E.; PERRET, A. On the action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide. **Helvetica Chimica Acta**, v. 7, p. 910-915, 1924.

BERGAMIN H. F. et al. **Espectrofotometria no Ultravioleta e Visível**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP. 2010. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4275863/mod_resource/content/1/Apostila-espectrofotometria.pdf. Acesso em: 24 jul. 2019.

BERGER, T. et al. Charge trapping and photoadsorption of O² on dehydroxylated TiO₂ nanocrystals - An electron paramagnetic resonance study. **Chemphyschem**, v. 6, n. 10, p. 2104-2112, oct. 2005.

BLAKE D.M., **Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air**, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, May 1994. Disponível em: https://www.nrel.gov/transportation/assets/pdfs/water_air.pdf. Acesso em: 24 jul. 2019.

BLANCO-GALVEZ, J.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALATO-RODRIGUEZ, S. Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. **Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme**, v. 129, n. 1, p. 4-15, feb. 2007.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. 1st ed. Berlin: Springer, 1994. 233 p.

BOEHM, H. P. Acidic and basic properties of hydroxylated metal-oxide surfaces. **Discussions of the Faraday Society**, n. 52, p. 264- 275, jun. 1971.

BROWN T. L. et al. **Química: a ciência central**. 13^a ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2016. 1216 p.

BULLARD, J. W.; CIMA, M. J. Orientation dependence of the isoelectric point of TiO₂ (rutile) surfaces. **Langmuir**, v. 22, n. 24, p. 10264-10271, nov. 2006.

BUZZETTI, L.; CRISENZA, G. E. M.; MELCHIORRE, P. Mechanistic Studies in Photocatalysis. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 58, n. 12, p. 3730-3747, mar. 2019.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, 3^a ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2017. 448 p.

- CHA, B. J. et al. Hydrophilic surface modification of TiO₂ to produce a highly sustainable photocatalyst for outdoor air purification. **Applied Surface Science**, v. 479, p. 31-38, jun. 2019.
- CHEN, F. et al. Photocatalytic performance of a visible light TiO₂ photocatalyst prepared by a surface chemical modification process. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 11, p. 1510-1513, jun. 2009.
- CICHETTO, L. et al. Influence of substrate on structural and transport properties of LaNiO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. **Aip Advances**, v. 7, n. 2, feb. 2017.
- COLETO, U. et al. An approach for photodegradation mechanism at TiO₂/SrTiO₃ interface. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 29, n. 23, p. 20329-20338, dec. 2018.
- COLETO, U. et al. Influence of defects on photoluminescent and photocatalytic behavior of CaO/SrTiO₃ heterojunctions. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, p. 15244-15251, aug. 2019.
- CORRO, G. et al. Biodiesel and fossil-fuel diesel soot oxidation activities of Ag/CeO₂ catalyst. **Fuel**, v. 250, p. 17-26, aug. 2019.
- CORRO, G. et al. Solar-irradiation driven biodiesel production using Cr/SiO₂ photocatalyst exploiting cooperative interaction between Cr⁶⁺ and Cr³⁺ moieties. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 203, p. 43-52, apr. 2017.
- CORRO, G.; PAL, U.; TELLEZ, N. Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 129, p. 39-47, jan. 2013.
- COSTA, S. N. et al. DFT Calculations with van der Waals Interactions of Hydrated Calcium Carbonate Crystals CaCO₃ center dot (H₂O, 6H₂O): Structural, Electronic, Optical, and Vibrational Properties. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 28, p. 5752-5765, jul. 2016.
- CUI, L. et al. Judd-Ofelt analysis, photoluminescence and photocatalytic properties of core-shell SiO₂@TiO₂:Eu³⁺ nanospheres with different diameters. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 123, p. 162-171, dec. 2018.
- DAI, X. P. et al. Polarity on adsorption and photocatalytic performances of N-GR/TiO₂ towards gaseous acetaldehyde and ethylene. **Applied Surface Science**, v. 485, p. 255-265, aug. 2019.
- DAIMON, T.; NOSAKA, Y. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO₂ photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 11, p. 4420-4424, mar. 2007.

- DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 13, p. 2093-2109, aug. 2003.
- DEVARAJ, K. et al. Study on effectiveness of activated calcium oxide in pilot plant biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 18-26, jul. 2019.
- DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A. Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced rutile TiO₂ (110) surfaces. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 16, oct. 2006.
- DIBBLE, L. A.; RAUPP, G. B. Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 3, p. 492-495, mar. 1992.
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, jan. 2003.
- DROZDZ, E.; KOLEZYNSKI, A. The structure, electrical properties and chemical stability of porous Nb-doped SrTiO₃ - experimental and theoretical studies. **Rsc Advances**, v. 7, n. 46, p. 28898-28908, jun. 2017.
- DUAN, Z. F. et al. Non-UV activated superhydrophilicity of patterned Fe-doped TiO₂ film for anti-fogging and photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 452, p. 165-173, sep. 2018.
- EVONIK **History of the former degussa AG**, 2007. Disponível em: <https://history.evonik.com/sites/geschichte/en/predecessor-companies/degussa/>. Acesso em: 31/07/2019.
- FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 341-357, jan.-feb. 1993.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous-solutions at semiconductor powders. **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 15, p. 1484-1488, jul. 1977a.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous-solutions at TiO₂ powder. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 1, p. 303-304, jan. 1977b.
- FRANK, S. N.; BARD, A. J. Semiconductor electrodes. 12. photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystallineTiO₂ electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 14, p. 4667-4675, jun. 1977c.
- FREITAS, D. G. et al. A. Caracterização estrutural e morfológica da heterojunção SrTiO₃/TiO₂ obtida por método químico. In: Aguilera J. G. e Zuffo A. M. **Ciências Exatas e da Terra e a Dimensão Adquirida através da Evolução Tecnológica**. 1ed. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019, v.1, cap. 9, p. 93-105.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, jul. 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p. 750-760, may-jun. 2006.

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

FURUSAWA, T. et al. Methanolysis of rapeseed oil to fatty acid methyl esters using microencapsulated CaO and TiO₂-supported chromium oxide under light irradiation. **Fuel Processing Technology**, v. 140, p. 125-131, dec. 2015.

GARGARI, M. H.; SADRAMELI, S. M. A single-phase transesterification of linseed oil using different co-solvents and hydrogel in the presence of calcium oxide: An optimization study. **Renewable Energy**, v. 139, p. 426-434, aug. 2019.

GHAZALI, S. S. et al. Evaluation of La-Doped CaO Derived from Cockle Shells for Photodegradation of POME. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 14, n. 1, p. 205-218, apr. 2019.

GIOCONDI, J. L.; SALVADOR, P. A.; ROHRER, G. S. The origin of photochemical anisotropy in SrTiO₃. **Topics in Catalysis**, v. 44, n. 4, p. 529-533, jul. 2007.

GOMBOTZ, K. et al. MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 9-15, feb. 2012.

GONCALVES, L. P. et al. Self-sterilizing ormosils surfaces based on photo-synthesized silver nanoparticles. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 164, p. 144-154, apr. 2018.

GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, n. 1, p. 0570-0579, jan. 1938a.

GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. The mechanism of photosensitisation by solids. **Transactions of the Faraday Society**, v. 34, n. 2, p. 0902-0908, jan. 1938b.

GOVERNO DO BRASIL. **Governo estabelece adição de 27% de etanol na gasolina**. In: Portal Oficial do Governo Federal. Publicado: 05 mar. 2015 e modificado: 22 dez. 2017. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/03/adicao-de-27-de-etanol-na-gasolina-e-estabelecida-pelo-governo>. Acesso em 19 jul. 2019.

GRELA, M. A.; CORONEL, M. E. J.; COLUSSI, A. J. Quantitative spin-trapping studies of weakly illuminated titanium dioxide sols. Implications for the mechanism of photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 42, p. 16940-16946, oct. 1996.

GRINSHPUN, S. A. et al. Control of aerosol contaminants in indoor air: Combining the particle concentration reduction with microbial inactivation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 2, p. 606-612, jan. 2007.

- HAN, C. et al. Preparation of NiO/TiO₂ p-n heterojunction composites and its photocathodic protection properties for 304 stainless steel under simulated solar light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 703, p. 530-537, may 2017.
- HAN, J. S. et al. Fabrication of CdSe/CaTiO₃ nanocomposites in aqueous solution for improved photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 459, p. 520-526, nov. 2018.
- HARRISON, R. J.; REDFERN, S. A. The influence of transformation twins on the seismic-frequency elastic and anelastic properties of perovskite: dynamical mechanical analysis of single crystal LaAlO₃. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 134, n. 3-4, p. 253-272, dec. 2002.
- HE, L. D. et al. Review on Applications of Black Phosphorus in Catalysis. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, n. 9, p. 5361-5374, sep. 2019.
- HELLER, A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films. **Accounts of Chemical Research**, v. 28, n. 12, p. 503-508, dec. 1995.
- HO, S. H.; WONG, Y. D.; CHANG, V. W. C. Evaluating the potential of biodiesel (via recycled cooking oil) use in Singapore, an urban city. **Resources Conservation and Recycling**, v. 91, p. 117-124, sep. 2014.
- HOFFMANN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, jan.-feb. 1995.
- HOSSAIN, F. M. et al. Electronic, optical and bonding properties of CaCO₃ calcite. **Solid State Communications**, v. 149, n. 29-30, p. 1201-1203, aug. 2009.
- HÜFNER S., **Photoelectron spectroscopy: principles and applications**. 3rd ed. Berlin: Springer, 2003. 662 p.
- HURUM, D. C. et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 19, p. 4545-4549, may 2003.
- HWANG, S. J.; PETUCCI, C.; RAFTERY, D. In situ solid-state NMR studies of trichloroethylene photocatalysis: Formation and characterization of surface-bound intermediates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 18, p. 4388-4397, may 1998.
- ISHIBASHI, K. et al. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 134, n. 1-2, p. 139-142, jun. 2000.
- ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. **Photocatalytic Titanium Dioxide, ST/STS Series**. Products: Functional Materials: Photocatalytic TiO₂. Disponível em: <https://www.iskweb.co.jp/eng/products/functional05.html>. Acesso em 24 jul. 2019.

JACOBSEN, A. E. Titanium dioxide pigments - correlation between photochemical reactivity and chalking. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 523-526, 1949.

JIA, A. Z. et al. Facile fabrication of sponge-like hierarchically porous Ni₂La-SrTiO₃ templated by in situ generated carbon deposits and the enhanced visible-light photocatalytic activity. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 19, p. 7409-7418, may 2019.

JILANI, A. et al. X-Ray Photoelectron Spectroscopic (XPS) investigation of interface diffusion of ZnO/Cu/ZnO multilayer. **Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials**, v. 8, n. 1, p. 27-31, jan.-mar. 2016.

KATO, H.; KUDO, A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 19, p. 5029-5034, may 2002.

KATOH, R.; TAMAKI, Y.; FURUBE, A. Primary photocatalytic reactions in TiO₂ nanoparticles studied by time-resolved laser spectroscopy. **Conference on Solar Hydrogen and Nanotechnology VI, 2011, San Diego, CA**. v. 8109, n. 810900, aug. 2011

KAUR, N. et al. NiO/ZnO nanowire-heterostructures by vapor phase growth for gas sensing. **Proceedings of the 30th Anniversary Eurosensors Conference - Eurosensors 2016**, v. 168, p. 1140-1143, 2016.

KIM, H. et al. Porphyrin dye/TiO₂ entrenched in PET to attain self-cleaning property through visible light photocatalytic activity. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 7, p. 3655-3671, jul. 2019.

KOUZU, M. et al. Industrial feasibility of powdery CaO catalyst for production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 165, p. 94-101, oct. 2017.

KRAUSE, A. et al. Investigation of band gap and permittivity of the perovskite CaTiO₃ in ultrathin layers. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 48, n. 41, oct. 2015.

KUMAR, R. D.; THANGAPPAN, R.; JAYAVEL, R. Synthesis and characterization of LaFeO₃/TiO₂ nanocomposites for visible light photocatalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 101, p. 25-33, feb. 2017.

KURKCU, C.; MERDAN, Z.; YAMCICIER, C. Structural phase transition and electronic properties of CaO under high pressure. **Materials Research Express**, v. 5, n. 12, p. 9, dec. 2018.

KURNARAVEL, V. et al. Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 244, p. 1021-1064, may 2019.

LAKSHMINARAYANA, G. et al. Physical, structural, thermal, and optical spectroscopy studies of TeO₂-B₂O₃-MoO₃-ZnO-R₂O (R = Li, Na, and K)/MO (M = Mg, Ca, and Pb) glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 799-816, jan. 2017.

- LAPUERTA, M.; FERNANDEZ, J. R.; AGUDELO, J. R. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 4, p. 731-740, mar. 2008.
- LAWLESS, D.; SERPONE, N.; MEISEL, D. Role of OH[·] radicals and trapped holes in photocatalysis - a pulse-radiolysis study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 13, p. 5166-5170, jun. 1991.
- LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, p. 3-18, mar. 2015.
- LEE, H. et al. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2626-2632, sep. 2003.
- LEI, Y. et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire arrays. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 8, p. 1125-1127, feb. 2001.
- LI, H. H. et al. Design of Pt/t-ZrO₂/g-C₃N₄ efficient photocatalyst for the hydrogen evolution reaction. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 251, p. 305-312, aug. 2019.
- LI, P.; SAKURAGI, K.; MAKINO, H. Extraction techniques in sustainable biofuel production: A concise review. **Fuel Processing Technology**, v. 193, p. 295-303, oct. 2019.
- LIN, J. J. et al. In situ hydrothermal etching fabrication of CaTiO₃ on TiO₂ nanosheets with heterojunction effects to enhance CO₂ adsorption and photocatalytic reduction. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 2, p. 336-346, jan. 2019.
- LIU, J. W. et al. Structure and Photoluminescence Study of TiO₂ Nanoneedle Texture along Vertically Aligned Carbon Nanofiber Arrays. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 44, p. 17127-17132, nov. 2008.
- LIU, L. J. et al. Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1817-1828, aug. 2012.
- LIU, Y. L. et al. Theoretical insight into the effect of Si-doped sites on the photocatalytic properties of SrTiO₃. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 125, n. 6, jun. 2019.
- LOHMANN, F. Der einfluss des pH auf die elektrischen und chemischen eigenschaften von zinkoxidelektroden. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie**, v. 70, n. 4, p. 428-434, jun. 1966.
- LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, n. 12, mar. 2004.
- LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 023515-1 - 023515-11, jul. 2008.

LU, S. H. et al. The influence of humic acid on U (VI) sequestration by calcium titanate. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 598-605, jul. 2019.

LUO, B. C. et al. Electronic structure, optical and dielectric properties of BaTiO₃/CaTiO₃/SrTiO₃ ferroelectric superlattices from first-principles calculations. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 33, p. 8625-8633, jul. 2015.

LUO, C. et al. Photocatalytic CO₂ reduction over SrTiO₃: Correlation between surface structure and activity. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 627-635, jul. 2018.

LUO, Y. D. et al. Interfacial coupling effects in g-C₃N₄/SrTiO₃ nanocomposites with enhanced H₂ evolution under visible light irradiation. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 247, p. 1-9, jun. 2019.

LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports**, v. 4, feb. 2014.

MALISKA A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). 97 p. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em 24 jul. 2019.

MARKHAM, M. C. et al. Oxidation of alcohols catalyzed by zinc oxide and light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 20, p. 5394-5397, oct. 1958.

MARKHAM, M. C.; HANNAN, M. C.; EVANS, S. W. Factors influencing the oxidation of phenols, catalyzed by zinc oxide and light. **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 3, p. 820-823, feb. 1954.

MARKHAM, M. C.; LAIDLER, K. J. A Kinetic study of photo-oxidations on the surface of zinc oxide in aqueous suspensions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 363-369, mar. 1953.

MARTIN, S. T. et al. Time-resolved microwave conductivity. Part 1. - TiO₂ photoreactivity and size quantization. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 90, n. 21, p. 3315-3322, nov. 1994.

MCLINTOCK, I. S.; RITCHIE, M. Reactions on titanium dioxide - photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, n. 509P, p. 1007-1016, jan. 1965.

MEETHAL, B. N.; RAMANARAYANAN, R.; SWAMINATHAN, S. Surface modification of oxygen-deficient ZnO nanotubes by interstitially incorporated carbon: a superior photocatalytic platform for sustainable water and surface treatments. **Applied Nanoscience**, v. 8, n. 6, p. 1545-1555, aug. 2018.

MENG, L. et al. Controlled synthesis of CaTiO₃:Ln³⁺ nanocrystals for luminescence and photocatalytic hydrogen production. **Rsc Advances**, v. 6, n. 7, p. 5761-5766, jan. 2016.

MERCK Merck steigert nach Zukauf von Sigma-Aldrich Umsatz und Gewinn im ersten Quartal, 2016. Disponível em: <https://www.merckgroup.com/de/news/increase-sales-q1-19-05-2016.html>. Acesso em: 31/072019.

MICIC, O. I. et al. Photoinduced hole transfer from TiO₂ to methanol molecules in aqueous-solution studied by electron-paramagnetic-resonance. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 50, p. 13284-13288, dec. 1993.

MILLIS, A. J. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. **Nature**, v. 392, n. 6672, p. 147-150, mar. 1998.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water-purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417-425, dec. 1993.

MINABE, T. et al. TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 137, n. 1, p. 53-62, oct. 2000.

MOHAMAD, M. et al. Prediction of biodiesel yield during transesterification process using response surface methodology. **Fuel**, v. 190, p. 104-112, feb. 2017.

MUNUERA, G.; NAVIO, A.; RIVESARNAU, V. Photogeneration of singlet oxygen from TiO₂ surfaces. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 77, p. 2747-2749, jan. 1981.

MURAKAMI, Y. et al. Direct detection of OH radicals diffused to the gas phase from the UV-irradiated photocatalytic TiO₂ surfaces by means of laser-induced fluorescence spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 34, p. 16808-16811, aug. 2006.

NAEEMULLAH et al. Shift of band gap from indirect to direct and optical response of CaO by doping S, Se, Te. **Computational Materials Science**, v. 91, p. 43-49, aug. 2014.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, sep. 2012.

NANOX. **NanoxClean: Materiais Antimicrobianos**. Disponível em: <http://www.nanox.com.br/atuacao/nanox-clean/>. Acesso em: 23 jul. 2019.

NEUMANN, B. et al. Electrochemical mass spectroscopic and surface photovoltage studies of catalytic water photooxidation by undoped and carbon-doped titania. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 35, p. 16579-16586, sep. 2005.

NI, M.; RATNER, B. D. Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques - an XPS and TOF-SIMS study. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 10, p. 1356-1361, oct. 2008.

NOOR, N. A. et al. The under-pressure behaviour of mechanical, electronic and optical properties of calcium titanate and its ground state thermoelectric response. **Philosophical Magazine**, v. 97, n. 22, p. 1884-1901, apr. 2017.

NOSAKA, A. Y. et al. Photocatalytic reaction sites at the TiO₂ surface as studied by solid-state ¹H NMR spectroscopy. **Langmuir**, v. 19, n. 6, p. 1935-1937, mar. 2003.

NOSAKA, Y. et al. Photocatalytic ·OH radical formation in TiO₂ aqueous suspension studied by several detection methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 20, p. 4731-4735, sep. 2003.

NOSAKA, Y. et al. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n. 11, p. 2917-2918, jun. 2004.

OHNO, T. et al. Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 1, p. 82-86, oct. 2001.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, sep. 2015.

ORHAN, E. et al. Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder. **Chemical Physics**, v. 312, n. 1-3, p. 1-9, jun. 2005.

OSUNTOKUN, J.; ONWUDIWE, D. C.; EBENSO, E. E. Aqueous extract of broccoli mediated synthesis of CaO nanoparticles and its application in the photocatalytic degradation of bromocrescol green. **Iet Nanobiotechnology**, v. 12, n. 7, p. 888-894, oct. 2018.

PADILHA A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. 12 p. Disponível em: http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf. Acesso em: 24 jul. 2019.

PAN, J. et al. On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of Anatase TiO₂ Crystals. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 9, p. 2133-2137, jan. 2011.

PAN, J. Q. et al. The enhanced photocatalytic hydrogen production of the fusiform g-C₃N₄ modification CaTiO₃ nano-heterojunction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 41, p. 19019-19028, oct. 2018.

PAPARGYRIOU, D. et al. Investigation of solid base catalysts for biodiesel production from fish oil. **Renewable Energy**, v. 139, p. 661-669, aug. 2019.

PARK, B. G. Photoluminescence of Eu³⁺ doped CaTiO₃ perovskites and their photocatalytic properties with a metal ion loading. **Chemical Physics Letters**, v. 722, p. 44-49, may 2019.

PASTOR, A. et al. ZnO on rice husk: A sustainable photocatalyst for urban air purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 368, p. 659-667, jul. 2019.

- PEIRO, A. M. et al. Photochemical reduction of oxygen adsorbed to nanocrystalline TiO₂ films: A transient absorption and oxygen scavenging study of different TiO₂ preparations. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 46, p. 23255-23263, nov. 2006.
- PERALTA, M. D. R. et al. Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. **Catalysis Today**, v. 305, p. 75-81, may 2018.
- PICCIRILLO, C. et al. Light induced antibacterial activity and photocatalytic properties of Ag/Ag₃PO₄ based material of marine origin. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 296, p. 40-47, jan. 2015.
- PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, p. 824-826, aug. 2000.
- PRAMANIK, S. et al. On the orientation relationships in phase transformation of CaTiO₃. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, p. 12509-12515, jun. 2019.
- PREETHI, L. K. et al. Band alignment and charge transfer pathway in three phase anatase-rutile-brookite TiO₂ nanotubes: An efficient photocatalyst for water splitting. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 218, p. 9-19, dec. 2017.
- QU, Z. W.; KROES, G. J. Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters (TiO₂)_n with n = 1-9. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 18, p. 8998-9007, apr. 2006.
- RAIZADA, P. et al. Solar light induced photodegradation of oxytetracycline using Zr doped TiO₂/CaO based nanocomposite. **Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 803-809, jul. 2016.
- REICHE, H.; DUNN, W. W.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic and photosynthetic deposition of copper on TiO₂ and WO₃ powders. **Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 17, p. 2248-2251, 1979.
- RENZ, C. Light reactions of the oxides of titanium, cerium and earth acids. **Helvetica Chimica Acta**, v. 4, p. 961-968, 1921.
- RENZ, C. The effects of silver nitrate oxides and gold chloride oxides in light. **Helvetica Chimica Acta**, v. 15, p. 1077-1084, 1932.
- RICHTMYER F. K.; KENNARD E. H.; LAURITSEN T. **Introduction to Modern Physics**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1955. 682 p.
- RONG, X. S. et al. An all-solid-state Z-scheme TiO₂/ZnFe₂O₄ photocatalytic system for the N₂ photofixation enhancement. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 286-293, sep. 2019.
- RTIMI, S.; GIANNAKIS, S.; PULGARIN, C. Self-Sterilizing Sputtered Films for Applications in Hospital Facilities. **Molecules**, v. 22, n. 7, p. 13, jul. 2017.

RUBIN, T. R. et al. Photochemical synthesis of hydrogen peroxide at zinc oxide surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 12, p. 2850-2853, jun. 1953.

SAAVEDRA, A.; Catalisadores e Difração de Raios X. *In: 2º Curso Ibero Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes*. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, p.562, 2001.

SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo). **Meio Ambiente - Reciclagem de óleo**. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=82>. Acesso em 24 jul. 2019.

SALA O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2ª ed. São Paulo: Editora Unesp, 2008. 280 p.

SAMBRANO, J. R. et al. A theoretical analysis on electronic structure of the (110) surface of TiO₂-SnO₂ mixed oxide. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 629, p. 307-314, jul. 2003.

SANCHEZ-CANTU, M. et al. Calcium-containing materials as alternative catalysts in advanced oxidation process. **Fuel**, v. 198, p. 76-81, jun. 2017.

SANTOS F. M. S. M. e SANTOS F. A. C. M. O combustível “Hidrogênio”. **Millenium Journal of Education, Technologies, and Health**. n.31, p. 252 - 270. mai. 2005.

SAUER, M. L.; OLLIS, D. F. Catalyst deactivation in gas-solid photocatalysis. **Journal of Catalysis**, v. 163, n. 1, p. 215-217, sep. 1996.

SCHAUB, R. et al. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂ (110). **Physical Review Letters**, v. 87, n. 26, p. 266104-1 - 266104-4, dec. 2001.

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

SEESP (Secretaria de Educação do Estado de São Paulo). **Química**. Ciências da Natureza. Caderno do Aluno. Ensino Médio. 1ª Série. Volume 1. São Paulo, 2014. 128 p.

SHANBHAG, V. V. et al. Impacts of core shell structure on structural and photoluminescence properties of CaTiO₃:Sm³⁺, Li⁺ nanoparticles for solid state display applications. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, aug. 2019.

SHAVEISI, Y.; SHARIFNIA, S. Deriving Ag₃PO₄-CaO composite as a stable and solar light photocatalyst for efficient ammonia degradation from wastewater. **Journal of Energy Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 290-299, jan. 2018.

SHI, R.; WATERHOUSE, G. I. N.; ZHANG, T. R. Recent Progress in Photocatalytic CO₂ Reduction Over Perovskite Oxides. **Solar Rrl**, v. 1, n. 11, p. 17, nov. 2017.

SHRIVER; D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry**. 3rd ed. New York: W.H. Freeman and Co., 1999. 763 p.

SILVA, E. Jr. **Estudo da relação de ordem-desordem estrutural em nanopartículas de TiO₂**. Orientador: Elson Longo da Silva. 2015. 224f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

SKOOG D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 1^a ed. São Paulo: Cengage Learning; 2014. 1088 p.

SMYTH, C. M. et al. WSe₂-contact metal interface chemistry and band alignment under high vacuum and ultra high vacuum deposition conditions. **2d Materials**, v. 4, n. 2, p. 025084-1 - 025084-12, jun. 2017.

SNYDER L. R., Kirkland J. J., Dolan J. W. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**, 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 912 p.

SOPYAN, I. et al. Highly efficient TiO₂ film photocatalyst - degradation of gaseous acetaldehyde. **Chemistry Letters**, n. 4, p. 723-726, apr. 1994.

SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 aug. 1963, 11 jul. 1967.

STEPHENS, R. E.; KE, B.; TRIVICH, D. The efficiencies of some solids as catalysts for the photosynthesis of hydrogen peroxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 59, n. 9, p. 966-969, sep. 1955.

SUBRAMANIAN, T.; SONTHALIA, A.; VARUVEL, E. G. Effect of calcite/activated carbon-based post-combustion CO₂ capture system in a biodiesel-fueled CI engine - An experimental study. **Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects**, v. 41, n. 16, p. 1972-1982, aug. 2019.

SUGAMA, T. et al. Study of interactions at water-soluble polymer Ca(OH)₂ or gibbsite interfaces by XPS. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 6, p. 857-867, nov. 1989.

SUN, W. T. et al. CaTiO₃:Eu³⁺ layers coated SiO₂ particles: Core-shell structured red phosphors for near-UV white LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1-2, p. 561-564, mar. 2010.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, jul.-aug. 1993.

SZCZEPANKIEWICZ, S. H.; COLUSSI, A. J.; HOFFMANN, M. R. Infrared spectra of photoinduced species on hydroxylated titania surfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 42, p. 9842-9850, oct. 2000.

TAN, Y. H. et al. Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones. **Renewable Energy**, v. 139, p. 696-706, aug. 2019.

TAO, J. G.; BATZILL, M. Role of Surface Structure on the Charge Trapping in TiO₂ Photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 21, p. 3200-3206, nov. 2010.

TAO, J. G.; LUTTRELL, T.; BATZILL, M. A two-dimensional phase of TiO₂ with a reduced bandgap. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 296-300, apr. 2011.

TARIQ, S.; AHMED, A.; SAAD, S. Structural, electronic and elastic properties of the cubic CaTiO₃ under pressure: A DFT study. **Aip Advances**, v. 5, n. 7, jul. 2015.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, nov.-dez. 2001.

THATTRIBUD, A. Electronic and optical properties of TiO₂ by first-principle calculation (DFT-GW and BSE). **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, sep. 2019.

THOMAS, B.; ALEXANDER, L. K. Nanoreactor based enhancement of photocatalysis with Co_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄@SrTiO₃ core-shell nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 788, p. 257-266, jun. 2019.

TIAN, J. et al. A Bi₂WO₆-Based Hybrid Photocatalyst with Broad Spectrum Photocatalytic Properties under UV, Visible, and Near-Infrared Irradiation. **Advanced Materials**, v. 25, n. 36, p. 5075-5080, sep. 2013.

ULLAH, F. et al. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. **Journal of the Energy Institute**, v. 89, n. 2, p. 282-292, may 2016.

VARYAMBATH, A.; SONG, W. L.; KIM, I. CaO-Nanoparticle-Enriched Polydopamine-Coated Hyper-Crosslinked Polymers as Heterogeneous Catalysts for the Transesterification of Vegetable Oils. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 19, n. 10, p. 6341-6346, oct. 2019.

VICENTE, R. et al. Comparison of different TiO₂ samples as photocatalyst for the degradation of a mixture of four commercial pesticides. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 8, p. 1259-1264, aug. 2014.

WANG, C. Y.; GROENZIN, H.; SHULTZ, M. J. Direct observation of competitive adsorption between methanol and water on TiO₂: An in situ sum-frequency generation study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 26, p. 8094-8095, jul. 2004.

WANG, J. H. et al. Hydration Resistance of CaO Material Prepared by Ca(OH)₂ Calcination with Chelating Compound. **Materials**, v. 12, n. 14, p. 2325-1 - 2325-12, jul. 2019.

WANG, M. L. et al. In-situ mineralized robust polysiloxane-Ag@ZnO on cotton for enhanced photocatalytic and antibacterial activities. **Carbohydrate Polymers**, v. 217, p. 15-25, aug. 2019.

WANG, M. M. et al. Theoretical insights into interfacial and electronic structures of NiOx/SrTiO₃ photocatalyst for overall water splitting. **Journal of Energy Chemistry**, v. 33, p. 138-148, jun. 2019.

WANG, R. N. et al. ZnO/CdS/PbS nanotube arrays with multi-heterojunctions for efficient visible-light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 658-666, apr. 2019.

WATANABE, T. et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **2nd International Conference on Coatings on Glass, Iccg: High-Performance Coatings for Transparent Systems in Large-Area and/or High-Volume Applications**, p. 374-377, 1999.

WENDLANT, W. W.; HECHT, H. G. **Reflectance spectroscopy**. 1 ed. New York: Interscience, 1966. 306 p.

WILSON, J. N.; IDRIS, H. Effect of surface reconstruction of TiO₂ (001) single crystal on the photoreaction of acetic acid. **Journal of Catalysis**, v. 214, n. 1, p. 46-52, feb 2003.

WILSON, J. N.; IDRIS, H. Structure sensitivity and photocatalytic reactions of semiconductors. Effect of the last layer atomic arrangement. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 38, p. 11284-11285, sep. 2002.

WOOD, B. J.; STRENS, R. G. J. Diffuse reflectance spectra and optical-properties of some sulfides and related minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 43, n. 328, p. 509-518, dec. 1979.

WU, J. M. et al. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires. **Journal of Crystal Growth**, v. 281, n. 2-4, p. 384-390, aug. 2005.

WU, S. J. et al. Hydroxyl-Dependent Evolution of Oxygen Vacancies Enables the Regeneration of BiOCl Photocatalyst. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 19, p. 16620-16626, may 2017.

XIA, Y. M.; SU, J. B.; HE, Z. M. Z-Scheme Charge Separation in Bi₂₄O₃₁Br₁₀/SrTiO₃ Nanocomposites for Degradation of Methyl Orange. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 6, p. 3890-3899, jun. 2019.

XING, X. X. et al. Highly sensitive formaldehyde gas sensor based on hierarchically porous Ag-loaded ZnO heterojunction nanocomposites. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 247, p. 797-806, aug. 2017.

XU, H. Y. et al. Superior triethylamine-sensing properties based on TiO₂/SnO₂ n-n heterojunction nanosheets directly grown on ceramic tubes. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 228, p. 634-642, jun. 2016.

XU, M. C. et al. Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 13, mar. 2011.

XU, Q. et al. Improving the triethylamine sensing performance based on debye length: A case study on alpha-Fe₂O₃@NiO(CuO) core-shell nanorods sensor working at near room-temperature. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 245, p. 375-385, jun. 2017.

- XU, Q. et al. Near room-temperature triethylamine sensor constructed with CuO/ZnO P-N heterostructural nanorods directly on flat electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 225, p. 16-23, mar. 2016.
- YAMAKATA, A. et al. Time-resolved infrared absorption study of photochemical reactions over metal oxides. **Topics in Catalysis**, v. 35, n. 3-4, p. 211-216, jul. 2005.
- YAMAKATA, A.; ISHIBASHI, T.; ONISHI, H. Time-resolved infrared absorption spectroscopy of photogenerated electrons in platinized TiO₂ particles. **Chemical Physics Letters**, v. 333, n. 3-4, p. 271-277, jan. 2001.
- YAN, Y. X. et al. Enhanced Photocatalytic Performance and Mechanism of Au@CaTiO₃ Composites with Au Nanoparticles Assembled on CaTiO₃ Nanocuboids. **Micromachines**, v. 10, n. 4, apr. 2019.
- YASEEN, S. A.; YISEEN, G. A.; LI, Z. J. Synthesis of calcium carbonate in alkali solution based on graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 262, p. 127-134, jun. 2018.
- YIN, X. L. et al. MoS_x/CdS nano-heterostructures accurately constructed on the defects of CdS for efficient photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 305-313, aug. 2019.
- YU, F. H. et al. Synergic effect of cation doping and phase composition on the photocatalytic performance of TiO₂ under visible light. **Catalysis Communications**, v. 51, p. 46-52, jun. 2014.
- YU, J. C. et al. Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 9, p. 3808-3816, sep. 2002.
- YUE, X. Y. et al. A situ hydrothermal synthesis of SrTiO₃/TiO₂ heterostructure nanosheets with exposed (001) facets for enhancing photocatalytic degradation activity. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 68-74, nov. 2014.
- YUSUF, N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741-2751, jul. 2011.
- YUVARAJ, D. et al. Production of biofuels from fish wastes: an overview. **Biofuels-Uk**, v. 10, n. 3, p. 301-307, may 2019.
- ZANG, S. H. et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on pyrene-based polymer promoted by MoS₂ and visible light. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 251, p. 102-111, aug. 2019.
- ZENG, S. et al. A review on photocatalytic CO₂ reduction using perovskite oxide nanomaterials. **Nanotechnology**, v. 29, n. 5, feb. 2018.
- ZHANG, J. F. et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 38, p. 20382-20386, oct. 2014.

ZHANG, Y. G.; ZHANG, S. F.; WU, S. L. Room-temperature fabrication of TiO₂-PHEA nanocomposite coating with high transmittance and durable superhydrophilicity. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 609-617, sep. 2019.

ZHANG, Y. J. et al. Mechanical control of magnetism in oxygen deficient perovskite SrTiO₃. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 40, p. 27136-27144, oct. 2015.

ZHANG, Z. G. et al. One Step In Situ Loading of CuS Nanoflowers on Anatase TiO₂/Polyvinylidene Fluoride Fibers and Their Enhanced Photocatalytic and Self-Cleaning Performance. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, p. 13, jun. 2019.

ZHAO, S.; ZHAO, X. Insights into the role of singlet oxygen in the photocatalytic hydrogen peroxide production over polyoxometalates-derived metal oxides incorporated into graphitic carbon nitride framework. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 250, p. 408-418, aug. 2019.

ZHAO, W. et al. Sacrificial template synthesis of core-shell SrTiO₃/TiO₂ heterostructured microspheres photocatalyst. **Ceramics International**, v. 43, n. 6, p. 4807-4813, apr. 2017.

ZHU, C. Q. et al. Plasma-Induced Oxygen Vacancies in Ultrathin Hematite Nanoflakes Promoting Photoelectrochemical Water Oxidation. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 40, p. 22355-22363, oct. 2015.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, mai.-jun. 1998.

ZOU, J.; ZHANG, T. D.; HE, X. D. Dark brown Cr doped CaTiO₃ pigments with high NIR reflectance. **Materials Letters**, v. 248, p. 173-176, aug. 2019.

ZOU, W. X. et al. Engineering the NiO/CeO₂ interface to enhance the catalytic performance for CO oxidation. **Rsc Advances**, v. 5, n. 119, p. 98335-98343, oct. 2015.