



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ PURO E DOPADO COM BORO, NITROGÊNIO OU PRATA PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

Paula Cristina Sampaio Bezerra.

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior.

Coorientador: Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante.

Campo Grande – 2016



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ PURO E DOPADO COM BORO, NITROGÊNIO OU PRATA PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

Paula Cristina Sampaio Bezerra.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
Coorientador: Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante

Campo Grande - 2016



FICHA CATALOGRÁFICA

Bezerra, Paula Cristina Sampaio

Síntese e caracterização de TiO_2 puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise. – Campo Grande, 2016.

83f.

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Coorientador: Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante

Dissertação de Mestrado– Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

1. Fotocatalise; 2. Método sol-gel; 3. TiO_2 -dopado; 4. Degradação;
5. UV-ABC; 6 Simulador solar.



TERMO DE DEFESA

(X) – Dissertação () – Tese () – Qualificação

ALUNA
PAULA CRISTINA SAMPAIO BEZERRA

TÍTULO DO TRABALHO
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ PURO E DOPADO COM BORO, NITROGÊNIO OU PRATA PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE..

Defesa de Dissertação de Mestrado em Química/UFMS, submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Química – Cursos de Mestrado e Doutorado, do Instituto de Química da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (**Resolução nº 119/2016**), como parte dos requisitos necessários para titulação no curso.

COMISSÃO EXAMINADORA		
NOME	INSTITUIÇÃO DE ENSINO	ASSINATURA
Amilcar Machulek Junior	UFMS	
Heberton Wender Luiz dos Santos	UFMS	
Eliandro Faoro	UFGD	

Campo Grande, 31 de agosto de 2016

Instituto de Química – UFMS



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



***Aos meus pais, Paulo Roberto Bezerra e Cirça Alves
Sampaio Bezerra que nunca mediram esforços para me
proporcionar uma formação pessoal e profissional.
Obrigada por tudo o que fizeram por mim!***



AGRADECIMENTOS

À Deus, “Porque Dele, e por Ele, e para Ele são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente”- Rm 11,36.

Ao Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, por toda a sua orientação, dedicação, paciência e pelo meu crescimento intelectual, profissional e pessoal.

Ao. Dr. Rodrigo Pereira Cavalcante por toda orientação, pelos seu auxílio na realização dos experimentos, por todas as dicas e auxílio e pela dedicação.

Aos amigos do Grupo de Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada, em especial ao Lucas, Rebeca, Débora, Dayana e Diego.

À Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

Aos professores do programa de pós-graduação.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FUNDECT.

À empresa Sanesul, pela disponibilidade de horário para que eu pudesse concluir as matérias da pós-graduação.

Agradeço principalmente a minha família por todos os finais de semana e feriados que fiquei ausente para concluir esta etapa da minha vida. A minha irmã Leticia por todo o apoio durante a pesquisa. Ao meu irmão Paulo, cunhada Hagrayzs e sobrinha Valentina, amo todos vocês. E em especial ao meu namorado Aykell Carneiro, por todo o auxílio e apoio em todos os feriados, fim de semanas e noites realizando experimentos, por toda a motivação para que pudéssemos concluir o mestrado, amo muito você.



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino. ”

Leonardo da Vinci

SUMÁRIO

RESUMO.....	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. CONTAMINAÇÃO E TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DA ÁGUA.....	18
1.1.1. CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA.....	18
1.1.2. CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR CORANTES.....	18
1.2. CORANTES.....	19
1.2.1. AZUL DE METILENO.....	19
1.3. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DA ÁGUA.....	20
1.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	20
1.4.1. PROCESSOS HETEROGÊNEOS.....	22
1.4.2. FONTES ARTIFICIAIS DE RADIAÇÃO.....	25
1.4.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	26
1.4.4. SÍNTESE DO TiO ₂ PELO MÉTODO SOL-GEL.....	29
1.4.3. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO TiO ₂	30
1.4.3.1 TiO ₂ DOPADO COM BORO.....	31
1.4.3.2. TiO ₂ DOPADO COM NITROGÊNIO.....	32
1.4.3.3. TiO ₂ DOPADO COM PRATA.....	33
2. OBJETIVOS GERAIS.....	34
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1. REAGENTES.....	35
3.2. SÍNTESE DO CATALISADORES.....	35
3.2.1 SÍNTESE DO TiO ₂ PURO PELO MÉTODO SOL-GEL (TiO ₂ SG).....	35
3.2.2 SÍNTESE DO TiO ₂ DOPADO PELO MÉTODO SOL GEL (TiO ₂ 5% B, TiO ₂ 5% N e TiO ₂ 5% Ag).....	36
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	37
3.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	37
3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	38
3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	40

3.3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....	41
3.3.4	ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	42
3.3.5	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	42
3.4	INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES ATRAVÉS DA FOTODEGRADAÇÃO DO COMPOSTO MODELO AZUL DE METILENO.....	43
3.4.1	EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO UTILIZANDO RADIAÇÃO UV-ABC.....	43
3.4.2	EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO COM SIMULADOR SOLAR.....	44
3.4.3	MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO POR ESPETROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	48
4.2.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	48
4.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	49
4.2.3	DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP (E_{bg}) POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	52
4.2.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	53
4.2.5	ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	55
4.2.6	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	56
4.3	INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES ATRAVÉS DA FOTODEGRADAÇÃO DO COMPOSTO MODELO AZUL DE METILENO.....	59
4.3.1	MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO POR ESPETROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS.....	59
4.3.2	MINERALIZAÇÃO.....	63

4.4. EXPERIMENTO DE FOTODEGRADAÇÃO COM SIMULADOR SOLAR SEM FILTRO	64
4.5. ESTUDO DA CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO AM	66
5 CONCLUSÕES.....	70
6. REFERÊNCIAS	71
7. APENDICE	81
7.1. ACTINOMETRIA QUÍMICA.....	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura molecular do Azul de metileno (Zaghbani, 2007)	19
FIGURA 2 : Número de publicações sobre POAs desde o ano de 1998 (fonte: http://www.sciencedirect.com/, palavra-chave “advanced oxidation processes”), Data da pesquisa: 08/06/2016.....	21
FIGURA 3: Estrutura de banda dos sólidos: (a) Isolante, (b) Condutor e (c) Semicondutor (Adaptado de SIRDESHMUKH, ET. AL., 2014)	23
FIGURA 4: Degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise (Adaptado de: CHENG, 2016; AHMAED, 2011	25
FIGURA 5: Espectro eletromagnético (Adaptado de MAVERAKIS, et. al., 2010 e SALUNKHE, et. al, 2015).....	26
FIGURA 6: Número e publicações sobre Fotocatalise heterogênea e Fotocatalise heterogênea com TiO ₂ desde o ano de 1998 (fonte: http://www.sciencedirect.com/, palavras-chave “photocatalysis heterogeneous” e “photocatalysis heterogeneous TiO ₂ ”), Data da pesquisa: 16/07/2016.....	27
FIGURA 7: Estrutura cristalinas do TiO ₂ , (a) Anatase, (b) Rutila, (c) Bruquita. (Retirado de ETACHERIA, 2015.).....	28
FIGURA 8: Mecanismo da oxidação fotocatalítica utilizando TiO ₂ dopado com N (Adaptado de MAZIERSKI, et. al., 2016)	32
FIGURA 9: Síntese do TiO ₂ pelo método sol gel, (A) Suspensão coloidal; (B) Gel; (C) Óxido seco em estufa; (D) Óxido calcinado a 450 °C.	36
FIGURA 10: Componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (Adaptado de SIEGEL e SAUKKO, 2013).....	38
FIGURA 11: Esquema da análise de Difração de raios X (Adaptado de MIKHAYLIN E BAZINET, 2016)	39
FIGURA 12: Sistema com reator montado para degradação.....	43
FIGURA 13: Simulador solar.....	45
FIGURA 14: Espectro da lâmpada de Xenônio (150 W) do simulador solar com e sem o filtro passa alta de 400 nm. (Retirado de GOMES, 2016). ...	45
FIGURA 15: Imagens de MEV das amostras (a) TiO ₂ SG (B) TiO ₂ SG+5%B (C) TiO ₂ SG+5%N (D) TiO ₂ SG+5%Ag	49

FIGURA 16: Difractogramas de raio X das amostras de TiO ₂ puro e dopado com B, N ou Ag, calcinadas à 450° C.....	50
FIGURA 17: Difractograma de Raios X refinados pelo método de Rietveld para a amostra de (a) TiO ₂ pura e (b) TiO ₂ dopada com 5%N.....	52
FIGURA 18: (a) Gráfico da absorbância em função da energia(eV) do óxidos de titânio e (b) Gráfico da reflectância difusa (—) e da absorbância (—) em função da energia (eV), para a determinação do E _{bg} do fotocatalisador TiO ₂ dopado com N.	53
FIGURA 19: Análise termogravimétrica dos fotocatalisadores	54
FIGURA 20: Espectros de infravermelho dos óxidos de titânio	55
FIGURA 21: Espectros exploratórios de XPS do TiO ₂ puro e da amostra dopada com N	56
FIGURA 22: Espectros de alta resolução dos picos Ti 2p e O 1s para as amostras: (A e C) TiO ₂ puro e (B eD) e TiO ₂ / N.	57
FIGURA 24: Espectro de alta resolução do pico do N para a amostra TiO ₂ / N.....	59
FIGURA 25: Espectro de UV-Vis do corante azul de metileno (a). Curva de calibração (b) e a estrutura química (c) do corante AM.	60
FIGURA 26: Estudo da concentração do Azul de metileno (AM) por meio de experimentos de Fotólise	61
FIGURA 27: Fotocatálise do AM utilizando (A) TiO ₂ SG (B) TiO ₂ SG+5% B (C) TiO ₂ SG+5%N e (D) TiO ₂ SG+5%Ag	62
FIGURA 28: Curvas de degradação de AM utilizando o Reator de luz UV-ABC [AM] ₀ = 120 mg L ⁻¹ , [catalisador] = 0,5 g L ⁻¹	63
FIGURA 29: Taxa de mineralização (COT) para a degradação fotocatalítica no reator UV-ABC do AM 120 mg L ⁻¹ utilizando 0,5 g L ⁻¹ de óxido	64
FIGURA 30: Curvas de degradação de AM utilizando o Simulador Solar [AM] ₀ = 40 mg.L ⁻¹ , [catalisador] = 0,5 g L ⁻¹	65
FIGURA 31: Curvas de degradação de AM utilizando o Simulador Solar com filtro, sob irradiação de luz visível [AM] ₀ = 40 mg.L ⁻¹ , [catalisador] = 0,5 g L ⁻¹	66
FIGURA 32: Cinética da degradação do AM utilizando o (A) Reator de luz UV e (B) Simulador Solar sem filtro (c) Simulador solar com filtro.....	67

FIGURA 33: Taxa de formação de Fe^{2+} produzido pela fotólise (lâmpada de vapor de mercúrio 80 W) de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Potencial de redução eletroquímica de diferentes oxidantes (LEGRINI, et. al, 1993)	21
TABELA 2 Processos Oxidativos Avançados (Adaptado de ANDREOZZI, 1999). ...	22
TABELA 3: Tamanho do cristal da fase anatase e proporções das fases cristalinas para os catalisadores.	51
TABELA 4: Parâmetros de refinamento de Rietveld de amostras de TiO ₂	51
TABELA 5: Valores de E _{bg} para os fotocatalisadores	53
TABELA 6: Composição química da superfície dos fotocatalisadores TiO ₂ puro e TiO ₂ dopado com N.....	58
TABELA 7: Energias de ligações para as diferentes regiões obtidos por XPS para os fotocatalisadores TiO ₂ puro e TiO ₂ /N.....	59
TABELA 8: % de degradação e mineralização do AM utilizando diferentes fotocatalisadores	64
TABELA 9: Parâmetros da cinética de degradação do AM utilizando o Reator UVABC e o Simulador Solar com e sem filtro	68

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AM: Azul de Metileno

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

COT: Carbono Orgânico Total

DRX: Difração de Raio-X

E_{bg} : Energia de band gap

HO^\bullet : radical Hidroxila

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

O^{2-} : ânion Oxigênio

$O_2^{\bullet-}$: radical Superóxido

POAs: Processos Oxidativos Avançados

PTFC: Politetrafluoretileno

k : Constante cinética de pseudo-primeira ordem

TiO_2 SG: Dióxido de titânio sintetizado pelo método sol-gel

TiO_2 : Dióxido de titânio

UV: Radiação Ultravioleta

UV-Vis: Radiação Ultravioleta/Visível

RESUMO

Devido à intensa geração de poluentes tóxicos oriundos da atividade humana que não são eficientemente eliminados pelos tratamentos convencionais de água, surgem os Processos de Oxidação Avançados (POAs) como alternativa promissora para remoção destes poluentes. Esses processos degradam os compostos orgânicos por meio da geração de espécies ativas, principalmente os radicais hidroxila (HO^\bullet) com alto poder oxidante. O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais usados nos POAs, devido a sua alta atividade fotocatalítica, estabilidade química e térmica, e pouca toxicidade. Diante disso, foram sintetizadas pelo método sol gel partículas de TiO_2 puro e dopados com boro, nitrogênio e/ou prata. Os óxidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Para avaliar a eficiência desses novos fotocatalisadores o corante Azul de Metileno (AM) foi utilizado como modelo de composto orgânico. Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando duas fontes de radiação: um reator com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (80 W) e um simulador solar com uma lâmpada de Xenônio (150 W). A eficiência da fotodegradação do AM foi monitorada por espectroscopia de absorção UV-Vis e carbono orgânico total (COT). Os resultados de DRX mostraram que apenas o óxido dopado com boro apresentou as duas fases cristalina, anatase e rutilo, enquanto os outros óxidos apresentaram apenas a fase anatase. As imagens de MEV mostraram uma uniformidade maior das partículas do óxido dopado com N, sendo umas das características que tornaram este óxido mais eficiente na degradação do AM. Nenhum dos dopantes alteram significativamente o valor da energia de band gap do TiO_2 , apresentando valores próximos a E_{bg} do óxido puro. Os resultados da degradação do AM mostraram que a eficiência fotocatalítica é substancialmente aumentada com a dopagem utilizando N (98% de remoção do AM após 180 minutos de radiação UV-ABC e 37% de mineralização) em comparação com o TiO_2 SG não dopado (89% de remoção e 34% de mineralização). Esse mesmo perfil de degradação foi observado utilizando o simulador solar, no qual o TiO_2 dopado com N degradou 87,6% do AM, e com um filtro acoplado no simulador solar para cortar a radiação ultravioleta (<400 nm), este mostrou a maior eficiência sob radiação visível quando comparado com o TiO_2 P25.

ABSTRACT

Due to the intense generation of toxic pollutants and resistant to conventional treatment of effluents originated mainly by human activity, it highlights the Advanced Oxidation Processes (AOPs), with satisfactory results in the removal of several organic compounds. These processes degrade pollutant organic compounds by the generation of active species, especially the hydroxyl radical (HO^\bullet) with high oxidizing power. Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor frequently used in AOPs because of its high photocatalytic activity, chemical and thermal stability and, low toxicity. Pure TiO_2 particles and doped with boron, nitrogen and/or silver were synthesized by sol-gel method. The oxides were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy and infrared spectroscopy with Fourier transform. To assess the efficiency of these new photocatalysts, Methylene Blue (MB) dye was used as organic model compound. The photocatalytic tests were performed using two radiation sources: a reactor with a high-pressure mercury vapor lamp (80W) and a solar simulator with a xenon lamp (150W). The efficiency of MB photodegradation was monitored by absorption spectroscopy UV-Vis and Total Organic Carbon (TOC). The results showed that N-doped TiO_2 exhibited a double-phase structure of anatase and rutile, while the other oxides presented only the anatase phase. The SEM images revealed a greater uniformity of oxide particles doped with N, being one of the factors that were responsible for the photocatalytic performance of N-doped TiO_2 in the degradation of MB. No displacement of the band gap of TiO_2 was observed with doping. Results of MB degradation showed that the photocatalytic efficiency of TiO_2 is substantially enhanced by doping with N (98% of MB removals after 180 minutes of UV-ABC radiation and 37% of mineralization) compared to undoped TiO_2 SG (89% of MET removals and 34% of mineralization). The same degradation profile was observed using the solar simulator, in which the N-doped TiO_2 exhibited 87.6% degraded MB, and with the use of the filter (<400 nm), the N-doped TiO_2 showed higher efficiency photocatalytic in visible radiation compared with TiO_2 P25.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTAMINAÇÃO E TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DA ÁGUA

1.1.1. CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA

A água está em constante movimento, através da gravidade, evaporação e condensação, contribuindo para os ciclos biogeoquímicos e no controle do clima da Terra, sendo assim essencial para a vida. O corpo humano adulto, por exemplo, é constituído por cerca 70% de água (VITOUSEK, 1997; SHARMA, 2012). A maior parte da água na Terra é salgada ou congelada, sendo apenas cerca de 2,5% de água doce distribuídas em: 68,9% em pólos, geleiras e icebergs, 29,9% em leitos subterrâneos, 0,3% em rios e lagos e 0,9% outros (<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=97>)

Devido à poluição provocada pela descarga de resíduos domésticos e efluentes industriais em rios, lagos, águas subterrâneas e mares, o crescimento populacional e a industrialização colocam em risco a qualidade da água potável. Medidas de segurança impróprias em relação à produção, utilização e eliminação de compostos orgânicos e inorgânicos, descarte de produtos agrícolas, desenvolvimento urbano, exploração florestal são exemplos de fatores que afetam de maneira negativa a qualidade da água. Muitos contaminantes estão presentes em nosso cotidiano, tais como, detergentes, desinfetantes, medicamentos (produtos farmacêuticos), gasolina (produtos de combustão) e aditivos, pesticidas, hormônios, retardantes de chama, entre outros (AHUJA, 2013).

1.1.2. CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR CORANTES

Os efluentes de indústrias que utilizam corantes, tais como as indústrias têxteis, de couro, de impressão de papel e plástico, ao serem lançados nos rios e solos sem um pré-tratamento provocam poluição ambiental, afetando negativamente a água e o solo além de sérios riscos à saúde humana e aquática (GOEL,2015). Esses efluentes contendo corantes quando descartados em meio aquático podem reduzir a penetração da luz o que impede a fotossíntese da flora aquática e em contato com a pele humana podem causar alergias, irritação e até câncer (ARDEJANI, 2008).

Um dos grandes problemas das indústrias têxteis é remover a cor das águas de lavagem provenientes do processo de tingimento. Calcula-se que em torno de 15% de todo corante produzido seja desperdiçado durante seu processamento ou aplicação para o meio ambiente (LEAL, 2011). Os corantes não são facilmente biodegradáveis, pois possuem estruturas complexas, além de formarem intermediários tóxicos após sua degradação (CHAURHURIA, 2016).

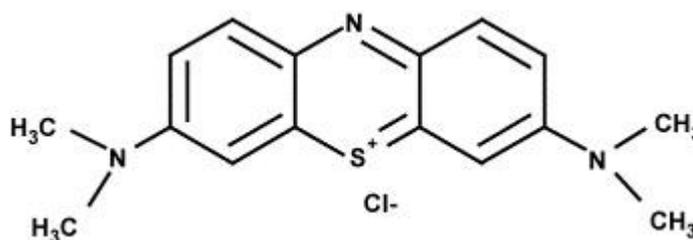
1.2. CORANTES

Os corantes são substâncias coloridas que possuem grupos cromóforos, responsáveis por sua cor do corante, e grupos auxocromos, que “reforçam” a cor, deslocando a absorção para comprimentos de onda mais longos. Os componentes mais importantes dos corantes são: azo, carbonil, metino, grupos nitro e antraquinonas (AHUJA, 2013).

1.2.1. AZUL DE METILENO

Azul de Metileno (AM) é um corante catiônico, formado por um anel aromático heterocíclico de massa molar 319,85 g/mol (FIGURA 1). No seu estado oxidado apresenta coloração azul escuro e é incolor na sua forma reduzida (MICLESCU, 2010).

FIGURA 1: Estrutura molecular do Azul de metileno (Zaghbani, 2007)



O AM é um dos corantes mais utilizados, sendo amplamente aplicado na indústria para tingir algodão, lãs, corante de cabelo temporária e coloração de papel. Para avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados, o AM foi utilizado como composto modelo orgânico (WANG, 2015).

1.3. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DA ÁGUA

Os tratamentos dos poluentes orgânicos utilizados nas indústrias se dividem em tratamentos físicos, químicos e biológicos. Dentre esses tratamentos os mais utilizados são: adsorção, troca iônica, processos de irradiação, de filtração e osmose. Os tratamentos biológicos surgiram como uma opção vantajosa, sendo de baixo custo, sem danos ao meio ambiente e que levam a degradação dos poluentes orgânicos, porém podem gerar no processo final produtos de degradação mais tóxicos que o composto inicial (SHARMA, 2015).

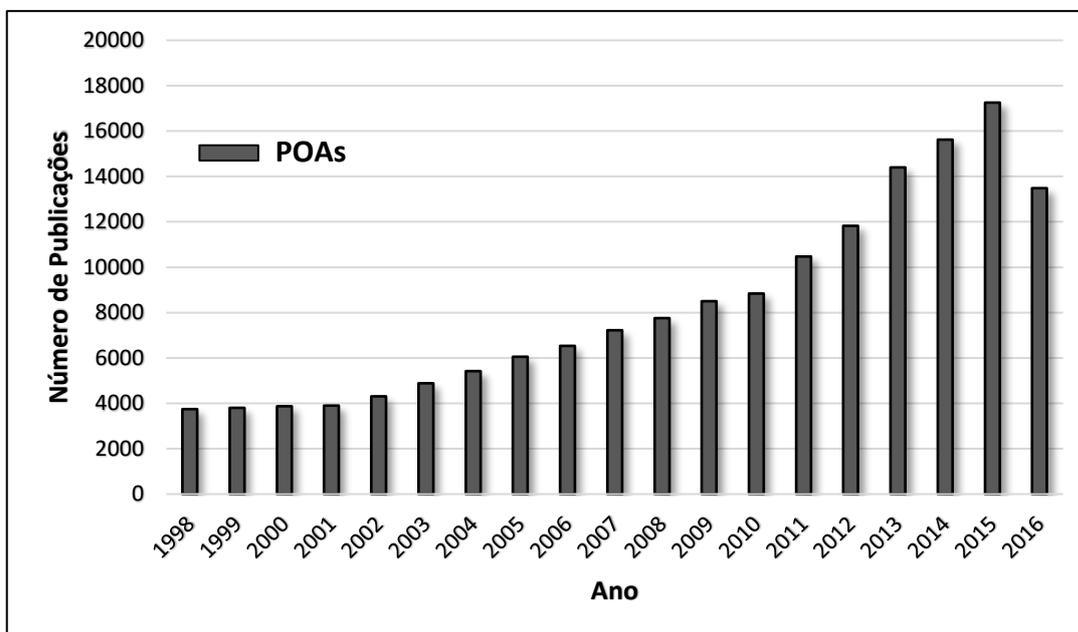
A ineficiência desses processos convencionais para manter uma maior qualidade da água se dá principalmente devido a incapacidade de tratamento de efluentes com altas concentrações de compostos orgânicos e com baixa biodegradabilidade (CABRITA, 2013).

Na busca por tecnologias avançadas capazes de remover efetivamente os contaminantes da água, surgem os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

1.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam resultados satisfatórios para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos altamente tóxicos, tais como corantes, pesticidas e fármacos (KLAVARIOTI et al., 2009; MALATO et al., 2009). Os POAs podem ser usados para o tratamento de águas residuais, reduzindo a toxicidade de efluentes industriais e convertendo os contaminantes tóxicos e biodegradáveis em subprodutos menos tóxicos e biorecalcitrantes. Estes processos também promovem a remoção da cor e podem resultar em uma completa mineralização dos poluentes orgânicos, ou seja, a transformação do composto em CO₂, H₂O e ânions inorgânicos (DAO, 2011). Os POAs vêm sendo alvo de estudos com crescente aumento no número de publicações nos últimos 20 anos, como podemos ver na FIGURA 2.

FIGURA 2 : Número de publicações sobre POAs desde o ano de 1998 (fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave “advanced oxidation processes”), Data da pesquisa: 08/06/2016.



Os POAs consistem no tratamento de águas residuais por meio da combinação de agentes oxidante (como H_2O_2 , ozônio), radiação UV, catalisadores (como, Fe^{2+} e TiO_2), gerando radicais hidroxila (HO^\bullet) altamente oxidantes, $E_0 = 2,8V$ (TABELA 1) (ANTONOPOULO, 2014; LOFRANO, 2009).

TABELA 1: Potencial de redução eletroquímica de diferentes oxidantes (LEGRINI, et. al, 1993)

Agente oxidante	Potencial de redução (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila (HO^\bullet)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Radical peridroxil (HO_2^\bullet)	1,70

O radical hidroxila (HO^\bullet) pode reagir com os compostos orgânicos principalmente por: (a) abstração do hidrogênio de carbonos alifáticos, (b) adição do

radical hidroxila a duplas ligações e anéis aromático e (c) transferência de elétrons (MACHULEK et al, 2012).

Os processos de oxidação avançados se dividem entre processos homogêneos e heterogêneos (TISA, 2014). O processo homogêneo ocorre em uma única fase, onde o radical hidroxila é gerado por meio do ozônio, ozônio/UV H_2O_2 /UV ou reagente Fenton (mistura de H_2O_2 e íons ferrosos) combinado ou não com radiação UV.

Na fotocatalise heterogênea, semicondutores sólidos são utilizados como catalisadores que combinados com a radiação UV, permitem a formação dos radicais hidroxila (LOURES, 2011). A fotocatalise heterogênea utiliza um semicondutor, tal como, TiO_2 , ZnO , e uma fonte de radiação resultando na geração *in situ* do radical hidroxila para a degradação de substâncias persistentes, transformando-as em compostos menos tóxicos. Este processo pode ocorrer utilizando a luz UV solar e luz visível (AHMED, 2011). A TABELA 2 apresenta os principais tipos de POAs.

TABELA 2 Processos Oxidativos Avançados (Adaptado de ANDREOZZI, 1999).

REAGENTES	MÉTODO
H_2O_2/Fe^{2+}	Fenton
H_2O_2/Fe^{3+}	Fenton-like
H_2O_2/Fe^{2+} (Fe^{2+})/UV	foto-Fenton
H_2O_2/Fe^{3+} - Oxalato	
Mn^{2+} /Ácido Oxálico/Ozônio	
$TiO_2/h\nu$	Fotocatalise
O_3/H_2O_2	
O_3/UV	
H_2O_2/UV	

1.4.1. PROCESSOS HETEROGÊNEOS

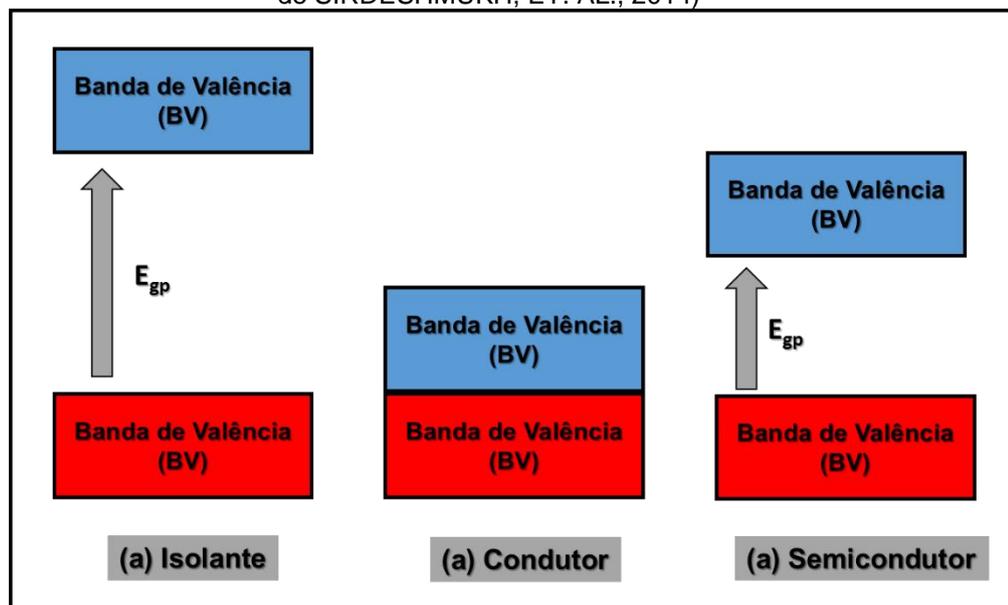
As propriedades de condução de um sólido são determinadas pelo modo como os elétrons ocupam as bandas disponíveis de energia. Na FIGURA 3a, podemos ver que a banda inferior, denominada banda de valência (BV), está totalmente preenchida, e possui uma diferença alta de energia, a energia de band gap (E_{bg}), em relação à banda superior, chamada banda de condução (BC). Devido à alta E_{bg} , os

elétrons da BV não possuem energia necessária para serem promovidos para a BC, logo a condução não é possível. Esse tipo de sólido é denominado não condutor. O diamante possui uma $E_{bg} = 7$ eV e é um exemplo de um sólido não condutor.

Nos materiais condutores ou metais, a BC não está totalmente preenchida pelos elétrons, e na presença de um campo elétrico, adquire energia necessária para que os elétrons possam ser promovidos para a BC (FIGURA 3b).

Os semicondutores são sólidos, assim como os não condutores, possuem uma BV totalmente preenchida, entretanto apresentam uma E_{bg} baixa, podendo promover os elétrons para a BC, conduzindo corrente elétrica (FIGURA 3c) (SIRDESHMUKH, ET. AL., 2014).

FIGURA 3: Estrutura de banda dos sólidos: (a) Isolante, (b) Condutor e (c) Semicondutor (Adaptado de SIRDESHMUKH, ET. AL., 2014)



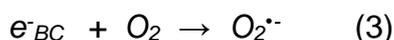
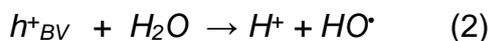
Uma reação fotocatalítica ocorre quando um elétron é fotoexcitado e promovido da banda de valência (BV) do fotocatalisador para a banda de condução (BC), com um fóton de energia, com energia de *band gap* igual ou maior que a do semicondutor, gerando uma lacuna na banda de valência e elétron na banda de condução, formando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) (Equação 1) (GAYA, 2008).



Na FIGURA 4, temos um diagrama de um processo fotocatalítico utilizando como catalisador o TiO_2 que possui uma energia de band gap igual a 3,2 eV (CHENG, 2016).

Como ilustrado na FIGURA 4, através de fótons com energia maior do que a E_{bg} , os elétrons podem ser excitados na BV e promovido para a BC, que em seguida podem sofrer recombinação interna com as lacunas em alguns nanossegundos ou podem migrar para a superfície do catalisador participando de reações de oxi-redução com espécies doadoras ou aceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semiconductor ou presentes na interface sólido líquido, tais como água, íons hidroxila (HO^-), gerando espécies ativas que atacam os poluentes orgânicos.

As lacunas fotogeradas (h^+_{BV}) podem oxidar os poluentes orgânicos de forma direta, ou por meio da reação com as moléculas de H_2O e HO^- gerando os radicais HO^\bullet (Equação 2). Já os elétrons fotogerados (e^-_{BC}) podem reduzir o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador ou dissolvido na água, gerando radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Equação 3). Estas são as principais espécies presentes no meio reacional, e são responsáveis pela destruição dos poluentes orgânicos.



Uma série de reações secundárias (Equações 4-8) podem ocorrer (WANG et al., 2014):

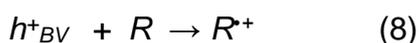
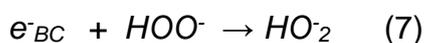
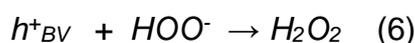
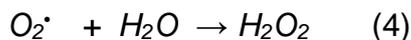
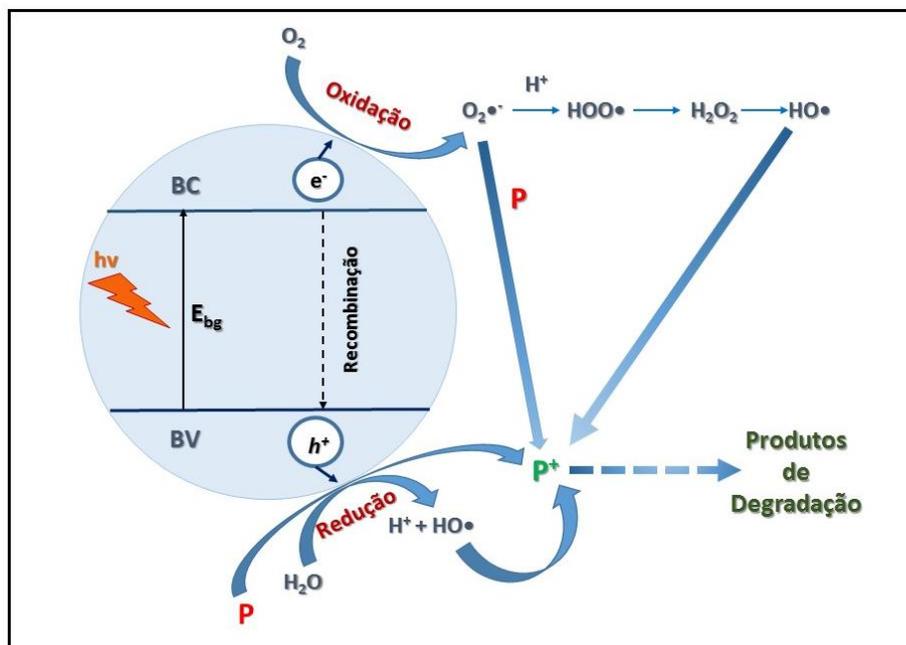


FIGURA 4: Degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise (Adaptado de: CHENG, 2016; AHMAED, 2011)



Além das reações de oxidação ou redução com as espécies orgânicas, pode haver a recombinação do par elétron/lacuna (equação 9), dissipando energia na forma de calor, e a redução do radical HO^{\bullet} por meio da reação com os elétrons da banda de condução (equação 10), levando a uma redução na eficiência da fotocatalise heterogênea (CAMPOS, 2016; MALATO, 2009):



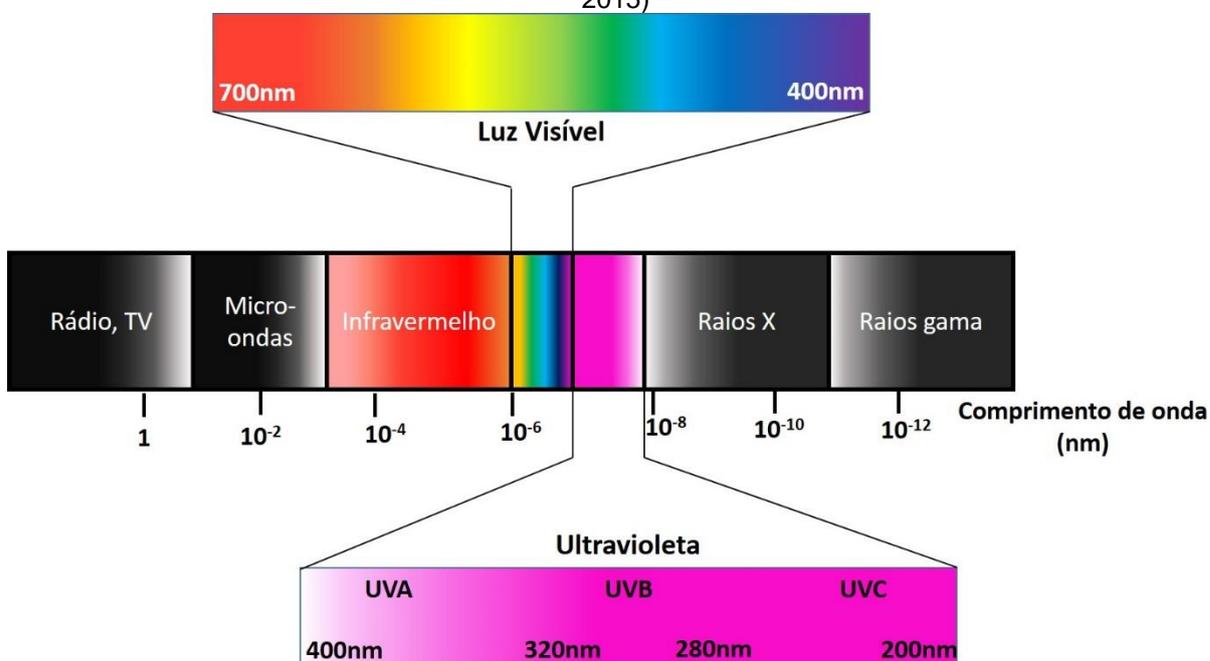
1.4.2. FONTES ARTIFICIAIS DE RADIAÇÃO

A fonte de radiação é de extrema importância para a eficiência do processo de fotocatalise. Na FIGURA 5 podemos ver o espectro eletromagnético composto pelas ondas de rádio, micro-ondas, raios infravermelhos, luz visível, raios ultravioleta, raios-X e raios gama. Nos processos de oxidação as fontes de radiação utilizadas são de luz ultravioleta e/ou luz visível, que podem ser geradas naturalmente ou de forma artificial.

A radiação ultravioleta refere-se à radiação eletromagnética com comprimento de onda mais curto do que a luz visível e maiores do que o raios X. Esta radiação é dividida em comprimento de onda UVC (200 e 280 nm), UVB (280 e 320 nm) e UVA (320 e 400 nm) (MAVERAKIS, et. al., 2010). A faixa de luz visível do espectro eletromagnético cobre comprimentos de onda desde o violeta (390 nm) até o vermelho (720 nm), a qual assemelha-se à radiação da luz solar (HETEM E PEREIRA, 2010).

Desse modo, os processos de fotodegradação utilizam, como fonte de radiação artificial, lâmpadas de vapor de mercúrio e lâmpadas de xenônio. As lâmpadas de vapor de mercúrio apresentam várias bandas na região ultravioleta. Essas lâmpadas podem ser de baixa, média ou alta pressão. As lâmpadas de baixa pressão são monocromáticas com comprimentos de onda de 253 nm (UVC). Já as fontes de média e alta pressão cobrem toda a região UV, incluindo a faixa do ultravioleta UVA (CAVICCHIOLI E GUTZ, 2003). Como fonte de radiação da luz ultravioleta e visível são utilizadas lâmpadas de xenônio. Esse tipo de lâmpada simula o espectro de emissão solar com comprimentos de onda de 300-800 nm (DIAS E TEIXEIRA, 2013).

FIGURA 5: Espectro eletromagnético (Adaptado de MAVERAKIS, et. al., 2010 e SALUNKHE, et. al, 2015)

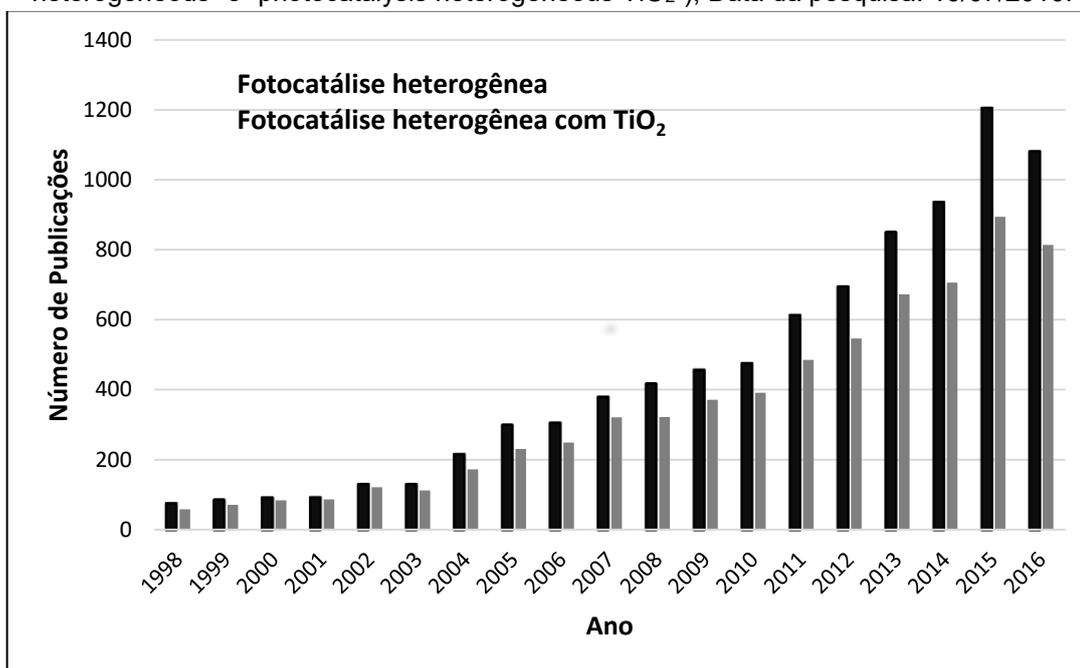


1.4.3. DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio (TiO₂) é um dos semicondutores mais usados e tem sido considerado um catalisador eficiente, especialmente devido à possibilidade de

ativação utilizando radiação solar (IOANNIS et. al, 2001).O uso disseminado de TiO_2 é atribuído à sua elevada eficiência fotocatalítica, estabilidade química em uma ampla faixa de pHs, baixo custo e pouca toxicidade (AHMED, 2011). A FIGURA 6 mostra o número de publicações sobre a fotocatalise heterogênea, na qual podemos ver que houve um grande aumento de pesquisas nessa área e que o TiO_2 é um dos semicondutores mais utilizados na fotocatalise.

FIGURA 6: Número e publicações sobre Fotocatálise heterogênea e Fotocatálise heterogênea com TiO_2 desde o ano de 1998 (fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavras-chave “photocatalysis heterogeneous” e “photocatalysis heterogeneous TiO_2 ”), Data da pesquisa: 16/07/2016.



Por apresentar propriedade autolimpante, o TiO_2 vem sendo empregado no desenvolvimento de matérias de construção, tais como, telhas de cerâmica, pavimentação de blocos, tintas e pavimentos de concreto. Esses materiais com a superfície revestida pelo óxido, são capazes de degradar compostos orgânicos poluentes, por meio da fotocatalise do TiO_2 , sob radiação de luz solar (PARAMÉS, 2010).

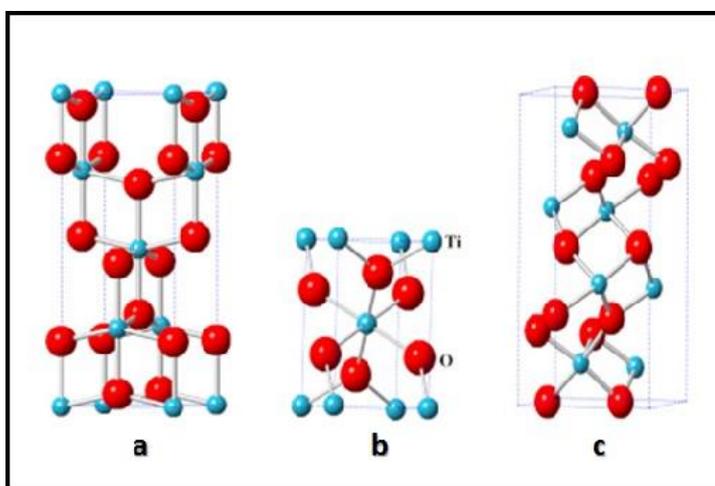
Um exemplo da aplicabilidade do TiO_2 é o Estádio Nacional de Brasília Mané Garrincha, localizado na Capital Federal do Brasil, que foi reformado para receber a Copa do Mundo FIFA de 2014. Ele é considerado uma construção sustentável, pois, entre outras características, contém uma cobertura autolimpante composta por uma membrana de 90 mil m^2 revestida de politetrafluoretileno (PTFE) com TiO_2

(<http://www.agenciabrasilia.df.gov.br/2013/02/20/membrana-da-cobertura-do-estadio-foto/>). Outro exemplo é o “Túnel Umberto I” localizado na região central de Roma, que passou por um processo de renovação no qual foi empregada uma tinta fotocatalítica que promoveu a redução do nível de poluição superior a 50% (GUERRINE, 2012).

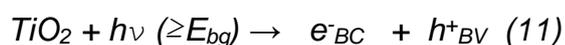
Este óxido possui três fases cristalinas mais comuns: rutila, anatase e bruquita (FIGURA 7). As fases anatase e rutila tem estrutura tetragonal e são as fases que apresentam maior atividade fotocatalítica. Contudo, a fase anatase é mais aplicada em reações fotocatalíticas por apresentar maior e estabilidade atividade catalítica comparada a forma de rutilo. A forma bruquita é mais inacessível e de difícil síntese (OLA,2015).

Em todas as formas, o átomo de titânio (Ti^{4+}) encontra-se coordenado a seis átomos de oxigênio (O^{2-}), formando configurações octaédricas (LINSEBIGLER et al, 1995; PELAEZ et al., 2012). Na anatase, os octaedros compartilham cantos (vértices), e na fase rutila compartilham arestas, ambos formam estrutura tetragonal, sendo que na fase rutila cada octaedro está em contato com 10 octaedros vizinhos e na fase anatase com apenas 8. Por sua vez, os vértices e arestas são compartilhados na fase bruquita formando uma estrutura ortorrômbica (FIGURA 7). Essas diferenças nas estruturas resultam em uma diferentes densidade e energia de *band gap* (E_{bg}). A E_{bg} é aproximadamente 3,2, 3,0 e 3.2 eV para anatase, rutila e bruquita, respectivamente (THIRUVENKATACHARI et al., 2008; PELAEZ et al., 2012;).

FIGURA 7: Estrutura cristalinas do TiO_2 , (a) Anatase, (b) Rutila, (c) Bruquita. (Retirado de ETACHERIA, 2015.)



Na excitação do TiO_2 , com energia de band gap igual a 3,2 eV, ao ser exposto à luz UV, transfere elétrons da banda de condução (BC) para a banda de valência (BV), ocasionando lacunas positivas, segundo a Equação 11 (MALATO, 1998).



Após isto, as lacunas fotogeradas (h^+_{BV}) podem oxidar os poluentes orgânicos diretamente ou por meio da reação com os radicais hidroxila formados por meio de reações de oxidação. Os elétrons fotogerados (e^-_{BC}) podem reduzir o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador ou dissolvido na água, gerando radicais superóxido (O_2^-). O oxigênio é muito importante, por impedir a recombinação do par elétron/lacuna, aumentando a eficiência da atividade fotocatalítica (LEGRIN, 1993).

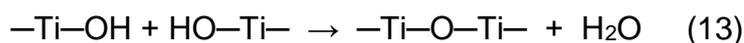
Apesar das inúmeras vantagens do TiO_2 , este semicondutor possui algumas desvantagens que diminuem a sua eficiência fotocatalítica, sendo principalmente: (I) a elevada taxa de recombinação do par elétron/lacuna e (II) a fotoatividade ser restringida a irradiação ultravioleta ($\lambda < 380\text{nm}$) devido ao seu alto *band gap*, explorando menos do que 5% do espectro solar (QUIÑONES, 2015; MARTÍNEZ, 2013).

1.4.4. SÍNTESE DO TiO_2 PELO MÉTODO SOL-GEL

Emprega-se o termo sol para definir uma dispersão de partículas coloidais estável em fluído, com dimensão entre 1 e 100 nm, e o termo gel é dito como o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear das partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (HIRATSUKA et al., 1995).

O método sol-gel consiste na síntese de partículas ou nanopartículas por meio da desestabilização controlada de um meio homogêneo. Nesta reação, ocorre a hidrólise por meio da ligação de um metal, proveniente de um precursor orgânico, com

um íon HO⁻ (Equação 12), este metal pode reagir com outras moléculas, ambos parcialmente hidrolisados, iniciando uma reação de policondensação, levando à formação de um polímero orgânico (Equação 13 e 14) (BRINKER e SCHERRER, 1990; YANG, 2002).



O método sol-gel é um processo em solução que possui vantagens quando comparado à outras técnicas, em relação a pureza, homogeneidade, facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes em grandes concentrações, controle de estequiometria, facilidade de controle do processamento e composição (VENKATACHALAM, 2007). Este método facilita o controle da concentração do contaminante na nanoestrutura de dióxido de titânio, o que possibilita a obtenção de nanopartículas a baixas temperaturas, com alta pureza e homogeneidade e com eficiência no processo de fotocatalise (CRIŞAN, 2016).

1.4.3. MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO TiO₂

Uma das principais desvantagens quanto a utilização do TiO₂ puro é a seu alto band gap, o que permite ser ativado apenas utilizando radiação na região UV ($\lambda \leq 387$ nm) (ETACHERI, 2015). Assim, entre outras, utilizam-se lâmpadas de vapor de mercúrio de alta ou média pressão, que apresentam várias bandas alargadas na região UV, sendo os picos mais intensos em 365 nm, 436 nm e 546 nm (CAVICCHIOLI E GUTZ, 2003).

Na busca por uma melhor eficiência da atividade fotocatalítica do TiO₂ tendo como meta modificar as características físicas do catalisador, tais como, aumentar a área superficial, diminuir o tamanho da partícula, minimizar a recombinação do par elétron-lacuna e melhorar a sua atividade óptica na região de luz visível, pode-se modificar a sua superfície, alterando assim suas propriedades ópticas por meio da dopagem com metais ou não-metais (HENDERSON, 2011; LIU, 2014).

Na tentativa de se obter uma atividade na região do visível a modificar as características do catalisador, uma alternativa, como já dito, é a modificação desses materiais semicondutores por meio da dopagem com metais e não metais. Essa modificação permite a utilização de luz solar para a degradação de compostos orgânicos, podendo absorver e utilizar eficientemente tanto luz UV (290-400 nm) quanto luz visível (400-700 nm) (ETACHERI, 2015), e conseqüentemente diminuindo os custos operacionais.

Diversos metais (Li, Na, K, Cs, Ca, Al, Ti, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) e não-metais (nitrogênio, flúor, enxofre, fósforo, iodo, carbono e boro) tem sido relatados como elementos utilizados na dopagem do TiO₂ (DIEBOLD, 2003; LIU, 2014). Contudo, a dopagem com metal pode apresentar algumas desvantagens como: (i) os materiais dopados podem apresentar baixa estabilidade térmica, (ii) lixiviação de metais pesados, (iii) possíveis efeitos de toxicidade diminuindo o potencial de aplicabilidade para aplicações de tratamento de água, (iv) os centros metálicos podem agir como armadilhas de elétrons, reduzindo a eficiência fotocatalítica (Giannakas, 2013). Por isso, é importante estudos que visam verificar o efeito da dopagem para melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO₂.

1.4.3.1 TiO₂ DOPADO COM BORO

Entre os elementos dopantes, a dopagem com o boro pode aumentar a capacidade do TiO₂ de aceitar elétron e modificar as propriedades do catalisador (WANG, 2016a). LIANG, et. al., 2013 relataram a degradação do corante rodamina B em um simulador solar (com lâmpada de Xe) utilizando como fotocatalisador o TiO₂ dopado com B, no qual o óxido desempenhou uma alta eficiência fotocatalítica atribuída a diminuição da E_{bg}. A dopagem com B pode diminuir o tamanho do cristal; estudos realizados por KHAN, et. al. e JUNG et. al, relataram que essa diminuição pode estar ligada à formação de ligações intersticiais do B (III) ao TiO₂ e conduzem a uma redução das energias de superfície, que por sua vez dificulta, eventualmente, o crescimento do grão.

ZALESKA, et. al., 2008 relatou que a dopagem do boro na síntese do TiO₂ pelo método sol-gel favoreceu a transformação da estrutura amorfa em anatase. QUIÑONES, et. al. 2015 também demonstrou que a presença de boro reduziu o

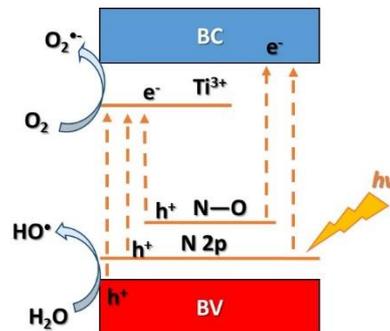
tamanho do cristal de anatase das partículas de TiO_2 e aumentaram o volume do poro e a área superficial em relação ao TiO_2 puro.

1.4.3.2. TiO_2 DOPADO COM NITROGÊNIO

Na tentativa por um melhor comportamento fotocatalítico do TiO_2 na região da luz visível um dos dopantes em destaque é o nitrogênio. O TiO_2 dopado com N prolonga o limite de absorção na região do visível ($420\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$), podendo tornar o semiconductor eficiente sob irradiação solar. Além disso, a dopagem com N diminui a recombinação elétron-lacuna através do estreitamento das bandas (SACOO, 2016; ZHANG, 2016; LI, 2015).

MAZIERSKI, et. al., 2016 esquematizaram a oxidação fotocatalítica do fenol utilizando TiO_2 dopado com N, no qual o *band gap* é reduzido devido à existência de níveis acima da banda de valência do óxido, os níveis substitucionais (estados 2p do N) e intersticiais (banda N-O), além do Ti^{3+} poder reduzir o O_2 dissolvido na água e produzir o $\text{O}_2^{\cdot-}$ (FIGURA 8).

FIGURA 8: Mecanismo da oxidação fotocatalítica utilizando TiO_2 dopado com N (Adaptado de MAZIERSKI, et. al., 2016)



ZHAO, et. al., 2016, sintetizaram fotocatalisadores de TiO_2 dopados com N pelo método sol-gel e aplicaram na degradação do azul de metileno sob radiação de luz visível. Os resultados mostraram uma taxa de degradação do óxido dopado de 35,4%, sendo maior do que o óxido puro, com 24,5% de remoção do corante.

1.4.3.3. TiO₂ DOPADO COM PRATA

Entre os metais, a incorporação da prata na estrutura do TiO₂, pode aumentar a faixa de absorção para a região do visível, além de reduzir a recombinação dos pares elétron lacuna devido a sua elevada condutância elétrica. Em concentrações ótimas os metais podem melhorar a atividade fotocatalítica dos óxidos (RAMOS, 2014). Entretanto, elevados teores de Ag podem atuar como centros de recombinação, diminuindo a eficiência do TiO₂ puro (JAFARI, 2016).

FUJIWARA, et. al., 2014, sintetizaram nanopartículas de TiO₂ dopadas com Ag, que aplicadas na fotocatalise do corante azul de metileno na região do visível mostraram uma fotoatividade comparável ao TiO₂ P25, sob luz UV, na degradação do corante. A atividade fotocatalítica do TiO₂-Ag preparado pelo método sol-gel foi relatado por LEE, et. al., 2005. Seus estudos mostraram que a degradação do p-nitrofenol, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de mercúrio de alta pressão (500 W) em reator de 500 mL, foi cerca de 60% maior do que a do óxido de titânio puro.

SUNG-SUH, et. al., 2004 utilizaram o processo de deposição fotocatalítico para preparar nanopartículas de TiO₂-Ag. Para avaliar a atividade fotocatalítica do óxido sintetizado, utilizaram como reator uma proveta de 100mL, manteve a solução de Rodamina B sob agitação por 30 min para o processo de adsorção e então acionou a fonte de radiação. As fontes de luz utilizadas foram: uma lâmpada de halogêneo de 200 W para fornecer luz visível; e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 100 W como fonte de luz UV. Os resultados mostraram que, sob irradiação de luz visível, a eficiência na degradação do composto orgânico foi 30% maior do óxido dopado em relação ao TiO₂ puro. Já sob ir radiação UV, o TiO₂-Ag, foi apenas 10% mais eficiente em comparação ao óxido puro.

2. OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar novos fotocatalisadores baseados em TiO_2 puro e dopado com boro, prata ou nitrogênio para o emprego em fotocatalise heterogênea, utilizando o Azul de Metileno como composto modelo.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar TiO_2 puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata pelo método sol-gel. Caracterizar os materiais utilizando as técnicas tradicionais, tais como microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia de infravermelho.

Verificar a eficiência dos fotocatalisadores em fotocatalise heterogênea através da degradação do corante Azul de Metileno sob radiação UV e solar simulada.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES

Ácido acético – Synth

Ácido bórico – Dinâmica

Ácido nítrico – Synth

Álcool isopropílico – Merck

Amônia 25% – Merck

Azul de metileno – Dinâmica

Dióxido de titânio – P25 Evonik

Isopropóxido de titânio IV – Sigma Aldrich

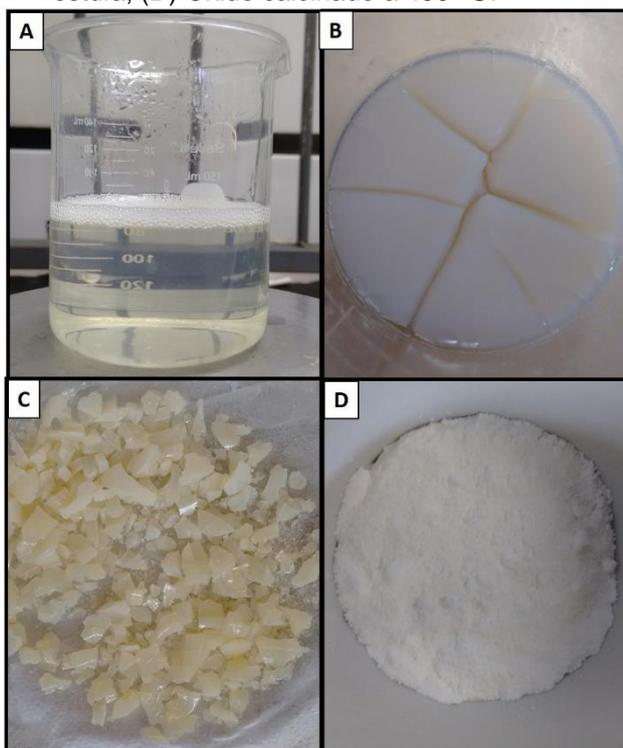
Nitrato de prata – Merck

3.2. SÍNTESE DO CATALISADORES

3.2.1 SÍNTESE DO TiO₂ PURO PELO MÉTODO SOL-GEL (TiO₂ SG)

O TiO₂ puro foi sintetizado pelo método sol-gel. Visando um rendimento de 5,0 g, em um béquer de 100 mL foi adicionado 19,10 mL de isopropóxido de titânio IV e 16,10 mL de ácido acético (proporção molar de 1:4) sob agitação constante para formação do complexo. Após homogeneização, adicionou-se 19,10 mL de álcool isopropílico (razão 1:1 (v/v) com o isopropóxido de titânio IV), mantendo a solução resultante em agitação por 1 hora. Em outro béquer, foi preparada uma mistura contendo 30 mL de água ultrapura acidificada com 1 mL de ácido nítrico, esta foi adicionada lentamente à primeira solução, mantendo sob agitação por 2 horas (FIGURA 9A). O sistema foi levado à estufa a 40 °C em torno de 48 h para o processo de gelatinização (FIGURA 9B). Após este período, o TiO₂ foi seco em estufa a 100 °C por 24h (FIGURA 9C). O pó obtido foi macerado e calcinado a 450 °C por 4 h (FIGURA 9D) (CAVALCANTE et al, 2015).

FIGURA 9: Síntese do TiO_2 pelo método sol gel, (A) Suspensão coloidal; (B) Gel; (C) Óxido seco em estufa; (D) Óxido calcinado a 450 °C.



3.2.2 SÍNTESE DO TiO_2 DOPADO PELO MÉTODO SOL GEL (TiO_2 5% B, TiO_2 5% N e TiO_2 5% Ag)

Seguindo o mesmo procedimento da síntese de TiO_2 SG puro, foi adicionado em um béquer 18,145 mL de Isopropóxido de titânio IV e 15,39 mL de ácido acético (proporção molar de 1:4), sob agitação constante para formação do complexo, seguindo da adição do álcool isopropílico na razão 1:1 (v/v) com o isopropóxido de titânio IV, mantendo agitação constante por 1 hora. Em outro béquer, foi preparada uma mistura que continha 30 mL de água ultrapura, 1 mL de ácido nítrico e o reagente precursor do dopante na proporção de 5% m/m. Como precursor do B para a síntese do TiO_2 5% B, foi utilizado 1,4371 g de ácido bórico, para a síntese do TiO_2 5% N foi utilizado 1,3367 mL da solução amoníaco 25% e para a síntese do TiO_2 5% Ag o precursor adicionado foi 0,3968g de nitrato de prata. A mistura contendo HNO_3 , água e o dopante foi adicionada lentamente à primeira solução, e mantida sob agitação por 2 horas. O sistema foi levado à estufa a 40 °C em torno de 48 h. Após este período, o TiO_2 + 5% dopante foi seco em estufa a 100 °C por 24 h. O pó obtido foi macerado e calcinado a 450 °C por 4 h (CAVALCANTE et al., 2015).

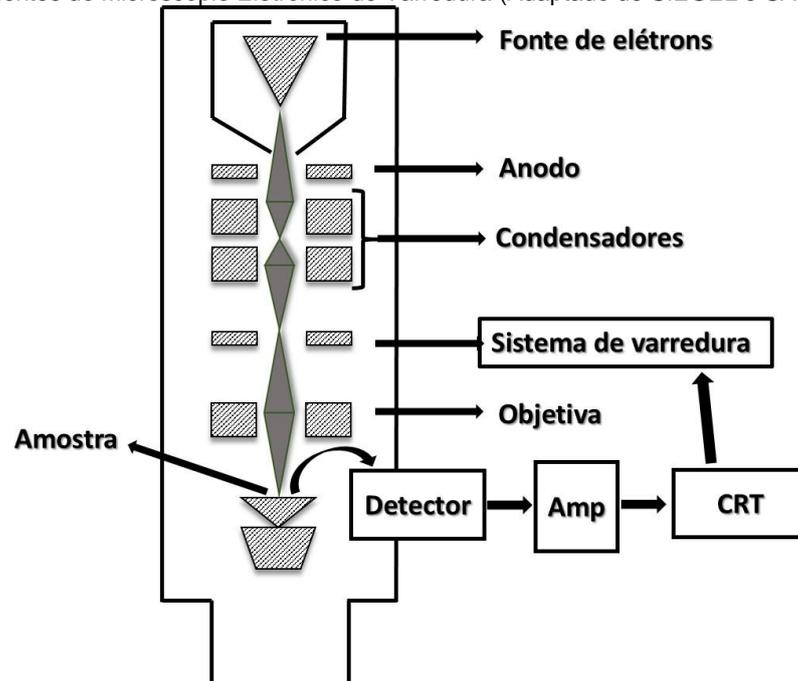
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

3.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite analisar as características morfológicas das partículas de uma amostra. Esta técnica possui uma alta resolução, capaz de analisar amostras na ordem de nanômetros. O princípio desta técnica consiste na interação de um feixe de elétrons com a superfície da amostra, resultando em um sinal de imagem que permitem a análise da superfície da amostra (DEDAVID, 2007).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por meio de um filamento (tungstênio) no cátodo, e, em seguida, são acelerados por uma voltagem aplicada de até 30 kV. Lentes eletromagnéticas focam os elétrons em direção à objetiva, onde o foco do feixe dos elétrons é ajustado para atingir a amostra. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta em sinais por emissão de elétrons secundários ou reflexão de elétrons retroespalhados do feixe primário. Quando o feixe interage com a amostra, e transfere parte de sua energia para os elétrons desse átomo, e um ou mais elétrons são emitidos, são denominados elétrons secundários, e são elétrons de baixa energia. Os elétrons refletidos do feixe de elétrons são chamados de retroespalhados, e possuem energia relativamente alta. Detectores específicos são utilizados para detectar os sinais desses elétrons, e converter um sinal elétrico em uma imagem que é enviada para um computador (SIEGEL e SAUKKO, 2013). A FIGURA 10 mostra os componentes do MEV, desde a fonte de elétrons até o sistema computacional.

FIGURA 10: Componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (Adaptado de SIEGEL e SAUKKO, 2013)

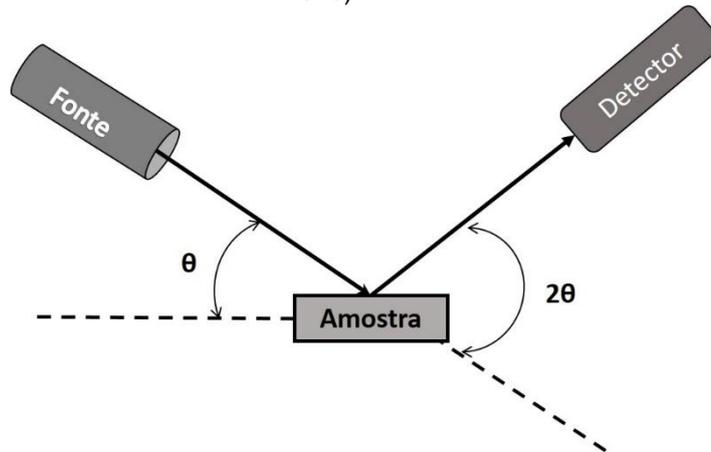


A morfologia das partículas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura JSM6380-LV da marca JEOL do Laboratório Multiusuário de Análise de Materiais (Multilam) da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Campo Grande.

3.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de Raios X é uma técnica de caracterização utilizada para determinar as fases cristalinas presentes no material. Os raios X são uma radiação eletromagnética com comprimento de onda de cerca de 1 \AA ($0,1 \text{ nm}$), e são produzidos quando um elétron incidente faz com que um elétron secundário deixe o átomo do orbital próximo ao núcleo. Assim, um elétron da camada exterior do átomo preenche este orbital vazio, liberando energia na forma de raios-X. (LUI E BASHIR, 2015). O mecanismo de análise do difractômetro de raios X (DRX), consiste em uma fonte de raios X monocromáticos que incidem na amostra em um ângulo onde a intensidade dos raios-X difratados é analisada por um detector colocado 2θ do caminho inicial (FIGURA 11) (MIKHAYLIN E BAZINET, 2016)

FIGURA 11: Esquema da análise de Difração de raios X (Adaptado de MIKHAYLIN E BAZINET, 2016)



As estruturas cristalinas dos materiais em pó foram investigadas em um difratômetro Phaser D2, marca Bruker, do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Campo Grande, empregando o método de pó, com fonte de radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1,15418$ nm), acelerado por um potencial de 30 kV e uma corrente de 10 mA. Foi feita a varredura do tipo $\theta/2\theta$ de 8 a 80° em intervalos de $0,05^\circ$ e tempo de medida de 5 segundos/passos.

Por meio da equação de Scherrer (Equação 15) foi possível calcular o tamanho dos cristais da fase anatase (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad (15)$$

Sendo:

k = Constante de Scherrer ($k = 0,89$)

λ = Longitude de onda da radiação incidente ($Cu_{K\alpha}$, $\lambda = 1,5406$ Å).

B = Largura do pico à meia altura de sua intensidade máxima medida em radianos.

θ = posição do pico

Para calcular as proporções das fases cristalinas a partir da intensidade dos picos de difração foi utilizada a equação de ZHANG e BANFIELD, 2000, (Equação 16).

$$W_a = \frac{K_a I_a}{K_a I_a + I_r} \quad (16)$$

Onde:

W_A = Proporção da fase anatase.

I_A e I_R = Intensidades integradas dos principais picos da fase anatase e rutilo.

$K_A = 0,886$

Por meio dos dados dos difratogramas, foi realizado um refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Este método consiste no ajuste computacional de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. A partir do tratamento individual do conjunto de picos de um determinado material, é obtido um padrão difratométrico, cuja os parâmetros são dependentes do tipo de átomos envolvidos e de sua posição no agrupamento atômico que forma um cristal (NOGUEIRA et al., 2014).

Os refinamentos de Rietveld (Rietveld, 1969) foram calculados utilizando o programa GSAS e interface gráfica do usuário EXPGUI. Função do perfil de pico foi modelada utilizando uma convolução da função Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt, com assimetria dos picos ajustada pela função de FINGER et al., 1994.

Para descontar a ampliação instrumental dos picos de difração, a referência LaB6 NIST SRM-660a foi medida. A varredura foi feita do tipo $\theta/2\theta$ de 20 a 152° em intervalos de 0,008° e tempo de medida de 384 segundos/ passo. Os parâmetros instrumentais obtidos por refinação esta amostra foi utilizada como padrão de entrada para o refinamento da amostra de TiO₂ pura e dopada com 5%N.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

A medida de reflectância difusa permite determinar as propriedades de absorção dos materiais cristalinos ou amorfos. Ao interagir a radiação UV-Vis com a superfície da amostra dois tipos diferentes de reflexão podem ocorrer: A reflexão regular ou especular que geralmente é associada à reflexão a partir de superfícies lisas, polidas como espelhos, e a reflexão difusa associada com reflexão de superfícies opacas. Na espectroscopia de reflectância difusa, a radiação eletromagnética refletida pela superfície é recolhida e analisada (RYCZKOWSKI, 2001).

A partir do experimento de reflectância é obtido um gráfico de absorbância por comprimento de onda. A absorbância é obtida a partir da teoria de Kubelka-Munk, dada pela Equação 17 (SHEN, 2016):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (17)$$

onde,

$F(R_{\infty})$ = Reflectância da amostra

k = constante de absorção

s = coeficiente de espalhamento

Segunda a lei de Planck é possível obter os dados de energia através da Equação 18:

$$E = \frac{1241}{\lambda} \quad (18)$$

Um gráfico de $(\sqrt[2]{F(R_{\infty})})$ versus a energia é traçado e a partir da regressão linear do declive de absorção mediante uma extrapolação a reta tangente a energia de band gap (E_{bg}) é obtida. Esse dado nos permite conhecer o potencial fotocatalítico do semicondutor, pois quanto menor for a E_{bg} menor será a energia para ativá-lo.

Os dados de refletância difusa UV-Vis foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro UV-Vis PerkinElmer, modelo Lambda 650, do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Campo Grande. A análise foi feita utilizando pastilhas da amostra em pó diluídas em KBr, e a faixa de varredura foi de 800-200 nm.

3.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

A Análise Termogravimetria é a técnica que se baseia na qual a mudança da massa de uma substância em função da temperatura, quando submetida a uma programação controlada. Esta técnica é utilizada em inúmeras aplicações, tais como, calcinação, decomposição térmica, estudo da cinética, determinação de umidade, identificação de polímero, dentre outros (SKOOG et al, 2002).

Desse modo, a análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança, com amostras acondicionadas num cadinho de alumina, e analisadas num aparelho TGA Q50 (Shimadzu) com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com varredura de temperatura entre 25 a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio no forno com vazão de 50 mL min^{-1} .

3.3.4 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Por meio da espectrometria no infravermelho é possível identificar os grupos funcionais presentes em uma amostra através da absorção da radiação em diferentes frequências (GONÇALVEZ, 2012).

Os espectros de IFTR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro IFTR PerkinElmer, modelo Frontier do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Campo Grande. Para realizar esta análise foram feitas pastilhas contendo a amostra e brometo de potássio. O brometo de potássio é utilizado neste procedimento por não absorver radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer são do analito. As análises foram feitas a temperatura ambiente na região de 4000-450 cm^{-1} .

3.3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A partir dos experimentos de XPS é possível se obter os dados dos elementos presentes na amostra. Esta identificação dos elementos é feita a partir das energias cinéticas dos fotoelétrons que são ejetados após um bombardeamento de raios X na amostra. A energia cinética se relaciona diretamente com a energia de ligação do elétron ejetado e são características de cada elemento; assim a distribuição de energia dos elétrons emitidos revela todos os elementos presentes na superfície (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003).

A composição elementar dos catalisadores foi determinada por XPS. Os experimentos foram realizados em um espectro microscópico modelo K-Alpha, Thermo Scientific, com uma fonte monocromática de raios X (radiação $K\alpha$ do alumínio, com energia de 1486,6 eV), colocado perpendicularmente ao eixo do analisador. Todas as medidas foram feitas em alto vácuo com pressão entre 5×10^{-9} e 2×10^{-8} torr. Como referência de energia de ligação foi usado o valor de 284,8 eV para o pico C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H).

3.4 INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES ATRAVÉS DA FOTODEGRADAÇÃO DO COMPOSTO MODELO AZUL DE METILENO

3.4.1 EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO UTILIZANDO RADIAÇÃO UV-ABC

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um reator fotoquímico de vidro, no qual foi introduzido um bulbo de quartzo para inserção da fonte de radiação (FIGURA 12). Este reator foi refrigerado a aproximadamente 10 °C por meio de um banho termostático acoplado e a fonte de radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (OSRAM de 80W, UV-ABC), com um fluxo de fótons de $3,71 \times 10^{19}$ fótons⁻¹, determinado por actinometria do ferrioxalato de potássio 0,15 mol L⁻¹ (ver apêndice 7,1). O volume total da solução de AM foi de 500mL, que foi mantida homogeneizada por meio de agitador. Alíquotas de 5mL da solução foram coletadas por meio de uma seringa com mangueira acoplada no reator.

FIGURA 12: Sistema com reator montado para degradação

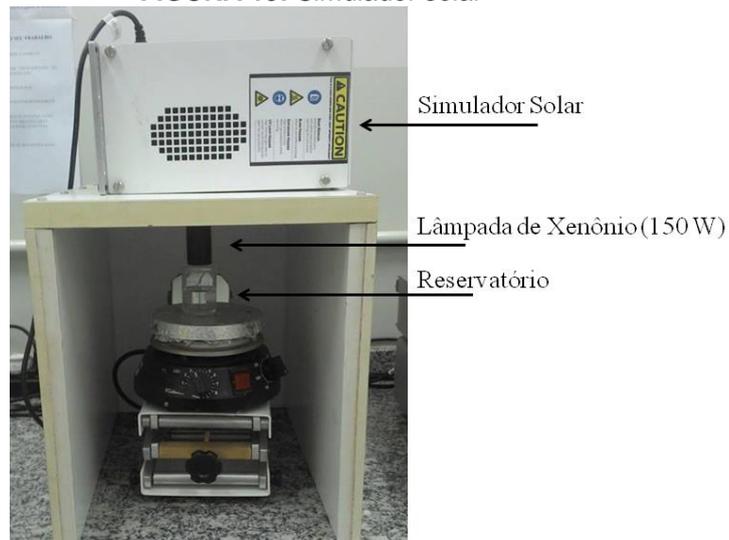
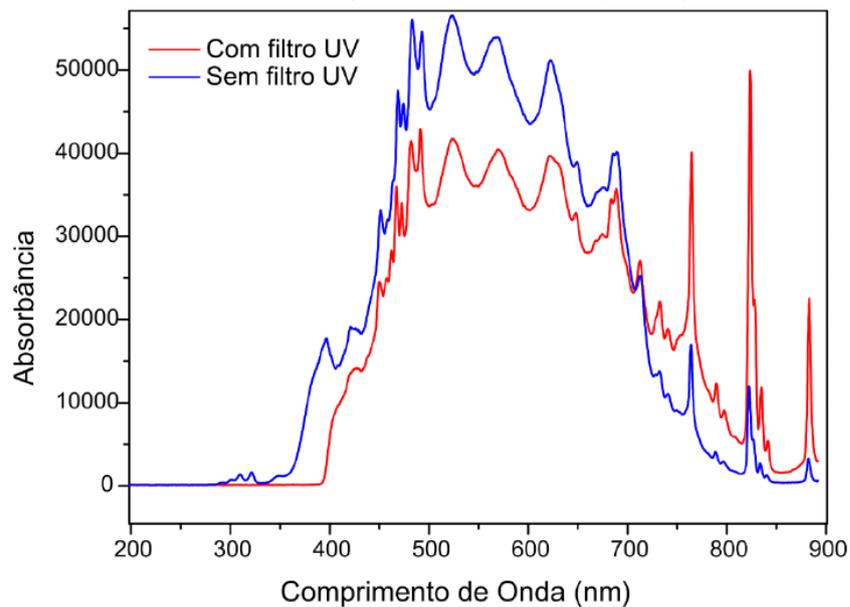


Para se determinar a concentração ideal do corante AM nos experimentos de fotocatalise foram realizados experimentos de Fotólise Direta variando a concentração do AM. Este tipo de experimento se baseia no fato de que a radiação é a única fonte capaz de destruir o poluente, sem a adição de catalisadores (TEIXEIRA, 2004). Dessa maneira, os experimentos de fotólise direta foram feitos com concentrações de AM de 80 mg L^{-1} , 100 mg L^{-1} e 120 mg L^{-1} . As soluções foram expostas a fonte de radiação por 180 minutos e alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados para monitoramento da fotólise.

Obtida a concentração ideal do AM, foram realizados os experimentos de fotocatalise. Para esses experimentos a concentração da solução de AM utilizada foi de 120 mg L^{-1} e a concentração dos catalisadores foi de $0,5 \text{ g L}^{-1}$. O catalisador foi deixado em contato com a solução de AM por 60 min para a adsorção do corante na superfície do fotocatalisador, após isto, a lâmpada foi acionada e a solução foi exposta pela fonte de radiação por 180 minutos. Alíquotas da solução foram coletadas em tempos pré-determinados para monitoramento dos experimentos por fotocatalise.

3.4.2 EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO COM SIMULADOR SOLAR

Outro método utilizado para testar a degradação do AM foi utilizando um simulador solar pertencente ao grupo de Ciências dos Materiais do Instituto de Física (FIGURA 13). Este simulador é composto por uma Solarbox (Abet Technology) com uma lâmpada de Xenônio (Xe-OP, Abet Technology, 150W). O espectro da lâmpada do simulador solar é mostrado na FIGURA 14. (GOMES, 2016). O sistema foi calibrado para irradiar uma potência média de 200 mW cm^{-2} ($\sim 2,0$ sóis) utilizando uma célula de calibração modelo 15151 da Abet Tech. Em alguns experimentos, foi utilizado um filtro chamado de “passa alta de 400 nm”, ou seja, um filtro que corta a radiação com comprimento menor que 400 nm (curva vermelha na FIGURA 14).

FIGURA 13: Simulador solar**FIGURA 14:** Espectro da lâmpada de Xenônio (150 W) do simulador solar com e sem o filtro passa alta de 400 nm. (Retirado de GOMES, 2016).

A fotocatalise heterogênea utilizando a luz solar ($< 400\text{nm}$) é uma tecnologia promissora no tratamento água, pois utiliza uma energia renovável, reduzindo assim os custos do tratamento de água, podendo degradar diversos contaminantes orgânicos (IOANNOU, 2011).

Foram realizados experimentos de fotólise e fotocatalise aplicando os óxidos sintetizados. A concentração da solução de AM utilizada nos experimentos foi de 40 mg L^{-1} e a concentração dos fotocatalisadores foi de $0,5\text{ g L}^{-1}$. O catalisador foi deixado em contato com a solução de AM por 60 min para a adsorção do corante na superfície do fotocatalisador, após isto, a lâmpada foi acionada e a solução foi exposta pela fonte

de radiação por 180 minutos. Alíquotas da solução foram coletadas em tempos pré-determinados para monitoramento da fotocatalise.

3.4.3 MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO POR ESPETROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-Vis

A eficiência da degradação utilizando radiação UV-ABC foi analisada por meio de Espectroscopia de UV-visível e a mineralização por Teor de Carbono Orgânico Total (COT). Já a eficiência da degradação utilizando o simulador solar foi monitorada apenas por Espectroscopia de UV-visível. Essas análises foram realizadas no Instituto de Química e Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campus de Campo Grande.

A espectroscopia de absorção UV-Vis é uma técnica utilizada para obter as informações sobre a absorção de uma determinada amostra. A amostra em solução é inserida em uma célula onde a radiação eletromagnética é passada através dessa amostra em uma faixa de comprimento de onda (λ), e a radiação absorvida pela amostra é registrada (SKOOG, 2007).

As análises de espectroscopia de absorção UV-Vis foram úteis para avaliar a fotodegradação do AM, as medidas foram efetuadas utilizando um Espectrofotômetro Hitachi, modelo U -3000, na região do ultravioleta-visível (de 200 a 800 nm), as cubetas de quartzo possuíam 1,0 cm de caminho ótico. Para estas análises algumas amostras foram diluídas quando necessário.

Para se obter a concentração de AM das amostras foi realizada a curva de calibração a partir de diluições de uma solução estoque com absorbância igual a 1 u.A. A partir da absorbância das amostras com concentração conhecida de AM é construído um gráfico de absorbância versus concentração, e por meio dele se obtém a equação da reta.

A medida do Carbono Orgânico Total (COT) é considerada a soma de todos os carbonos ligados a espécies orgânicas dissolvidas ou não. A medição do COT é realizada através da conversão das moléculas contendo carbono em dióxido de carbono quantificando o gás resultante dessa conversão. Para isto, todo o carbono inorgânico (CI) é removido por acidificação da amostra, com HCl, H₃PO₄, H₂SO₃ ou H₂SO₄, quantificando-se o CI. Para determinar o carbono total (CT), a amostra é submetida a um método de oxidação, térmica ou química, e o CO₂ produzido é

quantificado, assim o COT é calculado por meio da diferença: $COT = CT - CI$ (CLEMENTINO, 2007).

Os dados de COT permitem avaliar a quantidade de matéria orgânica que foi mineralizada durante a degradação fotocatalítica do composto. A quantidade de COT foi determinada utilizando um analisador de carbono orgânico total – Shimadzu (modelo: TOC-VCPN) fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e na determinação de CO_2 por espectroscopia no infravermelho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

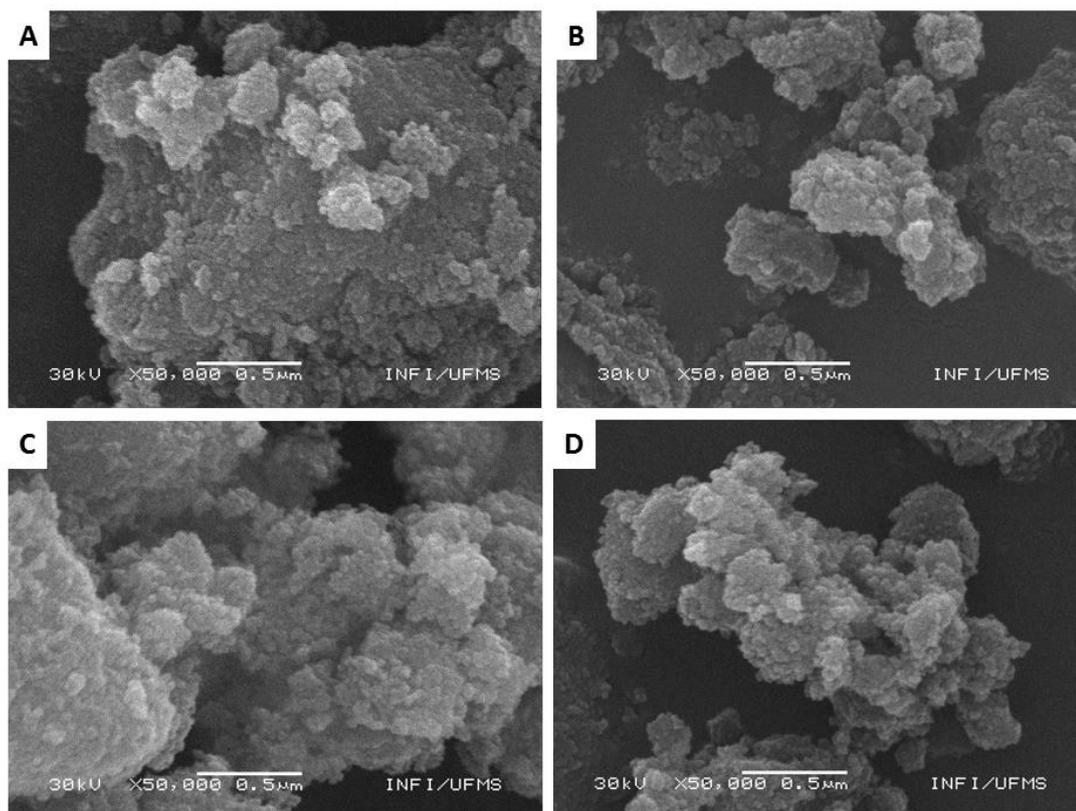
Para verificar a influência da dopagem de boro, nitrogênio e prata nos óxidos sintetizados foram realizados estudos de caracterização estrutural, morfológica e textural dos materiais.

4.2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A FIGURA 15 mostra as imagens de MEV dos óxidos de titânio puro e dopados com N, Ag e B. Observa-se que as partículas dos óxidos se apresentam na forma de aglomerados compostos por grandes agregados de partículas. Verifica-se que o TiO_2 puro (FIGURA 15A) e o TiO_2 dopado com N (FIGURA 15C) possuem partículas relativamente uniformes em relação aos óxidos dopados com B (FIGURA 15B) e Ag (FIGURA 15D).

KADAM, et. al. 2014, sintetizou TiO_2 dopado com N pelo método assistido por irradiação de micro-ondas e observou em seu estudo da caracterização que o óxido possuía morfologia semi esféricas na imagens de MEV. As amostras dopadas com Ag mostraram-se com menor uniformidade e aglomerados de diversos tamanhos, assim como é visto na FIGURA 15D. Este comportamento está de acordo com o trabalho realizado por SOBANA et. al., 2006. O autor relatou a irregularidades das partículas de TiO_2 após a dopagem com Ag.

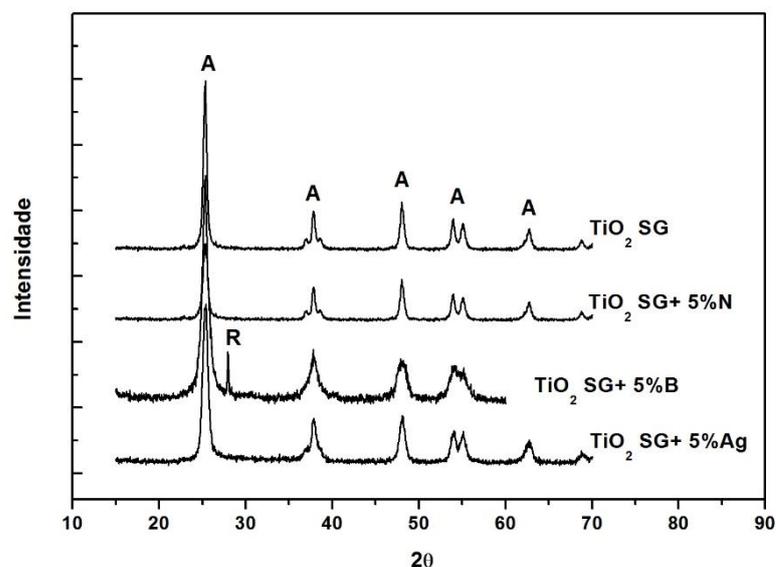
FIGURA 15: Imagens de MEV das amostras (a) TiO_2 SG (B) TiO_2 SG+5%B (C) TiO_2 SG+5%N (D) TiO_2 SG+5%Ag



4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para avaliar a mudança estrutural de fase do dióxido de titânio puro e após a dopagem com B, N e Ag, realizou-se um estudo com os dados obtidos pelo DRX. A FIGURA 16 apresenta os difatogramas do TiO_2 SG puro e dopado. Observa-se que todos os óxidos, puro e dopados, apresentaram em seus difatogramas picos característicos da fase anatase em: $25,3^\circ$, $37,7^\circ$, $48,1^\circ$, $54,2^\circ$, $55,2^\circ$ e $62,7^\circ$ (LIANG, et. al., 2013). Apenas o TiO_2 dopado com B apresentou uma estrutura de dupla fase com picos característicos da fase anatase e um pico característico da fase rutilo em 28° (FAN, 2016).

FIGURA 16: Difratogramas de raio X das amostras de TiO_2 puro e dopado com B, N ou Ag, calcinadas à 450°C .



Aplicando os dados do pico à meia altura de maior intensidades, localizados em $25,3^\circ$, e sua posição a partir dos difratogramas de raio-X na equação de Scherrer (Equação 15) foi calculado o tamanho dos cristais da fase anatase das amostras de TiO_2 SG puro e dopado, e por meio da Equação 16, foi calculada a proporção das fases anatase:rutilo. Analisando esses resultados n, localizado, localizados TABELA 3, nota-se que o tamanho dos cristais diminuiu em relação ao óxido puro de 14,02 nm para 7,07 nm quando a dopagem foi com o B, e para 10,80 nm para o óxido dopado com Ag. Porém este resultado se difere do TiO_2 SG dopado com N com um pequeno aumento do tamanho de cristal para 15,67 nm. Contudo, o TiO_2 dopado com N apresentou um tamanho de partícula próximo aos valores relatados por BAKAR et. al., 2016, no qual o TiO_2 dopado com 2% N apresentou um tamanho de cristal de 15 nm (BAKAR, 2016). O óxido dopado com boro também apresentou valores de tamanho de cristal semelhantes aos relatados na literatura. QUIÑONES, et. al., 2015, mostrou que o TiO_2 dopado com 3,55% B apresentou um tamanho de cristal igual a 7,5 nm.

O tamanho dos cristais do óxido dopado com Ag foi de 10,80 nm, esses resultados estão consistentes com outros estudos realizados por AMIN, et. al., 2009 e IVANOVA et. al., 2013, que relataram tamanhos de cristais de 11 nm e 10,9 nm, respectivamente.

TABELA 3: Tamanho do cristal da fase anatase e proporções das fases cristalinas para os catalisadores.

Catalisador	Tamanho dos Cristais de Anatase (nm)	Proporção das fases (%)	
		Anatase	Rutilo
TiO ₂ SG	14,02	100	-
TiO ₂ SG + 5%B	7,07	70,10	29,90
TiO ₂ SG + 5%N	15,67	100	-
TiO ₂ SG + 5%Ag	10,80	100	-

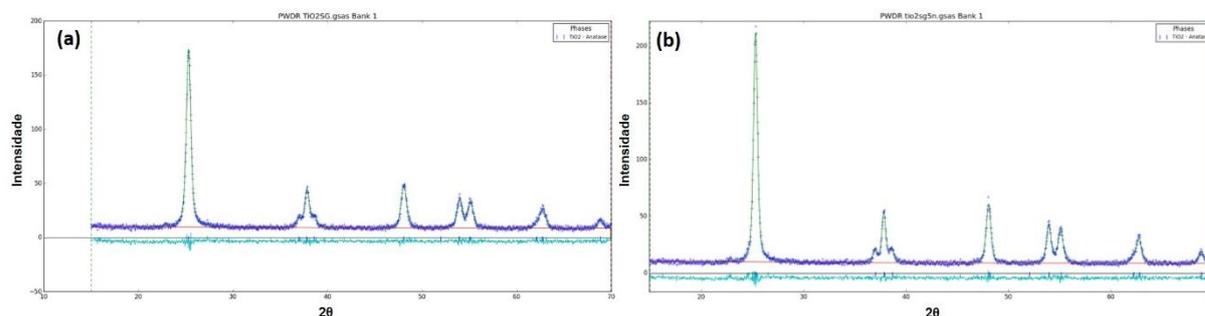
Os Refinamentos de Rietveld foram realizados para ampliar a caracterização de TiO₂ puro e TiO₂ dopado com nitrogênio a fim de uma análise detalhada da composição da fase. Para comparação foi efetuado o refinamento do TiO₂ P25 obtido comercialmente. Os parâmetros do tamanho do cristal e da célula unitária dos componentes foram calculadas e os resultados são apresentados na TABELA 4, os parâmetros de refinamento incluiu a fase de cristal obtido, os parâmetros celulares e tamanho de cristalito.

TABELA 4: Parâmetros de refinamento de Rietveld de amostras de TiO₂.

Parâmetros/ amostra	TiO ₂ puro	TiO ₂ + 5%N	TiO ₂ P25	
<i>Fase</i>	Anatase	Anatase	75% Anatase	25% Rutilo
<i>a</i>	3.77972	3.78059	3.78626	4.59446
<i>b</i>				
<i>c</i>				
α	90.000	90.000	90.000	90.000
β				
γ				
<i>Grupo espacial</i>	<i>I41/a m d z</i>	<i>I41/a m d z</i>	<i>I41/a m d z</i>	<i>p42/m n m</i>
<i>Volume</i>	135.501	135.828	136.287	276.145
<i>Tamanho do cristal</i>	D _{eq} = 13.3 nm D _{ax} = 14.4 nm	D _{eq} = 17.0 nm D _{ax} = 20.4 nm	D _{eq} = 23.1 nm D _{ax} = 20.6 nm	D _{eq} = 38.8 nm D _{ax} = 35.3 nm
<i>Parâmetros do refinamento</i>	W _R = 9.73 Chi ² = 238 GOF = 0.36	W _R = 9.31 Chi ² = 222 GOF = 0.35	W _R = 13.06 Chi ² = 847 GOF = 0.51	

Os tamanhos de cristal estimado foram de 14,4 nm e 20,4 nm para TiO_2 puro e $\text{TiO}_2 + 5\% \text{ N}$, respectivamente. Além disso, o processo de síntese diminui significativamente o tamanho do cristal em comparação com TiO_2 obtidos comercialmente. Também se confirma que as amostras de TiO_2 pura e dopado com N, cristaliza na estrutura tetragonal tipo anatase (100%). Os padrões finais de Rietveld de refinamento de titânia amostras são mostrados na Figura 17.

FIGURA 17: Difratograma de Raios X refinados pelo método de Rietveld para a amostra de (a) TiO_2 pura e (b) TiO_2 dopada com 5%N.



4.2.3 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP (E_{bg}) POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

A partir dos experimentos de espectroscopia de reflectância difusa foi possível calcular a energia de band gap (E_{bg}) dos óxidos. Pelos valores do gráfico de absorvância versus comprimento de onda (λ), convertendo os valores de λ para energia ($E=1241/\lambda$) obtém-se um gráfico de absorvância versus energia (FIGURA 18). O valor da E_{gap} é obtido por meio da extrapolação da reta tangente traçada pela regressão linear do declive da absorção. Quanto menor a E_{gap} de um óxido maior o seu potencial fotocatalítico.

Na TABELA 5 encontram-se os valores das E_{bg} dos fotocatalisadores, na qual nota-se que a dopagem do TiO_2 com diferentes elementos não diminuiu de forma significativa a E_{bg} em relação ao óxido puro. Estes resultados estão de acordo com outros estudos (GONZÁLEZ, et. al, 2011; BAKAR, et. al., 2016; GIANNAKAS, et. al., 2016; QUIÑONES, et. al., 2015).

FIGURA 18: (a) Gráfico da absorbância em função da energia (eV) do óxidos de titânio e (b) Gráfico da reflectância difusa (—) e da absorbância (—) em função da energia (eV), para a determinação do E_{bg} do fotocatalisador TiO₂ dopado com N.

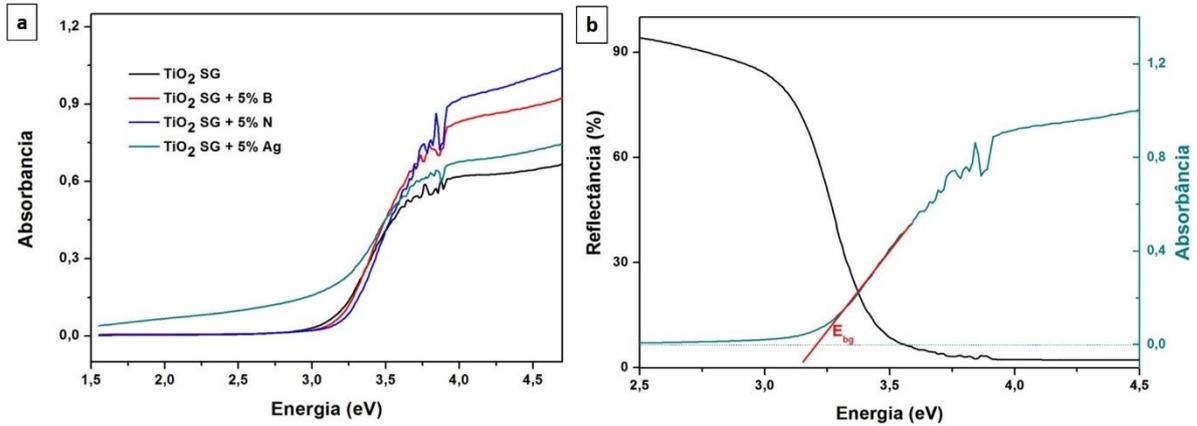
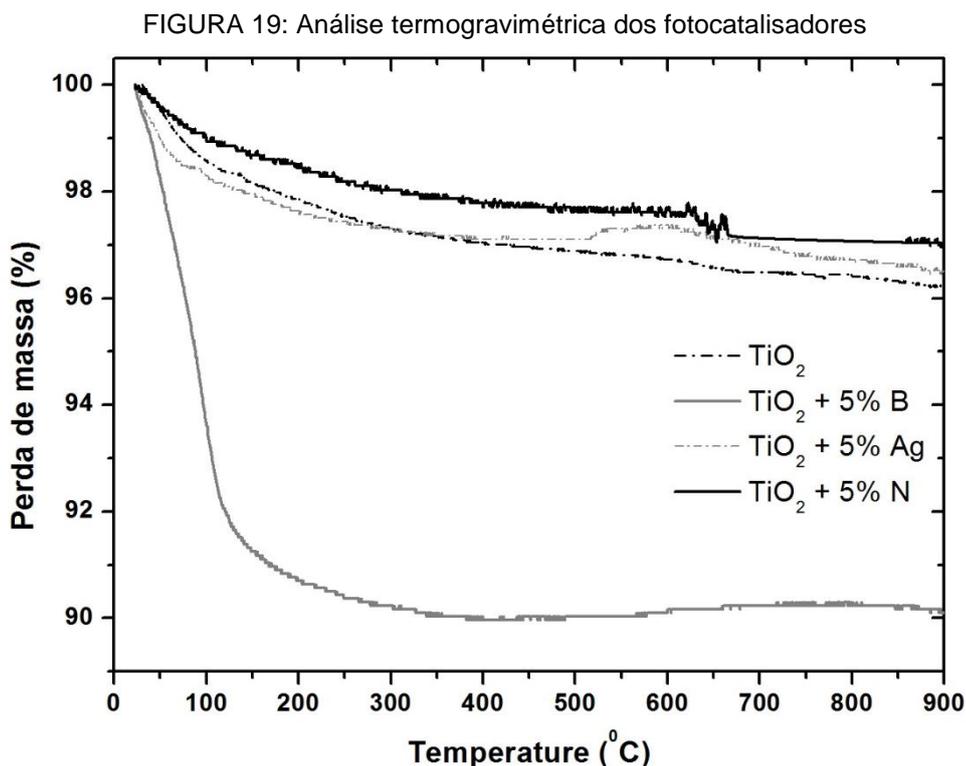


TABELA 5: Valores de E_{bg} para os fotocatalisadores

Catalizador	E _{gap} (eV)
TiO ₂ SG	3,10
TiO ₂ SG + 5% B	3,15
TiO ₂ SG + 5% N	3,20
TiO ₂ SG + 5% Ag	3,02

4.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os óxidos sintetizados foram submetidos a análise termogravimétrica, a fim de avaliar a estabilidade ou termodecomposição. O comportamento térmico das nanopartículas de TiO₂ dopadas não dopadas e é apresentada na FIGURA 19.



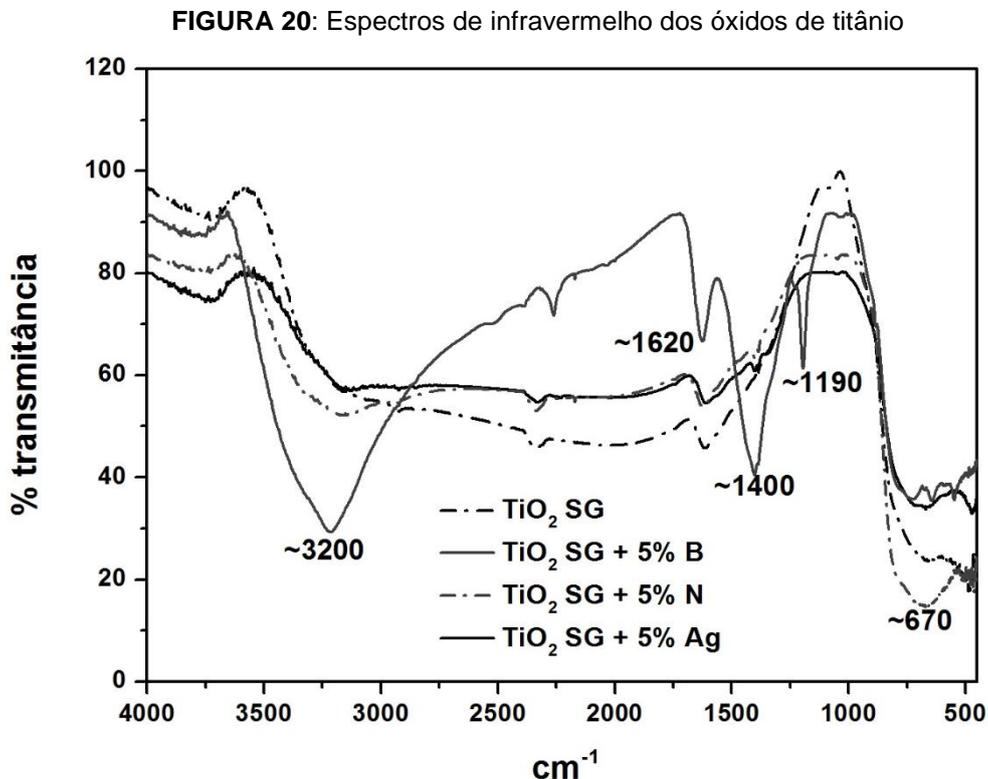
A curva de TG dos catalisadores de TiO₂ puro, TiO₂+5%Ag e TiO₂+5%N revelaram que a perda de peso final, até uma temperatura de 900 °C, é de apenas cerca 3-4%. A perda de peso é mais pronunciada entre a temperatura ambiente e cerca de 100 °C, esta perda é atribuída à evaporação de água adsorvida sobre a superfície do catalisador. Na segunda região de perda de peso entre 200 e 400 °C pode ser atribuída à decomposição de solventes orgânicos e de material orgânico, uma vez que os resíduos orgânicos são muitas vezes presentes em amostras sintetizadas pelo método de sol-gel. Após 400 °C, não há grande perda de peso, o que confirma a estabilidade e pureza de catalisador preparado.

Como mostrado pela curva de termogravimetria para o TiO₂ dopado com 5% de B, a perda de massa foi maior do que para os outros óxidos testados e mais pronunciado entre a temperatura ambiente e cerca de 300 °C. Neste intervalo, cerca de 10% da sua massa inicial foi perdida, esta perda pode ser atribuída à

decomposição térmica dos grupos orgânicos residuais nas TiO_2 dopado-B. O boro pode estar incorporado na matriz de TiO_2 na forma de ligação Ti-O-B. O boro é apto a agir como ácido de Lewis pois possui apenas três elétrons de valência (MOON, 2004). Portanto, a água pode ser facilmente adsorvida na superfície do óxido de boro e, conseqüentemente, é difundida em massa do substrato. Isto pode explicar as perdas de peso mais elevadas associadas à eliminação de água para este catalisador visto até 200 °C.

4.2.5 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica utilizada para analisar as informações moleculares de uma determinada amostra. A FIGURA 20 apresenta o perfil das curvas do espectro de infravermelho dos óxidos puro e dopados.



Todos os óxidos apresentaram banda largas e fortes em 670 cm^{-1} que podem ser atribuídos às ligações Ti-O e Ti-O-Ti. Já as bandas fortes em torno de 3200 cm^{-1}

são características do estiramento do grupo OH da água adsorvida a estrutura dos óxidos e as bandas em $1610-1650\text{ cm}^{-1}$ gama, são devidas ao modo de vibração do grupo OH da H_2O adsorvida na superfície do TiO_2 (KALANTARI, 2016). As bandas características do OH são mais amplas para o TiO_2 SG dopado com B, podendo ser causado por possuir mais água adsorvida. Isto também foi observado nos resultados da análise termogravimétrica.

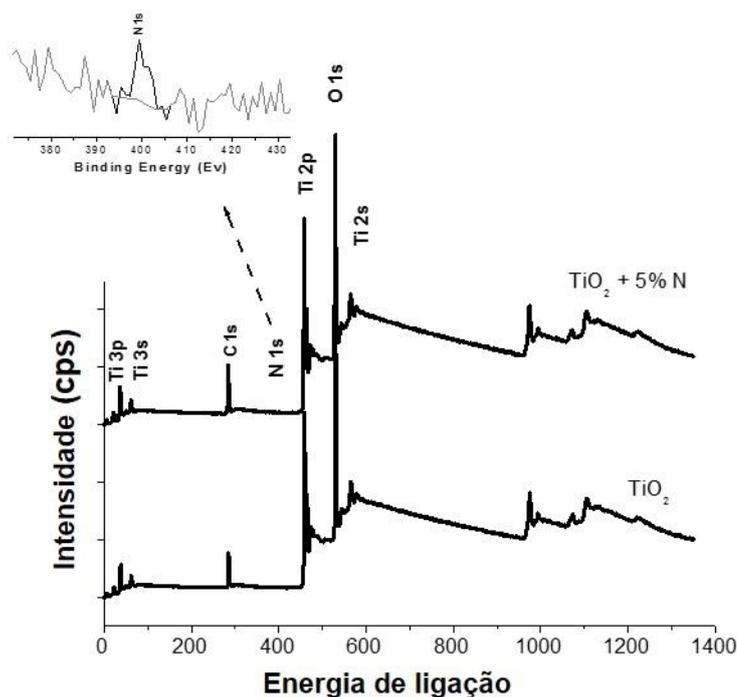
O óxido dopado com B apresenta uma banda em 1400 cm^{-1} que é atribuída à presença da tricoordenação do boro intersticial que tende a interagir com os átomos de oxigênio formando ligações Ti-O-B, e a banda em 1190 que pode ser atribuída ao alongamento vibracional das ligações B-O (ZHAO, 2015; WANG, 2016a).

4.2.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

A composição química da superfície e o estado de oxidação do TiO_2 puro e do TiO_2 dopado com N foram analisados através de caracterização XPS. Os resultados são mostrados nas TABELAS 6 e 7 e nas FIGURAS 21 a 23.

A FIGURA 21 apresenta o espectro exploratório de XPS para as amostras sintetizadas.

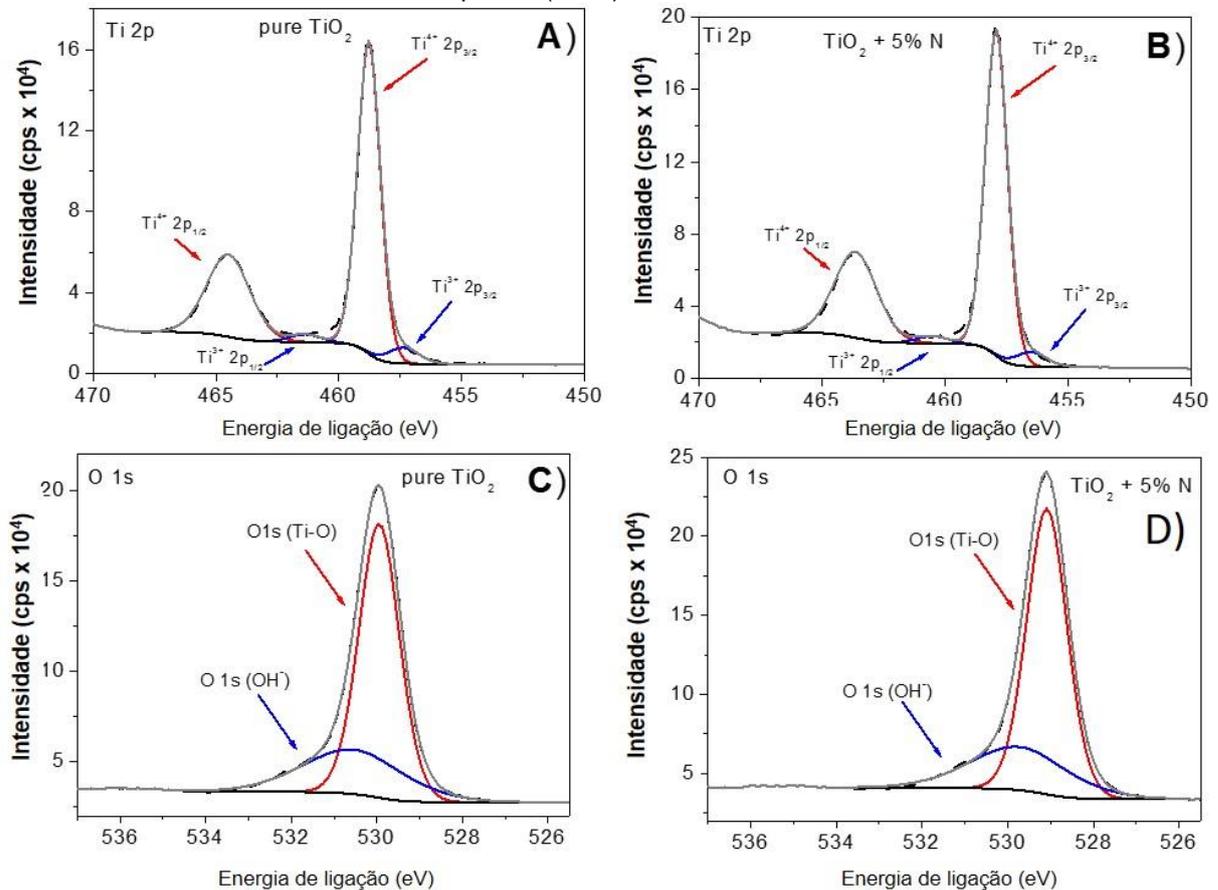
FIGURA 21: Espectros exploratórios de XPS do TiO_2 puro e da amostra dopada com N



A FIGURA 21 mostra o espectro XPS das amostras, no qual os picos de Ti, O, C são evidentes. O pico C 1s localizado em 284,6 eV resulta principalmente da contaminação do meio ambiente. Para TiO_2 dopado com nitrogênio, o pico do N é observado, (ver região expandida na FIGURA 21), que prova o sucesso da inserção do nitrogênio no TiO_2 .

Os espectros de XPS com os picos Ti 2p e O 1s das amostras de TiO_2 puro e dopado com N são mostradas na FIGURA 22 (A-D).

FIGURA 22: Espectros de alta resolução dos picos Ti 2p e O 1s para as amostras: (A e C) TiO_2 puro e (B e D) TiO_2 / N.



A energia de ligação dos níveis Ti 2p das amostras aparecem em 458,77-457,91 eV e 464.49-463.63 eV para $\text{Ti} 2p_{3/2}$ e $\text{Ti} 2p_{1/2}$, respectivamente, e a distância de picos entre $\text{Ti} 2p_{3/2}$ e $\text{Ti} 2p_{1/2}$, para ambas as amostras, é de 5,72 eV, o que indicou que o titânio existe principalmente como Ti^{4+} (GUMY, 2006; ZALESKA, 2008). Isso

corresponde a concentração relativa do TiO_2 de 93,44% para o TiO_2 puro e 94,12% para o $\text{TiO}_2 + 5\% \text{N}$.

Os dados de XPS revela também a presença de Ti^{3+} para os dois catalisadores. Os valores de ligação do Ti^{3+} para os picos $\text{Ti } 2p_{3/2}$ e $\text{Ti } 2p$ é de 457,37-456,51 e 461,36-460,50 eV, respectivamente, identificado como Ti_2O_3 , com concentração relativa de 6,56% para TiO_2 puro e de 5,88 para o $\text{TiO}_2 + 5\% \text{N}$ (ZALESKA, 2008; STENGL, 2010).

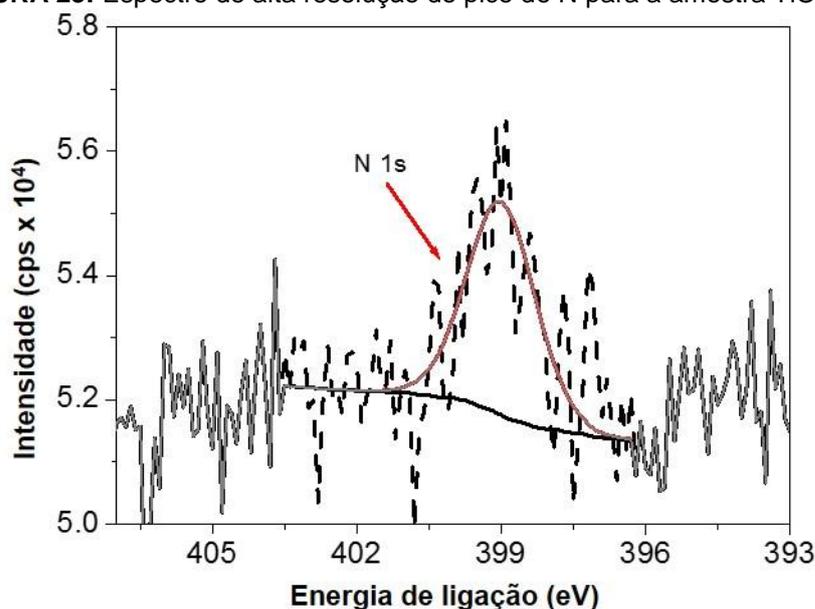
A FIGURA 22 (C e D) mostra que a região O 1s dos dois catalisadores foram muito semelhantes e são compostos por dois componentes de picos (ver valores de energia de ligação na TABELA 7), correspondendo a Ti-O e aos grupos de O_2 / OH adsorvidas na superfície, respectivamente (STENGL, 2010).

A TABELA 6 mostra a composição atômica de elementos incorporados nas fotocatalisadores camada superficial preparados.

TABELA 6: Composição química da superfície dos fotocatalisadores TiO_2 puro e TiO_2 dopado com N

Catalisador	XPS - Composição Química da superfície (%)			
	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Ti</i>	<i>O/Ti</i>
TiO₂ puro	-	69.72	30.28	2.30
TiO₂ + 5%N	0.41	70.41	29.18	2.41

Para a amostra de TiO_2 5% N, aparece o pico N 1s com energia de ligação de 399,0 eV (FIGURA 24), o que é típico para pico TiO_2 dopado com N. Como o pico em 399,0 eV tem intensidade baixa, é difícil a confirmação de forma clara da origem do pico e pode ser atribuída a diferentes ambientes de ligação Ti-N, tais como, a formação estrutural de O-Ti-N (N de substituição) e TiO-N (N intersticial) e/ou devido aos vestígios de amônia residual adsorvida quimicamente à superfície, a partir da síntese pelo método sol-gel (GUMY, 2006; TRYBA, 2010).

FIGURA 23: Espectro de alta resolução do pico do N para a amostra TiO₂ / N**TABELA 7:** Energias de ligações para as diferentes regiões obtidos por XPS para os fotocatalisadores TiO₂ puro e TiO₂ /N

Catalisador	C1s			O1s		Ti2p _{3/2}		Ti2p _{1/2}		N1s
	C-C, C-H	C-OH, C-O-C	O-C=O	O-Ti	Ti-OH	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	
TiO₂ puro	284.80	286.30	288.80	529.95	530.55	458.77	457.37	464.49	461.36	-
TiO₂+5%N	284.80	286.30	288.80	529.09	529.74	457.91	456.51	463.63	460.50	399.00

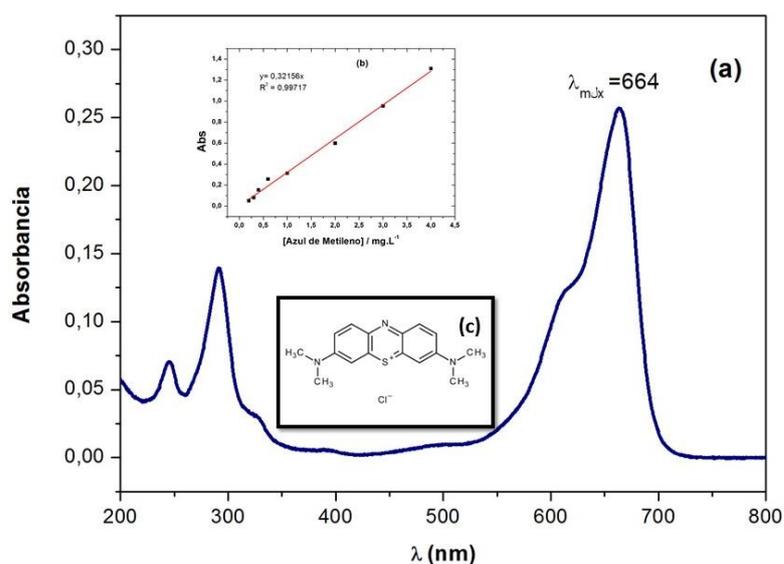
4.3 INVESTIGAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FOTOCATALISADORES ATRAVÉS DA FOTODEGRADAÇÃO DO COMPOSTO MODELO AZUL DE METILENO

4.3.1 MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO POR ESPETROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos, foi utilizado como modelo de composto orgânico o corante Azul de Metileno (AM) em pH = 5,0 (sem ajuste). O AM possui absorção máxima $\lambda_{\text{máx}} = 664$ nm no espectrofotômetro de UV-Vis (FIGURA 25a) (Liu,2012).

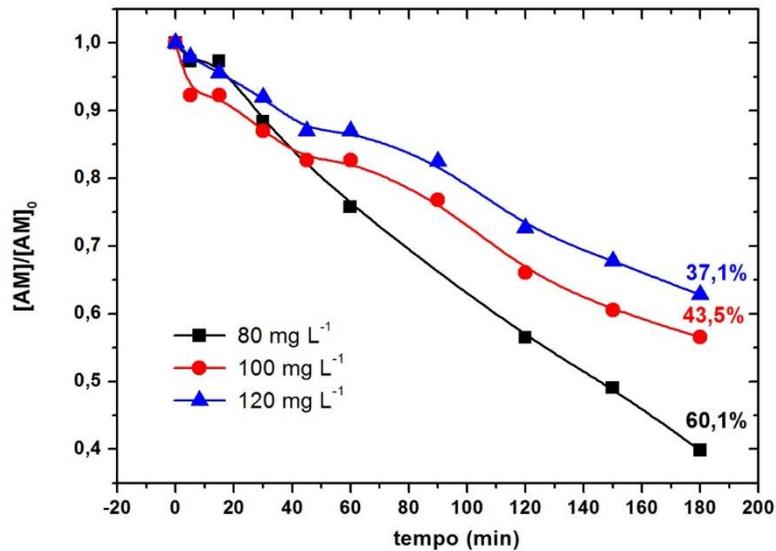
A partir do gráfico de absorvância versus concentração do AM é obtida a curva de calibração (FIGURA 25b), e através dessa curva obtém-se a equação da reta, $y = 0,32156.x$, com $R = 0,997$, se tornando possível calcular a concentração do AM conforme a absorção apresentada nas análises das amostras.

FIGURA 24: Espectro de UV-Vis do corante azul de metileno (a). Curva de calibração (b) e a estrutura química (c) do corante AM.



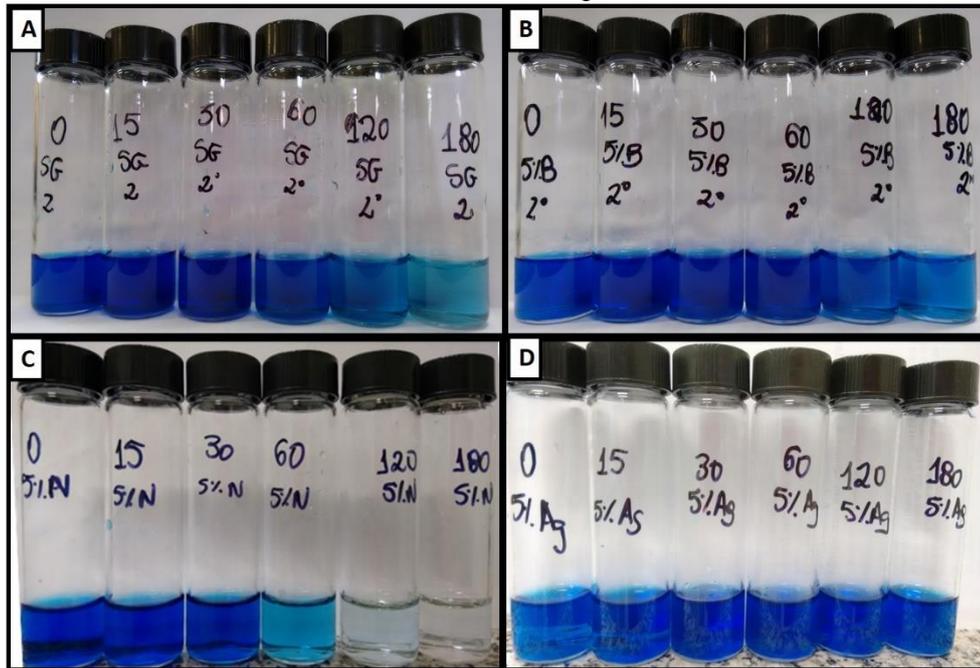
Para encontrar uma concentração do AM ideal para os experimentos de fotocatalise, foi realizado um estudo com diferentes concentrações do AM por fotólise direta. Estes dados são apresentados na FIGURA 26. Observa-se que utilizando a concentração de 80 mg L⁻¹ houve uma degradação 60% do composto poluente, com 100 mg L⁻¹ a degradação foi de 43% e com 120 mg L⁻¹ a foi de 37%.

Devido a concentração de 120 mg L⁻¹ do AM apresentar a menor taxa de degradação quando o composto orgânico é irradiado apenas por luz UV-ABC, esta concentração foi escolhida como concentração ótima para estudos de fotocatalise utilizando os diferentes óxidos sintetizados.

FIGURA 25: Estudo da concentração do Azul de metileno (AM) por meio de experimentos de Fotólise

Os óxidos sintetizados (TiO₂ SG, TiO₂ SG 5% B, TiO₂ SG + 5% N e TiO₂ SG + 5% Ag) foram aplicados na fotocatalise do AM tendo como referência, por apresentar elevada eficiência na fotodegradação de poluentes, o óxido adquirido comercialmente TiO₂ P25 (da Evonik, antiga Degussa),... Visualmente podemos notar que o melhor processo de degradação, na qual a coloração do AM, que inicialmente é azul escuro, se torna incolor, foi quando utilizou-se o fotocatalisador dopado com 5% (m/m) N, seguido do TiO₂ SG puro (FIGURA 27). Já as amostras após submetidas a fotocatalise com TiO₂ SG dopado com B ou Ag, permaneceram com uma coloração azul escura até o fim do experimento (180 min), devido à baixa taxa de degradação do composto orgânico.

FIGURA 26: Fotocatálise do AM utilizando (A) TiO₂ SG (B) TiO₂ SG+5% B (C) TiO₂ SG+5%N e (D) TiO₂ SG+5%Ag



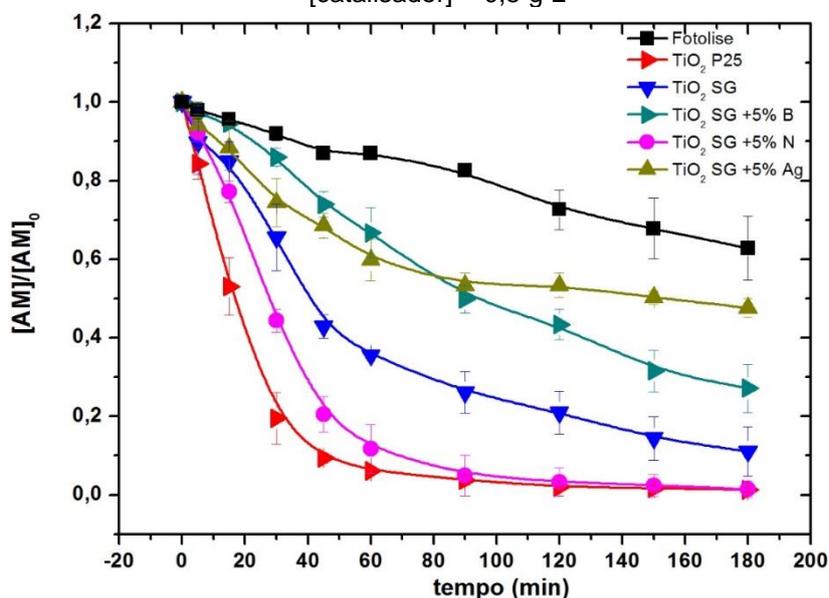
A FIGURA 28 mostra um gráfico do decaimento da concentração inicial do AM (120 mg L^{-1}) durante o processo de fotodegradação, ao longo do tempo, na ausência do catalisador (Fotólise Direta) e com os diferentes catalisadores, sendo a concentração do catalisador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Podemos notar que a adição de catalisador proporciona maior degradação do composto, pois no processo de Fotólise a degradação do AM foi de 37% em 3 horas de irradiação UV, já com os fotocatalisadores houve um aumento na taxa de degradação, chegando a 98% com o TiO₂ dopado com N.

A dopagem do B e da Ag na estrutura do TiO₂ não aumentou a eficiência fotocatalítica do óxido em relação ao TiO₂ SG puro, sendo que a taxa de degradação foi de 73%, 52% e 89%, respectivamente. Zaleska et. al., 2008, também relatou a menor atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com B em relação ao TiO₂ puro sintetizado pelo método sol-gel sob radiação UV na degradação do fenol (ZALESKA, 2008). CHANG, 2008 relatou que o fimes de TiO₂/Ag apresentoaram uma taxa de degradação do azul de metileno de ~38% sob radiação de luz UV. Conforme RAMOS, et. al. 2014, altas concentrações da Ag podem saturar a superfície da partícula do semiconductor, e essa quantidade excessiva de prata ocupa os sítios ativos do catalisador, diminuindo a atividade com a diminuição da incidência de radiação sobre

as partículas de TiO_2 , sendo que a concentração limite de prata foi 2% na degradação do poluente.

Opostamente, a dopagem com N resultou em um incremento na taxa de remoção de AM se igualando ao TiO_2 P25, com uma degradação de cerca de 98%, valor muito próximo aos 99% obtidos com TiO_2 P25. É importante ressaltar que em 90 minutos o óxido dopado com N degradou 95% do AM e o P25 foi 97%, valores muito superiores quando comparados com os outros óxidos sintetizados, sendo de 74% para o óxido puro e em torno de 50% para os óxidos dopados com B e Ag. Resultado semelhante pode ser visto em outros estudos (Bakar, 2016). A dopagem com o N pode gerar dois tipos de íons Ti^{3+} , na superfície da partícula ou na estrutura do TiO_2 , que são fotoinduzidos sob luz UV, reduzindo a recombinação do par elétron-lacuna (GIANNAKAS, et. al, 2016; VALENTIN, et. al, 2007; MAZIERSKI, et. al., 2016), além de modificar as características do catalisador, tais como, diminuição do tamanho da partícula.

FIGURA 27: Curvas de degradação de AM utilizando o Reator de luz UV-ABC $[\text{AM}]_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$



4.3.2 MINERALIZAÇÃO

A FIGURA 29 mostra a taxa de mineralização do azul de metileno conforme o tempo de degradação. Os resultados também confirmam a melhor eficiência do óxido dopado com N em relação aos outros óxidos sintetizados. O TiO_2 dopado com N mineralizou 38% do composto orgânico, sendo menor apenas que o óxido referência,

que obteve uma mineralização de 44%. O TiO_2 SG puro obteve uma taxa de mineralização de 34%, e os óxidos dopados com B e Ag tiveram taxas próximas, de 28% e 26%, respectivamente. Com isso, pode-se dizer que os óxidos sintetizados são capazes de transformar o composto orgânico de alta massa molecular ($319,85 \text{ g mol}^{-1}$) em CO_2 e H_2O e íons inorgânicos, confirmando o grande potencial do processo de dopagem para a remoção de compostos orgânicos. A TABELA 8 mostra as porcentagens de degradação utilizando os diferentes fotocatalisadores.

FIGURA 28: Taxa de mineralização (COT) para a degradação fotocatalítica no reator UV-ABC do AM 120 mg L^{-1} utilizando $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de óxido

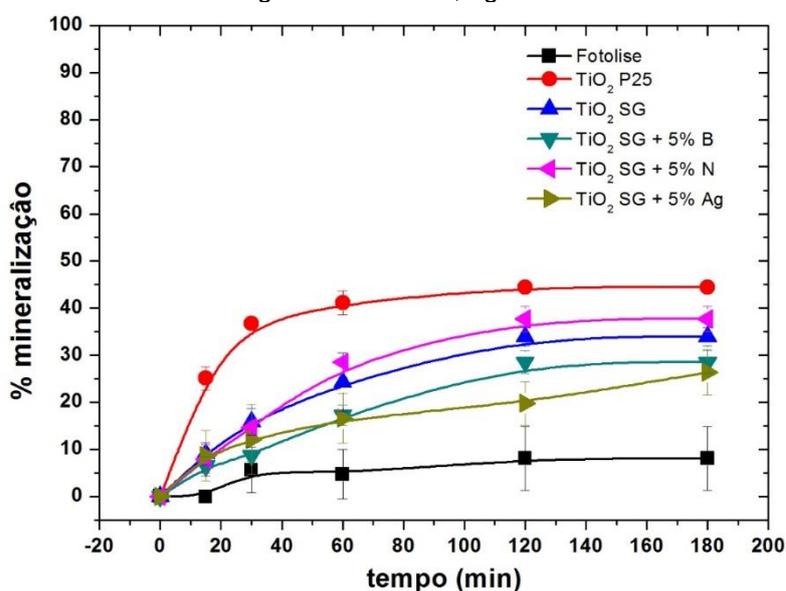


TABELA 8: % de degradação e mineralização do AM utilizando diferentes fotocatalisadores

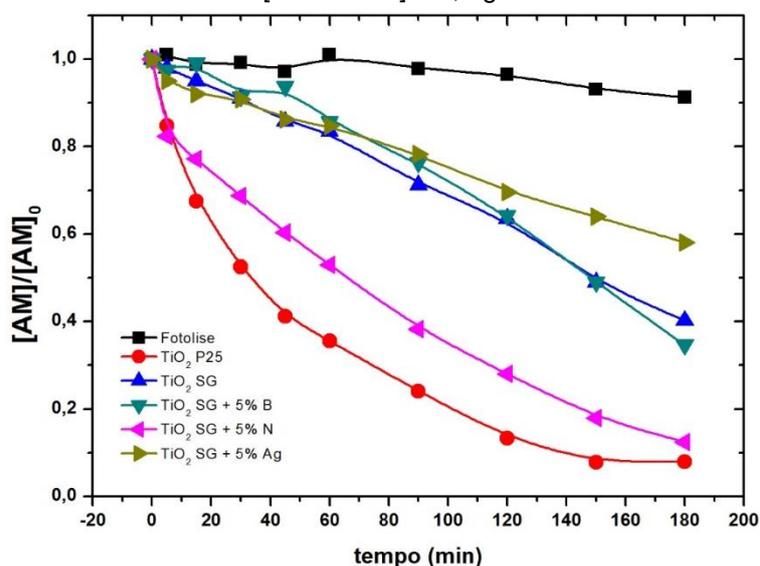
Fotocatalisador	%Degradação	%Mineralização
TiO ₂ P25	99 %	44%
TiO ₂ SG	89%	38%
TiO ₂ SG + 5%B	73%	34%
TiO ₂ SG + 5%N	98%	28%
TiO ₂ SG + 5%Ag	52%	26%

4.4. EXPERIMENTO DE FOTODEGRADAÇÃO COM SIMULADOR SOLAR SEM FILTRO

Para avaliar o desempenho dos catalisadores quando irradiados por luz visível, foram realizados os procedimentos de fotodegradação utilizando um simulador solar. Os experimentos realizados foram: Fotólise direta, Fotocatálise utilizando $0,5 \text{ g L}^{-1}$ dos óxidos sintetizados (TiO_2 SG, TiO_2 SG + 2% B, TiO_2 SG + 5% N e TiO_2 SG + 5% Ag) e do óxido de referência (TiO_2 P25), para a degradação de uma solução de 40 mg L^{-1} do AM.

Analisando o gráfico da FIGURA 30 podemos notar o maior desempenho fotocatalítico do óxido dopado com N, o qual degradou 88% do AM, próximo a degradação do corante catalisada pelo TiO_2 P25, que foi de 92%. É importante notar que a taxa de degradação do AM na fotólise utilizando radiação de luz visível foi muito baixa, de 9%, e que o óxido dopado com B apresentou um bom desempenho, com uma taxa de degradação de 65%, quando comparado ao TiO_2 puro e dopado com Ag, sendo as taxas de degradação de 60% e 42%, respectivamente.

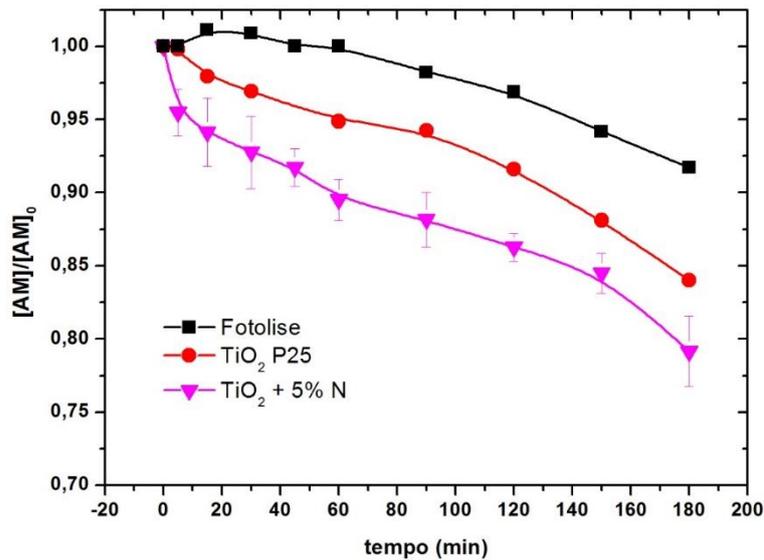
FIGURA 29: Curvas de degradação de AM utilizando o Simulador Solar $[\text{AM}]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$



A FIGURA 31 mostra a degradação do AM utilizando um filtro no simulador solar que permitiu apenas a passagem de luz visível. Os resultados apresentados são da fotólise direta, a fotocatalise com TiO_2 P25 e a fotocatalise com TiO_2 dopado com N. Analisando o gráfico, pode-se verificar que o TiO_2 dopado com N foi mais eficiente na catálise do AM quando a solução é irradiada apenas por luz visível, mostrando que a dopagem com N deslocou para absorção na região visível do espectro eletromagnético em relação ao TiO_2 P25. HURUM, et.al., 2003 relatou em seu estudo

que a presença da fase cristalina rutila do TiO_2 P25 amplia a gama fotoativa do óxido para a região do visível (a 410 nm), apresentando assim uma pequena atividade fotocatalítica quando irradiado por comprimentos de onda da faixa de luz visível.

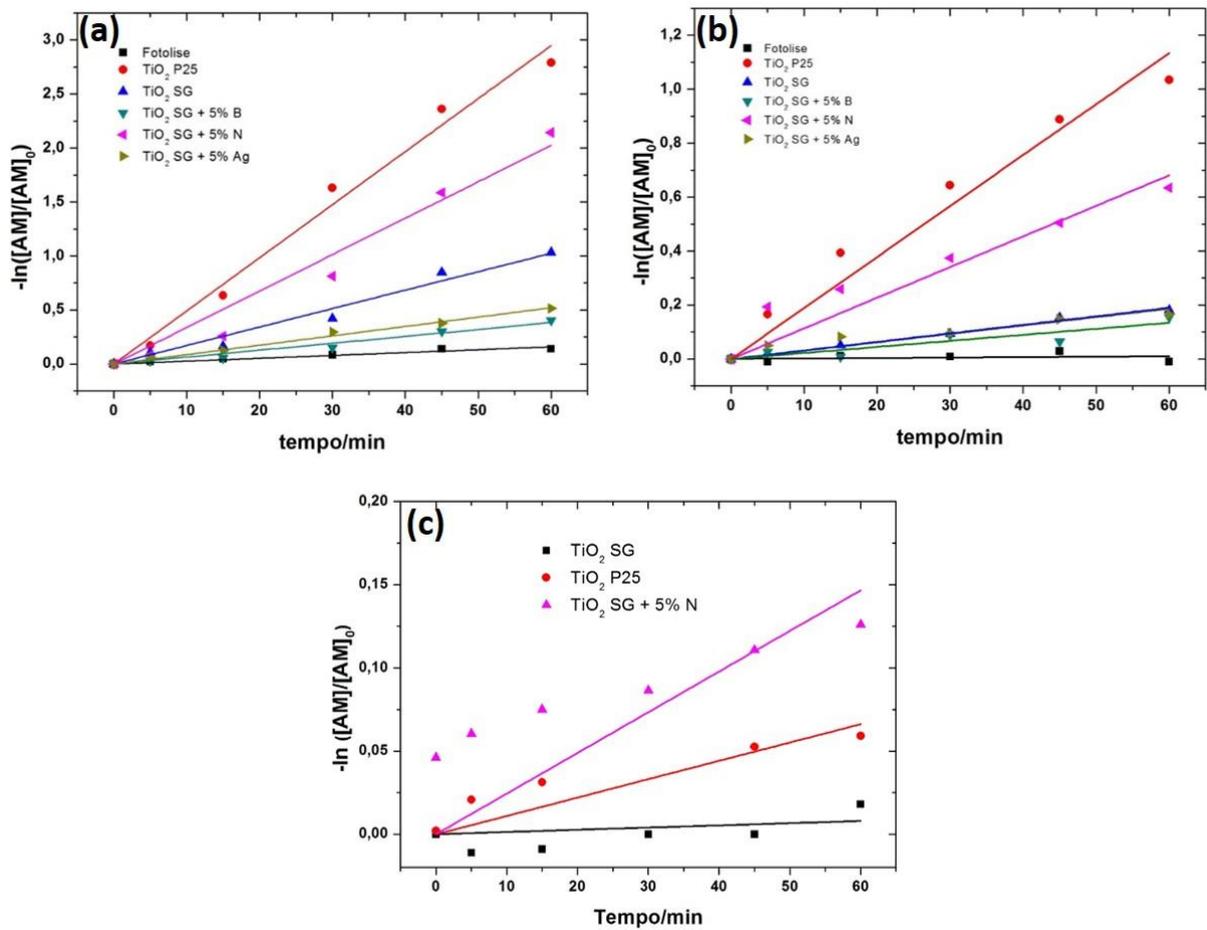
FIGURA 30: Curvas de degradação de AM utilizando o Simulador Solar com filtro, sob irradiação de luz visível $[\text{AM}]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{catalisador}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$



4.5. ESTUDO DA CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO AM

Para analisar a taxa de remoção do AM nas diferentes condições experimentais, construiu-se um gráfico de $-\ln([\text{AM}]/[\text{AM}]_0)$ versus o tempo de degradação do AM com os catalisadores irradiados por luz UV (FIGURA 32A), e por luz visível sem filtro (FIGURA 32B) e com filtro (FIGURA 32C). A partir da regressão linear da curva deste gráfico foi obtida a constante cinética de pseudo-primeira ordem (k).

FIGURA 31: Cinética da degradação do AM utilizando o (A) Reator de luz UV e (B) Simulador Solar sem filtro (c) Simulador solar com filtro.



Os parâmetros da cinética de degradação são apresentados na TABELA 9.

TABELA 9: Parâmetros da cinética de degradação do AM utilizando o Reator UVABC e o Simulador Solar com e sem filtro

Catalisador	k (min)			%Degradação		
	Reator UV-ABC	Simulador solar	Simulador solar c/ filtro	Reator UV-ABC	Simulador solar	Simulador solar c/ filtro
Fotólise	$2,6 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-4}$	37%	9%	9%
	R = 0,997					
TiO₂ P25	$4,91 \times 10^{-2}$	$1,89 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-3}$	99%	92%	16%
	R = 0,993	R = 0,983	R=0,9196			
TiO₂ SG	$1,70 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-3}$	-	89%	60%	-
	R = 0,986	R = 0,996				
TiO₂ + B	$6,4 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	-	73%	65%	-
	R = 0,983	R = 0,899				
TiO₂ + N	$3,80 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$2,44 \times 10^{-3}$	98%	88%	21%
	R = 0,981	R = 0,960	R=0,8334			
TiO₂ + Ag	$8,7 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	-	52%	42%	-
	R = 0,996	R = 0,946				

Os resultados da cinética de degradação do AM confirmaram que o a dopagem do óxido com N se mostrou mais eficiente do que a dopagem com B e Ag, pois apresentou uma maior degradação do corante quando irradiado tanto por luz UV quanto por visível, sendo muito próxima a velocidade do TiO₂ P25.

Como descrito na literatura, os contaminantes não-metálicos foram encontrados para ser mais eficiente em comparação com a maior parte dos ions metálicos, devido a menor formação de centros de recombinação (ETACHERI, 2015). O nitrogênio aumenta a formação de espécies de Ti³⁺ do TiO₂, e pode agir com armadilha do elétrons foto gerados na banda de condução e impedir a recombinação dos pares elétron-lacuna (CAVALCANTE, 2015). Portanto, o aumento da espécie Ti³⁺

melhora a atividade fotocatalítica, que é evidente a partir dos espectros de XPS (FIGURA 24) que mostram a formação dessa espécie.

O tamanho de cristalito e área superficial específica são os parâmetros eficazes na atividade do catalisador. A grande melhoria na atividade fotocatalítica da amostra de $\text{TiO}_2/5\%N$ pode ser atribuída também a redução de tamanho do cristal e do tamanho de partícula, que acelera a transferência do transportador de carga superficial, conseqüentemente diminuindo a probabilidade de recombinação dos pares de elétron-lacuna (ELGHNIJI, 2012). Q redução de tamanho de partícula também aumenta a área da superfície e a absorção de AM.

Pode ser visto que a contante de velocidade (k) segue a ordem: TiO_2 P25 > $\text{TiO}_2 + 5\% N$ > TiO_2 puro SG > $\text{TiO}_2 + 5\%$ de Ag > $\text{TiO}_2 + 5\%$ de B. Estes resultados corroboram que a melhor catalisador sintetizado para a remoção do AM foi o TiO_2 dopado com 5% de N. Comparado com TiO_2 P25, que, comprovado por muitos estudos, têm uma elevada atividade fotocatalítica, o $\text{TiO}_2 + 5\% N$ sintetizado mostrou ser um fotocatalisador eficiente.

5 CONCLUSÕES

Foram sintetizados novos fotocatalisadores pelo método sol gel para aplicação em fotocatalise. A dopagem dos óxidos com B, N ou Ag foi feita visando uma melhora da atividade fotocatalítica. Os óxidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de reflectância difusa.

Não houve grandes variações nos valores da energia de band gap dos novos fotocatalisadores em relação ao TiO_2 P25. A dopagem com B apresentou estrutura cristalina de dupla fase, anatase e rutilo, o óxido puro, dopado com N e Ag apresentaram 100% de fase anatase.

Através da aplicação dos novos catalisadores na degradação do corante azul de metileno, foi possível ver que a eficiência catalítica varia conforme o dopante, sendo que a dopagem com N se mostrou tão eficiente quanto o referencia, TiO_2 P25, degradando 98,5% do poluente orgânico utilizando o reator UV. A dopagem com B e Ag leva a uma maior degradação do AM comparada a fotólise, porém não se mostrou mais eficiente do que o óxido puro sintetizado. O TiO_2 dopado com nitrogênio também, apresentou a maior taxa de remoção do AM, igual a 37,7%,

Além disso, o TiO_2 dopado com N foi eficiente utilizando o simulador solar na degradação do AM, e se mostrou mais eficiente do que o TiO_2 P25 quando irradiado om luz visível, o que revelou que a dopagem deslocou a faixa de absorção do óxido para comprimentos de onda de luz visível.

Esses resultados mostraram que a síntese pelo método sol-gel de óxido de titânio dopado é um método simples e produz catalisadores com alta eficiência na remoção de compostos orgânicos, além da sua eficiência na degradação quando exposto a radiação solar o que leva a um menor custo do processo de fotocatalise.

6. REFERÊNCIAS

Água no planeta. Disponível em: < <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=97>>. Acesso em: 26 de junho de 2016.

AHMAED, S.; RASUL, M. G.; BROWNB, R.; HASHIB, M. A.; e Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**. v. 92, p.311 - 330, 2011.

AHUJA, S. Monitoring Water Quality.Pollution Assessment, Analysis and Remediation,**Elsevier B. V.**, 2013.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O.; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica 48**, v. 305, 2002

AMIM, S. A.; PAZOUKI, M.; HOSSEINNIA, A.; Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against E. coli. **Powder Technology**, v. 196 p. 241-245, 2009.

ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOU, I.; A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water research**, v. 53, p. 215-234, 2014.

ARDEJANI, F. D.; BADI; K., LIMA, N. Y.;SHAFAEI, S. Z.; MIRHABIBI, A. R.; Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, pag.730-737, 2008.

BAKAR, S. A.; BYZYNSKI, C.; RIBEIRO, C.; Synergistic effect on the photocatalytic activity of N-doped TiO₂ nanorods synthesised by novel route with exposed (110) facet. **Journal of Alloys and Compounds**, v.666, p. 38 - 49 , 2016.

BAKAR, S. A.; RIBEIRO, C.; Low temperature synthesis of N-doped TiO₂ with rice-like morphology through peroxo assisted hydrothermal route: Materials characterization and photocatalytic properties. **Applied Surface Science**, v.377, p. 121-133, 2016.

BRAUN, A. M. MAURETTE, M. T.; OLIVEIROS, E. **Photochemical Technology Chischester**. John Wiley, 1991.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. **Academic Press**, San Diego, 1990

CABRITA, T. M. P.; **Processos físico-químicos de tratamento de águas residuais industriais: estado da arte e novas fronteiras**. f. 112, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre- Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidades de Lisboa, 2013.

CAMPOS, B. G.; et. al.; Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials** , p 9, 2016.

CAVALCANTE, R. P.; DANTAS, R. F.; BAYARRI, B.; GANZÁLEZ, O.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S.; MACHULEK JR, A.; Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol. **Catalysis Today**, v.252, p. 27–34, 2015.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R.; O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, p. 913-921, 2003

CHANG, C.; CHEN, J, HSU, T.; LIN, C.; CHAN, C.; Photocatalytic properties of porous TiO₂/Ag thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 1743–1747, 2008.

CHAUDHURIA, H.; DASHA, S.; GHORAIB, S.; PALB, S.; SARKARA, A.; SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous médium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, p.157–166, 2016.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y.; Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

CLEMENTINO, M. R. A.; NETO, P. J. R.; ALENCAR, R. B.; Carbono orgânico total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Rev. Bras. Farm.**, v. 89(1), 2008

CRİŞANA, M.; DRĂGANA, N.; CRİŞANA, D.; LANCULESCUB, A.; NIŢOIC, I.; OANCEAD, P.; TODANA, L.; STANA, C.; STĂNICĂ, N.; The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO₂ structure of sol–gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study. **Ceramics International** v. 42, p. 3088–3095, 2016.

CULLITY, B. D.; **Elements of x-ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company Inc, Canadá, 1978.

DAO, Y. H.; LAAT, J. D.; Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric-nitritotriacetate complexes at neutral pH. **Water research**. v. 45, p. 3309 e 3317, 2011.

DASH, B. **Competitive Adsorption of dyes (congo red, methylene blue, malachite green) on Activated Carbon**. f. 36, Monografia para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química - Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Índia , 2010.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; **Microscopia Eletrônica De Varredura - Aplicações e preparação de amostras**, Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores, EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DIAS, M.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; fotodegradação do antibiótico enrofloxacin em meio aquoso: efeito de biosurfactantes gerados a partir de resíduos urbanos. **III Symposium on agricultural and agroindustrial waste management**, São Paulo, 2013.

DIEBOLD, U.; The surface Science of titanium dioxide, *Surface Science Reports: Science Direct*, v.48, p.53-299, 2003.

Estádio Nacional de Brasília inicia instalação da membrana da cobertura. [internet], 2013. Disponível em <http://www.agenciabrasilia.df.gov.br/2013/02/20/membrana-da-cobertura-do-estadio-foto/>

ETACHERIA, V.; VALENTINC, C. D.; SCHNEIDERD, J.; BAHNEMANND, D.; PILLAI, S. C.; Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v. 25, p. 1–29, 2015.

Elghniji, K.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Sol-gel reverse micelle preparation and characterization of N-doped TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of methylene blue in water under visible light **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 18, p. 178-182, 2012.

FAN, J.; ZHAO, Z.; XUE, Y.; YIN, S.; Solvothermal synthesis of different phase N–TiO₂ and their kinetics, isotherm and thermodynamic studies on the adsorption of methyl Orange. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 470, p. 229–236, 2016.

FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. *Journal of Applied Crystallography*, v.27, p. 892-900, 1994.

FUJIWARA, K.; DELIGIANNAKIS, Y.; SKOUTELIS, C. G.; PRATSINIS, S. E.; Visible-light active black TiO₂-Ag/TiO_x particles. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 154–155, p. 9–15, 2014.

GAYA, U, I.; ABDULLAH, A. H.; 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, p. 1–12, 2008.

GIANNAKAS, A. E.; ANTONOPOULO, M.; DAIKOPOULOS, C.; DELIGIANNAKIS, Y.; KONSTANTINO, I.; Characterization and catalytic performance of B-doped, B–N co-doped and B–N–F tri-doped TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.184, p. 44–54, 2016.

GIANNAKAS, A. E; SERISTATIDOU, E.; DELIGIANNAKIS, Y.; KONSTANTINO, I.; Photocatalytic activity of N-doped and N–F co-doped TiO₂ and reduction of chromium(VI) in aqueous solution: An EPR study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132– 133, p. 460– 468, 2013.

GOEL, N. K.; KUMAR, V.; MIRSA, N.; VARSHNEY, L. Cellulose based cationic adsorbent fabricated via radiation grafting process for treatment of dyes waste water. *Carbohydrate Polymers*, v. 132, p. 444–451, 2015.

GOMES, L. E.; **Síntese, caracterização e estudo da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Ta₂O₅**. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2016.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de Filmes Finos Obtidos por Deposição de Vapor Químico Assistido de Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIID)**. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre - Universidade Estadual Paulista Júlio De Mesquita Filho, Sorocaba, 2012.

GONZÁLEZ, V. R.; PINEDA, F. M. M.; ANGEL, P. D.; CUCHILLO, V.; GÓMEZ, R.; Sol-gel and impregnated prepared silver TiO₂ semiconductors as photocatalysts for the UV decomposition of 2,4-D: a comparative study of the preparation method. *J Sol-Gel Sci Technol*, v. 59, p. 57–62, 2011.

GUERRINE, G. L.; Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO_x monitoring results. *Construction and Building Materials*, v. 27, p. 165–175, 2012.

GUMY, D.; RINCON, A. G.; HAJDU, R.; PULGARIN, C. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study. *Solar Energy*, v.80, p.1376–1381, 2006.

HENDERSON, M. A., A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surface Science Reports*, v.66, p.185–297, 2011.

HETEM, J. G.; PEREIRA, J. V.; **Radiação Eletromagnética**. Apostila: Observatórios Virtuais Fundamentos de Astronomia, p. 41-49, 2010.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HUANG, J.; WANG, X.; HOU, Y.; CHEN, X.; WU, L.; WANG, X.; FU, X.; Synthesis of functionalized mesoporous TiO₂ molecular sieves and their application in photocatalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, p. 543–552, 2008.

HURUM, D.C.; AGRIOS, A. G.; GRAY, K A.; RAJH, T.; THURNAUER, M. C.; Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, p. 4545-4549, 2003.

INTURI, A. N. R.; BONINGARI, T.; SUIDAN, M.; SMIRNIOTIS, P. G.; Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y,Ce, and Zr) doped TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.144, p. 333– 342, 2014.

IOANNOU, L. A.; HAPESHI, E.; VASQUEZ, M. I.; MANTZAVINOS, D.; FATTA-KASSINOS, D.; Solar/TiO₂ photocatalytic decomposition of b-blockers atenolol and propranolol in water and wastewater. **Solar Energy**, v. 85, p. 1915–1926, 2011.

IVANOVA, T. HARIZANOVA, A., KOUTZAROVA, T.; VERTRUYEN, B. Optical and structural characterization of TiO₂ films doped with silver nanoparticles obtained by sol–gel method. **Optical Materials**, v. 36, p 207–213, 2013.

JAFARI, Z.; MOKHTARIAN, N.; HOSSEINZADEH, G.; FARHADIAN, M.; FAGHIHI, A.; SHOJAIE, F.; Ag/TiO₂/freeze-dried graphene nanocomposite as a high performance photocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Energy Chemistry**, v.25, p.393–402, 2016.

KADAM, A.N.; DHABBE, R.S.; KOKATE, M.R.; GAIKWAD, Y.B.; GARADKAR, K.M.; Preparation of N doped TiO₂ via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of Malathion. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.133, p. 669–676, 2014.

KALANTARI, K.; KALBASI, M.; SOHRABI, S.; ROYAEE, J.; Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light. **Ceramics International**. , 2016.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment international**, v.35, p.402–417, 2009.

KONSTANTINOOU, I. K., SAKKAS, V. A.; ALBANIS, T. A.; Photocatalytic degradation of the herbicides propanil and molinate over aqueous TiO₂ suspensions: identification of intermediates and the reaction pathway. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 34, p. 227–239, 2001.

LEAL, C. S. M.; **Solubilidade de Corantes Azo**. f. 81, Dissertação de Mestrado - Universidade Da Beira Interior, Covilhã, 2011.

LEE, M.; HONG, S.; MOHSEMI, M. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂–Ag particles with sol–gel method using reduction agente Man Sig Lee. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.242, p.135–140, 2005.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, p. 671-698, 1993.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, p. 671-698, 1993.

LI, H.; HAO, Y. LUA, H.; LIANG, L.; WANGA, Y.; QUI, J.; SHI, X.; WANG, Y.; YAO, J.; A systematic study on visible-light N-doped TiO₂ photocatalystobtained from ethylenediamine by sol–gel method. **Applied Surface Science**, v. 344, p. 112–118, 2015.

LIANG, L.; YULIN, Y.; XINRONG, L.; RUIGING, FRAN.; YAN, S.; SHUO, L.; LINGYUN, Z.; XIAO, F.; PENGXIAO, T.; WENZHI, Z.; YAZHEN, W.; LIGUN, M.; A direct synthesis of B-doped TiO₂ and its photocatalytic performance on degradation of RhB. **Applied Surface Science**, v.265,p.36– 40, 2013.

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

LIU, N.; CHEN, X.; ZHANG, J.; SCHWANKA, J. W.; A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. **Catalysis Today**. v. 225, p. 34– 51, 2014.

LOFRANO, G.; RIZZO, L.; GRASSI, M.; BELGIORNO, V.; Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, **Fenton and photo-Fenton processes**. **Desalination**. v. 249, p. 878–883, 2009.

LOOURES, C. C. A.; **Estudo da Aplicação de UV/F ENTON (Fe²⁺/H₂O₂) no Tratamento de Efluentes de Laticínio**. Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre - Universidade De São Paulo, Lorena, 2011.

MACHULEK, JR. A.,; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic POLLUTANTS. IN: PUZYN, T.; MOSTRAG-SZLICHTYNG, A. editors. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm **Convention-Environmental and Analytical Update**. Rijeka:InTech; p. 271-92, 2012.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; BRAUN, B.; MALDONADO, M. I.; Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. **AppliedCatalysis B: Enviromental**, v. 17, p. 347-356, 1998.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v.147, p.1–59, 2009.

MALISKA, A. M. **Apostila: Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012

MARTÍNEZ, C.; VILARIÑO, S.; FERNÁNDEZA, M. I.; FARIA, J.; CANE, L. M., SANTABALAA, J. A.; Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.142–143, p. 633– 646, 2013.

MAZIERSKI, P.; NISCHK, M.; GOLKOWSKA, M.; LISWSKI, W.; GAZDA, M.; WINIARSKI, M. J.; KLIMCZUK, T.; ZALESKA-MEDYNSKA, A.; Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 77–88, 2016.

MIKHAYLIN, S.; BAZINET, L.; Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 34–56, 2016.

MOON, O.M.; KANG, B.-C.; LEE, S.-B.; BOO J.-H. Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method. **Thin Solid Films**, v. 465, p. 164-169, 2004.

NOGUEIRA, M. V. **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol**. Dissertação - Instituto de Química de Araraquara Universidade Estadual Paulista UNESP, Araraquara/SP, 2014.

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, 2015.

PARAMÉ, J.; BRITO, J.; Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, V.15, p.55-62, 2010

PELAEZ, M.; et. al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.21, p.331–349, 2012.

QUIÑONES, D. H.; REY, A.; ÁLVARES, P. M.; BELTRÁNA, F. J.; PUMA, G. L.; Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 74–81, 2015.

QUIÑONES, D. H.; REYA, A.; ÁLVAREZA, P. M.; BELTRÁNA, F. J.; PUMA, G. L.; Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 74–81, 2015.

RAMOS, D. D.; BEZERRA, P. C. S., QUINA, F. H., DANTA, R. F.; CASAGRANDE, G. A.; OLIVEIRA, S. C.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, L. C. S.; FERREIRA, V. S., OLIVEIRA, S. L.; MACHULEK JR, A.; Synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂/Ag for use in photodegradation of methylviologen, with kinetic study by laser flash photolysis. **Environ Sci Pollut Res**. V. 22(2),p. 774-83, 2014.

RIBEIRO, K.; **Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para a degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton**. Tese para obtenção do Título de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RIETVELD, H. M. J. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v.2, p. 65-71, 1969.

RYCZKOWSKI, J. IR spectroscopy in catalysis. **Catalysis Today**, v. 68, p. 263–381, 2001.

SABANA, N.; MURUGANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. ano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes N. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258 p. 124–132, 2006.

SACCO, O.; VAIANO, V.; SANNINO, D., CIAMBELLI, P.; Visible light driven mineralization of spiramycin over photostructured N-doped TiO₂ on up conversion phosphors. **Journal of Environmental Sciences**. p. 9, 2016.

SALUNKHE, V., MEER, P. F., KORTE, D., SEGATCHIAN, J., GUTIÉRREZ, L.; Development of blood transfusion product pathogen reduction treatments: A review of methods, current applications and demands **Transfusion and Apheresis Science**, v. 52, p. 19–34, 2015.

SHARMA, K. S.; SANGHI R.; Advances in Water Treatment na Pollution Prevention. India, **Springer**, 2012r

SHARMA, S. K.; Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater. **Research Trends and Applications**. Wiley, 2015.

SHEN, J.; LI, Y.; HE, J.; On the Kubelka-Munk absorption coefficient. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 187-188, 2016.

SIEGEL, J. A.; SAUKKO, P.J.; **Encyclopedia of Forensic Sciences**. Academic Press, 2 edition, p. 2250, 2013.

SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J. E.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5 edição. Bookman, Porto Alegre, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J.; CROUCH, S. R.; Principles of Instrumental Analysis Thomson Higher Education, 6^o Ed., 2007.

SPASIANOA, D.; MAROTTAA, R.; MALATO, S. B.; IBANEZ, P. F.; DI SOMMAC, I.; Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 90–123, 2015.

Stengl V.; Housková V.; Bakardjieva S.; Murafa N. Photocatalytic activity of boron-modified titania under UV and visible-light illumination. **ACS Appl.Mater. Interfaces**, v.2, p. 575-580, 2010.

SUNG-SUH, H. M.; CHOI, J. R.; RAH, J. H.; KOO, S. M.; BAE, Y. C.; Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, p.37–44, 2004.

Modern Chemical Techniques, [internet]. Disponível em : <http://media.rsc.org/Modern%20chemical%20techniques/MCT4%20UV%20and%20visible%20spec.pdf>. Acesso em 19 de junho 2016.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. [internet], 2004. Disponível em <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 26 junho 2016.

TISA, F.; RAMAN, A. A. A. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: **A review. Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 260-275, 2014.

Tryba B. , Piszcz, M., Morawski, A. W. Photocatalytic and self-cleaning properties of Ag-doped TiO₂. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, p. 5–8, 2010.

VALENTIN, C. D.; FINAZZI, E.; PACCHIONI, G.; SELONI, A.; LIVRAGHI, S.; PAGANINI, M. C.; GIAMELLO, E.; N-doped TiO₂: Theory and experimente, **Chemical Physics**, v. 339, p. 44–56, 2007.

VENKATACHALAM, N.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V.; Sol–gel preparation and characterization of nanosize TiO₂: Its photocatalytic performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, p. 454–459, 2007.

VITOUSEK, P. M.; MOONEY, H. A.; LUBCHENCO, J.; MELILO, J. M.; Human Domination of Earth's Ecosystems Peter M. Vitousek. **Science**. v. 277, p. 494 – 499, 1997.

WANG, Y.; HE, Y.; LAI, Q.; FAN, M. Review of the progress in preparing nano TiO₂: An important environmental engineering material. **Journal of Environmental Sciences**, v.26, p.2139–2177, 2014.

WANG, C.; WANG, F.; XU, M.; ZHU, C.; FANG, W.; WEI, Y.; Electrocatalytic degradation of methylene blue on Co doped Ti/TiO₂ nanotube/PbO₂ anodes prepared by pulse electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 759, p. 158–166, 2015.

WANG, W.; CHEN, J.; GAO, M.; HUANG, Y.; ZHANG, X.; YU, H.; Photocatalytic degradation of atrazine by boron-doped TiO₂ with a tunable rutile/anatase ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 195, p. 69–76, 2016a.

WANG, Y.; WU, Y.; YANG, H.; XUE, X.; LIU, Z.; Doping TiO₂ with boron or/and cerium elements: Effects on photocatalytic antimicrobial activity. **Vacuum**. v. 13, p. 58-64, 2016b.

WATTS J. F.; WOLSTENHOLME J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, Wiley, 2nd edition, 2003.

YANG, H.; AN, T.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J.; LUO, H.; GUO, X. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs. **Journal of Hazardous Materials**, v.179, p.834–839, 2010^a

ZAGHBANI, N.; HAFIANE, A.; DHAHBI, M.; Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**. v. 55, p. 117–124, 2007.

ZALESKA, A.; SOBCZAK, J. W.; GRABOWSKA, E.; HUPKA, J.; Preparation and photocatalytic activity of boron-modified TiO₂ under UV and visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, p. 92–100, 2008.

ZHANG, L.; TAN, O. Y.; LIMA, C. K.; TSE, M. S.; TAN, O. K.; CHANG, A. W. C.; N-TiO₂-coated polyester filters for visible light—Photocatalytic removal of gaseous toluene under static and dynamic flow conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 4, p. 357–364, 2016.

ZHAO, D.; YU, Y.; CAO, Y.; CAO, C.; WANG, J.; WANG, E.; CAO, Y.; The existing states of doped B³⁺ ions on the B doped TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 67–71, 2015.

ZHAO, Y. F.; LI, C.; LU, S.; LIU, R. X.; HU, J. Y.; GONG, Y. T.; NIU, L. Y.; Electronic, optical and photocatalytic behavior of Mn, N doped and co-doped TiO₂: Experiment and simulation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 235, p. 160–168, 2016.

ZUO, S.; JIANG, Z.; LIU, W.; CHEN, Q.; LIU, X.; Synthesis and Characterization of Urchin-like Mischcrystal TiO₂ and Its Photocatalysis. **Materials Characterization**, v. 96, p. 177–182, 2014.

7. APENDICE

7.1. ACTINOMETRIA QUÍMICA

A actinometria química é aplicada para medir a taxa de incidência de fótons em um reator fotoquímico de geometria específica e para um domínio espectral luminoso bem definido (BRAUN et al., 1991). A absorção fotônica está ligada diretamente com a reação de um e um determinado composto, após a absorção de luz em uma faixa específica e conhecida de comprimentos de onda

Desse modo, foi utilizado o fluxo de fótons da lâmpada utilizada nos experimentos de degradação foi determinado por actinometria com ferrioxalato de potássio 0,15 mol L⁻¹ (BRAUN et al., 1991).

O experimento foi feito utilizando uma solução complexante contendo 1,10-fenantrolina 0,01 mol L⁻¹ (Sigma-Aldrich), em meio de tampão acetato de sódio/ácido acético 0,5 mol L⁻¹. Colocou-se 10 mL desta solução em tubos revestidos com papel alumínio. No reator fotoquímico foi adicionado à solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol L⁻¹ (preparada a partir de ácido oxálico (Vetec) e nitrato férrico (Vetec)). Antes de ligar a lâmpada, uma alíquota foi coletada e iniciou-se o processo após a lâmpada ser acionada, coletando assim alíquotas em tempos pré-determinados, por um período de 10 minutos. Adicionou-se 0,1 mL das amostras coletadas do reator em 10 mL da solução complexante, deixando em repouso por 1 hora, formando o complexo tris(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺ ([Fe(fen)₃]²⁺) que absorve em 510 nm.

Na presença do íon oxalato (C₂O₄²⁻), o Fe³⁺ em solução forma a espécie [Fe(C₂O₄)]⁺ (Equação 19): Após isto, foi realizada a leitura espectrofotométrica do complexo formado tris(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺ ([Fe(fen)₃]²⁺) em 510 nm (RIBEIRO, 2009).



A partir da Equação 20, obtém-se a expressão para cálculo da potência radiante incidente no reator fotoquímico

$$L_{incidente} = \frac{\left(\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t}\right)_{exp} \tilde{N}}{\sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \Phi_{Ac,\lambda} T_{\lambda}}{E_{f,\lambda}} \right]} = \frac{\left(\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t}\right)_{exp} \tilde{N}}{\sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) \Phi_{Ac,\lambda} T_{\lambda}}{hc/\lambda} \right]} \quad (20)$$

Onde,

$S_{e\lambda}$: corresponde à potência radiante relativa da lâmpada para cada λ ;

T_{λ} : é a transmitância do material da parede do poço em que se insere a lâmpada;

$E_{f,\lambda}$: é a energia de um fóton de λ (J fóton⁻¹), calculada pela Lei de Planck ($E_{f,\lambda} = hc/\lambda$), sendo h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s⁻¹);

c : é a velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ ms⁻¹) e

\tilde{N} : é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

A taxa de incidência de fótons, P_0 , é calculada pela Equação 20:

$$P_0 = \sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} T_{\lambda}}{E_{f,\lambda}} \right] L_{incidente} \quad (20)$$

Por meio da fotólise da solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (80 W), foi obtido um gráfico que apresenta a taxa de formação de Fe^{2+} (FIGURA 33). A partir dos dados obtidos nesse gráfico, calculou-se a taxa de incidência de fótons (P_0) da lâmpada utilizada nos experimentos de Degradação, através da Equação 20, obtendo-se o valor de $3,7134 \times 10^{19}$ fótons s⁻¹.

FIGURA 32: Taxa de formação de Fe^{2+} produzido pela fotólise (lâmpada de vapor de mercúrio 80 W) de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

