

Originais recebidos em 17/11/2021. Aceito para publicação em 05/07/2022.
Avaliado pelo sistema *double blind peer review*. Publicado conforme normas da ABNT.
Open access free available online.
DOI: <https://doi.org/10.35700/2316-8382.2022.v1n12.3324>

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UMA REVISÃO SOBRE OS MÉTODOS PROMISSORES DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Gabriel da Silva Wolff: <https://orcid.org/0000-0003-3503-0050>¹
Carolina Berger: <https://orcid.org/0000-0001-5625-8981>²
Mariele Abadia Elias: <https://orcid.org/0000-0001-5724-8400>³
Ana Paula Kurek: <https://orcid.org/0000-0002-5938-1173>⁴
Jaqueline Suave: <https://orcid.org/0000-0002-0154-5681>⁵

RESUMO

A fotocatalise heterogênea se apresenta como uma solução promissora para a descontaminação de águas por meio do uso de fotocatalisadores semicondutores, como o TiO₂, ativados por luz UV ou visível. No entanto, a recuperação destes fotocatalisadores após o término do tratamento é dispendiosa e demorada devido ao pequeno tamanho das suas partículas. Desta maneira, o presente trabalho apresenta uma revisão sobre variadas técnicas que têm sido desenvolvidas para imobilizar TiO₂ em diferentes materiais suporte, sem, contudo, reduzir de modo considerável sua atividade fotocatalítica. Os métodos que serão abordados são: sol-gel, *sputtering*, deposição química de vapor, eletrodeposição, tratamento térmico e *dip-coating*. Também serão discutidos os parâmetros de síntese dos materiais fotocatalíticos e o seu desempenho na degradação de vários tipos de compostos orgânicos presentes em meio aquoso.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; dióxido de titânio; imobilização.

¹ Bolsista de Iniciação Científica, estudante do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Câmpus Lages. E-mail: gwolff347@gmail.com

² Doutora em Engenharia Química. Professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Câmpus Lages. E-mail: carolina.berger@ifsc.edu.br

³ Especialista em Biotecnologia e Bioprocessos. Técnica de Laboratório no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Câmpus Lages. E-mail: mariele.elias@ifsc.edu.br

⁴ Doutora em Engenharia Química. E-mail: anapkurek@gmail.com

⁵ Doutora em Engenharia Química. Professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Câmpus Lages. E-mail: jaqueline.suave@ifsc.edu.br

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS: A REVIEW ON THE PROMISING METHODS OF TITANIUM DIOXIDE IMMOBILIZATION

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis presents itself as a promising solution for the decontamination of water through the use of semiconductor photocatalysts activated by UV or visible light, such as TiO₂. However, the recovery of these photocatalysts after the end of the treatment is expensive and time-consuming due to the small size of their particles. Therefore, the present work presents a review of several techniques that have been developed to immobilize TiO₂ in different support materials without considerably reducing its photocatalytic activity. The methods that will be addressed are: sol-gel, sputtering, chemical vapor deposition, electrodeposition, heat treatment and dip-coating. The synthesis parameters of photocatalytic materials and their performance in the degradation of various types of organic compounds present in aqueous media will also be discussed.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide; immobilization.

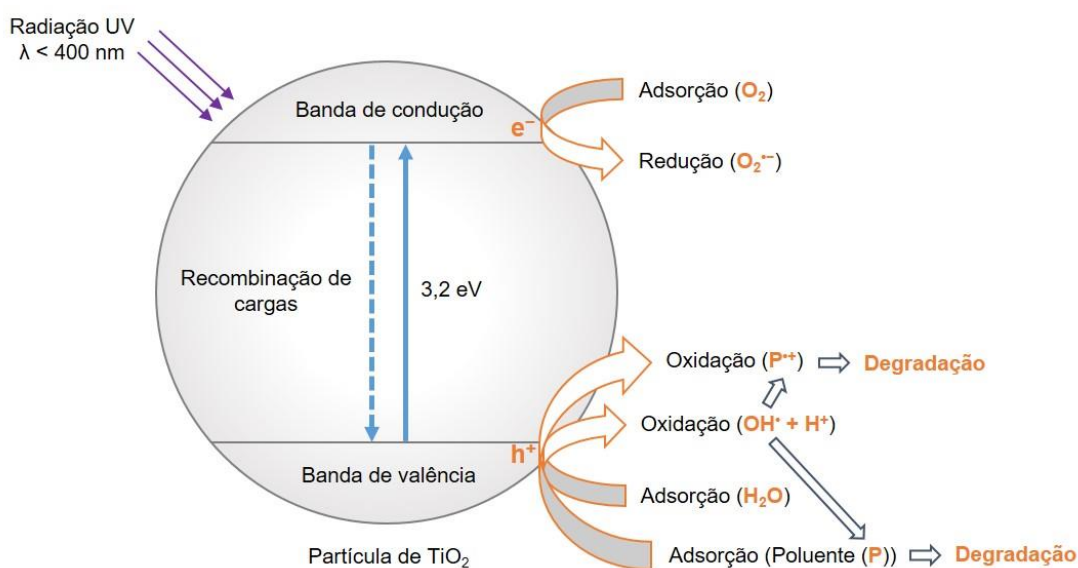
INTRODUÇÃO

O progresso alcançado em diversos campos industriais, apesar de atender às necessidades sempre crescentes dos seres humanos, têm provocado problemas de contaminação ambiental. Muitos dos compostos presentes em efluentes industriais não são prontamente degradados pelos métodos convencionais de tratamento. Além disso, o enfoque na minimização de resíduos e na conservação da água, ocorrido em décadas recentes, também tem resultado na produção de efluentes mais concentrados ou tóxicos. Deste modo, para garantir o atendimento à demanda de água da população, é necessário o desenvolvimento de tecnologias mais limpas e mais efetivas para a descontaminação de águas e efluentes industriais.

Entre as tecnologias alternativas já existentes, a fotocatalise heterogênea mostra-se bastante eficiente para a mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes. Isto significa que um composto pode ser transformado de maneira a obter como produtos finais apenas dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e outros produtos não tóxicos, evitando a produção de rejeitos (NAKAMURA; VAZ, 2011; BADVI; JAVANBAKHT, 2021).

A fotocatalise heterogênea fundamenta-se no uso de semicondutores irradiados por luz ultravioleta (UV) ou visível para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando um par lacuna-elétron (h^+/e^-), conforme demonstrado na Figura 1. A lacuna foto gerada, por ter caráter oxidante, é capaz de produzir radicais hidroxilas ($\cdot OH$) através da oxidação de moléculas de água adsorvidas na superfície do material semiconductor (fotocatalisador). Os radicais $\cdot OH$ liberados durante o processo, por possuírem elétrons desemparelhados, apresentam caráter fortemente oxidante e, portanto, podem facilmente reagir com diversas moléculas orgânicas, degradando-as (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; BADVI; JAVANBAKHT, 2021). Além disso, dependendo das suas propriedades eletrônicas, os próprios poluentes orgânicos quando adsorvidos sobre o fotocatalisador podem reagir diretamente com as lacunas ou elétrons foto gerados (HERRMANN, 2010).

Figura 1 – Mecanismo da fotoativação de uma partícula de TiO_2 irradiada por luz UV

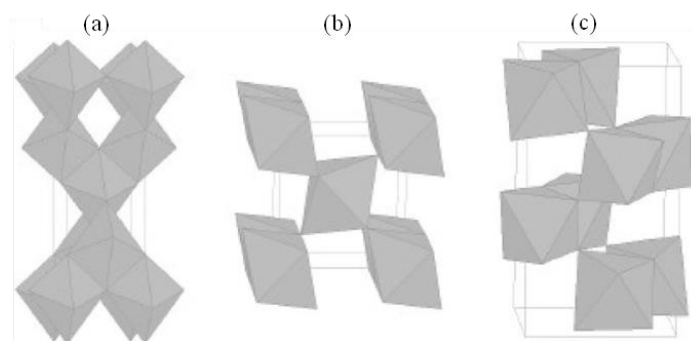


Fonte: Adaptado de Herrmann (2010)

Existem diversos semicondutores que podem ser aplicados na fotocatalise heterogênea, tais como ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , porém aquele que se mostra mais eficiente, e por isso é também o mais utilizado, é o dióxido de titânio (TiO_2) (GAYA; ABDULLAH, 2008). O amplo uso do TiO_2 é justificado pelas suas propriedades vantajosas: apresenta alta estabilidade química em diferentes valores de pH, é atóxico, é insolúvel em água, tem alta fotoestabilidade, pode ser usado em temperatura ambiente e tem preço acessível por ser um

material abundante, podendo ser sintetizado ou encontrado em minerais naturais em três estruturas cristalinas distintas: anatase, rutilo e bruquita (Figura 2) (PASCOAL *et al.*, 2007).

Figura 2 – Formas alotrópicas do TiO₂: (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita



Fonte: Carp *et al.* (2004)

A utilização de pós de TiO₂ em suspensão no meio reacional se mostra muito efetiva, já que este método oferece maior superfície de contato entre as partículas de TiO₂ e o contaminante bem como escassas limitações de transferência de massa, resultando em uma maior taxa de mineralização (RAEZ *et al.*, 2021). No entanto, a recuperação do fotocatalisador do meio aquoso, quando possível, é dispendiosa e demorada devido ao tamanho nanométrico das partículas (HEITMANN *et al.*, 2016). De fato, isto constitui um importante problema que necessita ser suplantado para possibilitar a aplicação da fotocatalise heterogênea em escala comercial.

Uma das formas de superar essa dificuldade é a imobilização do fotocatalisador em um meio suporte como vidro, fibra de vidro, alumina, sílica, aço inoxidável, filmes poliméricos, tecidos, carvão ativado ou zeólitas, entre outros (CARP *et al.*, 2004). A diversidade de materiais que podem ser utilizados como suporte é gigante, mas existem características específicas que definem um material suporte adequado, tais como: apresentar forte afinidade com o fotocatalisador, fornecer ampla área específica e ter estabilidade química para que não se degrade durante o tratamento fotocatalítico (SINGH *et al.*, 2013). Além disso, Balakrishnan *et al.* (2020) destacam que a imobilização apresenta viabilidade técnica de ser implementada em qualquer sistema, proporcionando maior vida útil ao fotocatalisador e menor custo operacional.

Diferentes métodos têm sido investigados em escala laboratorial para realizar a imobilização de filmes finos de TiO₂ ou de outros fotocatalisadores sobre um material suporte.

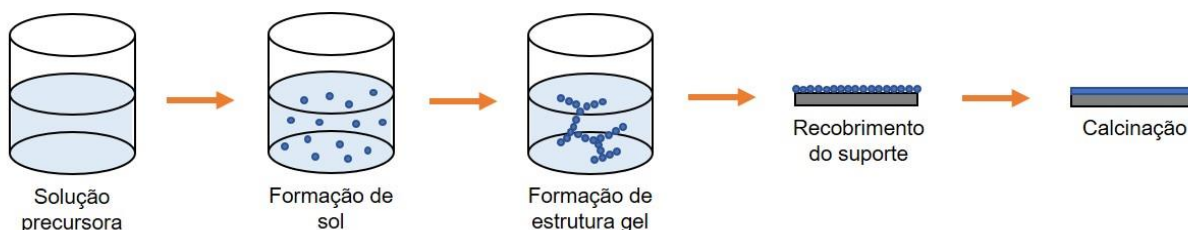
Contudo, de acordo com Shan *et al.* (2010), uma estratégia promissora é aquela capaz de imobilizar partículas de fotocatalisador sobre o suporte sem provocar qualquer redução significativa na sua fotoatividade. Entre os diversos métodos promissores de imobilização relatados na literatura, destacam-se as técnicas sol-gel, *sputtering*, deposição química de vapor, eletrodeposição, tratamento térmico e *dip-coating*, as quais serão apresentadas e discutidas a seguir.

MÉTODOS DE IMOBILIZAÇÃO

Sol-gel

O recobrimento sol-gel é frequentemente aplicado para a imobilização de TiO_2 por oferecer vantagens como controle estequiométrico, alta homogeneidade e alta pureza devido ao material precursor (MOHALLEM, 1990). Para este método, ilustrado na Figura 3, usam-se normalmente alcóxidos e haletos de titânio como precursores. O processo baseia-se em produzir uma solução coloidal do reagente (sol) para a formação de uma rede (gel) sobre o material suporte que é, então, submetido a temperaturas de calcinação adequadas para formar cristais de TiO_2 com forte aderência à superfície do suporte (SHAN *et al.*, 2010).

Figura 3 – Método sol-gel de imobilização



Fonte: Autoria própria (2022)

Yao *et al.* (2010) aplicaram o método sol-gel para imobilizar TiO_2 em fibras de carbono ativado (FCA) usando tetrabutiltitanato como precursor. Primeiramente, as fibras foram imersas na solução precursora e, após repouso por 7 dias, produziu-se a formação de partículas de TiO_2 por dessecação a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas e posterior calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio por 2 horas. O material obtido foi aplicado na degradação fotocatalítica por luz UV do fenol e do corante alaranjado de metila na concentração de 80 e $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Após 120 minutos de reação, ocorreu uma degradação superior a 90% para ambos os compostos, sendo que, comparado ao TiO_2 em suspensão, o TiO_2 suportado em FCA

se mostrou mais eficiente. Além disso, os materiais foram testados repetidamente e mantiveram uma alta atividade fotocatalítica nos ciclos subsequentes. Ressalta-se ainda que o uso de uma temperatura de calcinação de 500 °C resultou na formação de TiO₂ na fase cristalina anatase, que apresenta maior fotoatividade que a fase rutilo normalmente formada em tratamentos com temperaturas acima de 600 °C.

Por outro lado, Borges *et al.* (2016) realizaram a imobilização do TiO₂ em três materiais suportes de baixo custo: carvão ativado granular (CAG), zeólita (ZEO) e material cerâmico triturado (MCT). Os suportes foram mergulhados em uma solução contendo isopropóxido de titânio e, em seguida, realizou-se a fixação por calcinação a 450 °C por 2 horas. Os resultados indicaram que a metodologia sol-gel utilizada resultou em baixa quantidade de TiO₂ imobilizado (1 a 10% m/m) em todos os materiais testados como suporte. Porém testes com o TiO₂/CAG demonstraram que esse material pode remover mais de 80% do antibiótico sulfametoxazol após 5 horas e 30 minutos de contato. Dessa forma, o uso de TiO₂/CAG conjugaria os processos de adsorção, o que facilitaria a proximidade entre o poluente e as partículas de TiO₂ imobilizadas, com a fotodegradação do poluente adsorvido, que seria levada a cabo pelos radicais •OH gerados na superfície do fotocatalisador irradiado.

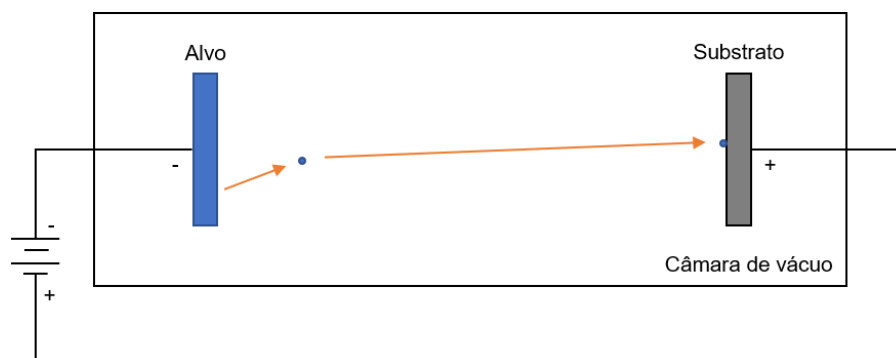
Najafidoust *et al.* (2020), empregando o método sol-gel, estudaram o efeito da introdução das substâncias naturais ágar, gelatina e amido como moldes para a etapa de imobilização das partículas de TiO₂ sobre substratos de vidro. Segundo os resultados alcançados, a utilização de ágar resultou em uma distribuição uniforme das partículas de TiO₂ no suporte, sem qualquer aglomeração ou fissuras, além de diminuir a espessura do recobrimento em comparação com o recobrimento sem molde. O estudo do desempenho fotocatalítico das amostras mostrou que o TiO₂ moldado em ágar foi capaz de degradar 62,4% do corante azul de metileno, enquanto os recobrimentos realizados com gelatina e amido removeram 42,8% e 35,0%, respectivamente. Por fim, o teste de reciclabilidade do TiO₂ moldado em ágar indicou apenas 5% de atividade fotocatalítica perdida após quatro ciclos, representando um resultado bastante favorável.

O método sol-gel geralmente confere uma forte adesão do fotocatalisador ao suporte devido à formação de ligações químicas, contudo se deve observar que o tipo de substrato e as temperaturas utilizadas no tratamento térmico podem influenciar expressivamente o nível de fixação. Além disso, podem-se incluir como desvantagens a ocorrência de grande variação na distribuição de tamanho das partículas de fotocatalisador e a necessidade da etapa de calcinação, que impede o uso de substratos com baixa resistência térmica, tais como materiais poliméricos (SHAN *et al.*, 2010).

Sputtering

O *sputtering* é classificado como um método de deposição física via fase de vapor. Seu mecanismo fundamental é a transferência de átomos da fase sólida para a fase vapor e depois novamente para a fase sólida na superfície do substrato, criando um filme depositado (Figura 4) (FAYOMI *et al.*, 2019). Esses filmes costumam apresentar conservação da estequiometria, excelente aderência, homogeneidade de espessura da camada depositada e alta densidade (FELTRIN *et al.*, 2014).

Figura 4 – Esquema simplificado do método de *sputtering* convencional



Fonte: Autoria própria (2022)

Esta técnica foi explorada por Takeda *et al.* (2001) ao depositarem filmes de SiO₂ em vidro de soda-cal acrescidos de uma camada externa de TiO₂ com 200 nm de espessura. Filmes de TiO₂ imobilizados sobre o mesmo substrato pelo método sol-gel também foram preparados para fins de comparação. Os filmes fabricados por *sputtering* apresentaram alta durabilidade mecânica e transparência na região do visível, além de boa uniformidade de espessura. A durabilidade destes filmes foi muito superior à dos filmes preparados via sol-gel, embora a atividade fotocatalítica de ambos tenha sido aproximadamente a mesma na degradação de acetaldeído sob radiação UV.

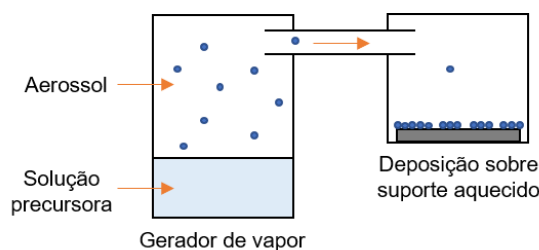
Poddar e Mukherjee (2016) realizaram a deposição de filmes finos de TiO₂ sobre substratos de silício e vidro por *sputtering* e observaram que o filme inicialmente amorfo se tornou policristalino quando tratado a 350 °C por 1 hora em vácuo, apresentando as fases anatase e rutilo. Rezaee (2021) também investigou a deposição de filmes de TiO₂ em suportes de silício e vidro, porém buscou analisar a influência de vários tempos de deposição (8, 14, 16 e 20 min) sobre as propriedades morfológicas dos filmes. De modo geral, observou que o aumento do tempo de deposição resulta em filmes com superfície mais lisa, no entanto as amostras com tempo de deposição de 20 minutos, apesar de apresentarem a superfície mais

lisa, manifestavam também os filmes menos fixos em comparação a outras amostras. Esses resultados evidenciam a importância do controle dos parâmetros de produção por *sputtering* para se obter filmes de TiO_2 suportados que apresentem propriedades desejáveis para a sua aplicação em fotocatalise heterogênea.

Deposição química de vapor

Em um processo típico, visualizado na Figura 5, o material suporte é exposto a fase gasosa de um composto volátil precursor de TiO_2 , quando o substrato quente fornece as condições necessárias para produzir a reação química que induzirá a deposição do sólido na sua superfície. Esse é um método com potencial para ancorar TiO_2 em grandes áreas superficiais, independente do formato do substrato, e em um curto período de tempo (SHAN *et al.*, 2010).

Figura 5 – Esquema simplificado do método de deposição química de vapor



Fonte: Autoria própria (2022)

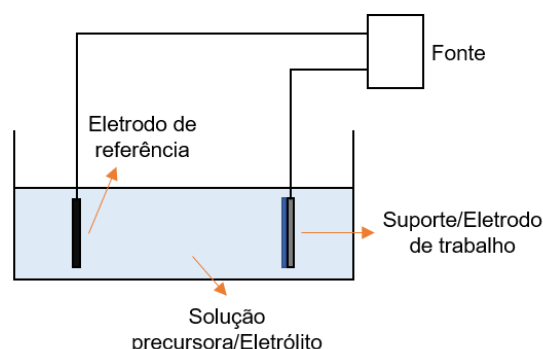
A deposição em suportes de vidro de filmes de TiO_2 constituídos unicamente de fase cristalina bruquita foi desenvolvida via deposição química de vapor por Alotaibi *et al.* (2018). Neste processo, uma névoa de butóxido de titânio foi utilizada como precursor e a temperatura e o tempo de deposição empregados foram de $550\text{ }^\circ\text{C}$ e 40 minutos. Na sequência, um tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar foi realizado para remover contaminações de carbono e, por fim, obter o filme de TiO_2 na fase bruquita. O material assim produzido apresentou alta atividade fotocatalítica na degradação de ácido esteárico. Filmes de bruquita não são frequentemente aplicados, já que sua síntese é difícil, necessitando de condições específicas para o crescimento dos cristais. Entretanto esses autores demonstraram que por meio da deposição química de vapor é possível criar com facilidade filmes de TiO_2 na forma bruquita com fotoatividade semelhante à anatase, que é a forma cristalina mais amplamente utilizada na atualidade.

Bento *et al.* (2019), visando aplicações em fotocatalise heterogênea sob luz visível, prepararam filmes de TiO₂ dopados e não dopados com enxofre, ou seja, com átomos de enxofre introduzidos na estrutura cristalina do dióxido de titânio. Os filmes foram sintetizados a partir de vapor de isopropóxido de titânio a 39 °C e crescidos sobre uma superfície de vidro borossilicato a 400 °C e pressão de 50 mbar. Após o crescimento dos filmes, foi realizada uma etapa de tratamento termoquímico por 1 hora em forno tubular a 50 °C, usando H₂ e H₂S para a formação de S-TiO₂. Ambos os filmes (puro e dopado) apresentaram grãos bem definidos e com morfologia arredondada, porém os grãos de S-TiO₂ apresentavam menor tamanho médio. Posteriormente, tais filmes foram aplicados na degradação do corante alaranjado de metila, indicando que o TiO₂ dopado com enxofre manifesta fotoatividade sob ação de luz visível. Partículas de TiO₂ de tamanhos menores são benéficas para a reação fotocatalítica, porque fornecem uma superfície mais eficaz para os reagentes orgânicos e para a absorção de luz (SHAN *et al.*, 2010).

Eletrorreposição

Esta técnica, que se baseia em reações de oxirredução em um sistema eletrodo/eletrólito (ver Figura 6), permite formar filmes mono ou multicamadas com controle da espessura. Comparada a outros métodos, a eletrorreposição apresenta as vantagens de empregar um equipamento de baixo custo, permitir o fácil controle da morfologia, composição e espessura dos filmes pela simples alteração dos parâmetros de deposição (como pH, temperatura, tempo, etc.), além de permitir o uso de materiais plásticos como suporte (LU *et al.*, 2016).

Figura 6 – Imobilização por eletrorreposição



Fonte: Autoria própria (2022)

Hachisu *et al.* (2016) estabeleceram uma rota bem-sucedida de eletrodeposição seguida de recozimento a 600 °C para produzir filmes finos de TiO₂ na forma anatase com espessura de aproximadamente 350 nm sobre suportes de vidro contendo uma camada condutora de platina. Lu *et al.* (2016), por sua vez, aplicaram a eletrodeposição para criar filmes de TiO₂ e TiO₂/CdSe sobre vidro condutor. Após os filmes crescidos, o material foi tratado por recozimento a 500 °C por 2 horas. Os materiais produzidos foram testados na degradação assistida por luz UV de corante azul de metileno com concentração de 10 mg·L⁻¹. A porcentagem degradada de corante pelos filmes monocamada de TiO₂ foi de 27,99% após 180 minutos, enquanto os filmes de TiO₂/CdSe degradaram 81,77% no mesmo intervalo de tempo. Ademais, testes de reciclabilidade do compósito TiO₂/CdSe indicaram alta porcentagem de remoção de azul de metileno (77,15%) mesmo após três ciclos consecutivos de degradação.

Tratamento térmico

O método de tratamento térmico, normalmente realizado em temperaturas superiores a 100 °C, é uma prática conveniente para melhorar a atividade fotocatalítica de um fotocatalisador pela manipulação das suas propriedades físicas, tais como estrutura cristalina, área superficial e porosidade. De acordo com Lei *et al.* (2012), o fotocatalisador é geralmente imobilizado no suporte por meio de adsorção física, ligação de hidrogênio ou ligação química. Contudo o tratamento térmico é especialmente vantajoso para a imobilização, porque utiliza diretamente formas comerciais de TiO₂ em pó em comparação a outros métodos que usam precursores para sintetizar TiO₂ (SHAN *et al.*, 2010).

Lei *et al.* (2012) desenvolveram um tratamento térmico sob vácuo para imobilizar nanopartículas de TiO₂ P25 (Evonik Industries, Alemanha) em filmes de poli(álcool vinílico) (PVA) utilizando diferentes temperaturas de tratamento (140, 160 180 e 200 °C) e tempos (0,5; 2; 4; 6 e 10 horas). Os materiais obtidos foram testados na degradação fotocatalítica de uma solução de alaranjado de metila com concentração de 15 mg·L⁻¹ usando luz UV. O material que se destacou, isto é, que apresentou a maior fotoatividade após vários ciclos, continha 10% de TiO₂ e havia sido submetido ao tratamento térmico de 140 °C por 2 horas.

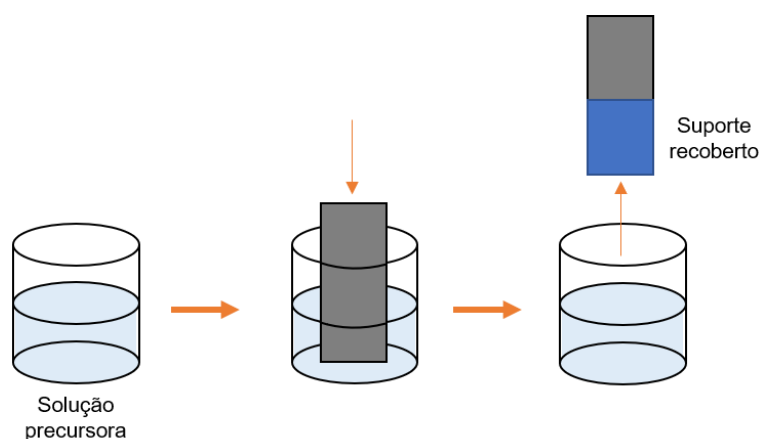
O tratamento térmico ainda foi empregado por Fostier *et al.* (2008) para imobilizar TiO₂ em garrafas PET [poli(tereftalato de etileno)] com o intuito de, na presença de luz solar natural e sais de ferro, promover com sucesso a oxidação e remoção de arsênio presente em águas de populações sem acesso às redes municipais de tratamento e distribuição de água. Para isso, uma suspensão de TiO₂ foi preparada e aplicada na superfície interna das garrafas

e, em seguida, as garrafas foram secas em um forno a apenas 55 °C por 20 minutos para promover a adesão do fotocatalisador.

Dip-coating

Dip-coating é uma técnica utilizada para imobilizar filmes finos a partir de precursores em fase líquida. Nesse processo, conforme ilustrado na Figura 7, o suporte a ser revestido é imerso perpendicularmente dentro da solução contendo o precursor e depois retirado em uma velocidade bem definida, sendo que o tempo de permanência do suporte na solução anteriormente a sua retirada também é um fator de controle importante (FELTRIN *et al.*, 2014).

Figura 7 – Método *dip-coating* de imobilização



Fonte: Autoria própria (2022)

Yang *et al.* (2006) produziram filmes finos e transparentes de TiO₂ na forma anatase sobre substratos de poliestireno (PS) e acrilonitrila butadieno estireno (ABS) capazes de degradar 100% do composto azul de metileno em um intervalo de 3 horas sob luz UV. Os filmes foram fabricados alterando-se as variáveis de processamento, como o número de revestimentos por imersão e a concentração de TiO₂ na solução de nano-sol previamente preparada. Além disso, verificaram que as partículas de nano-sol de TiO₂ modificadas com acetilacetona eram mais eficazes para aperfeiçoar a interface de aderência entre os filmes e os substratos poliméricos em comparação com as partículas não modificadas.

Filmes de TiO₂ dopados com ferro foram imobilizados por *dip-coating* em diversos substratos de vidro soda-cal com formatos complexos como hélices e anéis de Raschig por

Sonawane *et al.* (2004). No entanto, a morfologia da superfície e a estrutura dos filmes foi modificada pela adição de diferentes concentrações de polietilenoglicol (PEG) no sol de TiO_2 , sendo que o aumento da concentração de PEG correspondia a um aumento no número e no tamanho dos poros. Os filmes de TiO_2 dopados com 2% e 4% de ferro e preparados com 0,6 g de PEG apresentaram excelente atividade fotocatalítica após o tratamento térmico a 450 °C. Com esses materiais, cerca de 95% de alaranjado de metila pode ser decomposto em luz solar dentro de 3-4 horas de contato.

Por sua vez, Raez *et al.* (2021) imobilizaram filmes de TiO_2 dopados ou não com nanopartículas de ferro em suportes cilíndricos de vidro borossilicato para investigar a remoção fotocatalítica de arsênio de soluções aquosas ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Durante a imobilização, o suporte de vidro foi imerso na suspensão de fotocatalisador por 5 minutos a uma velocidade de imersão controlada de $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e removido a uma taxa de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Segundo os autores, o procedimento de recobrimento por *dip-coating* apresentou-se bastante eficaz, resultando numa rápida cinética de reação. A alta estabilidade do fotocatalisador imobilizado também foi comprovada, dado que nenhuma perda de atividade fotocatalítica na oxidação aquosa de As(III) a As(V) foi detectada ao longo de cinco ciclos consecutivos. Porém a adição de nanopartículas de ferro não promoveu mudanças significativas na cinética de oxidação do As(III) nos diferentes valores de pH investigados (5, 7 e 9).

SÍNTESE ACERCA DOS MÉTODOS DE IMOBILIZAÇÃO

As principais características e resultados dos trabalhos revisados neste artigo encontram-se resumidos na Tabela 1. Os recobrimentos sol-gel e *dip-coating* são os métodos que mais têm sido empregados devido à simplicidade de ambas as técnicas. Entretanto suportes com baixa resistência térmica, como polímeros e fibras têxteis, não são indicados para a imobilização via sol-gel já que o TiO_2 diretamente sintetizado sobre o material suporte necessita de uma etapa de calcinação, normalmente realizada a temperaturas superiores a 400 °C, para adquirir uma estrutura cristalina fotoativa. Por outro lado, a técnica de *dip-coating* permite o uso de qualquer tipo de material suporte, todavia pode manifestar uma inconvenientemente fraca adesão interfacial entre fotocatalisador e substrato. Por esta razão, muitas vezes se faz necessário o uso de certas moléculas para melhorar a ancoragem das partículas de TiO_2 ao suporte, tal como nas abordagens bem-sucedidas desenvolvidas por Yang *et al.* (2006) e Sonawane *et al.* (2004), que, respectivamente, adicionaram acetilacetona e polietilenoglicol aos seus processos experimentais de imobilização.

Os métodos de *sputtering*, deposição química de vapor e eletrodeposição oferecem ótimo controle de espessura da camada de filme de TiO_2 depositada sobre o substrato e,

igualmente, fornecem excelentes resultados de degradação fotocatalítica para variados compostos orgânicos. Contudo exigem o emprego de uma aparelhagem mais sofisticada, além de outras exigências relativas a cada uma das técnicas, como, por exemplo, a obrigatoriedade de que o suporte seja um material condutor ou que, pelo menos, apresente algum revestimento condutor para que se efetive a imobilização por eletrodeposição.

Considerando o método de tratamento térmico, verifica-se que este possibilita o uso pleno do TiO₂ P25 (70-80% anatase e 30-20% rutilo), um fotocatalisador comercial de alta fotoatividade fabricado pela Evonik Industries. Segundo Malato *et al.* (2009), a alta fotoatividade do P25 quando comparada à de outras fontes se deve à sua área superficial, em torno de 50 m²·g⁻¹, e à sua microestrutura cristalina resultante do método de preparo, que inibe a recombinação do par h⁺/e⁻. Além do mais, partindo-se de fotocatalisadores comerciais já cristalinos, é possível executar um tratamento térmico mais brando, o que permite o uso de substratos de menor resistência térmica, como os polímeros PVA (LEI *et al.*, 2012) e PET (FOSTIER *et al.*, 2008).

Juntamente à imobilização, muitos trabalhos realizam a dopagem do TiO₂ para superar a sua ativação limitada ao espectro de luz UV, visto que isto impede o seu emprego em aplicações em que a principal fonte de luz seja o sol. De acordo com Wood *et al.* (2020), a porção UV do espectro solar representa apenas 5% da energia solar que atinge a superfície da Terra, logo, qualquer fotocatalisador com espectro de absorção na faixa do visível terá maior eficiência no ambiente externo e aplicações muito mais práticas. Certamente, alguns métodos de imobilização, como a deposição química de vapor, não são apropriados para ancorar TiO₂ dopado. Por isso, Bento *et al.* (2019) necessitaram utilizar um tratamento térmico adicional para introduzir átomos de enxofre na estrutura cristalina de filmes de TiO₂ crescidos por deposição química de vapor, os quais apresentaram apenas moderada atividade fotocatalítica sob luz visível.

No que se refere ao reúso de fotocatalisadores imobilizados, apesar de nem todos os trabalhos aqui revisados investigarem tal propriedade, não parece existir uma relação direta entre método de imobilização e reciclabilidade. De maneira geral, independentemente do método, os fotocatalisadores imobilizados apresentam baixa perda de atividade fotocatalítica entre três e cinco ciclos consecutivos, podendo ainda, em certos casos, como relatado por Lei *et al.* (2012), ter a atividade fotocatalítica aumentada após alguns ciclos de reúso. Além do mais, conforme sugerem os resultados resumidos na Tabela 1, é fato que todos os métodos de imobilização apresentados podem exibir alta eficiência. Para que isto ocorra, basta que as condições experimentais do processo de imobilização sejam otimizadas a fim de se alcançar a

deposição de uma camada fina, homogênea e bem aderida de TiO₂, sintetizado com boas propriedades fotocatalíticas, sobre o suporte.

Tabela 1 – Principais características e resultados dos diferentes métodos de imobilização de TiO₂

Método	Suporte	Radiação	Composto degradado	Resultado de degradação fotocatalítica	Reciclabilidade	Referência
Sol-gel	Fibras de carbono ativado (FCA)	UV	Fenol Alaranjado de metila	>90% >90%	Redução de 10% da atividade após 4 ciclos	Yao <i>et al.</i> (2010)
Sol-gel	Carvão ativado granular (CAG)	UV-C	Sulfametoxazol	80%, remoção conjugada com adsorção	Não avaliada	Borges <i>et al.</i> (2016)
Sol-gel	Vidro	UV-A	Azul de metileno	62,4%	Redução de 5% da atividade após 4 ciclos	Najafidoust <i>et al.</i> (2020)
<i>Sputtering</i>	SiO ₂ /Vidro soda-cal	UV	Acetaldeído	100%	Não avaliada (durabilidade mecânica de 300 ciclos)	Takeda <i>et al.</i> (2001)
Deposição química de vapor	Vidro	UV-A	Ácido esteárico	~86%	Não avaliada	Alotaibi <i>et al.</i> (2018)
Deposição química de vapor	Vidro borossilicato	Visível	Alaranjado de metila	38% (TiO ₂ -S)	Não avaliada	Bento <i>et al.</i> (2019)
Eletrodeposição	Vidro com camada condutora de Pt	UV	Azul de metileno	~82% (TiO ₂ /CdSe)	Redução de 7% da atividade após 3 ciclos	Hachisu <i>et al.</i> (2016)
Tratamento térmico	Poli(álcool vinílico) (PVA)	UV	Alaranjado de metila	~93%	Aumento de ~7% após 4 ciclos	Lei <i>et al.</i> (2012)
Tratamento térmico	Poli(tereftalato de etileno) (PET)	Solar	Arsênio	98% (TiO ₂ P25, comercial)	Não avaliada	Fostier <i>et al.</i> (2008)
<i>Dip-coating</i>	Acrilonitrila butadieno estireno (ABS)	UV	Azul de metileno	100%	Não avaliada	Yang <i>et al.</i> (2006)
<i>Dip-coating</i>	Vidro soda-cal	Solar	Alaranjado de metila	~95% (TiO ₂ -Fe)	Não avaliada	Sonawane <i>et al.</i> (2004)
<i>Dip-coating</i>	Vidro borossilicato	UV	Arsênio	~100%	Sem perda de atividade após 5 ciclos	Raez <i>et al.</i> (2021)

Fonte: Autoria própria (2022)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos trabalhos expostos nesta revisão, percebe-se que, embora existam vantagens e desvantagens inerentes a cada método e dependência com o tipo de suporte utilizado, a partir da manipulação das condições operacionais, todos os métodos podem ser eficientes para produzir filmes finos de TiO₂ com boa adesão ao suporte e com espessura, fase cristalina e propriedades morfológicas e óticas adequadas aos propósitos fotocatalíticos. Com

efeito, as diferentes metodologias aqui apresentadas para a imobilização de TiO₂ demonstraram sua aplicabilidade em fotocatalise heterogênea por meio da degradação bem-sucedida de variados compostos orgânicos, incluindo corantes e fármacos, e ainda inorgânicos, como o arsênio, sob luz UV ou visível. Por último, destaca-se que, além da imobilização permitir a pronta recuperação do fotocatalisador ao fim da reação, permite ainda a sua reutilização, fato que contribui enormemente para o emprego da fotocatalise heterogênea em larga escala.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Câmpus Lages, pelo apoio recebido na forma de bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

ALOTAIBI, Abdullah M.; SATHASIVAM, Sanjayan; WILLIAMSON, Benjamin A. D.; KAFIZAS, Andreas; SOTELO-VAZQUEZ, Carlos; TAYLOR, Alaric; SCANLON, David O.; PARKIN, Ivan P. Chemical vapor deposition of photocatalytically pure active brookite TiO₂ thin films. **Chemistry of Materials**, v. 30, n. 4, p. 1353-1361, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04944>

BADVI, Khadije; JAVANBAKHT, Vahid. Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, p. 124518, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124518>

BALAKRISHNAN, Akash; APPUNNI, Sowmya; GOPALRAM, Keerthiga. Immobilized TiO₂/chitosan beads for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 161, p. 282-291, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.204>

BENTO, Rodrigo T.; CORREA, Olandir V.; PILLIS, Marina F. Photocatalytic activity of undoped and sulfur-doped TiO₂ films grown by MOCVD for water treatment under visible light. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 12, p. 3498-3504, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.046>

BORGES, Shalimar S.; XAVIER, Leandro P. S.; SILVA, Adilson C. da; AQUINO, Sérgio F. de. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para emprego em

fotocatálise heterogênea. **Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 836-844, 2016. DOI:

<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160106>

CARP, Oana; HUISMAN, Carolien L.; RELLER, Armin W. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 33-177, 2004. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>

FAYOMI, Ojo Sunday Isaac; AKANDE, Itopa Godwin; ABIOYE, Oluwabunmi Pamilerim; FAKEHINDE, Olutola B. New trend in thin film composite coating deposition: A mini review. **Procedia Manufacturing**, v. 35, p. 1007-1012, 2019. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.049>

FELTRIN, Jucilene; SARTOR, Morgana Nuernberg; DE NONI JR, Agenor; BERNARDIN, Adriano Michael; HOTZA, Dechamir; LABRINCHA, João António. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: Substratos, processo de deposição e tratamento térmico. **Cerâmicas**, v. 60, n. 353, p. 1-9, 2014. DOI:

<https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000100002>

FOSTIER, Anne Hélène; PEREIRA, Maria do Socorro Silva; RATH, Susanne; GUIMARÃES, José Roberto. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. **Chemosphere**, v. 72, n. 2, p. 319-324, 2008. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.067>

GAYA, Umar Ibrahim; ABDULLAH, Abdul Halim. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>

HACHISU, Takuma; SHI, Kazuaki; YOKOSHIMA, Tokihiko; SUGIYAMA, Atsushi; KUROIWA, Shigeki; OSAKA, Tetsuya; NAKAJIMA, Noriko; YOSHINO, Masahiro. Preparation of anatase phase titanium dioxide film by non-aqueous electrodeposition. **Electrochemistry Communications**, v. 65, p. 5-8, 2016. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2016.01.014>

HEITMANN, Ana P.; PATRÍCIO, Patrícia S. O.; COURA, Italo R.; PEDROSO, Emerson F.; SOUZA, Patterson P.; MANSUR, Herman S.; MANSUR, Alexandra; OLIVEIRA, Luiz C. A. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. **Applied Catalysis**

B: Environmental, v. 189, p. 141-150, 2016. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.031>

HERRMANN, Jean-Marie. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3, p.461-468, 2010. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>

LEI, Ping; WANG, Feng; GAO, Xiaowei; DING, Yanfen; ZHANG, Shimin; ZHAO, Jincai; LIU, Shaoren; YANG, Mingshu. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, p. 185-194, 2012. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.029>

LU, Chunlin; ZHANG, Lin; ZHANG, Yunwang; LIU, Shenye. Electrodeposition of TiO₂/CdSe heterostructure films and photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials Letters**, v. 185, p. 342-345, 2016. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.017>

MALATO, Sixto; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, Pilar; MALDONADO, Manuel Ignacio; BLANCO, Julian; GERNJAK, Wolfgang. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009. DOI:

<http://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>

MOHALLEN, Nelcy Della Santina. **Preparação de pós e filmes finos de BaTiO₃ pelo método sol-gel**. Tese (Doutorado), Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

NAKAMURA, Liana Key Okada; VAZ, Jorge Moreira. Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1173-1176, 2011. DOI:

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700013>

NAJAFIDOUST, Ahmad; ALLAHYARI, Somaiyeh; RAHEMI, Nader; TASBIHI, Minoo. Uniform coating of TiO₂ nanoparticles using biotemplates for photocatalytic wastewater treatment. **Ceramics International**, v. 46, n. 4, p. 4707-4719, 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.202>

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998. DOI:

<https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>

PASCOAL, Salomão de Andrade; LIMA, Carlos Antônio Pereira de; SOUSA, José Tavares de; LIMA, Geralda Gilvania Cavalcante de; VIEIRA, Fernando Fernandes. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume.

Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1082-1087, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500006>

PODDAR, Nalin Prashant; MUKHERJEE, S. K. Characterization of TiO₂ thin films deposited by using dc magnetron sputtering. **Carbon: Science and Technology**, v. 8, n. 2, p. 1-8, 2016.

RAEZ, Julia M.; ARENCIBIA, Amaya; SEGURA, Yolanda; ARSUAGA, Jesús María; LÓPEZ-MUÑOZ, María José. Combination of immobilized TiO₂ and zero valent iron for efficient arsenic removal in aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 258, p. 118016, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118016>

REZAEI, Sahar. The effect of deposition times in DC-magnetron sputtering on micromorphology of TiO₂ thin films. **Microscopy Research and Technique**, v. 84, n. 7, p. 1475-1483, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/jemt.23703>

SHAN, Ang Ying; GHAZI, Tinia Idaty Mohd.; RASHID, Suraya Abdul. Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1, p.1-8, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>

SINGH, Seema; MAHALINGAM, Hari; SINGH, Pramod Kumar. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 178-195, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039>

SONAWANE, Ravindra S.; KALE, Bharat B.; DONGARE, Mohan K. Preparation and photocatalytic activity of Fe-TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, n. 1, p. 52-57, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.12.007>

TAKEDA, Satoshi; SUZUKI, Susumu; ODAKA, Hidefumi; HOSONO, Hideo. Photocatalytic TiO₂ thin films deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 392, n. 2, p. 338-344, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01054-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01054-9)

WOOD, David; SHAW, Stephanie; CAWTE, Taylr; SHANEN, Elli; VAN HEYST, Bill. An overview of photocatalyst immobilization methods for air pollution remediation.

Chemical Engineering Journal, v. 391, p. 123490, 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123490>

YANG, Jae-Hun; HAN, Yang-Su; CHOY, Jin-Ho. TiO₂ thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity. **Thin Solid Films**, v. 495, n. 1-2, p. 266-271, 2006. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.195>

YAO, Shuhua; LI, Jinyang; SHI, Zhongliang. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants.

Particuology, v. 8, n. 3, p. 272-278, 2010. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.03.013>