

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" Câmpus de Sorocaba

Ciências Ambientais

MARIANA BIZARI MACHADO DE CAMPOS

DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES A PARTIR DE ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS COM LANTANÍDEOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE VINÍCOLAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ambientai

clenci

Sorocaba

2022



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" Câmpus de Sorocaba

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em **Ciências Ambientais**

MARIANA BIZARI MACHADO DE CAMPOS

DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES A PARTIR DE ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS COM LANTANÍDEOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DE VINÍCOLAS

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa

chencio

PROGRAMA DE PÓS-GRADÚAÇÃO em

Sorocaba

2022

ambientai

Campos, Mariana Bizari Machado de

C198d

Desenvolvimento de fotocatalisadores a partir de óxidos metálicos dopados com lantanídeos para o tratamento de efluentes de vinícolas / Mariana Bizari Machado de Campos. -- Sorocaba, 2022 163 p. : il., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba Orientador: André Henrique Rosa

 Águas residuais Purificação. 2. Catálise. 3. Semicondutores dopados. 4. Indústria Vinícola. 5. Recuperação e remediação ambiental. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Desenvolvimento de fotocatalisadores a partir de óxidos metálicos dopados com lantanídeos para o tratamento de efluentes de vinícolas

AUTORA: MARIANA BIZARI MACHADO DE CAMPOS ORIENTADOR: ANDRÉ HENRIQUE ROSA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE ROSA (Participaçao Virtual) Departamento Engenharia Ambiental / Instituto de Ciencia e Tecnologia Campus de Sorocaba Unesp

Prof^a. Dr^a. EMANUELLA MARIA BARRETO FONSECA (Participaçao Virtual) Câmpus São Roque / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP)

ano factino aling

Prof. Dr. MARCO AURELIO CEBIM (Participaçao Virtual) Departamento de Química Analítica, Fisico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. FÁBIO LANER LENK (Participaçao Virtual) Câmpus São Roque / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP)

lean diolen to be trui

Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS (Participação Virtual) Departamento de Engenharia Ambiental / Unesp - Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de Sorocaba

Sorocaba, 01 de fevereiro de 2022

Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de Sorocaba -Av Tres de Março, 511, 18087180, Sorocaba - São Paulo http://www.sorocaba.unesp.br/#//pos-graduacao/pos-ca/pagina-inicial/CNPJ: 48031918003573.

Dedico este trabalho ao meu filho Leonardo, amor da minha vida e ao meu esposo Felipe, meu companheiro e maior incentivador.

Dedico também aos meus pais Mario (em memória) e Heliana, pelo amor incondicional e apoio aos estudos; e às minhas irmãs, por todo carinho e companheirismo. Vocês são as razões da minha vida! Amo mais que tudo e por toda eternidade!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus, por me dar forças para enfrentar todas as adversidades dessa vida. Em especial, por me permitir renascer com o nascimento do meu filho, ter saúde para estar ao lado da minha família e poder realizar um dos meus maiores objetivos profissionais que é a defesa dessa tese.

Em segundo lugar, agradeço aos meus dois grandes amores: meu filho Leonardo, razão da minha vida, e meu esposo Felipe, por todo carinho, amor, companheirismo, paciência e incentivo durante todo tempo que estamos juntos, por cuidar do nosso Leo nos meus momentos de ausência e por sempre me incentivar a ser uma pessoa melhor.

Á minha família, em especial minha mãe Heliana, por todo amor, dedicação e por não medir esforços na minha educação, me apoiando sempre em minhas atividades profissionais, deixando o conforto do seu lar em plena pandemia para cuidar do Leo enquanto eu estava me dedicando a este trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Henrique Rosa pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, por toda ajuda, confiança e paciência durante esses quatro anos.

Aos meus amigos/colegas de laboratório: Dani, Claudinha, Ignácio, João, Santiago e Erik, pelo companheirismo e apoio ao longo desse tempo.

Aos meus amigos do IFSP-São Roque: Nathália, Márcia, Luiz Felipe, Leonardo, Manu, Marite, Jean, Renan e Fábio, pela amizade, apoio, pelos momentos de discussão e de descontração.

Ao Prof. Dr. Ricardo dos Santos Coelho, meu grande amigo e ex-diretor do IFSP-São Roque, que viabilizou o uso dos laboratórios do IFSP para o desenvolvimento da parte prática dessa pesquisa.

Aos técnicos de Laboratório do IFSP, Ramieri, Maira e especialmente Ricardinho, pela compreensão e ajuda com as atividades práticas desenvolvidas no laboratório.

Ao IFSP-São Roque, minha segunda casa, pela possiblidade de flexibilização da minha Jornada de Trabalho e posterior afastamento remunerado para a realização dessa pesquisa.

À técnica de laboratório da Unesp-Sorocaba, Suzan Lessa, por toda ajuda e paciência nas análises de Carbono Orgânico total.

Aos técnicos, docentes e demais funcionários da Unesp-Sorocaba, especialmente do programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, pela oportunidade de fazer parte do corpo discente desse programa e poder desenvolver essa pesquisa.

Às pesquisadoras Camila, Mariana e Elaine Cristina Paris pela ajuda com as análises de FTIR, Reflectância Difusa e DRX realizadas na Embrapa-São Carlos.

Ao LMA-IQ-Unesp Araraquara pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura para análise das amostras sintetizadas nessa pesquisa.

À Vinícola XV de Novembro, em especial ao enólogo e ex- aluno Márcio Dal'Osto pelo fornecimento do efluente vinícola utilizado no presente trabalho.

À FAPESP (Processo 2018/20326-1) pelo apoio financeiro na compra de reagentes para a execução da pesquisa.

À Profa. Dra. Emanuella Maria Barreto Fonseca e ao Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim por todas as contribuições e sugestões importantes no exame geral de qualificação.

À banca examinadora dessa tese que aceitou prontamente o convite de participar e contribuir para com este trabalho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para concretização dessa pesquisa.

de CAMPOS, M. B. M. **Desenvolvimento de fotocatalisadores a partir de óxidos metálicos dopados com lantanídeos para o tratamento de efluentes de vinícolas**. 2022. 163 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais). Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba – UNESP. Universidade Estadual Paulista, 2022.

RESUMO

O vinho é uma bebida alcoólica milenar amplamente consumida em todo mundo. No Brasil existem mais de 74 mil hectares de produção vitivinícola, espalhados em 6 regiões de produção. Dentre as cidades produtoras do Estado de São Paulo, destacase São Roque, que vem apresentando um crescimento desse setor produtivo. No entanto, a geração de resíduos sólidos e líguidos provenientes desse setor vêm se tornando uma preocupação local. No caso dos efluentes líquidos, estes apresentam alto teor de matéria orgânica, especialmente polifenóis, o que dificulta o uso de tratamentos convencionais. Assim, este projeto visou desenvolver fotocatalisadores a partir da síntese de óxidos metálicos (TiO₂ e CeO₂) puros e dopados com lantanídeos (Pr e Tb), que sejam eficientes no tratamento dos efluentes vinícolas. As amostras obtidas foram tratadas termicamente (500 e 900°C) e caracterizadas estrutural, morfológica e espectroscopicamente (DRX, FTIR, DRS, MEV-FEG e EDS). Os resultados indicaram que os métodos de síntese escolhidos foram eficientes, resultando nas dopagens de interesse. Para as amostras de TiO₂ tratadas a 500°C, verificou-se que a presença do dopante favoreceu a redução da cristalinidade e a formação de TiO₂ da fase anatase, além de apresentarem absorção no UV e band gaps próximos a 3,20 eV. As amostras tratadas a 900°C apresentaram a fase rutilo e a formação de fase secundária, sendo por este motivo, descartadas para os testes fotocatalíticos. Já as amostras de CeO2 pura e dopadas, apresentaram estrutura cristalina do tipo fluorita, redução do band gap, além de absorção no visível, característica dos íons Pr⁴⁺ e/ou Tb⁴⁺. Devido maior cristalinidade observada a 900°C, estas amostras foram escolhidas para os testes fotocatalíticos. Posteriomente, a atividade fotocatalítica das amostras escolhidas foi investigada diante da degradação do azul de metileno e do ácido gálico, sob excitação de radiação UV e solar. Para o azul de metileno, observou-se uma redução da atividade fotocatalítica a medida que o % de lantanídeo aumenta, além de melhor desempenho das amostras guando excitadas por radiação solar, especiamente as de TiO₂ puro e as com pequenos % de dopante. No degradação do ácido gálico, as amostras de TiO₂ (puro e/ou dopagens) apresentaram resultados superiores às amostras de CeO2, além de melhor eficiência fotocatalítica a medida que o % de dopante aumenta, o que pode ser explicada pela capacidade quelante do lantanídeo diante desse composto fenólico. Por fim, realizouse a caracterização físico-química do efluente vínícola fornecido por vínícola local e o tratamento fotocatalítico do efluente usando os óxidos sintetizados. O efluente vinícola apresentou pH ácido, grande quantidade de sólidos, altos valores de DQO, de COT e concentração significativa de compostos fenólicos, confirmando seu potencial nocivo e a necessidade de tratamento. Após o tratamento fotocatalítico, verificou-se redução considerável na DQO (de 50 a 60%) e no COT (de 30 a 40%) especialmente nas amostras com maior % de dopante excitadas por radiação solar. Tais resultados indicaram que os óxidos obtidos nesse trabalho são capazes de degradar parte dos compostos orgânicos presentes, apresentando potencial para aplicação no tratamento desse tipo de efluente, especialmente se combinados a tratamentos convencionais.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea. TiO₂. CeO₂. Dopagem. Lantanídeos. Efluente vinícola.

de CAMPOS, M. B. M. **Development of photocatalysts from metal oxides doped with lanthanides for the treatment of winery effluents**. 2022. 163 f. Thesis (PhD in Environmental Sciences). Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba – UNESP. Universidade Estadual Paulista, 2022.

ABSTRACT

Wine is an age-old alcoholic beverage consumed worldwide. In Brazil there are more than 74 thousand hectares of wine production, spread across 6 production regions. Among the producing cities in the State of São Paulo, São Roque stands out, which has been growth in this productive sector. However, the generation of solid and liquid waste from this sector is becoming a local concern. In case of liquid effluents, they have a high content of organic matter, especially polyphenols, which difficult the use of conventional treatments. Thus, this project aimed to develop photocatalysts from the synthesis of pure metallic oxides (TiO₂ and CeO₂) and doped with lanthanides (Pr and Tb), which are efficient in the treatment of winery effluents. The samples obtained were thermally treated (500 and 900°C) and structurally, morphologically and spectroscopically characterized (XRD, FTIR, DRS, SEM and EDS). The results shows that the chosen synthesis methods were efficient, resulting in the dopings of interest. For TiO₂ samples treated at 500°C, it was found that the presence of the dopant favored the reduction of crystallinity and the formation of TiO₂ in the anatase phase, in addition showed UV absorption and band gaps close to 3.20 eV. The samples treated at 900°C showed the rutile phase and the formation of secondary phase, and for this reason, they were discarded for photocatalytic tests. The pure and doped CeO2 samples, on the other hand, showed a fluorite-type crystalline structure, band gap reduction, in addition to visible absorption, characteristic of Pr⁴⁺ and/or Tb⁴⁺ ions. Due to the greater crystallinity observed at 900°C, these samples were chosen for photocatalytic tests. Afterwards, the photocatalytic activity of the chosen samples was investigated against the degradation of methylene blue and gallic acid, under excitation by UV and solar radiation. For methylene blue, a reduction in photocatalytic activity was observed as the % of lanthanide increased, in addition to a better performance of the samples when excited by solar radiation, especially those with pure TiO₂ and those with a small % of dopant. In the degradation of gallic acid, TiO₂ samples (pure and/or doping) showed better results than CeO₂ samples, in addition to better photocatalytic efficiency as the % of dopant increases, which can be explained by the lanthanide chelating capacity against this phenolic compound. Finally, the physicochemical characterization of the wine effluent supplied by local winery and the photocatalytic treatment of the effluent using the synthesized oxides were carried out. The winery effluent showed acid pH, large amount of solids, high values of COD, TOC and significant concentration of phenolic compounds, confirming its harmful potential and the need of treatment. After the photocatalytic treatment, there was a considerable reduction in COD (50 to 60%) and TOC (30 to 40%), especially in samples with higher % of dopant excited by solar radiation. These results indicated that the oxides obtained in this work are capable of degrading part of the organic compounds present, showing potential for application in the treatment of this type of effluent, especially if associated with conventional treatments.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis. TiO₂. CeO₂. Doping. Lanthanides. Winery eflluent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural dos ácidos orgânicos presentes no vinho27
Figura 2: Estrutura química de compostos fenólicos presentes no vinho28
Figura 3: Fluxograma de vinificação dos diferentes tipos de vinho, com destaque para as etapas nas quais há geração de efluentes e resíduos sólidos
Figura 4: Princípio de funcionamento de um fotocatalisador
Figura 5: Estruturas cristalinas do TiO2
Figura 6: Estruturas cristalinas dos (a) CeO ₂ e (b) Ce ₂ O ₃ . O Ce está representado pela cor preta e o de O pela cor cinza41
Figura 7: Esquema ilustrativo contendo as principais etapas de síntese do TiO ₂ puro e dopado50
Figura 8: Esquema ilustrativo das principais etapas de síntese do CeO ₂ puro e dopado51
Figura 9: DRX do TiO ₂ comercial e das amostras puras sintetizadas pelo método sol- gel e tratadas termicamente a 500 e 900°C55
Figura 10: DRX das amostras agrupadas em ordem crescente de % de dopante, para o Pr com tratamento térmico de 500°C (a) e 900°C (b); e para o Tb a 500°C (c) e 900°C (d)
Figura 11: DRX das amostras puras e codopadas com Pr e Tb, calcinadas a (a) 500°C e (b) 900°C58
Figura 12: Espectros FTIR do TiO ₂ comercial e dos TiO ₂ sintetizados e calcinados a 500 e 900°C59
Figura 13: Espectros IV das amostras agrupadas em ordem crescente de % de dopante, para o Pr com tratamento térmico de 500°C (a) e 900°C (b); e para o Tb a 500°C (c) e 900°C (d)
Figura 14: FTIR das amostras puras e codopadas com Pr e Tb, calcinadas a (a) 500°C e (b) 900°C63
Figura 15: Espectros UV-VIS do TiO ₂ comercial e dos TiO ₂ sintetizados pelo método sol-gel e calcinados a 500 e 900°C (a) DRS e (b) Absorção por Kubelka-munk, fornecido pelo equipamento
Figura 16: Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) absorção, com magnificação de 400 a 600 nm, para as amostras dopadas com Pr tratadas a 500°C e espectros de (c) reflectância difusa e de (d) Absorção, com magnificação de 400 a 600 nm para as dopagens com Pr tratadas a 900°C

Figura 17: Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção, com magnificação de 400 a 550 nm, para as amostras dopadas com Tb, tratadas a 500°C e espectros de (c) reflectância difusa e de (d) Absorção para as dopagens com Tb tratadas a 900°C......66 Figura 18: Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção, com magnificação de 400 a 600 nm, para as amostras codopadas com Pr e Tb, tratadas a 500°C e espectros de (c) reflectância difusa e de (d) Absorção, com magnificação de 400 a 600 nm, para as codopagens a 900°C68 Figura 19: MEV do TiO₂ S500.(a) micrografia com magnificação de 5.000x: (b) micrografia com magnificação de 80.000x; (c) EDS e (d) histograma de distribuição Figura 20: MEV das amostras TiO₂ 0,5% Pr S500 (1), TiO₂ 1%Pr S500 (2), TiO₂ 3% Pr S500 (3) e TiO₂ 5%Pr S500 (4), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x e (c) EDS71 Figura 21: MEV das amostras TiO₂ 0,5% Tb S500 (1), TiO₂ 1%Tb S500 (2), TiO₂ 3%Tb S500 (3) e TiO₂ 5%Tb S500 (4). (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x e (c) espectro EDS72 Figura 22: MEV das amostras TiO₂ 1%Pr1%Tb S500 (1), TiO₂ 3%Pr3%Tb S500 (2), e TiO₂5%Pr5%Tb S500 (3), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação Figura 23: DRX do CeO₂ comercial e das amostras puras sintetizadas tratadas a 500 Figura 24: DRX das amostras puras e dopadas com Pr, calcinadas a (a) 500°C; (b) Figura 25: DRX das amostras puras e dopadas com Tb, calcinadas a (a) 500°C; (b) Figura 26: DRX das amostras puras e codopadas, calcinadas a (a) 500°C; (b) 900°C; com maior magnificação a (c) 500°C e (d) 900°C. Figura 27: Espectros FTIR do CeO₂ comercial e dos CeO₂ sintetizados pelo método da precipitação homogênea via termólise da uréia, e calcinados a 500 e 900°C.....78 Figura 28:Espectros IV das amostras agrupadas em ordem crescente de % de dopante, para o Pr com tratamento térmico de 500°C (a) e 900°C (b); e para o Tb a Figura 29: FTIR das amostras puras e codopadas com Pr e Tb, calcinadas a (a) 500°C e (b) 900°C......81 Figura 30: Espectros UV-VIS do CeO₂ comercial e das amostras puras sintetizadas e calcinados a 500 e 900°C (a) DRS e (b) Absorção por Kubelka-munk, fornecido pelo equipamento......82

Figura 31: Espectros UV-VIS de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção para as amostras com Pr, tratadas a 500°C e espectros de (c) reflectância difusa e de (d) Absorção, para as dopagens com Pr tratadas termicamente a 900°C
Figura 32:Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção para as dopagens com Tb, tratadas a 500°C e espectros de (c) reflectância difusa e de (d) Absorção, para as dopagens tratadas a 900°C
Figura 33: Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção para as codopagens com Pr e Tb, tratadas a 500°C, de (c) reflectância difusa e (d) Absorção para as amostras tratadas a 900°C
Figura 34: MEV do CeO ₂ S900.(a) micrografia com magnificação de 5.000x; (b) micrografia com magnificação de 80.000x; (c) EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas
Figura 35: MEV das amostras CeO ₂ 0,5%Pr S900 (1), CeO ₂ 1%Pr S900 (2), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x, (c) espectro EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas
Figura 36: MEV das amostras CeO ₂ 3%Pr S900 (1), CeO ₂ 5%Pr S900 (2), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x, (c) espectro EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas
Figura 37: MEV das amostras CeO ₂ 0,5%Tb S900 (1), CeO ₂ 1%Tb S900 (2), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x, (c) espectro EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas92
Figura 38: MEV das amostras CeO ₂ 3%Tb S900 (1), CeO ₂ 5%Tb S900 (2), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x, (c) espectro EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas93
Figura 39: MEV das amostras CeO ₂ 1%Pr1%Tb S900 (1), CeO ₂ 3%Pr3%Tb S900 (2) e CeO ₂ 5%Pr5%Tb S900 (3) (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x, (c) espectro EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas.
Figura 40: Estrutura química do (a) corante azul de metileno e (b) ácido gálico98
Figura 41: Esquema ilustrativo (a) e Imagens da caixa fotocatalítica fechada (b) e aberta (c)102
Figura 42: Curva de calibração para o azul de metileno105
Figura 43: Curva de calibração para o ácido gálico106
Figura 44: Resultados de eficiência das amostras de TiO ₂ na degradação do azul de metileno quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar108
Figura 45: Ct/Co versus t de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo azul de metileno e as amostras de TiO ₂

Figura 46: Gráficos de -In(Ct/Co) versus tempo de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo azul de metileno e as amostras de TiO ₂ 110
Figura 47: Resultados de eficiência das amostras de CeO2 na degradação do corante azul de metileno quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar
Figura 48: Ct/Co versus tempo (t) de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo azul de metileno e as amostras de CeO2
Figura 49: Gráficos de -ln(Ct/Co) versus tempo de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo azul de metileno e as amostras de CeO ₂ 115
Figura 50: Resultados de eficiência das amostras de TiO2 na degradação do ácido gálico quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar118
Figura 51: Ct/Co versus tempo (t) de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo ácido gálico e as amostras de TiO ₂ 120
Figura 52: Gráficos de -ln(Ct/Co) versus tempo de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo ácido gálico e as amostras de TiO ₂ 120
Figura 53: Resultados de eficiência das amostras de CeO2 na degradação do ácido gálico quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar125
Figura 54: Ct/Co versus tempo (t) de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo ácido gálico e as amostras de CeO2126
Figura 55: Gráficos de -ln(Ct/Co) versus tempo de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo ácido gálico e as amostras de CeO ₂ 126
Figura 56: Imagens do efluente vinícola (a) bruto (a) e (b) filtrado em membrana de 0,45 μm131
Figura 57: Resultados de eficiência das amostras de TiO2 na degradação dos CFT do efluente vinícola quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar
Figura 58: Resultados de eficiência das amostras de CeO ₂ na degradação dos CFT do efluente vinícola quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos tratamentos físico-químicos e biológicos 34
Tabela 2: Potencial padrão de redução (Eº) de espécies oxidantes
Tabela 3: Características dos lantanídeos estudados no presente trabalho44
Tabela 4: Reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos puros e dopados48
Tabela 5: Equipamentos e materiais utilizados nas sínteses 48
Tabela 6: Amostras de TiO2 obtidas e a descrição/condições de síntese50
Tabela 7: Amostras de CeO2 obtidas e a descrição/condições de síntese52
Tabela 8: <i>Band gap</i> (Eg) das amostras pura e dopadas tratadas a 500 e 900°C69
Tabela 9: Band gap do CeO2 puro e das amostras dopadas tratadas a 500 e 900°C
Tabela 10: Tamanho das partículas e desvio padrão para as dopagens com Pr91
Tabela 11: Tamanho das partículas e desvio padrão para as dopagens com Tb94
Tabela 12: Tamanho das partículas e desvio padrão para as amostras codopadas com Pr e Tb96
Tabela 13: Reagentes utilizados nos ensaios com azul de metileno e ácido gálico 100
Tabela 14: Equipamentos utilizados nos ensaios com azul de metileno e ácido gálico
Tabela 15: Valores calculados a partir da curva de calibração do azul de metileno
Tabela 16: Valores calculados a partir da curva de calibração do ácido gálico107
Tabela 17: Valores de R ² , k _{ap} E % eficiência na degradação do azul de metileno para as amostras de TiO ₂ puras ou dopadas111
Tabela 18: Quadro comparativo dos artigos da literatura com este estudo112
Tabela 19: Valores de R ² , k _{ap} e % eficiência na degradação do azul de metileno para as amostras de CeO ₂ puras ou dopadas116
Tabela 20: Quadro comparativo dos trabalhos da literatura com esse estudo117
Tabela 21: Valores de R ² , k _{ap} E % eficiência na degradação do ácido gálico para as amostras de TiO ₂ puras ou dopadas121
Tabela 22: Quadro comparativo dos trabalhos da literatura com os obtidos nesteestudo para fotodegradação do ácido gálico123

Tabela 24: Reagentes utilizados na caracterização e no tratamento do efluente ...130

Tabela 25: Equipamentos utilizados na caracterização e tratamento do efluente...130

Tabela 26: Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização do efluente ... 132

Tabela 27: Resultados obtidos na caracterização físico-química do efluente135

Tabela 28: Resultados de % de remoção de cor, CFT, DQO e COT obtidos para o efluente vinícola após o tratamento fotocatalítico com as amostras de TiO₂141

Tabela 29: Comparativo dos trabalhos da literatura com os obtidos neste estudo para fotodegradação do efluente vinícola utilizando a fotocatálise heterogênea143

Tabela 30: Resultados de % de remoção de cor, CFT, DQO e COT obtidos para o efluente vinícola após o tratamento fotocatalítico com as amostras de CeO₂......147

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AG= ácido gálico

Au= ouro

Ag= prata

- BC = banda de condução
- BiO₃= trióxido de bismuto
- BV = banda de valência
- Ct= concentração em determinado tempo
- Co= concentração no tempo zero
- Ca2+= cátion cálcio divalente

Ce= cério

Ce3+=cátion cério trivalente

Ce4+= cátion cério tetravalente

CeO₂ = dióxido de cério

Ce₂O₃= sesquióxido de cério

CdS= sulfeto de cádmio

- CFT = compostos fenólicos totais
- CIO⁻ = ânion hipoclorito
- Cl₂= gás cloro
- cm= centímetro

Co= cobalto

- CO₂= dióxido de carbono
- CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COT=Carbono Orgânico Total
- COV= compostos orgânicos voláteis

Cu= cobre

- Cu2+= cátion cobre divalente
- DQO = Demanda Química de Oxigênio
- DBO = Demanda bioquímica de oxigênio
- DRX = Difratometria de Raios X
- DRS = Espectroscopia de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa
- EMBRAPA = Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- E° = potencial padrão de redução

 E_g = energia de gap (*band gap*)

eV = elétron volt.

EDS = Espectroscopia de energia dispersiva

e⁻ = elétron

Eu³⁺ = cátion európio trivalente

Eu²⁺ = cátion európio divalente

EAG= equivalente em ácido gálico

F= fluor

Fe²⁺ = cátion ferro divalente

Fe³⁺ = cátion ferro trivalente

 $Fe_2O_3 =$ óxido de ferro

FTIR = espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

G= óxido de grafeno

 $g.L^{-1} = grama por litro$

Gd = gadolínio

h = hora

h⁺= lacuna positiva/buraco

H⁺ = Cátion hidrogênio

H₂O= água

HO₂•= radical peridroxil

HO• = radical hidroxila

 $HO^{-} = hidroxila$

H₂O₂= peróxido de hidrogênio

IFSP= Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

IV = infravermelho

Kap= constante aparente da velocidade

K+= cátion potássio

Kg= quilograma

L= litros

La= lantânio

LaCoO₃= óxido de lantânio e cobalto

Ln= lantanídeo

Ln3+= íon lantanídeo trivalente

LOD= limite de detecção

LOQ= limite de quantificação

Lu= lutécio

- MEV-FEG = Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo
- Mg²⁺ = cátion magnésio divalente
- mg.L⁻¹= miligrama por litro
- min = minutos
- N = nitrogênio
- Na⁺ = cátion sódio
- Nd³⁺ = cátion neodímio trivalente
- NH4OH= hidróxido de amônio
- nm = nanômetros
- O = oxigênio
- O₂ = gás oxigênio
- O₃ = gás ozônio
- O²⁻ = ânion oxigênio
- O2^{•-} = radical superóxido
- OIV= Organisation of Vine and Wine
- P = fósforo
- Pd= paládio
- pH = Potencial hidrogeniônico
- PMS: peróximonosulfato
- PANI= polianilina
- POA = Processos oxidativos avançados
- pOH = Potencial de liberação de OH-
- Pr = praseodímio
- Pr³⁺ = cátion praseodímio trivalente
- Pr4+ = cátion praseodímio tetravalente
- rpm = rotações por minuto
- R² = coeficiente de correlação linear
- SINDUSVINHO = Sindicato da Indústria do vinho de São Roque
- Sm= samário
- SP= São Paulo
- SO₂ = dióxido de enxofre ou anidrido sulforoso
- S₂O₈²⁻= Persulfato

t= tempo

Te= térbio

Te³⁺ = cátion térbio trivalente

Te⁴⁺ = cátion térbio tetravalente

Ti = titânio

TiO₂ = Dióxido de Titânio

US = ultrasom

UV = região do espectro electromagnético ultravioleta

UV-VIS = ultravioleta e visível

VIS = visível

W = watts

WO3 = trióxido de tungstênio

Xe = Xenônio

Yb²⁺ = cátion itérbio divalente

Z = número atômico

ZnO = óxido de zinco

ZnS = sulfeto de zinco

Zr= zircônio

 λ = comprimento de onda

 $\lambda_{máx}$ = comprimento de onda máximo

v = estiramento

v_s = estiramento simétrico

vas= estiramento assimétrico

 π = deformação angular assimétrica fora do plano

 δ = deformação angular simétrica no plano

% = percentual

°C= grau celsius

 μ m = micrômetros

>=maior

<= menor

~= aproximadamente

APRESENTAÇÃO	23
CAPÍTULO 1: CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA	24
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	24
1.2 VINHOS: PRODUÇÃO, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E GERAÇÃO DE EFLUENTES	26
1.2.1 Produção de vinhos no Brasil	26
1.2.2 Composição Química do vinho	26
1.2.3 Processo de vinificação	29
1.2.4 Efluente vinícola: características e tratamentos convencionais	31
1.2.4.1 Características físico-químicas	31
1.2.4.2 Processos de Tratamento	33
1.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	35
1.3.1 Fotocatálise heterogênea	37
1.3.1.1 TiO ₂ : Características e aplicações	39
1.3.1.2 CeO ₂ : Características e aplicações	40
1.3.1.3 Lantanídeos: Características Gerais e aplicações	43
1.4 OBJETIVOS	45
1.4.1 Objetivo Geral	45
1.4.2 Objetivos específicos	45
CAPÍTULO 2: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PUROS E	
DOPADOS COM PRASEODÍMIO E/OU TÉRBIO	46
2.1 Introdução	46
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS	48
2.2.1 Reagentes e equipamentos	48
2.2.2 Síntese dos óxidos Puros e dopados com Pr e/ou Tb	49
2.2.2.1 TiO ₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb	49
2.2.2.2 CeO ₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb	51
2.2.3 Técnicas de Caracterização	52
2.2.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)	52
2.2.3.2 Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho com	
Transformada de Fourier (FTIR)	53

SUMÁRIO

2.2.3.3	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por
reflectâr	ncia difusa (DRS)53
2.2.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de
Campo	(MEV-FEG)54
2.2.3.5	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)55
2.3 Resul	TADOS E DISCUSSÃO55
2.3.1 TiO	2 puro e dopados com Pr e/ou Tb55
2.3.2 Ce	O₂ puro e dopados com Pr e/ou Tb74
2.4 Conc	LUSÕES DO CAPÍTULO96
CAPÍTULO 3:	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS ÓXIDOS OBTIDOS FRENTE A
DEGRADAÇÃ	O DO AZUL DE METILENO E DO ÁCIDO GÁLICO98
3.1 Intro	DUCÃO
3.2 Mater	riais e Métodos
3.2.1 Rea	agentes e equipamentos100
3.2.2 Otii	nização das condições de análise101
3.2.2.1	Curva de calibração do azul de metileno101
3.2.2.2	Curva de calibração do ácido gálico101
3.2.2.3	Construção de reator fotocatalítico adaptado102
3.2.2 Ativ	vidade fotocatalítica das amostras103
3.2.3.1	Fotocatálise excitada por radiação UV artificial103
3.2.3.2	Fotocatálise excitada por radiação solar104
3.2.3.3	Fotólise104
3.2.3.4	Cálculo da eficiência das amostras como fotocatalisadores104
3.3 Resul	_TADOS E DISCUSSÃO105
3.3.1 Otii	mização das condições de Análise105
3.3.1.1	Curva de calibração do azul de metileno105
3.3.1.2	Curva de calibração do Ácido gálico106
3.3.2 Ativ	vidade fotocatalítica das amostras diante do Azul de metileno107
3.3.2.10	Desempenho fotocatalítico do TiO ₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb107
3.3.2.20	Desempenho fotocatalítico do CeO2 puro e dopado com Pr e/ou Tb 113
3.3.3 Ativ	vidade fotocatalítica das amostras diante do Ácido gálico117
3.3.3.1E	Desempenho fotocatalítico do TiO2 puro e dopado com Pr e/ou Tb117
3.3.3.2D	Desempenho fotocatalítico do CeO2 puro e dopado com Pr e/ou Tb 124

3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO128
CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE VINÍCOLA E
POSTERIOR TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO129
4.1 Introdução129
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS130
4.2.1 Reagentes e equipamentos130
4.2.2 Coleta do efluente vinícola e sua caracterização físico-química131
4.2.3 Tratamento fotocatalítico do efluente vinícola e posterior caracterização
do efluente
4.2.3.1 Fotocatálise excitada por radiação UV artificial133
4.2.3.2 Fotocatálise excitada por radiação solar133
4.2.3.3 Fotólise134
4.2.3.4 Cálculo da eficiência do tratamento fotocatalítico134
4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO135
4.1.1 Caracterização físico-química do efluente vinícola
4.1.2 Tratamento fotocatalítico do efluente vinícola
4.1.2.1Desempenho fotocatalítico do TiO2 puro e dopado com Pr e/ou Tb139
4.1.2.2Desempenho fotocatalítico do CeO2 puro e dopado com Pr e/ou Tb 145
4.2 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO149
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS150
REFERÊNCIAS153

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho é apresentado na forma de capítulos para permitir melhor entendimento e compreensão do leitor sobre as etapas experimentais desenvolvidas e resultados obtidos. O primeiro capítulo é uma breve revisão da literatura sobre a temática proposta, contendo os principais conceitos relacionados à Produção de vinhos no Brasil, características do efluente produzido por esse setor produtivo e quais são os tipos de tratamento convencionais para esse tipo de efluente. Como o trabalho propõe o desenvolvimento de catalisadores, a revisão abrange também os Processos Oxidativos Avançados (POA), especialmente a Fotocatálise heterogênea, os semicondutores TiO₂ e CeO₂, e o uso de Lantanídeos como dopantes. O segundo capítulo aborda a síntese e caracterização dos óxidos de titânio (TiO₂) ou cério (CeO₂) puros e dopados com os íons lantanídeos Praseodímio e/ou Térbio, utilizando diferentes porcentagens do dopante (0,5; 1; 3 e 5%), em diferentes temperaturas de calcinação (500 e 900°C). O respectivo capítulo reúne também as técnicas de Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR), Difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS), Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) que foram utilizadas para caracterização espectroscópica, estrutural e morfológica das amostras obtidas. O terceiro capítulo reúne o estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos puros e dopados, discutidos no capítulo anterior, diante da degradação do corante azul de metileno e do composto fenólico padrão ácido gálico, quando excitados por radiação Ultravioleta (UV) e por radiação solar. O quarto capítulo reúne a caracterização físico-química do efluente vinícola, fornecido por vinícola local em período de vindima, e o tratamento fotocatalítico do efluente utilizando os óxidos obtidos (anteriormente escolhidos), bem como as possíveis implicações do uso desse tratamento nas características físico-químicas do efluente. Por fim, no quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões gerais obtidas pelo trabalho e as perspectivas futuras dessa pesquisa.

CAPÍTULO 1: CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

1.1 Introdução Geral

Considerada uma das bebidas alcoólicas mais antigas da história da humanidade, o vinho é resultante exclusivamente do processo de fermentação do mosto de uvas frescas, no qual o açúcar presente nessa fruta é transformado em etanol (LUCAS e PERES, 2011).

No Brasil, atualmente existem mais de 74 mil hectares de terra dedicados à área de produção vitivinícola, divididos entre seis principais regiões, dentre as quais encontra-se a região leste do estado de São Paulo, que compreende os municípios de São Roque, Jundiaí, Louveira, Vinhedo, dentre outros (MELLO e MACHADO, 2021). No município de São Roque, existem atualmente 18 produtores rurais do setor vitivinícola, que movimentam a economia da cidade e dos munícípios vizinhos (SINDUSVINHO, 2021). O crescimento deste segmento vem favorecendo o desenvolvimento da economia da região, porém a geração de quantidades significativas de resíduos sólidos e efluentes líquidos, e os impactos negativos desses no ambiente tornaram-se uma grande preocupação para esse setor produtivo.

Os efluentes líquidos resultantes da produção de vinho apresentam características específicas que o diferem de um efluente urbano convencional, como alto teor de matéria orgânica, devido a presença de açúcares muito solúveis, álcoois, ácidos e compostos recalcitrantes de elevado peso molecular (por exemplo, polifenóis, taninos e lenhinas). Geralmente apresentam pH ácido, entre 4 e 5, devido a presença de vários ácidos orgânicos (ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido lático e ácido acético) (KIRZNHER et al., 2008 apud LECHINHOSKI, 2015).

Dentre os diversos processos de tratamento dos efluentes vinícolas destacamse os processos físicos, químicos e biológicos, sendo este último o mais utilizado. No entanto, além das próprias características dos efluentes (como a presença de polifenóis e a acidez), a sua sazonalidade, os custos operacionais elevados do processo e a grande quantidade de lama gerada reduzem a eficiência desse processo (PIRRA, 2005; LECHINHOSKI, 2015). Por ser um efluente de composição complexa e heterogênea, têm sido usual utilizar a combinação de vários processos de tratamento. Desta forma, é crescente o emprego dos processos oxidativos avançados (POA), que consistem na geração de radicais livres, por meio de reações fotocatalisadas, que são capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO₂ e H₂O (SURI et al., 1993). Dentre os processos oxidativos avançados, destaca-se a fotocatálise heterogênea, processo que envolve reações de óxido-redução na superfície de semicondutores excitados por radiação, que irão promover a oxidação dos compostos orgânicos de interesse (SILVA et al., 2010; MARTINS et al., 2007).

Dentre os óxidos semicondutores existentes, o TiO₂ é o semicondutor mais utilizado no processo de fotocatálise, inclusive no tratamente de efluentes, devido suas propriedades como baixo custo, estabilidade química e fotocatalítica, insolubilidade em água, ausência de toxicidade e excitação por radiação UV (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; MARTINS et al., 2007). Além dele, outros semicondutores apresentam características interessantes e potencial em fotocatálise, como é o caso do CeO₂ que, por apresentar *band gap* igual a 2,94 eV, possui excitação em comprimentos de ondas menos energéticos, próximos à região visível do espectro, o que permite um menor gasto energético (MARTINS et al., 2007).

Além disso, estudos mostram que o uso de óxidos dopados com íons metálicos pode alterar a estrutura do semicondutor, seu *band gap* e consequentemente suas propriedades, podendo potencializar sua atividade fotocatalítica (SILVA et al., 2013). Dentre os possíveis dopantes, podemos destacar os lantanídeos, que possuem facilidade de formar complexos com bases de Lewis. Assim, a dopagem de semicondutores com elementos dessa série pode aumentar a adsorção dos poluentes orgânicos sobre a superfície do fotocatalisador, podendo favorecer a sua degradação (ZHANG et al., 2004; XIE et al., 2005).

Desta forma, este trabalho pretende desenvolver fotocatalisadores a partir de TiO₂ e CeO₂ puros ou dopados com íons Lantanídeos que possam ser aplicados com eficiência no tratamento de efluentes vinícolas.

Vale destacar também que a escolha do tema satisfaz uma demanda local visto que, no município de São Roque (SP) os produtores do setor vitivinícola não realizam o tratamento do efluente gerado no seu processo produtivo. Atualmente, os efluentes dessas vinícolas são destinados à Estação de Tratamento de esgotos do Município de Barueri (SP), onde passam por processos de tratamento convencionais e que não atendem as especificidades do respectivo efluente.

1.2 Vinhos: Produção, composição química e geração de efluentes

1.2.1 Produção de vinhos no Brasil

Atualmente, a área de produção vitivinícola no Brasil soma 74.826 mil hectares. Ao todo são 1,1 mil vinícolas espalhadas pelo país, apresentando uma média de 2 hectares de vinhedos por família. Cerca de 70% delas estão localizadas no estado do Rio Grande do Sul e outras 30% dividem-se entre Santa Catarina, Pernambuco, São Paulo, Rio de Janeiro, Paraná, Minas Gerais e Bahia. Ao longo dos anos, o país vem se consolidando como o 5º maior produtor de vinho no Hemisfério sul e certamente vem se destacando como um dos setores produtivos que mais crescem economicamente no mundo todo (MELLO e MACHADO, 2021).

Dentre as regiões produtoras do país, encontra-se a região leste do estado de São Paulo, que compreende os municípios de São Roque, Jundiaí, Louveira, Vinhedo, Atibaia, dentre outros. Nessa região vitivinícola há o predomínio da produção de uvas em pequenas propriedades que se utilizam da mão-de-obra familiar. No município de São Roque existem atualmente 18 empresas ativas do setor vitivinícola que movimentam a economia da cidade e dos munícípios vizinhos (SINDUSVINHO, 2021). O crescimento deste segmento vem favorecendo o enoturismo, permitindo a geração de empregos e o desenvolvimento da economia da região, porém a geração de quantidades significativas de resíduos sólidos e efluentes líquidos, e os impactos negativos dos mesmos no ambiente tornaram-se uma preocupação para esse setor produtivo.

1.2.2 Composição Química do vinho

O vinho é uma bebida alcoólica milenar consumida amplamente em todo o mundo. Trazida ao país por milhares de imigrantes europeus, é resultante exclusivamente da fermentação do mosto de uvas frescas, através de microorganismos, como por exemplo a levedura *Saccharomyces cerevisae*, que transformam o açúcar presente nas uvas em etanol (LUCAS e PERES, 2011).

Essa bebida apresenta composição química complexa, que depende da idade do vinho, das etapas envolvidas no processo de vinificação, das condições de cultivo

e colheita, e especialmente do tipo de uva. Devido aos fatores citados acima, a uva pode apresentar variações no teor de açúcar de 15 a 30%. Os açúcares da uva são quase constituídos exclusivamente de glicose e frutose em proporções sensivelmente iguais no momento da plena maturação. A uva contém traços de sacarose, os quais desaparecem na fermentação (GÓES, 2005). De forma geral, o vinho é constituido por etanol, água, glicerol, alguns ácidos orgânicos e antocianinas, que conferem cor ao vinho tinto.

O etanol e o glicerol são provenientes da fermentação alcoólica. Além deles, o butilenoglicol e o inositol, que possuem propriedades vitamínicas, o metanol, composto tóxico, estão normalmente presentes no vinho (ALI et al., 2010). Os principais ácidos orgânicos (**Figura 1**) encontrados são o tartárico, málico e cítrico, provenientes da uva, e succínico, lático e acético, provenientes da fermentação, sendo o ácido acético o principal responsável pela acidez volátil do vinho.





Fonte: Autoria própria

Os principais constituintes dos sais inorgânicos encontrados no vinho são os ânions sulfato, fosfato, cloreto e sulfito, e, os orgânicos, tartarato, malato e lactato, além de alguns cátions como o Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ e Cu²⁺ (VOGT, 1986 apud MORAES e LOCATELLI, 2010).

Os compostos fenólicos estão presentes principalmente na casca, semente e polpa da uva. São de grande importância para o vinho, pois conferem a ele grande parte do sabor, cor, além de desempenhar a função de proteção da uva contra fungos, bactérias, vírus e radiação solar. Apresentam também ação benéfica à saúde principalmente em razão das propriedades antioxidantes, bactericidas e vitamínicas,

auxiliando na prevenção de doenças cardiovasculares (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

Um dos compostos fenólicos presentes no vinho é o resveratrol, que é encontrado na casca da uva e apresenta atividade bioquímica, agindo como inibidor da coagulação, além de apresentar ação anti-inflamatória, regular o metabolismo lipoproteico e agir como quimiopreventivo (MORAES e LOCATELLI, 2010). Além dele, outros compostos fenólicos como ácidos fenólicos (cumárico, cinâmico, cafeico, ferúlico, tânico e vanílico), flavonóides (quercetina, catequina, malvidina) e taninos estão presentes em grandes quantidades no vinho tinto (BOLZONELLA et al., 2019). A **Figura 2** reune as estruturas químicas de alguns compostos fenólicos presentes no vinho.





Fonte: Autoria própria

O vinho possui também compostos nitrogenados, que apesar de terem menor interferência no seu sabor, são meios nutritivos indispensáveis às leveduras e bactérias. Dentre eles, destacam-se as proteínas, os polipeptídeos e os aminoácidos. Já os ésteres, quando presentes em concentrações elevadas, fazem com que o vinho apresente uma característica deteriorada ou acidificada. Em baixas concentrações são considerados constituintes favoráveis ao aroma (AQUARONE, 2001 apud MORAES e LOCATELLI, 2010).

O teor de aldeídos indica o grau de aeração/oxidação ao qual foi submetido o vinho. Geralmente, o vinho tinto apresenta concentração de aldeídos menor que o vinho branco, em razão da presença de taninos e antocianinas, os quais diminuem a oxidação do etanol e glicerol em aldeídos. Algumas vitaminas encontradas no vinho são a tiamina, riboflavina, ácido pantotênico, piridoxina, entre outras (RIBÉREAU-GAYON et al., 2006).

1.2.3 Processo de vinificação

De maneira geral, o processo de vinificação apresenta as seguintes etapas: recepção de uvas, desengaço e esmagamento, desinfecção, fermentação alcoólica, decantação, maturação, filtração e engarrafamento (LECHINHOSKI, 2015). Abaixo, encontra-se a descrição suscinta dessas etapas, bem como o fluxograma das mesmas (**Figura 3**):

Figura 3: Fluxograma de vinificação dos diferentes tipos de vinho, com destaque para as etapas nas quais há geração de efluentes e resíduos sólidos



Fonte: Adaptado de LECHINHOSKI, 2015; PROCESSO, 2022; OS PROCESSOS, 2022.

<u>Recepção das uvas</u>: Durante o período de vindima (safra), as uvas são transportadas das plantações até as vinícolas. É importante garantir ao longo do transporte, que as uvas cheguem inteiras e a uma temperatura não muito elevada, a fim de evitar uma possível contaminação microbiana pela fermentação natural.

Desengaço e esmagamento: Após a recepção e seleção dos cachos, as uvas passam pelo processo conhecido com desengaço, que consiste na separação das bagas (grão da uva) do engaço. Em seguida, elas são esmagadas (PIRRA, 2005).

Sulfitagem/Sulfitação: Durante o esmagamento das uvas ou durante a decantação que precede a fermentação, é adicionado ao mosto (mistura das uvas esmagadas) certa quantidade de desinfetantes, normalmente o anidrido sulfuroso, SO₂. A aplicação do SO₂ inibe o desenvolvimento de bactérias que atacam os ácidos gerados durante o processo e favorece a dissolução dos ácidos orgânicos presentes nas células vegetais, como o ácido málico. Além de matar microrganismos indesejados, retarda o início da fermentação, paralisando a lactase e tirocinase, enzimas presentes nas uvas apodrecidas, garantindo a qualidade final do vinho.

Fermentação/Maceração/Remontagem: O mosto sulfitado é então enviado para tanques onde se dá início ao processo de fermentação alcoólica. Na fermentação, as leveduras são adicionadas para transformar os açúcares em álcool e CO₂. A maceração, ou seja, o contato das cascas e sólidos com o vinho é que garante a cor, os taninos e o aroma final do produto. Como existe uma tendência de separação dos produtos com menores densidades, torna-se necessário o uso de um sistema de bombeamento de forma a homogeneizar a distribuição das leveduras e da temperatura. Esse processo é conhecido como remontagem. Após a fermentação alcoólica, o enólogo tem a opção de realizar a <u>fermentação malolática</u>, que consiste na transformação do ácido málico em ácido lático, por bactérias, com o principal objetivo de diminuir a acidez do vinho. Como é uma fermentação espontânea, ela pode ser interrompida logo após a finalização da fermentação alcoólica. Essa interrupção pode ser realizada com a adição de SO₂.

<u>Trasfega/Decantação</u>: Após o término da fermentação, os resíduos sólidos, bactérias, leveduras e matéria orgânica se depositam ao fundo do tanque. Para evitar sabores e aromas indesejáveis, o vinho é transferido para outro tanque. Esse processo de transferência é chamado de Trasfega. Com a finalidade de aproveitar o vinho retido no bagaço é realizada a prensagem do mosto.

Estabilização/Filtração/Amadurecimento: Após a fermentação malolática, nos

vinhos tintos, inicia-se o processo de estabilização e acabamento do vinho. Estes processos servem para corrigir o pH, eliminar o dióxido de enxofre e finalizar a precipitação dos sais. Trata-se da estabilização tartárica. Como os cristais decantam no inverno, essa estabilização acontece naturalmente. Para acelerar o processo, resfria-se o vinho até -3°C a -4°C, por um período de 8 a 10 dias, provocando a precipitação dos sais, principalmente do bitartarato de potássio. Após a estabilização, ocorre o processo conhecido como clarificação que pode ser feito de duas maneiras: colagem ou filtração. Na colagem adiciona-se gelatina, bentonita, ou outra substância coagulante capaz de sedimentar, levando consigo as impurezas do produto. Na filtração, o vinho passa por um filtro, onde ficarão as impurezas. O período entre o fim da vinificação e o engarrafamento é conhecido como maturação, esse processo de amadurecimento do vinho pode, basicamente, ser feito em tanques de aço inox ou barris de carvalho, dependendo das características organolépticas (cor, sabor e aroma) desejadas para o tipo de vinho a ser produzido.

Engarrafamento: É a última etapa do processo de produção, onde o vinho é adicionado a garrafas devidamente rotuladas e, posteriormente fechadas com rolhas de cortiça. Geralmente esse processo é feito por máquinas (LECHINHOSKI, 2015).

1.2.4 Efluente vinícola: características e tratamentos convencionais

1.2.4.1 Características físico-químicas

Ao longo de todas as etapas da vinificação (**Figura 3**), utiliza-se um grande volume de água. De acordo com Pirra (2005), para cada 1L de vinho produzido é gerado 1 L de efluente. Segundo Lucas (2009), esta proporção pode variar de 1,3 a 1,5 L de efluente para cada 1L de vinho. Já de acordo com Life (2004 apud LECHINHOSKI, 2015), nas operações de prensagem e esmagamento até a elaboração de 1 L do produto final, são consumidos cerca de 6 L de água.

Esses efluentes são provenientes da limpeza de galões, barris, tanques e garrafas, além da perda de produtos durante as trasfegas e carregam consigo todos os resíduos sólidos e líquidos provenientes desse processo, como é o caso do engaço, cascas, sementes, tartaratos e borras, além dos produtos químicos utilizados para a filtração/tratamento do vinho, como as terras diatomáceas e a bentonita, produtos de limpeza e de desinfecção, utilizados nas lavagens realizadas ao longo do processo

(SOARES et al., 2010).

Assim, o efluente líquido resultante da produção de vinho é caracterizado por conter muitos compostos fenólicos e substâncias corantes, como a Malvidina, antocianina presente na casca da uva. Apresenta então, alto teor de matéria orgânica, resultante da presença desses compostos recalcitrantes de elevado peso molecular (polifenóis), açúcares muito solúveis, álcoois, ácidos orgânicos e uma numerosa população de bactérias e leveduras.

De acordo com Lucas (2009), o valor médio da DQO para esse efluente pode variar de 1200 mg.L⁻¹ a 17900 mg.L⁻¹. Para Pirra (2005) esses valores encontram-se entre 5800 mg.L⁻¹ a 92000 mg.L⁻¹. Serrano et al. (2011) analisaram o efluente de uma pequena vinícola da Espanha, o qual atingiu DQO de 500 a 45000 mg.L⁻¹. Bolzonella et al. (2019) relatam que em épocas de colheita, a DQO pode atingir valores superiores a 35000 mg.L⁻¹.

Como verificado na literatura, há várias faixas de DQO para os efluentes vinícolas e isto se deve principalmente aos diferentes processos produtivos, pois quanto maior o consumo de água para limpeza dos tanques, galões, garrafas e pisos, maior será a diluição do efluente.

Além disso, o efluente em questão apresenta elevados teores de sólidos suspensos totais e reduzidas concentrações de nitrogênio e fósforo (PIRRA, 2005). De acordo com Bolzonella et al. (2019) a concentração de sólidos em suspensão pode variar de 26 a 7660 mg.L⁻¹, com um valor médio de 1262 mg.L⁻¹.

Geralmente apresenta pH ácido, entre 4 e 5, devido a presença dos ácidos orgânicos: ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, ácido lático e ácido acético. E vale ressaltar que as características destes efluentes variam particularmente com a época do ano, as tecnologias de produção adaptadas e a dimensão da vinícola (KIRZNHER et al., 2008 apud LECHINHOSKI, 2015).

Assim, os efluentes vinícolas são considerados produtos altamente poluentes, principalmente nos períodos próximos à vindima. Ao serem lançados no meio ambiente (por exemplo num rio, represa, dentre outros meios) provocam uma redução do nível de oxigênio dissolvido, já que a alta concentração de matéria orgânica será degradada por microrganismos que, durante o seu metabolismo, consomem o oxigênio presente na água, tornando-o indisponível para a fauna (invertebrados e peixes) existente no meio receptor (SILVA, 2015).

Além disso, os elementos nutritivos presentes nesse efluente são utilizados

pelas algas para se multiplicarem, o que se repercute na turvação do meio. A multiplicação das algas impossibilita que a luz solar alcance as plantas aquáticas fotossintéticas, impossibilitando a renovação do oxigênio dissolvido na água e conduzindo à eutrofização do meio aquático. Nos casos mais graves o empobrecimento do meio em oxigênio conduz à morte das plantas e dos peixes por asfixia, com a consequente liberação de substâncias tóxicas e odores desagradáveis (AYPHASSORHO, 1990 apud SILVA, 2015).

Para além dos efeitos já apresentados, a alteração do pH do meio causa também impacto negativo no corpo hídrico receptor, já que dificulta ou inviabiliza a sobrevivência de algumas espécies aquáticas (SILVA, 2015).

1.2.4.2 Processos de Tratamento

No Brasil, os padrões de descarte de efluentes vêm-se apresentando cada vez mais restritivos, o que evidencia a necessidade de um eficiente processo de tratamento antes do seu lançamento nos corpos hídricos. Estes padrões atualmente estão estabelecidos na Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, a qual dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como são estabelecidas as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (BRASIL, 2005); e são complementadas e alteradas pela Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 na qual são dispostas as condições e padrões de lançamento de efluentes (BRASIL, 2011).

Diferentes processos de tratamento podem ser utilizados para os efluentes vinícolas, dentre os quais destacam-se os processos físicos, químicos e biológicos. Vários métodos físico-químicos, tais como adsorção, coagulação/floculação, oxidação e filtração por membranas têm sido testados para reduzir a carga orgânica residual e a cor remanescente após o tratamento biológico dos efluentes vinícolas. Costumam ser eficientes na remoção da cor, porém geram grandes quantidades de lamas, apresentando baixa eficiência na degradação da matéria orgânica já que geralmente limitam-se à transferência dos poluentes de um meio para outro (LUCAS e PERES, 2011).

Em países como a França, Espanha e Itália, que são considerados líderes de produção mundial de vinho, verifica-se o emprego de alta tecnologia para o tratamento dos efluentes, como por exemplo, os sistemas de osmose reversa que, segundo Pirra

(2005), são capazes de apresentar remoção de DQO de 50 a 85%, dependendo da composição do efluente, e remoções totais para cor e turbidez. No entanto, esta técnica apresenta um custo e consumo energético elevados, além de exigir cuidados especiais de limpeza das membranas filtrantes a fim de prolongar a sua duração.

No Brasil, e em outros locais do mundo, como por exemplo Portugal, os sistemas de tratamento mais utilizados para esse tipo de efluente são os constituídos por filtros e reatores biológicos, dentre os quais, têm-se a utilização de digestão anaeróbia e os processos aeróbios. Vários poluentes podem ser totalmente biodegradados pelos microrganismos presentes, o que reduz consideravelmente a matéria orgânica presente no efluente. Infelizmente, nem todos os compostos são biodegradáveis. As águas residuais submetidas à oxidação biológica devem estar livres de substâncias resistentes à biodegradação ou tóxicas para as bactérias (LUCAS e PERES, 2011).

Além das próprias características físico-químicas dos efluentes (algumas desfavoráveis como a presença de muitos compostos orgânicos, polifenóis e a acidez), a sazonalidade do efluente pode inviabilizar o uso de processos biológicos, visto que na alimentação contínua de reatores biológicos e, mesmo em reatores com fluxo intermitente (batelada), a biomassa pode ficar inoperante por um período de tempo acima do recomendável, salvo em algumas condições específicas para tratamentos biológicos anaeróbios. Além disso, os custos operacionais são relativamente elevados e geram grandes quantidades de lamas que devem ser posteriormente eliminadas (PIRRA, 2005; LECHINHOSKI, 2015). A **Tabela 1** resume as principais vantagens e desvantagens dos tratamentos físico-químicos e processos biológicos em questão.

PROCESSO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Digestão Anaeróbia	Relação DQO/N/P apropriada para bactérias anaeróbias, baixa produção de lamas, possível recolha de biogâs	Influência do pH, efluente final com cor, custos de investimento e gestão.
Processos Aeróbios	Eficiente na remoção de DQO e DBO elevados,	Influência do pH, elevados custos operacionais, inibição da biomassa devido à presença de compostos fenólicos, necessária adição de nutrientes.
Tratamentos físico-químicos (Coagulação, floculação, filtração)	Remoção de cor.	Produção de lamas, baixa eficiência na degradação efetiva dos compostos orgânicos.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos tratamentos físico-químicos e biológicos

Fonte: Adaptado de LUCAS e PERES, 2011

Diante das desvantangens apresentadas, e por se tratar de efluentes de composição complexa e heterogênea, têm sido comum a combinação de vários processos de tratamento para garantir uma melhor eficiência no tratamento, e o uso de outros processos como os Processos Oxidativos Avançados.

1.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos de oxidação avançados são métodos eficientes no tratamento de efluentes que apresentam elevada carga orgânica, como é o caso do efluente vinícola. Os POA consistem em reações catalíticas capazes de gerar espécies radicalares altamente oxidantes, em especial o radical hidroxila (HO[•]). Esses radicais livres gerados reagem de forma não seletiva com uma grande variedade de compostos orgânicos, sendo capazes de degradar moléculas orgânicas poluentes a formas inofensivas ao meio ambiente, como CO₂ e H₂O (SURI et al., 1993; FERREIRA e DANIEL, 2004).

A aplicação de POA ao tratamento de efluentes vinícolas é geralmente utilizada para a destruição dos compostos recalcitrantes, como é o caso dos polifenóis, procurando tornar o efluente mais viável para o tratamento biológico (LUCAS et al., 2009).

Dentre as espécies oxidantes, o radical hidroxila é o que apresenta maior potencial padrão de redução (E°), como pode ser observado na **Tabela 2**, podendo levar a destruição de compostos orgânicos presentes nos efluentes (ARAUJO et al., 2016; SHIN et al., 2008).

ESPÉCIE	E° (V)
Radical Hidroxila (HO•)	+ 2,80
Ozônio (O ₃)	+2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	+1,77
Hipoclorito (CIO ⁻)	+1,43
Radical Peridroxil (HO2*)	+1,42
Cloro (Cl ₂)	+1,36
Oxigênio (O ₂)	+1,23

Tabela 2: Potencial padrão de redução (E^o) de espécies oxidantes

Fonte: Adaptado de SHIN et al., 2008

O radical hidroxila pode ser produzido por meio da utilização de radiação ultravioleta ou da presença de agentes oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃), além das diversas possibilidades de combinações entre a radiação e esses agentes oxidantes. Além disso, o radical em questão, pode ser gerado por ultrasom e/ou oxidação eletroquímica (AZBAR et al., 2004). Desta forma, os principais tipos de POA são (ARAUJO et al.,2016): <u>Químicos</u>: processo Fenton; <u>Fotoquímicos</u>: fotocatálise heterogênea, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, foto-Fenton; <u>Sonoquímicos</u>: US, fotocatálise/US, O₃/US, H₂O₂/US, sono-Fenton; <u>Eletroquímicos</u>: oxidação anódica, eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton, sonoeletro-Fenton.

Esses processos apresentam várias vantagens como a combinação com outros processos para pré ou pós-tratamento, resultando em menor custo; condições de temperatura e pressão ambiente; inespecificidade dos processos viabilizando a sua utilização para a degradação de substratos de qualquer natureza química, sejam eles poluentes orgânicos ou espécies inorgânicas; eficiência e versatilidade, pois diversas classes de compostos são completamente destruídos e não apenas transferidas de uma fase para outra; não geram resíduos, com exceção de processos que envolvem precipitação; decomposição dos reagentes oxidantes em espécies inofensivas ao ambiente (FIOREZE et al., 2014).

Como desvantagem têm-se o alto custo da fonte de radiação UV ou US, do agente oxidante, além de consumo de energia elétrica e custo de manutenção, que podem ser solucionados mediante o uso de energia solar, catalisadores de baixo custo e combinação com outros processos de tratamento, desde que não haja interferência no desempenho do processo (ARAUJO et al., 2016).

Vários trabalhos na literatura têm demonstrado a alta eficiência dos POA na degradação dos principais compostos orgânicos presentes no efluente vinícola. Beltran de Heredia et al. (2005) verificaram que a concentração de compostos aromáticos e polifenóis totais nos efluentes vinícolas apresentou uma remoção maior que 90% nos 5 minutos iniciais da reação com reagente de Fenton. Lucas et al. (2009b) combinaram ozônio e peróxido de hidrogênio na presença de radiação UVC (O₃/UV/H₂O₂) e obtiveram uma degradação de 90% da DQO presente no efluente vinícola analisado.

Lucas (2009), usando amostras sintéticas similares ao efluente vinícola, avaliou a capacidade do processo foto-Fenton homogêneo e da fotocatálise heterogênea (com TiO₂) em coletores solares compostos. O processo foto-Fenton mostrou-se mais
eficiente pois permitiu uma remoção de 46% dos compostos orgânicos totais em efluentes simulados contendo vinho diluído e 93% em efluente contendo suco de uva diluído. Com a remoção do etanol presente em efluente composto por uma mistura de vinho e suco de uva, foi possível obter uma remoção de 96% dos compostos orgânicos totais. Tal estudo avaliou também a combinação de dois processos, o uso de um biorreator aerado seguido do processo Fenton no tratamento de águas residuais de uma vinícola. Verificou-se que a combinação dos processos resultou numa redução de 99,5 % no valor de DQO.

Conforme esses dados levantados, observa-se que a fotocatálise heterogênea, em detrimento de outros processos oxidativos avançados, tem sido pouco explorada na remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente vinícola. Desta forma, este trabalho visa estudar o potencial da fotocatálise heterogênea diante de efluente dessa natureza.

1.3.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é um processo induzido pela radiação que envolve reações de oxidação e redução na superfície de semicondutores (catalisadores), as quais irão promover a geração de espécies radicalares capazes de oxidar os compostos poluentes.

Assim, o princípio de funcionamento de um fotocatalisador baseia-se na formação do par buraco/elétron (h⁺/e⁻), através da energia absorvida (radiação UV por exemplo). Ao incidir radiação sobre um semicondutor (**Figura 4**), um elétron da banda de valência (BV) desse material recebe energia suficiente para ser promovido para a banda de condução (BC). Essa promoção resultará na geração do par buraco/elétron (h⁺/e⁻), criando-se sítios oxidantes na banda de valência e sítios redutores na banda de condução. Esses sítios oxidantes e redutores poderão então catalisar reações de degradação dos compostos poluentes presentes na superfície do semicondutor (SILVA et al., 2010; MARTINS et al., 2007). Vale destacar que o espaçamento entre as bandas de valência e de condução é chamada de energia de *gap* ou *band gap* (E₉), e que para um eletrón ser promovido da BV para BC, o semicondutor necessitará receber energia suficiente para transpor o *band gap* desse material.



Figura 4: Princípio de funcionamento de um fotocatalisador.

Fonte: Adaptado de BRITO e SILVA, 2012; NOGUEIRA e JARDIM, 1998

Nesse processo, os radicais hidroxila (HO[•]) podem ser gerados através da reação entre o buraco gerado e a água adsorvida na superfície do semicondutor ou entre o buraco e o grupo hidroxila (HO⁻) adsorvido na superfície do semicondutor, conforme mostrado nas equações (1 e 2) abaixo.

$$h^+ + H_2O_{ads} \longrightarrow HO^+ + H^+$$
 (1)

$$h^+ + OH_{ads} \longrightarrow HO$$
 (2)

A eficiência da fotocatálise depende da competição entre os processos de excitação e o de recombinação do par elétron/buraco, o qual resultará na liberação de calor (NOGUEIRA e JARDIM,1998). Alguns estudos têm mostrado que o mecanismo de degradação não se dá apenas através do radical hidroxila mas também por meio de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio (O2^{•-}, HO2[•]) formadas pela captura de elétrons fotogerados (Equações 3 e 4) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998):

$$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{-}$$
 (3)

$$O_2^{-} + H^+ \to HO_2^{-} \tag{4}$$

Dentre as vantagens de se utilizar a fotocatálise heterogênea estão o amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, possibilidade de uso da radiação solar como fonte ativadora do semicondutor e o possível reúso do fotocatalisador (SURI et al., 1993). Atualmente, existem vários semicondutores utilizados em fotocatálise, como é o caso do TiO₂, ZnO, WO₃, CdS, ZnS, BiO₃, Fe₂O₃ e CeO₂.

1.3.1.1 TiO₂: Características e aplicações

Dentre os semicondutores citados anteriormente, o Dióxido de Titânio é o mais empregado nos processos de fotocatálise, inclusive no tratamento de efluentes, devido algumas de suas propriedades como baixo custo, estabilidade fotocatalítica e química em ampla faixa de pH, fotoatividade sob radiação UV (E_g= 3,2 eV), insolubilidade em água, ausência de toxicidade e possibilidade de reutilização (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; MARTINS et al., 2007).

Esse semicondutor é um dos materiais inorgânicos mais versáteis devido suas propriedades catalítica, elétrica, óptica, eletrônica e fotoquímica, o que tem estimulado cada vez mais a ampla investigação em sua aplicabilidade. Dentre suas aplicações podemos citar: pigmentos, cosméticos, tintas, células fotoeletroquímicas, sensores, células solares, fotocatálise, células fotovoltáicas, dentre outras (CHO et al., 2013; PAULA et al., 2014; HASHIMOTO et al., 2005; NAKATA e FUJISHIMA, 2012; SCHNEIDER et al., 2014; ZHOU et al, 2015, ETGAR et al, 2012).

Grande parte das propriedades anteriormente mencionadas provém da estrutura cristalina, de bandas e defeitos do material (BRITO e SILVA, 2012). O TiO₂ é um sólido branco, cujo ponto de fusão é 1800°C, apresenta três estruturas cristalinas diferentes (**Figura 5**): anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e a brookita (ortorrômbica).

Figura 5: Estruturas cristalinas do TiO₂.



Fonte: BORGES, 2015

A forma brookita é a mais rara, ocorrendo dificilmente na natureza. As outras duas estruturas são mais comuns, sendo produzidas comercialmente. A fase cristalina anatase é obtida em temperaturas que variam entre 400 e 600°C. A transição dessa

fase para a fase rutilo se dá entre 700 a 900°C (CHEN, et al., 2007; MARTIN, et al., 1997).

A estrutura cristalina rutilo ($E_g=3,0 \text{ eV}$) é a termodinamicamente mais estável. Embora possua como características a estabilidade óptica, estabilidade química, elevado índice de refração, elevada constante dielétrica e ótima eficiência de dispersão, sua aplicação em fotocatálise é considerada ruim (CHEN, et al., 2007).

A fase Brookita ($E_g = 3,34 \text{ eV}$) é a menos estudada, devido à dificuldade de sintetizá-la na forma isolada. Normalmente aparece como um subproduto, coexistindo com as demais fases, em virtude de sua estabilidade termodinâmica intermediária (rutilo > brookita > anatase), comprovada por dados calorimétricos de entalpias de transformação (RANADE et al, 2002 apud MACHADO, 2016).

Já a anatase é a fase mais fotoativa. Por isso, tem sido amplamente investigada e utilizada em processos fotocatalíticos. Sua maior fotoreatividade se deve à alta capacidade de absorver oxigênio e suas formas ionizadas, após ser fotoexcitada. No entanto, seu E_g de aproximadamente 3,20 eV limita sua aplicação em processos fotocatalíticos induzidos pela radiação solar, uma vez que é excitada em comprimentos de onda característicos da radiação UV. Essa limitação pode ser contornada através de modificações estruturais (ZOU et al., 2014), mistura de fases ou pela introdução de dopantes (LIANG et al., 2006). Alguns estudos indicam também que o TiO₂ com maior porcentagem de fase anatase e pequena fração de rutilo possui maior atividade fotocatalítica em comparação com a anatase pura, devido à existência de defeitos estruturais que acabam por retardar a transferência de elétrons e buracos, minimizando assim a recombinação entre esses portadores de carga (SILVA, 2011).

Além do TiO₂, outros semicondutores apresentam características interessantes e grande potencial fotocatalisador, como é o caso do CeO₂, que também será destaque nesse trabalho.

1.3.1.2 CeO₂: Características e aplicações

O cério (Z=58) é um dos 15 lantanídeos que juntamente com Escândio e Ítrio são conhecidos como Terras Raras, sendo o mais abundante dentre eles. É encontrado em vários minerais, especialmente na monasita e bastinasita, sendo o 26º elemento mais frequente na natureza, tão abundante quanto cobre e níquel. Possui distribuição eletrônica [Xe]4f¹5d¹6s², é eletropositivo e assim como outros lantanídeos,

apresenta como estado de oxidação mais estável o (+III). Diferentemente dos demais elementos do grupo, o estado de oxidação (+IV) também é estável, em decorrência da configuração eletrônica semelhante a do gás nobre Xenônio ([Xe]4f⁰) (MARTINS et al., 2007).

Dentre os compostos de Ce⁴⁺, o CeO₂ é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica do tipo fluorita (grupo espacial *Fm3m*), apresentando maior estabilidade que o sesquióxido, Ce₂O₃ (estrutura hexagonal) (SKORODUMOVA et al., 2001). A **Figura 6** apresenta a estrutura cristalina do CeO₂.

Figura 6: Estruturas cristalinas dos (a) CeO₂ e (b) Ce₂O₃. O Ce está representado pela cor preta e o de O pela cor cinza.



FONTE: SKORODUMOVA et al., 2001

Esse composto possui coloração amarelo claro devido provavelmente a transferências de carga entre O^{2-} - Ce⁴⁺ e a possível presença de íons Ce³⁺ (MOGENSEN et al., 2000; WEN et al., 2019). As suas aplicações residem em sua capacidade de armazenar e liberar oxigênio em sua estrutura. Isso se deve à presença de defeitos no material, sobretudo vacâncias de oxigênio. De acordo com Lawrence et al. (2011), o processo de formação de vacâncias se dá com a remoção de um átomo de oxigênio de sua posição na rede, deixando dois elétrons que irão localizar-se em dois átomos de Ce, sendo estes, portanto, reduzidos: Ce⁴⁺ \rightarrow Ce³⁺, aumentando assim a proporção de íons Ce³⁺ de forma a manter a estrutura eletricamente neutra.

Esse tipo de defeito pode ser introduzido na estrutura do sólido por meio da redução do CeO₂ ou através da dopagem com óxidos de metais com menor valência (por exemplo, Pr₂O₃), e podem ser representados através da notação de Kröger-Vink (Equações 5 e 6) (RAMESH et al. 2013; GONÇALVES et al. 2013):

$$Pr_{2}O_{3} c_{eO_{2}} 2 Pr'_{c_{e}} + 3 O_{o}^{x} + V_{o}^{x}$$
(5)

$$O_0^X + 2Ce_{Ce}^X \to 2Ce_{Ce}' + \frac{1}{2}O_{2(gas)} + V_o^{**}$$
 (6)

Onde, Pr'_{Ce} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon dopante Pr^{3+} , O_0^x representa o íon oxigênio na sua posição normal na rede, $V_{\ddot{o}}$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada, Ce^{x}_{Ce} , representa o íon Ce na posição normal na rede, e Ce'_{Ce} representa o íon cério com carga negativa.

O CeO₂ apresenta grande aplicabilidade em diversas áreas, principalmente devido a algumas de suas propriedades tais como, insolubilidade, alta mobilidade de oxigênio na sua estrutura cristalina, faixa de potencial redox podendo mudar de estado de oxidação entre Ce⁴⁺ e Ce³⁺, alta afinidade e potencial capacidade de complexação com compostos orgânicos contendo oxigênio, enxofre e nitrogênio (MARTINS et al., 2007). Dentre suas possíveis aplicações podemos citar seu uso como eliminador de impurezas em processos metalúrgicos, semicondutor em células combustíveis e em catálise. De acordo com Martins et al. (2007), uma das aplicações do dióxido de cério em processos catalíticos ocorre na depuração de emissões gasosas de veículos automotores.

Por ser um semicondutor, o CeO₂ vêm sendo aplicado também em estudos envolvendo fotocatálise heterogênea. Ele apresenta *band gap* igual a 2,94 eV, o que possibilita a excitação eletrônica na superfície desse semicondutor em comprimentos de onda maiores, ou seja, em energias menores que correspondem à região do espectro visível. Desta forma, o uso desse semicondutor na degradação de compostos poluentes torna-se vantajoso economicamente devido a um aproveitamento melhor da radiação solar o que permite um menor gasto energético (MARTINS et al., 2007).

Estudos na literatura mostram também que o uso de óxidos mistos e/ou dopados com íons metálicos altera a estrutura do semicondutor causando defeitos e possíveis vacâncias de oxigênio. Essa modificação estrutural causa mudanças no *band gap* desse material, alterando consequentemente suas propriedades, podendo assim potencializar sua atividade fotocatalítica (SILVA et al., 2013). Dentre os possíveis dopantes, podemos destacar os íons lantanídeos que, por apresentarem alta capacidade complexante com bases de Lewis, podem favorecer a adsorção dos compostos orgânicos na superfície do semicondutor dopado, de modo a contribuir para o processo de fotocatálise (MARTINS et al., 2007).

(**-**)

1.3.1.3 Lantanídeos: Características Gerais e aplicações

Os lantanídeos (Ln) compreendem os metais de transição interna presentes no 6º período da tabela periódica. São conhecidos como Terras Raras porque tais elementos inicialmente foram isolados na forma de óxidos e sua separação mostrouse complexa, decorrente de sua alta similaridade química, com pequenas diferenças entre si na solubilidade de seus compostos ou na formação de complexos. Porém, ao contrário do que o termo sugere, alguns elementos desse grupo são bastante abundantes, como é o caso do cério, neodímio e lantânio, que são mais abundantes que o níquel, cobalto e chumbo. Os elementos mais raros da série, túlio e lutécio apresentam maior abundância que a prata e os metais do grupo da platina.

Os íons lantanídeos apresentam em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f por ser energeticamente mais favorável, com exceção do La, que não possui elétrons f no estado fundamental. A distribuição eletrônica desses elementos no estado fundamental em ordem energética é [Xe] 4fⁿ, $6s^2$, $5d^x$ com $0 \le n \le 14$ e x=1 para La, Ce, Gd e Lu e, x=0 para os demais (SOUZA FILHO e SERRA, 2014). Como os orbitais 4f encontram-se protegidos pelos orbitais do 5º e 6º níveis energéticos (5s, 5p, 5d e 6s), estes não participam das ligações, havendo apenas um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Por isso, os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico (MARTINS e ISOLANI, 2005).

De forma geral, os metais dessa série formam íons trivalentes (Ln³⁺), sendo que algumas exceções podem formar íons divalentes ou tetravalentes, como é o caso por exemplo do Ce⁴⁺, Pr⁴⁺, Tb⁴⁺, Eu²⁺ e Yb²⁺. Como eles são maiores, apresentam número de coordenação, que pode variar de 6 a 12, sendo que 8 e 9 são os números de coordenação mais comuns (MOELLER, 1975 apud MARTINS e ISOLANI, 2005).

Sob determinadas condições, os íons desses metais quando excitados, podem apresentar luminescência, devido às transições eletrônicas f-f e d-f. Como os elétrons 4f são mais internos, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são geralmente muito finas. Transições ópticas 4f-5d também são possíveis e originam bandas mais intensas e largas que as transições do tipo 4f - 4f (MARTINS e ISOLANI, 2005; SOUZA FILHO e SERRA, 2014).

Outra característica importante dos elementos dessa série é que, com o aumento do número atômico, os raios atômicos/ iônicos desses elementos diminuem

progressivamente. Esse fenômeno é conhecido como contração lantanídica e consiste numa significativa diminuição do tamanho dos átomos e íons com o aumento do número atômico. A contração lantanídica e a presença de elétrons f são os fatores responsáveis pela semelhança química entre os elementos da série (SOUZA FILHO e SERRA, 2014).

Além das propriedades ópticas e da capacidade de formar complexos estáveis, apresentam propriedades magnéticas e redox, que conferem a esses elementos amplas aplicações, sendo utilizados na obtenção de produtos de alta tecnologia, indústrias metalúrgicas, cerâmicas, vidros, iluminação, eletrônica, química fina, fabricação de supermagnetos, dispositivos nucleares, indústria automotiva, catalisadores, supercondutores, lasers, medicina, dentre outras (MAESTRO e HUGUENIN, 1995; MARTINS e ISOLANI, 2005; SOUZA FILHO e SERRA, 2014).

Diante dessas características, especialmente da capacidade complexante desses íons, no presente trabalho pretende-se utilizar os lantanídeos Praseodímio e Térbio como agentes dopantes dos óxidos metálicos TiO₂ e CeO₂, a fim de promover alterações nas características estruturais e espectroscópicas desses semicondutores, aumentando a capacidade de adsorção dos poluentes orgânicos na superfície do fotocatalisador por meio da complexação, favorecendo assim a fotodegradação dos mesmos.

Vale destacar que a escolha do Pr e Tb, em detrimento dos demais lantanídeos, pode ser explicada pela viabilidade econômica dos mesmos e pela possibilidade do estado de oxidação 4⁺, em comparação com outros íons do mesmo grupo. Na **Tabela 3** é possível encontrar as principais características dos lantanídeos (Ce, Pr e Tb) utilizados na pesquisa.

Elemento	Símbolo	z	Distribuição eletrônica		Raio iônico	Raio iônico	
			Ln	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ³⁺ (Å)	Ln ⁴⁺ (Å)
Cério	Ce	58	[Xe] 4f1 5d1 6s2	4f ¹	4f ⁰	1,143	0,97
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	4f ²	4f ¹	1,126	0,96
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	4f ⁷	1,040	0,88

Tabela 3: Características dos lantanídeos estudados no presente trabalho

Fonte: SHANOON, 1976

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

Desenvolver fotocatalisadores heterogêneos, a partir de TiO₂ e CeO₂ puros ou dopados com íons lantanídeos, que sejam eficientes no tratamento de efluentes vinícolas.

1.4.2 Objetivos específicos

Sintetizar TiO₂ e CeO₂ puros ou dopados com os íons lantanídeos Praseodímio e Térbio, utilizando diferentes concentrações desses dopantes e diferentes temperaturas de calcinação;

 Estudar as características espectroscópicas, estruturais e morfológicas dos óxidos puros ou dopados obtidos;

Estudar a atividade fotocatalítica dos óxidos puros e dopados sintetizados nesse trabalho, frente o corante azul de metileno;

Estudar a atividade fotocatalítica dos óxidos puros e dopados sintetizados nesse trabalho, frente o ácido gálico, composto fenólico padrão;

> Caracterizar o efluente vinícola de acordo com parâmetros Físico-Químicos;

> Estudar a atividade fotocatalítica desses novos materiais frente o efluente vinícola.

CAPÍTULO 2: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PUROS E DOPADOS COM PRASEODÍMIO E/OU TÉRBIO

2.1 Introdução

A eficiência de um catalisador está diretamente relacionada com as características estruturais e morfológicas desse material. Assim, é de grande importância a escolha de metodologias de síntese que sejam capazes de controlar a cristalinidade, o tamanho de partículas e a morfologia do material em questão (GUPTA e TRIPATHI, 2012). Existem várias metolodogias de síntese de óxidos puros ou dopados descritas na literatura, dentre as quais podemos destacar o método sol-gel (ANTON e BRAGA, 2015; MUTUMA et al., 2015), dos precursores poliméricos, mais conhecido como Método Pechini (RIBEIRO et al., 2012), métodos de microemulsão (ZALESKA et al., 2010), precipitação homogênea (SUGIMOTO e KOJIMA, 2008) e os métodos hidrotermais e solvotermais (ZALESKA, 2008; CAVALHEIRO et al., 2008).

Desta forma, para a síntese do TiO₂ puro e dopado com os íons Praseodímio e/ou Térbio foi escolhido o método Sol-gel por apresentar algumas vantagens como baixo custo, formação de pós em escala nanométrica com alta pureza em baixas temperaturas, homogeneidade química, controle estequiométrico do processo, além de ser uma técnica viável ambientalmente (BRAGA et al., 2014; ANTON e BRAGA, 2015).

O método sol-gel é baseado em reações de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas coloidais (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel). As etapas de hidrólise e a condensação têm como principal objetivo a formação do gel, sendo que vários fatores podem influenciar essas etapas como o tipo de precursor e sua concentração, tipo de solvente, temperatura, pH do meio e grau de agitação durante o processo. O precursor mais utilizado para a síntese do TiO₂ é o tetraisopropóxido de titânio. Assim, partindo desse precursor ocorre a hidrólise do mesmo em contato com a água, formando hidróxido e álcool (Equação 7). Na sequência, o hidróxido de titânio formado sofre a condensação (Equação 8), que promove a formação tridimensional de partículas a partir dos centros tetraédricos formados pelos átomos de titânio (ANTON e BRAGA, 2015).



Posteriormente, ocorre a secagem do gel através da eliminação do solvente líquido intersticial, seguido do tratamento térmico, que de acordo com a temperatura e o tempo de calcinação, favorecerá a formação de uma das fases cristalinas do TiO₂ (MUTUMA et al., 2015; ANTON e BRAGA, 2015).

Em contrapartida, para a síntese do CeO₂ puro e dopado com os íons Praseodímio e/ou Térbio foi escolhido o método da Precipitação homogênea via Termólise da Uréia. Tal método foi escolhido pelo baixo custo, simplicidade de procedimentos e por permitir a formação de partículas com estreita distribuição de tamanho, além da possibilidade da morfologia ser esférica (PIRES, DAVOLOS, STUCCHI, 2001).

Essa metodologia de síntese baseia-se no princípio da precipitação pela liberação controlada de agentes precipitantes na solução, através da termólise em meio aquoso de moléculas orgânicas, como a uréia. Desta forma, a termólise da ureia (Equação 9) libera íons hidroxila e carbonatos, resultando na precipitação de hidroxicarbonato dos metais envolvidos (Equação 10), que após tratamento térmico, resultarão nos óxidos puros e/ou dopados (PIRES, 2001 ; GASPAR, 2010).

$$CO(NH_2)_2 + 2H_3O^+ \rightarrow H_2O + CO_2 + 2NH_4^+$$
(9)

$$[M(H_2O)_n]^{3+} + CO_3^{2-} \rightarrow M(OH)CO_3 H_2O + (n-2)H_2O + H_3O^+$$
(10)

Destar forma, o objetivo dessa etapa do trabalho foi relatar a síntese dos óxidos puros e dopados, utilizando as metolodologias descritas acima e discutir os resultados obtidos na caracterização espectroscópica, estrutural e morfológica desses catalisadores.

2.2 Materiais e Métodos

2.2.1 Reagentes e equipamentos

Nessa etapa do trabalho foram utilizados os reagentes (**Tabela 4**) e equipamentos listados (**Tabela 5**) abaixo.

Tabela 4: Reagentes utilizados nas sínteses dos óxidos puros e dopados

REAGENTE	ORIGEM	PUREZA	
Tetraisopropóxido de titânio -TI[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma Aldrich	97%	
Nitrato de Praseodímio - Pr(NO3)3.6H2O	Sigma Aldrich	99,9%	
Nitrato de Térbio - Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Sigma Aldrich	99,9%	
Nitrato de Cério - Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Greentec	P.A.	
Álcool Isopropílico - C ₃ H ₈ O	Synth	P.A.	
Uréia – CH ₄ N ₂ O	Dinâmica	P.A.	
Hidróxido de amônio NH ₄ OH	Synth	P.A.	
Dióxido de Titânio - TiO2	Greentec	P.A.	
Dióxido de Cério - CeO ₂	Greentec	P.A.	
Peróxido de hidrogênio - H ₂ O ₂	Greentec	40 volume	

Fonte: Autoria própria

Tabela 5: Equipamentos e materiais utilizados nas sínteses

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÕES
Agitador magnético com aquecimento	Marca: Alpha life Science, com capacidade de agitação entre 10 e 50 L, aquecimento até 320°C.
Balança analítica	Marca: Weblaborsp, modelo: M214Ai
Bomba de vácuo	Marca: Tecnal, Modelo: Te-058
Destilador de água	Marca: Tecnal, modelo: TE-1782
Estufa	Marca: Medicate, modelo: MD 1.1, Esterilização e secagem.
Evaporador rotativo	Marca: Fisatom, com sistema de aquecimento controlado por termostato capilar de 50 a 120°C, precisão de ± 2°C; Rotação controlada por circuito eletrônico de 5 a 210 rpm.
Forno tipo Mufla	Marca: Fonitec, modelo: F2 - DM/T Trifásico, com pirômetro indicador / controlador digital microprocessado sem rampa e patamar, display simples e contator.
Membrana filtrante	Marca: Unifil, Membrana de Nitrato de Celulose com tamanho de poro 0,2 µm
pHmetro digital	Marca: MSTecnopon, Modelo: mPA-210 P

Fonte: Autoria própria

2.2.2 Síntese dos óxidos Puros e dopados com Pr e/ou Tb

Para as sínteses do TiO₂ e CeO₂ puros ou dopados, optou-se por variar algumas condições reacionais, como o íon dopante, a concentração do mesmo e a temperatura de calcinação. Para isso, nas dopagens com os íons Praseodímio (Pr) ou Térbio (Tb), as porcentagens em mol do íon dopante foram 0,5; 1; 3 e 5%. Foram realizadas também codopagens, ou seja, a utilização dos dois íons, Pr e Tb concomitantemente, sendo utilizadas as porcentagens em mol de 1, 3 e 5% de cada dopante. Para o tratamento térmico, foram escolhidas as temperaturas de 500 e 900°C, com o intuito de verificar a possível formação de diferentes fases cristalinas e a interferência dessas fases na atividade fotocatalítica.

2.2.2.1 TiO₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb

Conforme mencionado anteriormente, na síntese do TiO₂ puro ou dopado com Pr e/ou Tb foi utilizado o método Sol-Gel (MUTUMA et al., 2015; RAJAMANNAN et al., 2014a; RAJAMANNAN et al., 2014b). Assim, partiu-se de uma solução formada por 90 mL de álcool isopropílico, 10 mL de água destilada contendo ou não, massa previamente calculada de nitrato de praseodímio e/ou térbio nas respectivas proporções molares (0,5; 1; 3 e 5%). A essa solução, foi adicionado lentamente e sob agitação vigorosa, 10 mL de tetraisopropóxido de titânio. A mistura resultante foi transferida para um balão e o sistema foi mantido sob agitação em rotaevaporador (rotação de 40 rpm), na temperatura de 80 °C por 5 h.

Posteriormente, a mistura foi mantida em repouso por 24 h e filtrada em membrana de 0,2 μm à pressão reduzida. O precipitado obtido foi submetido a secagem em estufa a 80 °C por 1h. Após o processo de secagem e pulverização em almofariz, as amostras foram tratadas termicamente (mufla) a 500 e 900°C por 4 h em atmosfera de ar.

As principais etapas da síntese dessas amostras encontram-se reunidas na **Figura 7**. Ao todo foram obtidas no total 24 amostras, que juntamente com o TiO₂ comercial (utilizado para comparação) encontram-se na **Tabela 6** e foram nomeadas de acordo com as descrições/condições utilizadas na suas sínteses.



Figura 7: Esquema ilustrativo contendo as principais etapas de síntese do TiO₂ puro e dopado.

Fonte: Autoria própria

Tabela 6: Amostras de	TiO ₂ obtidas e a	descrição/condic	ções de síntese
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•

NOME DA AMOSTRA	% DOPANTE	TRATAMENTO TÉRMICO (°C)	
TiO ₂ C	TiO ₂ puro comercial		
TiO ₂ S500	TiO ₂ puro sintetizado	500	
TiO ₂ S900	TiO ₂ puro sintetizado	900	
TiO ₂ 0,5%Pr S500	TiO ₂ com 0,5% Pr	500	
TiO ₂ 0,5%Pr S900	TiO ₂ com 0,5% Pr	900	
TiO ₂ 1%Pr S500	TiO ₂ com 1% Pr	500	
TiO ₂ 1%Pr S900	TiO ₂ com 1% Pr	900	
TiO ₂ 3%Pr S500	TiO ₂ com 3% Pr	500	
TiO ₂ 3%Pr S900	TiO ₂ com 3% Pr	900	
TiO ₂ 5%Pr S500	TiO ₂ com 5% Pr	500	
TiO ₂ 5%Pr S900	TiO ₂ com 5% Pr	900	
TiO ₂ 0,5%Tb S500	TiO ₂ com 0,5% Tb	500	
TiO ₂ 0,5%Tb S900	TiO ₂ com 0,5% Tb	900	
TiO ₂ 1%Tb S500	TiO ₂ com 1% Tb	500	
TiO ₂ 1%Tb S900	TiO ₂ com 1% Tb	900	
TiO ₂ 3%Tb S500	TiO ₂ com 3% Tb	500	
TiO ₂ 3%Tb S900	TiO ₂ com 3% Tb	900	
TiO ₂ 5%Tb S500	TiO ₂ com 5% Tb	500	
TiO ₂ 5%Tb S900	TiO ₂ com 5% Tb	900	
TiO ₂ 1%Pr 1%Tb S500	TiO ₂ com 1%Pr e 1%Tb	500	
TiO2 1%Pr 1%Tb S900	TiO ₂ com 1%Pr e 1%Tb	900	
TiO ₂ 3%Pr 3%Tb S500	TiO ₂ com 3%Pr e 3%Tb	500	
TiO2 3%Pr 3%Tb S900	TiO ₂ com 3%Pr e 3%Tb	900	
TiO ₂ 5%Pr 5%Tb S500	TiO ₂ com 5%Pr e 5%Tb	500	
TiO ₂ 5%Pr 5%Tb S900	TiO ₂ com 5%Pr e 5%Tb	900	

Fonte: Autoria própria

2.2.2.2 CeO₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb

Conforme relatado no **item 2.1**, o método escolhido para a síntese do CeO₂ puro ou dopado com Pr e/ou Tb foi o da precipitação homogênea via termólise da Ureia (PIRES, DAVOLOS, STUCCHI, 2001; PIRES, 2001; GASPAR, 2010).

Inicialmente, foram preparadas soluções aquosas de concentração conhecida de nitrato de cério (com algumas gotas de H₂O₂), e no caso das dopagens, nitrato de praseodímio e nitrato de térbio, de forma a resultarem numa dopagem de 0,5; 1; 3 e 5 % de Pr³⁺ e/ou Tb³⁺ em mol. Essas soluções foram adicionadas à uma solução de uréia, completando-se o volume da solução resultante para 0,300 L com água destilada. A proporção entre os reagentes foi calculada utilizando uma relação já conhecida na literatura que define uma razão entre as concentrações da ureia e do metal em solução de modo que a proporção utilizada para as sínteses foi [ureia]/[metal³⁺] = 82,5 (PIRES, 2001; PIRES, DAVOLOS, STUCCHI, 2001). Na sequência, a solução resultante foi transferida para um balão de 1 L e o pH foi ajustado para 5 adicionando-se solução 10% de hidróxido de amônio (NH₄OH), quando necessário.

Posteriormente, o sistema foi mantido sob agitação por 3 h, em rotaevaporador (rotação de 20 rpm), na temperatura de 80 °C. A solução final foi mantida em repouso por 24 h e filtrada em seguida à pressão reduzida. O precipitado foi seco em estufa a 80 °C por 1h. Após o processo de secagem e pulverização em almofariz, as amostras foram tratadas termicamente (mufla) a 500 e 900 °C por 4 h em atmosfera de ar.

As principais etapas da síntese do CeO₂ puro ou dopado encontram-se reunidas na Figura 8.



Figura 8: Esquema ilustrativo das principais etapas de síntese do CeO₂ puro e dopado.

Fonte: Autoria própria

Na **Tabela 7**, estão as 24 amostras obtidas por esse método de síntese, as condições reacionais e CeO₂ comercial que será utilizado para comparação.

NOME DA AMOSTRA	% DOPANTE	TRATAMENTO TÉRMICO (°C)	
CeO ₂ C	CeO ₂ puro comercial		
CeO ₂ S500	CeO ₂ puro sintetizado	500	
CeO ₂ S900	CeO ₂ puro sintetizado	900	
CeO ₂ 0,5%Pr S500	CeO ₂ com 0,5% Pr	500	
CeO ₂ 0,5%Pr S900	CeO ₂ com 0,5% Pr	900	
CeO ₂ 1%Pr S500	CeO ₂ com 1% Pr	500	
CeO ₂ 1%Pr S900	CeO ₂ com 1% Pr	900	
CeO ₂ 3%Pr S500	CeO ₂ com 3% Pr	500	
CeO ₂ 3%Pr S900	CeO ₂ com 3% Pr	900	
CeO ₂ 5%Pr S500	CeO ₂ com 5% Pr	500	
CeO ₂ 5%Pr S900	CeO ₂ com 5% Pr	900	
CeO ₂ 0,5%Tb S500	CeO ₂ com 0,5% Tb	500	
CeO ₂ 0,5%Tb S900	CeO ₂ com 0,5% Tb	900	
CeO ₂ 1%Tb S500	CeO ₂ com 1% Tb	500	
CeO ₂ 1%Tb S900	CeO ₂ com 1% Tb	900	
CeO ₂ 3%Tb S500	CeO ₂ com 3% Tb	500	
CeO ₂ 3%Tb S900	CeO ₂ com 3% Tb	900	
CeO ₂ 5%Tb S500	CeO ₂ com 5% Tb	500	
CeO ₂ 5%Tb S900	CeO ₂ com 5% Tb	900	
CeO2 1%Pr 1%Tb S500	CeO ₂ com 1%Pr e 1%Tb	500	
CeO2 1%Pr 1%Tb S900	CeO ₂ com 1%Pr e 1%Tb	900	
CeO ₂ 3%Pr 3%Tb S500	CeO ₂ com 3%Pr e 3%Tb	500	
CeO2 3%Pr 3%Tb S900	CeO ₂ com 3%Pr e 3%Tb	900	
CeO ₂ 5%Pr 5%Tb S500	CeO ₂ com 5%Pr e 5%Tb	500	
CeO ₂ 5%Pr 5%Tb S900	CeO ₂ com 5%Pr e 5%Tb	900	

Tabela 7: Amostras de CeO2 obtidas e a descrição/condições de síntese

Fonte: Autoria própria

2.2.3 Técnicas de Caracterização

2.2.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os DRX foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo LabX XRD-6000, utilizando radiação Cu-K α de λ =1,5406 Å. As condições de análise foram θ -2 θ com 2 θ variando de 10 a 80°, velocidade de varredura contínua de 2°min⁻¹. A análise estrutural das amostras por DRX foi utilizada para confirmar a formação do material de interesse, verificar sua cristalinidade e identificar as fases cristalinas presentes. A ausência de picos de difração indica que o material é não cristalino, já um material cristalino exibe picos bem definidos que, quando comparados com as fichas cristalográficas de um banco de dados como a JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standarts*), pode-se identificar as fases presentes.

2.2.3.2 Espectroscopia vibracional de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros no IV na região entre 400 a 4000 cm⁻¹ das amostras foram registrados no espectrômetro Bruker VERTEX FTIR, com resolução de 4 cm⁻¹.

Por meio da espectroscopia na região do IV foi possível evidenciar a formação dos óxidos dopados desejados através da análise das vibrações características desse tipo de amostra, como é o caso das vibrações características da ligação metal-oxigênio, complementando os dados obtidos pela DRX, além de observar a presença de espécies presentes nas amostras.

2.2.3.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (DRS)

Os espectros DRS foram registrados no espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-2600 na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. Os espectros de absorção no UV-VIS foram fornecidos pelo mesmo equipamento, e foram obtidos a partir do espectro de reflectância difusa usando a aproximação de Kubelka-Munk (KUBELKA, 1948; YANG e KRUSE, 2004).

A função de Kubelka-Munk é definida por F(R) segundo a equação 11,

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$
(11)

na qual R é a reflectância difusa.

A função de Kubelka-Munk é igual à razão entre os coeficientes de absorção (k) e espalhamento (s), isto é, se conhecida a natureza do espalhamento de luz da amostra, representa o espectro real de absorção. Desta forma, por meio do DRS das amostras, foi possível determinar a região do UV-VIS e o comprimento de onda nos quais os materiais obtidos absorvem energia, e calcular o *band gap* (Eg) das amostras.

Vale destacar que o E_g é um parâmetro importante visto que está diretamente relacionado com a atividade fotocatalítica dos óxidos dopados obtidos. O *band gap* é definido pelo tamanho da lacuna de energia entre BV e BC, isto é, o espaçamento energético entre BV e BC. Ele pode ser calculado através do método de Tauc (WOOD e TAUC, 1972). Segundo o método de Tauc, um gráfico de ($\alpha \times E$)^{1/n} em função da energia (hv) (equação 12), apresenta uma região linear, na qual, se ajustada uma reta, seu intercepto com o eixo das abscissas coincide com a posição da borda da banda de absorção, ou seja, com valor do *band gap* (E_g).

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \beta (h\nu - E_g)$$
⁽¹²⁾

Onde α é o coeficiente de absorção do material, n depende do tipo de transição BV \rightarrow BC do material, se a transição ocorrer sem mudança da zona de Brillouin, ou seja, se o material apresenta *band gap* direto, o coeficiente é n=0,50. Caso contrário, se na transição BV \rightarrow BC houver mudança da zona de Brillouin, então n=2,0 e β é uma constante chamada parâmetro da cauda da banda (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012).

Como F(R) é proporcional ao coeficiente de absorção α , foram plotados $(F(R)^*E)^{0,5}$ vs E, supondo transições indiretas, visto que os materiais obtidos nesse trabalho (óxidos puros e dopados) segundo trabalhos da literatura, apresentam esse tipo de transição (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012; MENDONÇA, 2018).

2.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG)

As imagens das amostras, recobertas com ouro, foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com software de operação PC-SEM v 2,1,0,3, equipado com detectores de elétrons secundário, retroespalhados.

Por meio do MEV, foi possível observar a morfologia, aglomeração das amostras sintetizadas e determinar o tamanho das partículas por intermédio das micrografias (80.000x), contabilizando 100 inspeções com o auxílio do software Image J.

(. . . .

2.2.3.5 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para as medidas de EDS utilizou-se uma aceleração de voltagem em 5,0 KeV e um tempo vivo de 5 minutos, através de um detector da Thermo Fisher Scientific, modelo Ultra Dry, acoplado ao canhão do MEV-FEG, já descrito no item anterior, e o software de operação NSS 2.3, também desenvolvido pela Thermo.

Por meio do EDS, foi possível verificar os principais elementos presentes nas amostras e confirmar a pureza desses materiais.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 TiO₂ puro e dopados com Pr e/ou Tb

A **Figura 9** reune os DRX das amostras de TiO₂ comercial (TiO₂ C) e das amostras sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas termicamente a 500 (TiO₂ S500) e 900°C (TiO₂ S900).

Figura 9: DRX do TiO₂ comercial e das amostras puras sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas termicamente a 500 e 900°C.



Fonte: Autoria própria

De acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 00-021-1276, é possível verificar que as amostras TiO₂ C e TiO₂ S900 apresentaram picos de difração característicos da estrutura cristalina tetragonal Rutilo. Já a amostra calcinada a 500°C (TiO₂ S500),

além da fase rutilo, apresentou também a fase cristalina anatase, segundo a ficha JCPDS 00-021-1272. Através dos picos mais intensos característicos das fases anatase e rutilo, observou-se na amostra TiO₂ S500 que a fase anatase é majoritária, já que o pico referente ao plano de reflexão (101) dessa fase encontra-se mais intenso que o pico referente ao plano (110) da fase rutilo.

Tais resultados indicam que o método de síntese escolhido foi eficiente na formação de TiO₂ e que a temperatura escolhida para o tratamento térmico é importante para a formação da fase cristalina de interesse, sendo que a 500°C houve formação de mistura de fases anatase e rutilo, enquanto que a 900°C, a obtenção de uma única fase, a rutilo. Os resultados obtidos no DRX estão de acordo com os trabalhos da literatura, que indicam o favorecimento da fase cristalina anatase em temperaturas menores, em detrimento da fase rutilo, mais estável em temperaturas elevadas (CHEN, et al., 2007; MARTIN, et al., 1997, KRALCHEVSKA et al., 2012). A **Figura 10** reune os DRX das amostras dopadas com Praseodímio e Térbio, calcinadas a 500 e 900°C.



Figura 10: DRX das amostras agrupadas em ordem crescente de % de dopante, para o Pr com tratamento térmico de 500°C (a) e 900°C (b); e para o Tb a 500°C (c) e 900°C (d).

Para as amostras calcinadas a 500°C (**Figura 10 (a)** e **(c)**], é possível observar que, independente do íon dopante (Pr ou Tb), a presença do mesmo favorece a formação da fase anatase em detrimento da fase rutilo, já que a medida que a concentração do dopante aumenta, a fase rutilo deixa de ser formada. Além disso, observa-se que o aumento do % de dopante, torna os picos de difração menos definidos e mais alargados, havendo aumento da largura a meia altura dos picos de difração, o que sugere uma redução da cristalinidade dos materiais devido a presença do íon dopante. Não se observa formação de fases cristalinas secundárias, o que sugere que os materiais são puros e que há incorporação do íon lantanídeo na estrutura cristalina formada.

Tais resultados sugerem que a presença do íon lantanídeo (Pr³⁺ou Tb³⁺) inibe transformação de fase anatase-rutilo em amostras cujo tratamento térmico ocorre em temperaturas inferiores a 900°C. Esse comportamento pode estar relacionado com a diferença nos raios iônicos do Ti⁴⁺ (0,74 Å) e dos íons dopantes, Pr³⁺(1,040 Å) e Tb³⁺(1,126 Å) e as mudanças provocadas por esses dopantes na estrutura cristalina do material. Na fase anatase, a distância entre os átomos de titânio é maior do que na fase rutilo, o que permitiria espacialmente a substituição de alguns desses átomos por íons maiores, como é o caso dos dopantes Pr e Tb, sem comprometer por completo a estrutura cristalina. Em contrapartida, na fase rutilo, a menor distância entre os átomos de Ti⁴⁺ impediria a substituição dos dopantes sem haver um comprometimento dessa estrutura.

Além da substituição de átomos de titânio por lantanídeo formando a ligação Ti-O-Ln, a redução da cristalinidade de acordo com o aumento da % de dopante, pode estar relacionada com a formação de óxido de lantanídeo não cristalino, nos interstícios da rede cristalina, o que justificaria a redução da cristalinidade do material em amostras com % de dopagem maiores. Vale destacar que não foi encontrado nos DRX indícios da formação de óxidos de Praseodímio ou Térbio cristalino (KRALCHEVSKA et al., 2012; ZHANG et al, 2004; ZHANG et al., 2005).

Para as amostras dopadas calcinadas a 900°C [**Figura 10 (b)** e **(d)**], os DRX apresentaram picos bem definidos, o que sugerem o aumento da cristalinidade desses materiais. É possível verificar também, picos característicos da fase cristalina rutilo e picos de difração adicionais que sugerem a formação de uma fase secundária. Para as amostras dopadas com praseodímio, essa fase secundária corresponde ao composto Pr₄Ti₉O₂₄ (ficha JCPDS 00-45-0265). Para as dopagens com Térbio, a fase

secundária formada corresponde ao composto Tb₂Ti₂O₇ (ficha JCPDS 00-023-0565). Vale relatar que conforme aumenta % de dopante, os picos característicos dessa fase secundária aumentam, indicando a formação de maior quantidade da mesma.

Analisando o DRX das amostras codopadas com Praseodímio e Térbio (**Figura 11**), é possível verificar comportamento semelhante aos DRX das amostras dopadas. A 500°C [**Figura 11 (a)**] observa-se que a presença dos dopantes favorece a redução da cristalinidade e a formação da fase anatase, impedindo a transformação de fase (anatase- rutilo). Em contrapartida, as codopagens tratadas a 900°C [**Figura 11 (b)**] indicam a formação da fase cristalina rutilo e de fases secundárias correspondentes aos compostos Pr₄Ti₉O₂₄ e Tb₂Ti₂O₇.





De acordo com Zhang et al. (2004), a diferença entre os raios iônicos dos lantanídeos poderia justificar a formação de óxidos de titânio e lantanídeo (titanatos) nas formas Ln₄Ti₉O₂₄ ou Ln₂Ti₂O₇. Isso porque, lantanídeos de maior raio iônico teriam preferência na formação de titanatos com maior número de coordenação, o que explicaria a preferência dos íons Pr³⁺ pela formação dos óxidos na forma Pr₄Ti₉O₂₄ em detrimento aos íons Tb³⁺, capazes de formar Tb₂Ti₂O₇.

Esses resultados estão de acordo com alguns trabalhos da literatura relatados abaixo. Kralchevska et al. (2012) obtiveram pelo método Sol-gel, TiO₂ dopado com diferentes concentrações de Neodímio (Nd³⁺) utilizando como temperaturas de calcinação 550, 700 e 900°C. Nas temperaturas de 550 e 700 °C, verificaram que a

presença do Nd³⁺ inibiu a transformação da fase anatase para rutilo. Em contrapartida a 900°C observaram a formação de duas fases distintas, TiO₂ na fase rutilo e a formação de Nd₄Ti₉O₂₄. Zhang et al. (2004) e Zhang et al. (2005) observaram comportamento similar nas dopagens de TiO₂ com alguns lantanídeos (Lantânio, Gadolínio, Itérbio, Neodímio, Praseodímio e Érbio). Eles verificaram que a 800°C, as dopagens inibem a transformação de fases (anatase-rutilo) através da formação da ligação Ti-O-Ln e que a 900°C ocorre a formação da fase rutilo e de óxidos de titânio e lantanídeo (Ln₄Ti₉O₂₄ ou Ln₂Ti₂O₇).

A **Figura 12** reune os espectros IV do Dióxido de titânio comercial e dos TiO₂ puros sintetizados pelo método sol-gel com tratamento térmico de 500 e 900°C.



Figura 12: Espectros FTIR do TiO₂ comercial e dos TiO₂ sintetizados e calcinados a 500 e 900°C.

Inicialmente, é possível observar no espectro IV do TiO₂ C (Comercial), bandas na região de 3356 cm⁻¹ e 1639 cm⁻¹, atribuídas às vibrações do grupo O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador (MUGUNDAN et al., 2015; RAJAMANNAN et al, 2014a; VERMA et al., 2005). São encontradas também bandas na região de 1219, 1060 e 947cm⁻¹, características de estiramentos C-H, C-C e C-O de compostos orgânicos, o que pode indicar a presença de resquícios do precursor e/ou solvente utilizado para a síntese desse composto (BURGOS e LANGLET, 1999), e por fim, bandas na região de 800 a 400 cm⁻¹, que são atribuídas às vibrações Ti-O e v_sTi-O-Ti, como é o caso das bandas em 580 e 490 cm⁻¹ (HASHIMOTO et al, 2006, RAJAMANNAN et al, 2014a; RAJAMANNAN et al, 2014b; VERMA et al., 2005; LU et al., 2008; BURGOS e LANGLET, 1999).

Em contrapartida, o espectro do TiO₂ S500 (**Figura 12**), além de apresentar uma banda em 1629 cm⁻¹ referente a δ O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador, possui bandas fracas na região de 2500 a 2000 cm⁻¹; 1113 e 947cm⁻¹, que indicam a presença de resquícios de compostos orgânicos que podem ser derivados dos precursores utilizados na síntese, tetraisopropóxido de titânio e álcool isopropílico (BURGOS e LANGLET, 1999; DJAOUED et al., 2002; MUGUNDAN et al., 2015; REGULSKA et al., 2019). Na região de 800 a 400 cm⁻¹, as bandas presentes são referentes ao vTi-O e v_sTi-O-Ti, como é caso das bandas presentes em 735, 491 e 432 cm⁻¹ (MUGUNDAN et al., 2015; DJAOUED et al., 2002). Vale destacar que a banda em 491 cm⁻¹ também está presente na amostra comercial, e é indicativa do vTi-O da fase cristalina rutilo (DJAOUED et al., 2002). No entanto, a banda em 432 cm⁻¹, ausente no TiO₂ comercial e no sintetizado com tratamento térmico de 900°C, refere-se ao estiramento Ti-O da fase anatase, o que indica a presença de mistura de fases cristalinas na amostra sintetizada a 500 °C (DJAOUED et al., 2002; COSTA et al, 2006).

Já a amostra TiO₂ S900 não apresenta bandas características da presença de moléculas de H₂O e apenas a banda em 945 cm⁻¹ que pode ser referente a resquício do precursor da síntese. Seu espectro é característico de TiO₂ da fase rutilo devido a presença das bandas em 681 e 494 cm⁻¹.

De modo geral, é possivel verificar que o TiO₂ comercial (TiO₂ C) e a amostra de TiO₂ calcinado a 900°C (TiO₂ S900) apresentam o mesmo perfil espectral, diferentemente da amostra TiO₂ S500, que foi calcinada a 500°C. Isso pode ser explicado pela fase cristalina na qual essas amostras se encontram, já que TiO₂ comercial e o calcinado a 900°C apresentam bandas características da fase cristalina Rutilo, diferentemente da amostra TiO₂ S500, que além das bandas da fase rutilo apresenta também bandas características da fase anatase. Esses dados corroboram o DRX dessas amostras e os trabalhos encontrados na literatura, podendo inferir que método sol-gel escolhido para síntese dos óxidos puros e dopados foi eficiente na formação do óxido de interesse, e que a temperatura de calcinação é um parâmetro de síntese importante já que favorece a formação de uma fase em detrimento de outra

(CHEN, et al., 2007; MARTIN, et al., 1997; MUGUNDAN et al., 2015; RAJAMANNAN et al., 2014a; VERMA et al., 2005; DJAOUED et al., 2002).

A Figura 13 ordena as amostras dopadas em ordem crescente de % de íon dopante, agrupadas de acordo com a natureza do íon e com a temperatura de calcinação.

Figura 13: Espectros IV das amostras agrupadas em ordem crescente de % de dopante, para o Pr com tratamento térmico de 500°C (a) e 900°C (b); e para o Tb a 500°C (c) e 900°C (d).



Fonte: Autoria própria

Nas amostras dopadas e calcinadas a 500°C [**Figura 13 (a)** e **(c)**], quando comparadas com o espectro do TiO₂ S500, é possível observar mudanças em algumas bandas, presentes na região de 800 a 400 cm⁻¹, referente justamente aos estiramento Ti-O e v_s Ti-O-Ti, como é o caso do surgimento de uma banda em 608

cm⁻¹, o que indica a possível presença do íon dopante na estrutura do material. Notase também, que com a dopagem ocorre o desaparecimento da banda em 491 cm⁻¹ referente ao vTi-O da fase rutilo, indicando que (independente da porcentagem de dopagem ou do íon dopante) a presença do íon dopante favorece a formação de TiO₂ na fase cristalina anatase. A única excessão para esse caso, é a amostra TiO₂ 0,5% Tb S500, que apresenta uma banda discreta de baixa intensidade em 486 cm⁻¹, o que indica a presença de uma mistura de fases, cuja fase anatase é majoritária.

Assim, conforme aumenta a porcentagem de íon dopante (independente da natureza do íon), para as amostras tratadas a 500°C, observa-se uma maior definição e visualização das bandas na região de 735 e 608 cm⁻¹, além de garantir a formação de TiO₂ na fase cristalina anatase (ausência da banda em 491 cm⁻¹ característica da fase rutilo), conforme já foi observado anteriormente.

Em contrapartida, nas amostras calcinadas a 900°C [**Figura 13 (b)** e **(d)**], é possível observar, além da banda em 947 cm⁻¹, apenas a presença das bandas características da ligação Ti-O da fase rutilo, presentes na região de 800 a 400 cm⁻¹. Não são observadas as bandas na região de 608 e 432 cm⁻¹, características da fase anatase, o que indica que a temperatura de calcinação, independente da dopagem neste caso, favorece a formação da fase cristalina rutilo apenas. Esses resultados estão em consonânicia com os DRX dessas amostras, sugerindo que a dopagem favorece a formação da fase anatase em detrimento da fase rutilo a 500 °C, enquanto que a 900 °C há apenas formação da fase rutilo.

Nesses espectros, é possivel verificar também que a presença do íon dopante favorece o deslocamento da banda em 681 cm⁻¹ para maiores números de onda, o que indica a possível presença do íon dopante nessa estrutura. Tal deslocamento é diretamente proporcional à concentração do íon dopante, ou seja, quanto maior a % de dopante, maior o deslocamento dessa banda. Além disso, não se observa mudança significativa nos perfis espectrais das amostras quando se compara os dois íons dopantes Pr e Tb. Isso pode ser explicado pela semelhança química entre eles.

A **Figura 14** reune os espectros IV dessas amostras codopadas nas quais os íons Pr e Tb foram utilizados concomitantemente nas porcentagens em mol de 1, 3 e 5 % cada. Por meio deles, é possível observar que a codopagem com tratamento térmico de 500°C **[Figura 14 (a)]** levou ao aparecimento de apenas uma banda larga e intensa na região de 800-400 cm⁻¹, que devido o limite da leitura equipamento, não foi possível observar todo seu contorno, o que indica um deslocamento das bandas

características da ligação Ti-O e Ti-O-Ti para menores números de onda e a possível presença dos íons dopantes nesse material.



Figura 14: FTIR das amostras puras e codopadas com Pr e Tb, calcinadas a (a) 500°C e (b) 900°C.

Para as amostras calcinadas a 900 °C **[Figura 14 (b)]**, é possível verificar comportamento parecido, como o alargamento da banda na região de 800-400 cm⁻¹, no entanto ocorre desdobramento da mesma, em uma banda na região de 491 cm⁻¹ característica da fase cristalina rutilo e o início de uma banda que aparece em números de onda inferiores a 400 cm⁻¹ e ao limite do leitura do equipamento.

As amostras foram submetidas a Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa a fim de determinar a região do UV-VIS nos quais os materiais obtidos absorvem energia, e calcular o *band gap* (E₉) indireto por meio do método de Tauc (WOOD e TAUC, 1972; LÓPEZ e GÓMEZ, 2012; MENDONÇA, 2018).

A **Figura 15** reune os espectros de reflectância difusa **(a)** e de absorção **(b)**, fornecidos pelo equipamento através da relação de Kubelka-Munk, para o TiO₂ comercial e os TiO₂ puros tratados a 500 e 900°C. Em ambos espectros, observa-se uma banda intensa referente à transição eletrônica de um elétron do Oxigênio (2p), da banda de valência para a banda de condução do Titânio (3d). É possível verificar também que a amostra TiO₂ S500 apresenta perfil espectral distinto das demais, com deslocamento da absorção para menores comprimentos de onda, se comparado com as amostras TiO₂C e TiO₂ S900.



Figura 15: Espectros UV-VIS do TiO₂ comercial e dos TiO₂ sintetizados pelo método sol-gel e calcinados a 500 e 900°C (a) DRS e (b) Absorção por Kubelka-munk, fornecido pelo equipamento.

De acordo com a literatura (CHEN, et al., 2007), a fase rutilo apresenta absorção a partir de 400 nm (Eg= 3,0 eV), enquanto que a fase anatase apresenta absorção em comprimentos de onda menores que 388 nm (Eg= 3,2 eV), deste modo os espectros DRS apresentam-se coerentes com os resultados de DRX e FTIR, que inferem a presença de mistura de fases cristalinas na amostra TiO₂ S500, diferentemente das amostras comercial e tratada a 900°C que apresentam fase única (rutilo).

A **Figura 16** reune os espectros de reflectância difusa e de absorção para as amostras puras e dopadas com Praseodímio tratadas a 500 e 900°C. Para as amostras tratadas a 500°C [**Figura 16 (a)** e **(b)**], é possível observar absorção intensa em λ menores que 400 nm, referente as transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução do TiO₂ (BV \rightarrow BC) da fase anatase. Em ambos espectros, verifica-se que as amostras dopadas apresentam deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda, quando comparadas com TiO₂ puro (TiO₂ S500). Esse comportamento pode ser justificado pelo fato do íon lantanídeo inibir a transformação de fases (anatase-rutilo), favorecendo a formação da fase anatase a medida que a % de dopante aumenta. Além disso, é possível verificar bandas de absorção com intensidade baixa em 446, 470, 485 e 595 nm referentes respectivamente às transições f-f, ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{2}$, ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{1}$, ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}P_{0}$ e ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{1}D_{2}$ dos íons Pr³⁺ (RESZCZYNSKA, et al., 2014; SU et al., 2008).





Em contrapartida, a 900°C [**Figura 16 (c)** e **(d)**], é possível observar em todas amostras (dopadas e pura) absorção intensa a partir de 400 nm, referente as transições eletrônicas $BV \rightarrow BC$ do TiO_2 da fase rutilo e bandas de intensidade muito baixa, em 446, 470, 485 e 595 nm referentes respectivamente às transições f-f, dos íons praseodímio (III).

Esses resultados encontram-se em consonância com trabalhos da literatura envolvendo a dopagem do TiO₂ com Praseodímio, no qual observaram, além da absorção intensa característica do TiO₂, a presença das bandas de absorção características da transições eletrônicas f-f do Pr (RESZCZYNSKA, et al., 2014; SU et al., 2008; LIANG et al., 2009; YANG et al., 2011).

A **Figura 17** reune os espectros de reflectância difusa e de absorção para as amostras puras e dopadas com térbio tratadas a 500 e 900°C.



Figura 17: Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção, com magnificação de 400 a 550 nm, para as amostras dopadas com Tb, tratadas a 500°C e espectros de (c) reflectância difusa e de (d) Absorção para as dopagens com Tb tratadas a 900°C.

Para as amostras tratadas a 500°C [Figura 17(a) e (b)], é possível observar uma absorção intensa em comprimentos de onda menores que 400 nm, referente as transições eletrônicas BV \rightarrow BC do TiO₂, da fase anatase. Além disso, as amostras dopadas apresentam deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda, quando comparadas com TiO₂ puro (TiO₂ S500), que apresenta mistura de fases anatase e rutilo. Esse comportamento foi parecido com as amostras dopadas com Pr e pode ser justificado pela presença do íon lantanídeo, capaz de favorecer a formação apenas da fase anatase a medida que a % de dopante aumenta. Além disso, no espectro de absorção com maior magnificação, é possível verificar uma absorção fraca a partir de 500 nm, referente a presença de térbio nesses materiais (SAIF e MOTALLEB, 2007; WANG et al., 2019). Resultados semelhantes foram obtidos por Wang e seus colaboradores (2019), que obtiveram amostras de TiO₂ dopados com térbio nas proporções de 0,5; 1; 1,5 e 2% calcinadas a 500°C. Em consequência da formação da fase anatase, as amostras apresentaram absorção em comprimentos de onda menores que 380 nm, deslocada para menores comprimentos de onda se comparadas a amostra pura, o que foi justificado pela redução do tamanho de partículas dessas amostras.

Para as amostras tratadas a 900°C [**Figura 17 (c)** e **(d)**], é possível observar em todas amostras (dopadas e pura) absorção intensa a partir de 400 nm, referente as transições eletrônicas $BV \rightarrow BC$ do TiO_2 da fase rutilo. Não se observa nessa temperatura, absorção relacionada ao íon dopante, apesar da sua presença comprovada no DRX e FTIR dessas amostras.

A **Figura 18** reune os espectros de reflectância difusa e de absorção para as amostras codopadas e tratadas a 500 e 900°C. Comportamento semelhantes aos espectros DRS das amostras dopadas com Praseodímio foi encontrado nas codopagens com Pr e Tb concomitantemente. Para as amostras tratadas a 500°C [**Figura 18** (a) e (b)], é possível observar absorção intensa em comprimentos de onda menores que 400 nm, referente as transições eletrônicas BV \rightarrow BC do TiO₂ da fase anatase, deslocamento da borda de absorção das amostras dopadas para menores comprimentos de onda, quando comparadas com TiO₂ puro (TiO₂ S500) e, a presença de bandas de baixa intensidade (446, 470, 485 e 595 nm), melhor visualizadas no espectros de absorção por meio de maior magnificação na região de 400 a 600 nm, referentes respectivamente às transições f-f dos íons Pr³⁺ (RESZCZYNSKA, et al., 2014; SU et al.,2008). Além da presença das bandas características das transições ff dos íon Pr³⁺, as amostras codopadas tratadas a 900°C [**Figura 18** (c) e (d)], apresentam também absorção a partir de 400 nm, o que caracteriza a presença de TiO₂ da fase rutilo.



Figura 18: Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção, com magnificação de 400 a 600 nm, para as amostras codopadas com Pr e Tb, tratadas a 500°C e espectros de (c) reflectância difusa e de (d) Absorção, com magnificação de 400 a 600 nm, para as codopagens a 900°C

Por meio dos espectros DRS das amostras, foi calculado o *band gap* (E₉) indireto por meio do método de Tauc (WOOD e TAUC, 1972; LÓPEZ e GÓMEZ, 2012; MENDONÇA, 2018). A **Tabela 8** reune os valores encontrados para as amostras de TiO₂ puras e dopadas com Pr e/ou Tb. De modo geral, é possivel verificar que as amostras dopadas (ou codopadas) tratadas a 500°C, independente do dopante, apresentaram valores de *band gap* equivalentes aos encontrados na literatura para o TiO₂ da fase cristalina anatase (E_g=3,20 eV). Isso infere que para essas amostras, a transição BV \rightarrow BC acontece após excitação por radiação UV (λ =387,5 nm). Em contrapartida, as amostras tratadas a 900°C apresentaram E_g equivalente ao TiO₂ da fase cristalina rutilo (E_g=3,0 eV) (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012; MENDONÇA, 2018; DOGU e KARAKAS, 2018; ANTIC et al.,2012), podendo ser excitadas por radiação Visível (λ =413,3 nm).

AMOSTRA	E _g (eV)	AMOSTRA	E _g (eV)
TiO ₂ S500	3,01	TiO ₂ S900	2,98
TiO ₂ 0,5%Pr S500	3,19	TiO ₂ 0,5%Pr S900	2,99
TiO ₂ 1%Pr S500	3,15	TiO ₂ 1%Pr S900	2,99
TiO ₂ 3%Pr S500	3,20	TiO ₂ 3%Pr S900	2,99
TiO ₂ 5%Pr S500	3,20	TiO ₂ 5%Pr S900	2,98
TiO ₂ 0,5%Tb S500	3,15	TiO ₂ 0,5%Tb S900	2,97
TiO ₂ 1%Tb S500	3,17	TiO ₂ 1%Tb S900	2,97
TiO ₂ 3%Tb S500	3,17	TiO ₂ 3%Tb S900	2,97
TiO ₂ 5%Tb S500	3,19	TiO ₂ 5%Tb S900	2,98
TiO ₂ 1%Pr 1%Tb S500	3,21	TiO ₂ 1%Pr 1%Tb S900	2,99
TiO ₂ 3%Pr 3%Tb S500	3,19	TiO ₂ 3%Pr 3%Tb S900	2,96
TiO ₂ 5%Pr 5%Tb S500	3,16	TiO ₂ 5%Pr 5%Tb S900	2,96

Tabela 8: Band gap (Eg) das amostras pura e dopadas tratadas a 500 e 900°C

Fonte: Autoria própria

Vale destacar que amostra TiO₂ S500 apresentou valor de E_g intermediário às duas fases cristalinas do dióxido de titânio, o que pode ser justificado pelos resultados anteriores que inferem a presença das duas fases nessa amostra.

De acordo com alguns estudos, a presença de mistura de fases pode ser positivo para o processo fotocatalítico já que os portadores de carga podem se deslocar de uma fase cristalográfica para outra, enquanto elétrons fluem em uma direção, as vacâncias se movimentam na direção oposta, ocorrendo assim um aprisionamento de elétrons de maneira a inibir o processo de recombinação do par e⁻ / h⁺ (WANG et al., 2016b; SU et al., 2011; SCANLON et al., 2013).

As amostras foram caracterizadas também por MEV-FEG e EDS. Em virtude do custo das análises, foram escolhidas apenas as amostras de TiO₂ sintetizadas e tratadas termicamente a 500°C devido a presença da fase cristalina anatase que apresenta melhor atividade fotocatalítica.

A **Figura 19** reune as micrografias do TiO₂ S500 com magnificações de (a) 5.000x, cujo traço branco presente na margem inferior da imagem equivale a 1 μ m e (b) 80.000x, cujo traço branco equivale a 100 nm; (c) o EDS e o (d) histograma de distribuição do diâmetro médio das partículas contendo a média do tamanho e o desvio padrão.

Figura 19: MEV do TiO₂ S500.(a) micrografia com magnificação de 5.000x; (b) micrografia com magnificação de 80.000x; (c) EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas.



Fonte: Autoria própria

Por meio das micrografias é possivel observar a formação de agregados irregulares constituídos por nanopartículas com contornos arredondados e distribuição de tamanho variável, como pode ser observado no histograma [**Figura 19** (d)]. A amostra apresentou tamanho médio da partícula de 36,3 nm. A forma e o tamanho de partícula nanométrico obtidos estão de acordo com trabalhos da literatura que sintetizaram TiO₂ utilizando o método sol-gel (RAJAMANNAN et al., 2014a; RAJAMANNAN et al., 2014b; MUTUMA et al., 2015; LIN et al., 2015).

Por meio do espectro EDS [**Figura 19(c)**] é possivel verificar que a amostra pura sintetizada a 500°C apresenta elevado grau de pureza já que os os picos presentes referem-se apenas aos elementos oxigênio, titânio e ouro, que foi utilizado no recobrimento da amostra.

As **figuras 20**, **21** e **22** reunem, respectivamente, as micrografias e o EDS obtidos para as amostras dopadas com Pr, Tb e as codopadas com os dois íons.



Figura 20: MEV das amostras TiO₂ 0,5% Pr S500 (1), TiO₂ 1%Pr S500 (2), TiO₂ 3% Pr S500 (3) e TiO₂ 5%Pr S500 (4), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x e (c) EDS

Fonte: Autoria própria



Figura 21: MEV das amostras TiO₂ 0,5% Tb S500 (1), TiO₂ 1%Tb S500 (2), TiO₂ 3%Tb S500 (3) e TiO₂ 5%Tb S500 (4). (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x e (c) espectro EDS

Fonte: Autoria própria


Figura 22: MEV das amostras TiO₂ 1%Pr1%Tb S500 (1), TiO₂ 3%Pr3%Tb S500 (2), e TiO₂5%Pr5%Tb S500 (3), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x e (c) espectro EDS.

Fonte: Autoria própria

Apesar das micrografias não apresentaram resolução suficiente para a completa visualização das dimensões das partículas (devido as limitações do equipamento MEV-FEG utilizado), elas sugerem a presença de agregados formados por partículas menores que as partículas da amostra pura (36,3 nm). Tal resultado indica que dopagem inibe o crescimento das partículas.

Resultados semelhantes foram encontrados na literatura. WU et al. (2011) que obtiveram TiO₂ dopado com Pr e verificaram que as amostras dopadas apresentaram partículas esféricas de aproximadamente 10 nm, sendo esse valor inferior a amostra pura, indicando que a dopagem com Pr favorece a redução do tamanho das partículas. WANG et al. (2019) sintetizaramTiO₂ dopado com Tb, que apresentaram forma

esférica, tamanho de particula na ordem 20 nm e também verificaram que a dopagem resultou em partículas menores que o TiO₂ puro.

Por meio dos EDS das amostras dopadas e codopadas [**Figura 20**, **20** e **21(c)**], é possível verificar apenas a presença dos picos característicos do oxigênio, titânio, praseodímio e/ou térbio (dopantes) e do ouro (utilizado no recobrimento das amostras), o que indica que as amostras são puras e não apresentam nenhum elemento contaminante. Vale destacar que como as % de dopante são pequenas, os picos característicos desses elementos apresentam intensidade baixa, quando comparados com os elementos O e Ti, predominantes nesses materiais.

2.3.2 CeO₂ puro e dopados com Pr e/ou Tb

A fim de realizar a caracterização estrutural do CeO₂ comercial (CeO₂ C) e das amostras sintetizadas pelo método da precipitação homogênea via termólise da uréia, tratadas termicamente a 500 (CeO₂ S500) e 900°C (CeO₂ S900), foram realizadas medidas de DRX, cujos planos de difração estão representados na **Figura 23**.





De acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 00-034-0394, é possível verificar que as três amostras CeO₂ C, CeO₂ S500 e CeO₂ S900 apresentaram os picos de difração característicos do CeO₂, que apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo Fluorita, grupo espacial *Fm3m*. Além disso, é possível observar que a amostra

tratada a 500°C apresentou os picos menos definidos e mais alargados, o que indica uma menor cristalinidade desse material quando comparado com a amostra comercial e a tratada a 900°C. Esses resultados indicam que o método de síntese escolhido foi eficiente na formação do CeO₂ e que, como já era esperado, a temperatura escolhida para o tratamento térmico influencia na cristalinidade do material obtido, de modo que altas temperaturas, como é o caso de 900°C, tornam o material mais cristalino.

A Figura 24 reune os DRX das amostras dopadas com praseodímio e tratadas termicamente a 500 (a) e 900°C (b).



Figura 24: DRX das amostras puras e dopadas com Pr, calcinadas a (a) 500°C; (b) 900°C; com maior magnificação a (c) 500°C e (d) 900°C.

Fonte: Autoria própria

Independente da % de dopagem, é possível observar que as amostras são cristalinas, sendo que a 900°C a cristalinidade é maior já que os picos são bem estreitos, e apresentam apenas picos característicos do CeO₂, com estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita (JCPDS 00-034-0394). Além disso, nenhuma fase secundária

foi observada, o que indica que as amostras dopadas não possuem impurezas e que o íon dopante foi incorporado na estrutura do díoxido de cério.

Em todos os DRX, os picos apresentaram um leve deslocamento angular para menores ângulos de bragg em relação a posição dos picos de difração do CeO₂ puro, independente da temperatura de calcinação utilizada. Este deslocamento ocorre devido às diferenças existentes entre o parâmetro de rede do dióxido de cério puro e o parâmetro de rede das amostras dopadas. A **Figura 24 (c)** e **(d)** reune os DRX com maior magnificação na faixa de 25 a 30° a fim de melhor verificar os deslocamentos observados.

Resultados semelhantes foram encontrados para as amostras dopadas com Térbio (**Figura 25**) e codopadas com Pr e Tb concomitantemente (**Figura 26**).

Figura 25: DRX das amostras puras e dopadas com Tb, calcinadas a (a) 500°C; (b) 900°C; com maior magnificação a (c) 500°C (d) 900°C.





Figura 26: DRX das amostras puras e codopadas, calcinadas a (a) 500°C; (b) 900°C; com maior magnificação a (c) 500°C e (d) 900°C.

Trabalhos da literatura envolvendo a dopagem de CeO₂ com metais de transição e íon lantanídeos (ítrio e gadolínio) também apresentaram DRX característicos da estrutura cristalina do tipo fluorita, sem a formação de fases secundárias, indicando que os resultados obtidos nesse trabalho apresentam consonância com o que já foi publicado (PALARD et al., 2010; ZHANG et al., 2012).

A **Figura 27** reune os espectros FTIR para CeO₂ comercial e para as amostras puras sintetizadas e tratadas termicamente a 500 e 900°C.

Analisando o perfil espectral das amostras e comparando as mesmas com CeO₂ comercial e com trabalhos da literatura (PHOKA et al., 2009; KHAN et al., 2017; WANG et al., 2010; RAMJEYANTHI et al., 2018; JAYAKUMAR et al., 2017; JAYAKUMAR et al., 2019), é possível observar a presença de bandas características do CeO₂, indicando que o método de síntese escolhido foi eficiente na formação do

óxido de interesse. A presença da banda larga em 3342 cm⁻¹ presente na amostra de CeO₂ S500 pode ser atribuída ao estiramento da ligação do grupo O-H de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador (PHOKA et al., 2009; KHAN et al., 2017; WANG et al., 2010). Essa banda encontra-se ausente no CeO₂ C e na amostra cuja temperatura de calcinação foi 900°C, indicando que o tratamento térmico é capaz de eliminar as moléculas de água adsorvidas no material.

Figura 27: Espectros FTIR do CeO₂ comercial e dos CeO₂ sintetizados pelo método da precipitação homogênea via termólise da uréia, e calcinados a 500 e 900°C.



É possivel verificar também a presença de íons carbonato na superfície das amostras devido as bandas em 2359, 2330, 1527, 1327, 1060, 953 e 849 cm⁻¹, já que trabalhos publicados na literatura (PHOKA et al., 2009; RAMJEYANTHI et al., 2018; FINOS et al., 2012; KHAN et al., 2017; MOKKELBOST et al., 2004), e que utilizaram métodos de síntese distintos entre si, mostram que bandas nas regiões de 2360-2330 cm⁻¹, 1530 e 1330 cm⁻¹ (intensidade forte), 1100-1040 cm⁻¹ (fraca), 900 a 800cm⁻¹ (media ou fraca) são indicativas da presença de carbonatos adsorvidos na superfície do CeO₂. A presença desses íons pode estar relacionada ao fato de que após o tratamento térmico da amostra, moléculas de CO₂ presentes na atmosfera reagem com o H₂O gerando íons carbonato na superfície do cristal (FINOS et al., 2012).

Além dessas bandas, os espectros apresentam uma banda em 1635 cm⁻¹ que corresponde à deformação angular de H–O–H (δO-H), que se sobrepõe

parcialmente às bandas características do estiramento vO–C–O dos íons carbonatos. Por fim, os espectros apresentam bandas abaixo de 750 cm⁻¹ que correspondem ao estiramento da ligação Ce-O, o que comprova a formação do óxido de cério por meio da metodologia utilizada e corrobora os dados obtidos no DRX dessas amostras.

A **Figura 28** ordena as amostras dopadas em ordem crescente de % de íon dopante, agrupadas de acordo com a natureza do íon e com a temperatura de calcinação.

Figura 28:Espectros IV das amostras agrupadas em ordem crescente de % de dopante, para o Pr com tratamento térmico de 500°C (a) e 900°C (b); e para o Tb a 500°C (c) e 900°C (d).



Fonte: Autoria própria

Para as amostras dopadas tratadas a 500°C [**Figura 28(a)** e c)], independente do íon dopante, não se observa mudanças significativas no perfil espectral quando comparadas com o espectro do CeO₂ S500. Não houve mudança significativa na intensidade relativa das bandas relacionadas às vibrações de estiramento Ce–O, com

excessão das amostras com maiores % de dopagem, como é o caso da amostra CeO₂ 5%Pr S500, que teve uma redução da intensidade da banda larga em 550 cm⁻¹, além do surgimento de um desdobramento dessa banda (banda em 411cm⁻¹), e das amostras CeO₂ 3%Tb S500 e CeO₂ 5%Tb S500 que além do desdobramento (banda em 480 cm⁻¹), também tiveram redução da intensidade da mesma banda. Tais mudanças sugerem a presença do dopante nas amostras.

Não são observados deslocamentos significativos das bandas referentes à ligação Metal-O, visto que os dopantes apresentam raios iônicos muito próximos do Cério (**Tabela 3**), apresentando propriedades químicas semelhantes ao mesmo.

Já para as amostras dopadas e calcinadas a 900°C [**Figura 28 (b)** e **(d)**], observa-se redução da intensidade e gradativo desaparecimento das bandas em 2359 e 2332 cm⁻¹, e a sobreposição das bandas em 1637, 1526 e 1323 cm⁻¹, todas referentes a presença de íons carbonato (PHOKA et al., 2009; RAMJEYANTHI et al., 2018; FINOS et al., 2012; KHAN et al., 2017; MOKKELBOST et al., 2004). Nas amostras com maiores % de dopante, observa-se que essas bandas sobrepostas apresentam-se mais intensas que a amostra pura, especialmente nas dopagens com Térbio. Isso indica que mesmo com o tratamento térmico, ainda há presença de íons carbonato adsorvidos na superfície dos óxidos dopados e que o aumento da % de dopante pode favorecer a adsorção das moléculas de CO₂ presentes na atmosfera, sendo estas atraídas pelos cátions metálicos presentes na superfície dos óxidos dopados (FINOS et al., 2012; KHAN et al., 2017; MOKKELBOST et al., 2004).

Com relação às bandas em 800-400 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento Ce–O, verifica-se que independente do íon dopante, há desdobramentos e deslocamento da banda em 569 cm⁻¹ para menores comprimentos de onda. Com relação a intensidade dessa banda, observa-se que para o íon praseodímio há redução da intensidade para amostra com 5% de dopagem apenas. Já para o íon térbio, em todos % de dopagem verifica-se essa redução da intensidade da principal banda referente à ligação Ce-O.

Além das dopagens, foram realizadas codopagens, nas quais os íons Pr e Tb foram utilizados concomitantemente nas porcentagens em mol de 1, 3 e 5 % cada. A **Figura 29** reune os espectros FTIR dessas amostras.

É possível observar que as codopagens com tratamento térmico de 500°C [Figura 29 (a)] não apresentaram mudanças significativas nos seus espectros IV quando comparadas com o CeO₂ puro sintetizado na mesma temperatura. Contudo, é possível verificar redução da intensidade das bandas em 2359 e 2332 cm⁻¹ referentes a presença de íons carbonato e mudanças sutís como desdobramento da banda larga em 550 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação Ce-O, conforme aumenta % dos dopantes, o que indica a presença de dopantes no material.



Figura 29: FTIR das amostras puras e codopadas com Pr e Tb, calcinadas a (a) 500°C e (b) 900°C.

Já para as amostras codopadas calcinadas a 900°C [**Figura 29 (b)** e **(d)**], verifica-se uma semelhança com os espectros das amostras dopadas com térbio nesse mesma temperatura. Há desaparecimento das bandas em 2359 e 2332 cm⁻¹, e a sobreposição das bandas em 1637, 1526 e 1323 cm⁻¹, referentes a presença de íons carbonato. Nas amostras com maiores % dos dopantes, observa-se que essas bandas sobrepostas apresentam-se mais intensas que na amostra pura. Isso indica que mesmo com o tratamento térmico, ainda há presença de íons carbonato adsorvidos na superfície dos óxidos dopados e que o aumento da % do dopante térbio pode favorecer a adsorção das moléculas de CO₂ presentes na atmosfera. Com relação às bandas atribuídas ao estiramento Ce–O, verifica-se uma menor intensidade, presença de desdobramentos e deslocamento da banda em 569 cm⁻¹ para menores comprimentos de onda, o que indica a possível presença dos dopantes na estrutura desses óxidos codopados.

A **Figura 30** reune os espectros de reflectância difusa (a) e de absorção (b), para o CeO₂ comercial e os CeO₂ puros sintetizados, tratados a 500 e 900°C.





Em ambos espectros, observa-se absorção intensa referente à transição eletrônica BV \rightarrow BC característica desse semicondutor (KATTA et al., 2012; REDDY et al., 2008). Nas amostras sintetizadas no trabalho (CeO₂ S500 e CeO₂ S900), observa-se que a borda de absorção encontra-se deslocada para maiores comprimentos de onda, quando comparadas com a amostra comercial (CeO₂ C), apresentando absorção na região visível do espectro. De acordo com Wen et al. (2019), a absorção no visível e a consequente coloração amarelo claro dessas amostras, pode ser justificada pela presença de íons Ce³⁺, devido àos defeitos presentes nesse material, em especial as vacâncias de oxigênio, que levam a redução: Ce⁴⁺ \rightarrow Ce³⁺.

Os espectros de reflectância difusa (a) e (c) e de absorção (b) e (d) para as amostras de CeO₂ dopadas com Pr e tratadas a 500 e 900°C encontram-se reunidas na **Figura 31**. Independente da temperatura de calcinação, é possível observar nos espectros das amostras dopadas, a presença das bandas de absorção características da transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução do CeO₂, cuja borda de absorção encontra-se deslocada para maiores comprimentos de onda nas amostras com 3 e 5% de dopagem.

Além disso, diferentemente das amostras puras (CeO₂ S500 e CeO₂ S900), as amostras dopadas apresentam uma nova banda de absorção a partir de 600 nm, na

região do visível que se torna mais intensa a medida que a concentração do íon dopante aumenta, o que justifica a coloração avermelhada desses compostos.





De acordo com Bondiolli et al. (2000) e Casali (2005), a presença do íon praseodímio tetravalente na rede cristalina leva à ocorrência de bandas largas no espectro em comprimentos de onda menores que 600 nm e que a coloração vermelha das amostras está relacionada à banda de transferência de carga de orbitais ligantes do O²⁻ para o íon Pr⁴⁺. Ainda, segundo Bondiolli et al. (2000) a presença de íons Pr⁴⁺ na estrutura cristalina do CeO₂ e a consequente coloração avermelhada independe do método de síntese utilizado na dopagem.

Vale relatar que nas amostras dopadas calcinadas a 900°C [Figura 31 (c) e (d)] a banda de absorção na região do visível torna-se bastante intensa,

especialmente nas amostras com maior % de dopante, o que sugere uma maior oxidação dos íons Pr³⁺ a Pr⁴⁺ durante o tratamento térmico.

Nos espectros de reflectância difusa e de absorção das amostras dopadas com térbio (**Figura 32**) é possível observar absorção intensa na região UV do espectro (partir de 400 nm) característica da transição eletrônica BV→ BC do CeO₂, além do aparecimento uma nova banda de absorção a partir de 700 nm, que se torna mais intensa a 900°C e a medida que a % de íon dopante aumenta, o que justifica a coloração marrom acinzentado desses compostos.

Figura 32:Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção para as dopagens com Tb, tratadas a 500°C e espectros de (c) reflectância difusa e de (d) Absorção, para as dopagens tratadas a 900°C.



De acordo com VERMA et al. (2010) a presença do íon Tb⁴⁺ nos materiais leva à ocorrência de banda larga no região visível do espectro podendo ser atribuída à transferência de carga de orbitais ligantes do O²⁻ para o íon Tb⁴⁺. Vale destacar que a presença de uma banda larga na região visível atribuída aos íons Tb⁴⁺ também foi relatada nos trabalhos de Zych et al. (2001) e Ebendorff-Heidepriem e Ehrt (2000).

Nas amostras dopadas calcinadas a 900°C [**Figura 32 (c)** e **(d)**] a banda de absorção na região do visível torna-se mais intensa, especialmente nas amostras com maior % de dopante, o que sugere uma maior oxidação dos íons Tb³⁺ a Tb⁴⁺ durante o tratamento térmico.

A **Figura 33** reune os espectros DRS das amostras codopadas com Praseodímio e Térbio tratadas termicamente a 500 e 900°C.



Figura 33: Espectros de (a) reflectância difusa e de (b) Absorção para as codopagens com Pr e Tb, tratadas a 500°C, de (c) reflectância difusa e (d) Absorção para as amostras tratadas a 900°C.

Fonte: Autoria própria

É possível observar que essas amostras possuem perfil espectral semelhante às amostras dopadas, já que também apresentam bandas intensas na região UV do espectro atribuídas a transição eletrônica $BV \rightarrow BC$ do CeO_2 e uma banda larga na região do visível, que se torna mais intensa a medida que a % de dopantes aumenta.

Conforme foi relatado anteriormente, estudos mostram que a absorção na região do Visível observada e a cor marrom avermelhado apresentada por esses compostos pode ser justificada pela presença de íons Pr⁴⁺ e Tb⁴⁺ devido a transferência de carga entre o O²⁻ e esses íons (BONDIOLLI et al., 2000; VERMA et al., 2005).

Os espectros DRS das amostras de CeO₂ pura e dopadas, foram utilizados para calcular o *band gap* (E₉) indireto por meio do método de Tauc (WOOD e TAUC, 1972; LÓPEZ e GÓMEZ, 2012; MENDONÇA, 2018). A **Tabela 9** reune os valores encontrados para essas amostras.

AMOSTRA	E _g (eV)	AMOSTRA	E _g (eV)
CeO ₂ S500	2,94	CeO ₂ S900	3,06
CeO ₂ 0,5%Pr S500	3,02	CeO ₂ 0,5%Pr S900	3,14
CeO ₂ 1%Pr S500	3,01	CeO ₂ 1%Pr S900	3,05
CeO ₂ 3%Pr S500	2,71	CeO ₂ 3%Pr S900	2,38
CeO ₂ 5%Pr S500	2,60	CeO ₂ 5%Pr S900	2,21
CeO ₂ 0,5%Tb S500	3,06	CeO ₂ 0,5%Tb S900	3,12
CeO ₂ 1%Tb S500	3,05	CeO ₂ 1%Tb S900	2,94
CeO ₂ 3%Tb S500	2,96	CeO ₂ 3%Tb S900	2,94
CeO ₂ 5%Tb S500	2,82	CeO ₂ 5%Tb S900	2,91
CeO ₂ 1%Pr 1%Tb S500	2,94	CeO ₂ 1%Pr 1%Tb S900	2,94
CeO ₂ 3%Pr 3%Tb S500	2,78	CeO ₂ 3%Pr 3%Tb S900	2,64
CeO ₂ 5%Pr 5%Tb S500	2,38	CeO ₂ 5%Pr 5%Tb S900	2,47

Fonte: Autoria própria

Observa-se que as amostras com maiores concentrações de dopante (3 e 5% de Pr ou Tb) e as amostras codopadas apresentaram redução considerável dos valores de *band gap* quando comparadas com as amostras puras e as dopadas com 0,5 e 1% de dopante. A redução no Eg pode ser justificada pelo fato da dopagem favorecer a formação de defeitos, como as vacâncias de Oxigênio, na estrutura do material promovendo a formação de estados intermediários de energia dentro do

band gap resultando numa diminuição desse valor. Resultado semelhante foi obtido por Wen e seus colaboradores (2019), ao dopar CeO₂ com Pr³⁺ e/ou Fe³⁺.

De modo geral, como a maioria das amostras apresentaram valores de Eg inferiores a 3,0 eV, essas podem ser excitadas por meio de radiação visível, o que pode viabilizar economicamente seu uso em processos fotocatalíticos.

Foi realizada análise de MEV-FEG e EDS das amostras de CeO₂ sintetizadas e tratadas termicamente a 900°C, visto que que nessa temperatura verificou-se maior cristalinidade e pureza dos materiais.

A **Figura 34** reune as micrografias do CeO₂ S500 com magnificações de (a) 5.000x, e (b) 80.000x; (c) o EDS e o (d) histograma de distribuição do diâmetro médio das partículas contendo a média do tamanho e o desvio padrão. É possivel observar a formação de agregados irregulares de forma variável, constituídos por partículas com contornos arredondados ou forma globular e distribuição de tamanho varíavel. A amostra apresentou tamanho médio da partícula de 101,9 nm.

Figura 34: MEV do CeO₂ S900.(a) micrografia com magnificação de 5.000x; (b) micrografia com magnificação de 80.000x; (c) EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas.



Fonte: Autoria própria

De acordo com Pires (2000), o método da precipitação homogênea via termólise da uréia permite a formação de óxidos de terras raras com morfologia esférica das partículas e distribuição de tamanho estreito. Sigoli et al. (2000), verificaram que o tipo de precursor metálico utilizado nesse método de síntese pode interferir na morfologia e distribuição de tamanho das partículas, sendo que o uso de cloretos ou sulfatos metálicos favorece a formação de agregados esférica pode resultar em outras morfologias. Desta forma, o uso do nitrato de cério como precursor para a síntese realizada pode justificar a formação de partículas com contornos arredondados assimétricas com distribuição variável de tamanho. Já o tamanho médio de partícula encontrado está de acordo com os trabalhos citados que utilizaram a mesma metologia de síntese.

Por meio do espectro EDS [**Figura 34(c)**] é possivel verificar que a amostra pura sintetizada e calcinada a 900°C apresenta elevado grau de pureza já que os os picos presentes referem-se apenas aos elementos oxigênio, cério e ouro, que foi utilizado no recobrimento da amostra.

As **Figuras 35** e **36** apresentam os MEV, EDS e histogramas das amostras dopadas com praseodímio. Para as amostras dopadas com Pr é possível observar a presença de agregados irregulares com forma variável, com o surgimento de bastões pontiagudos, de forma elíptica, a medida que o % de Pr aumenta. Esses aglomerados são constituídos por partículas com contornos arredondados e distribuição de tamanho varíavel, como pode ser observado no histograma [**Figura 35 (d) e Figura 36 (d)**].





Fonte: Autoria própria





Fonte: Autoria própria

Além disso, observa-se também que a medida que o % de dopante aumenta, há redução no tamanho médio das partículas e do desvio padrão, indicando que a dopagem inibe o crescimento da partícula, favorecendo a formação de partículas nanométricas e com distribuição de tamanho mais estreita. Isso pode ser observado na **Tabela 10** abaixo, que contempla os valores de tamanho médio e desvio padrão para essas amostras.

AMOSTRA	TAMANHO MÉDIO DA PARTÍCULA (nm)	DESVIO PADRÃO (nm)	
CeO ₂ S900	101,98	27,46	
CeO ₂ 0,5%Pr S900	81,92	20,80	
CeO ₂ 1%Pr S900	77,67	16,38	
CeO ₂ 3%Pr S900	71,05	16,89	
CeO ₂ 5%Pr S900	50,21	11,39	

Tabela 10: Tamanho das partículas e desvio padrão para as dopagens com Pr

Fonte: Autoria própria

Por meio do EDS dessas amostras [**Figura 35 (c)** e **Figura 36 (c)**], verifica-se a presença de picos característicos dos elementos oxigênio, cério, praseodímio e ouro (usado no recobrimento) indicando que não há presença de elemento contaminante, confirmando a pureza das amostras obtidas. É importante salientar que os picos característicos do praseodímio apresentam difícil visualização devido o pequeno % de dopante utilizada e devido ao fato de que a maioria de deles aparecem na mesma região do espectro que os picos de cério, predominantes nesses materiais.

As **Figuras 37** e **38** reunem os MEV, EDS e histogramas das amostras dopadas com térbio.

Nos MEVs das amostras dopadas com Térbio (**Figura 37** e **Figura 38**), é possível observar a presença de agregados irregulares com forma variável, além da presença de bastões pontiagudos, de forma elíptica, especialmente nas amostras com 1 e 5% de térbio. Por meio das micrografias com maior magnificação é possível verificar que os agregados são constituídos por partículas com contornos arredondados e distribuição de tamanho varíavel, assim como a amostra pura e as dopadas com praseodímio.

Figura 37: MEV das amostras CeO₂ 0,5%Tb S900 (1), CeO₂ 1%Tb S900 (2), (a) com magnificação de 5.000x; (b) com magnificação de 80.000x, (c) espectro EDS e (d) histograma de distribuição do tamanho médio das partículas.



Fonte: Autoria própria





Fonte: Autoria própria

Observa-se também que a medida que o % de dopante aumenta, há redução no tamanho médio das partículas e do desvio padrão, indicando que a dopagem inibe o crescimento das partículas favorecendo a formação de partículas em escala nanométrica e com distribuição de tamanho mais estreita. Esse resultado também foi observado nas amostras dopadas com Pr. A **Tabela 11** reune os valores de tamanho médio e desvio padrão para essas amostras.

AMOSTRA	TAMANHO MÉDIO DA PARTÍCULA (nm)	DESVIO PADRÃO (nm)	
CeO ₂ S900	101,98	27,46	
CeO ₂ 0,5%Tb S900	72,98	19,54	
CeO ₂ 1%Tb S900	67,29	22,29	
CeO ₂ 3%Tb S900	54,54	10,93	
CeO ₂ 5%Tb S900	52,83	10,79	

Tabela 11: Tamanho das partículas e desvio padrão para as dopagens com Tb

Fonte: Autoria própria

O EDS dessas amostras [Figura 37 (c) e Figura 38 (c)], indica apenas a presença de picos característicos dos elementos constituintes desses óxidos confirmando a pureza das amostras obtidas. É importante destacar que os picos característicos do térbio apresentam difícil visualização devido o pequeno % de dopante utilizada nesses materiais.

Por fim, os MEVs, EDS e histogramas das amostras codopadas encontram-se na Figura 39.

As micrografias das amostras codopadas indicam a formação de agregados de forma variável, que são formados por nanopartículas com contornos arredondados com distribuição de tamanho mais estreita que a amostra pura e que as dopagens. Observa-se também que a medida que a % dos dopantes aumenta, há redução no tamanho médio das partículas e do desvio padrão (**Tabela 12**) quando comparadas com a amostra pura, assim como foi verificado nas amostras dopadas. O EDS não indicou a presença de contaminantes, confirmando assim a pureza das amostras codopadas.

Figura 39: MEV das amostras CeO₂ 1%Pr1%Tb S900 **(1)**, CeO₂ 3%Pr3%Tb S900 **(2)** e CeO₂ 5%Pr5%Tb S900 **(3) (a)** com magnificação de 5.000x; **(b)** com magnificação de 80.000x, **(c)** espectro EDS e **(d)** histograma de distribuição do tamanho médio das partículas.



Fonte: Autoria própria

AMOSTRA	TAMANHO MÉDIO DA PARTÍCULA (nm)	DESVIO PADRÃO (nm)	
CeO ₂ S900	101,98	27,46	
CeO ₂ 1%Pr1%Tb S900	51,53	9,21	
CeO ₂ 3%Pr3%TbS900	51,14	12,99	
CeO ₂ 5%Pr5%Tb S900	43,95	8,74	

Tabela 12: Tamanho das partículas e desvio padrão para as amostras codopadascom Pr e Tb

Fonte: Autoria própria

2.4 Conclusões do capítulo

De forma geral, como conclusões sobre a síntese e caracterização dos óxidos de titânio dopados com térbio e praseodímio têm-se:

O Método sol-gel escolhido para síntese das amostras foi eficiente para obtenção dos materiais de interesse, com tamanho nanométrico e absorção característica especialmente na região UV do espectro eletromagnético;

A variação na temperatura de tratamento térmico das amostras (500 e 900°C) influenciou na formação da estrutura cristalina dos materiais, favorecendo a formação de mistura de fases anatase-rutilo, na amostra de TiO₂ pura calcinadas a 500°C, e a formação da fase cristalina rutilo, no caso da amostra pura tratada a 900°C;

> A 500°C, a presença do íon dopante favoreceu a redução da cristalinidade e a formação de TiO₂ da fase anatase, inibindo a transformação de fases anatase-rutilo. Já a 900°C, na presença do dopante observou-se o aumento da cristalinidade, a formação de TiO₂ com estrutura cristalina rutilo e de uma fase secundária formada ($Pr_4Ti_9O_{24}$ e/ou Tb₂Ti₂O₇);

Apesar da semelhança entre os íons lantanídeos, foram observadas mudanças discretas nas propriedades espectroscópicas das amostras dopadas ao variar o tipo de íon dopante (praseodímio ou térbio), devido às transições eletrônicas características de cada íon;

Foram escolhidas as amostras de TiO₂ (puras e dopadas) tratadas a 500°C para a próxima etapa do trabalho envolvendo os ensaios fotocatalíticos, devido a presença da fase cristalina anatase, que apresenta melhor atividade fotocatalítica. Como conclusão da síntese e caracterização dos óxidos de cério dopados com térbio e praseodímio têm-se:

O Método da precipitação homogênea via termólise da ureia escolhido para síntese do CeO₂ puro e das amostras dopadas foi eficiente para obtenção dos materiais de interesse, com tamanho nanométrico e absorção característica na região visível do espectro;

Apesar da semelhança entre os íons lantanídeos, foram observadas mudanças discretas nas propriedades espectroscópicas das amostras dopadas ao variar o tipo de íon dopante (praseodímio ou térbio), devido às transições eletrônicas características de cada íon;

As amostras tratadas a 900°C por terem apresentado maior cristalinidade, foram escolhidas para os ensaios fotocatalíticos propostos nesse estudo.

CAPÍTULO 3: ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS ÓXIDOS OBTIDOS FRENTE A DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO E DO ÁCIDO GÁLICO

3.1 Introdução

O termo Fotocatálise é proveniente da associação das palavras "fotoquímica" e "catálise", podendo ser definido como qualquer tipo de reação química provocada pela ação de radiação (ultravioleta, visível ou infravermelho) e acelerada pela presença de um catalisador. Quando se faz uso de semicondutores, na forma sólida, o processo passa a ser denominado Fotocatálise heterogênea já que há formação de um sistema formado por mais de uma fase, na qual a solução a ser tratada encontrase no estado líquido e o fotocatalisador no estado sólido (FERREIRA e DANIEL, 2004).

Existem inúmeros trabalhos reportados na literatura que verificaram a eficiência de diferentes semicondutores puros, dopados ou mistos em processos fotocatalíticos por meio da degradação do corante azul de metileno (LIBERATTI et al, 2014; WANG et al., 2019; WU et al., 2011; OLIVEIRA, 2018; HUANG et al., 2013; KHAN et al. 2017; WEN et al., 2019). O azul de metileno [**Figura 40 (a)**] é uma molécula orgânica aromática, heterocíclica e catiônica, solúvel em água e etanol. Possui várias aplicações dentre as quais é possível destacar seu emprego na indústria textil, fabricação de cartuchos de tinta, tingimento de madeira, agente fotossensibilizante em exames oncológicos, indicador redox, inativação de bactérias, dentre outras aplicações (LIBERATTI et al., 2014; OLIVEIRA, 2018).





Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2018 e LUCAS et al. 2008.

Desta forma, a fim de otimizar os ensaios fotocatalíticos e obter resultados que possam ser comparados com a literatura, optou-se por estudar inicialmente a atividade fotocatalítica de algumas das amostras puras e dopadas sintetizadas e descritas no capítulo anterior, frente a degradação do corante azul de metileno.

Além do respectivo corante, optou-se também por testar as amostras diante do Ácido gálico [**Figura 40 (b)**], um composto fenólico presente em diversas espécies vegetais, que pode ser encontrado na natureza em sua forma livre e também como parte de taninos. Ele é considerado um dos compostos orgânicos mais representativos dos polifenóis presentes em águas residuais agroindustrais, como por exemplo das indústrias de fabricação do azeite, processamento de cortiça e produção de vinhos. É considerado também como um dos modelos mais simples de matéria orgânica natural (LUCAS et al., 2008; VLYSSIDES et al., 2011; BENITEZ et al., 2005).

Devido as características citadas acima, o ácido gálico é também utilizado como composto padrão na quantificação de compostos fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON e ROSSI, 1965), em amostras vegetais de diferentes naturezas. É considerado um bom padrão porque além de ser representativo dos polifenóis, apresenta custo baixo na sua forma pura e é estável no estado sólido. Os compostos fenólicos determinados por este método são expressos em equivalentes de ácido gálico (EAG).

O método de Folin-Ciocalteu é um método espectrofotométrico que se baseia na redução química do reagente (uma mistura de ácido fosfotúngstico e ácido fosfomolíbdico) por meio da oxidação de fenóis presentes na amostra, formando uma mistura de óxidos (de tungstênio e molibdênio) com coloração azul, que apresenta absorção máxima em 765 nm. A intensidade da cor azul é diretamente proporcional a quantidade total de compostos fenólicos presentes na amostra analisada. Esse método é adotado pela International Organisation of Vine and Wine (OIV) para determinação de compostos fenólicos totais em amostras de vinho e vem sendo utilizado em vários trabalhos envolvendo efluentes dessa natureza, o que motivou a escolha do ácido gálico como molécula teste nos ensaios fotocatalíticos (OIV, 2021; LUCAS et al., 2008; LUCAS et al. 2009a; LUCAS et al.,2010; SANTOS et al. 2014; FREITAS et al., 2019; KRUGER et al. 2018).

Vale destacar que os testes fotocatalíticos foram realizados sob excitação de radiação UV artificial e luz solar. Dentre as amostras sintetizadas e descritas no **Capítulo 2** dessa tese, foram escolhidas para o prosseguimento dos estudos, as

amostras de TiO₂ (puras e dopadas) tratadas termicamente a 500°C devido a presença da fase cristalina anatase, que de acordo com a literatura, apresenta melhor atividade fotocatalítica. Já para as amostras de CeO₂, foram escolhidas aquelas tratadas a 900°C devido maior cristalinidade obtida nessa temperatura.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Reagentes e equipamentos

Nessa etapa do trabalho, foram utilizados os reagentes (**Tabela 13**), materiais e equipamentos listados (**Tabela 14**) abaixo.

Tabela 13: Reagentes utilizados nos ensaios com azul de metileno e ácido gálico

REAGENTE	ORIGEM	PUREZA
Azul de metileno - C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI.3H ₂ O	Synth	P.A.
Ácido Gálico - C7H6O5	Sigma Aldrich	≥98,5%
Reagente Folin-Ciocalteu	Alphatec	P.A.
Carbonato de sódio - Na2CO3	Dinâmica	P.A.
Dióxido de Titânio - TiO ₂	Greentec	P.A.
Dióxido de Cério - CeO ₂	Greentec	P.A.

Fonte: Autoria própria

Tabela 14: Equipamentos utilizados nos ensaios com azul de metileno e ácido gálico

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÕES	
Agitador magnético com aquecimento	Marca: Alpha life Science, com capacidade de agitação entre 10 e 50 L, aquecimento até 320°C.	
Mini Agitador magnético	Marca: Hanna Instruments, modelo: HI190 M	
Balança analítica	Marca: Weblaborsp, modelo: M214Ai	
Centrífuga	Marca: Ana Bely, modelo: 90-2B	
Filtro de seringa	Marca: Filtrilo, Membrana de Acetato de Celulose, 13 mm com tamanho de poro 0,45 µm	
Seringa descartável Luer Lock	Marca: Descarpack, volume: 5mL	
Destilador de água	Marca: Tecnal, modelo: TE-1782	
Espectrofotômetro UV-VIS	Marca: Bel Photonics, modelo: SP 2000 UV	
Lâmpada de luz negra	Marca: Foxlux, Potência: 27 W	
Luxímetro digital	Marca: AKSO, modelo: AK310	
Termômetro digital	Marca: AKSO, modelo: AKO2	

Fonte: Autoria própria

3.2.2 Otimização das condições de análise

3.2.2.1 Curva de calibração do azul de metileno

Partindo-se da solução estoque de azul de metileno preparada inicialmente, foram realizadas diluições a fim de se obter soluções com as concentrações 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008 e 0,010 g.L⁻¹. Estas por sua vez, foram utilizadas para construção da curva de calibração do corante através da leitura das absorbâncias dessas soluções no $\lambda_{máx}$ =664 nm. A curva de calibração foi realizada em triplicata, onde após a leitura das absorbâncias, construiu-se um gráfico absorbância versus concentração para determinação do coeficiente de correlação linear, desvio padrão do intercepto com o eixo Y das 3 curvas de calibração, Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) (BRASIL, 2003).

Por meio da curva de calibração, calculou-se a concentração do corante ao longo dos testes fotocatalíticos.

3.2.2.2 Curva de calibração do ácido gálico

Partindo-se de uma solução estoque de ácido gálico (1,0 g.L⁻¹) preparada inicialmente, foram realizadas diluições a fim de se obter soluções com as concentrações 0,005; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,100; 0,150 e 0,200 g.L⁻¹. Posteriomente, 1,0 mL de cada solução de ácido gálico foi misturada com 1,0 mL de reagente de Folin-ciocalteu (10%) e 2,0 mL de carbonato de sódio (7,5 %). Após 1h em repouso no escuro, foi realizada a leitura das absorbâncias dessas soluções no λ máx=765 nm (LUCAS et al., 2008; LUCAS et al. 2009a; LUCAS et al., 2010; SANTOS et al. 2014; FREITAS et al., 2019; KRUGER et al. 2018).

Vale destacar que a curva de calibração foi realizada em triplicata, onde após a leitura das absorbâncias, construiu-se um gráfico absorbância versus concentração para determinação do coeficiente de correlação linear, desvio padrão do intercepto com o eixo Y das 3 curvas de calibração, Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) (BRASIL, 2003). Por meio da curva de calibração, calculou-se a concentração do ácido gálico ao longo dos testes fotocatalíticos envolvendo esse composto. Além disso, a curva de calibração do ácido gálico também foi utilizada na determinação de compostos fenólicos totais do efluente vinícola bruto e tratado (**Capítulo 4**) por meio do método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON e ROSSI, 1965).

3.2.2.3 Construção de reator fotocatalítico adaptado

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos, foi construída uma caixa de madeira com as dimensões 60x48x48cm, contendo uma porta com dobradiça. No interior foi adicionado um sistema de agitação magnética posicionado abaixo de 5 lâmpadas de luz negra (potência de 27 W cada), acionadas por um sistema interruptor localizado no lado externo da caixa. Apesar de não possuir sistema de refrigeração interna, foi utilizada uma distância média de 30 cm, aproximadamente, entre as fontes de radiação e a solução a ser testada, além do uso de um termômetro digital mergulhado na solução, com o objetivo de verificar as variações de temperatura provocadas pelo possível aquecimento das lâmpadas.

A construção da caixa adaptada teve como objetivo obter um reator fotocatalítico de baixo custo, que possa ser utilizado posteriormente ao final desse trabalho, por alunos do IFSP São Roque, para a recuperação dos efluentes produzidos frequentemente nas aulas de vinificação.

Abaixo, encontra-se a **Figura 41**, que reune o esquema ilustrativo **(a)**, uma imagem do exterior **(b)** e do interior da caixa fotocatalítica construída **(c)**.



Figura 41: Esquema ilustrativo (a) e Imagens da caixa fotocatalítica fechada (b) e aberta (c).

Fonte: Autoria própria

3.2.2 Atividade fotocatalítica das amostras

3.2.3.1 Fotocatálise excitada por radiação UV artificial

As amostras escolhidas foram avaliadas diante da degradação do corante azul de metileno (solução com concentração de 0,008 g.L⁻¹) na presença de radiação UV artificial, por meio de medidas de absorção em Espectrofotomêtro UV-VIS, realizadas no comprimento de onda característico para esse corante (λ_{máx}=664nm).

No caso dos testes realizados com ácido gálico (solução com concentraçao de 0,050 g.L⁻¹), as medidas no espectrofotômetro UV-VIS foram realizadas no comprimento de onda de 765 nm, após adição de 1 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10%), 2 mL de carbonato de sódio (7,5%) e repouso no escuro por 1h.

De modo geral, em cada teste fotocatalítico adicionou-se 0,1 g de amostra (catalisador) em 100 mL de solução da molécula teste (azul de metileno ou ácido gálico). Após a adição do catalisador, manteve-se a mistura em agitação por 30 min no escuro (dentro da reator fotocatalítico) a fim de garantir a estabilização da suspensão e adsorção de parte da molécula teste na superfície do catalisador. Após 30 min, as lâmpadas de luz negra foram acesas e a mistura foi mantida sob agitação dentro da caixa fotocatalítica por 120 min. Durante esse tempo, foram recolhidas alíquotas de 5 mL da suspensão em função do tempo (0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min). No caso dos testes com azul de metileno, as alíquotas foram submetidas a centrifugação de 10 min a 4200 rpm, com posterior leitura da absorbância do sobrenadante em espectrofotômetro UV-VIS em λ =664 nm. No caso dos testes envolvendo o ácido gálico, as alíquotas foram submetidas a filtração em filtro de seringa de 0,45 µm. Posteriormente, 1 mL do filtrado foi misturado a 1 mL de reagente de Folin-Ciocalteu (10%) e 2 mL de carbonato de sódio (7,5%). Após 1 h de repouso no escuro, foi realizada a leitura das absorbâncias em espectrofotômetro UV-VIS no λ=**765** nm.

Vale destacar também que durante todos os experimentos, a temperatura da suspensão (solução de molécula teste + catalisador) foi monitorada através de um termômetro digital. Para as suspensões dentro da caixa, os valores medidos variaram de 25 a 38,3°C ao longo dos 120 min de exposição às lâmpadas ligadas. A **Figura 41** ilustra como os testes foram realizados dentro do reator fotocatalítico adaptado.

3.2.3.2 Fotocatálise excitada por radiação solar

Procedimento semelhante foi realizado com as mesmas amostras utilizando as mesmas concentrações de catalisador e de molécula teste (azul de metileno ou ácido gálico) na presença de radiação solar. Os testes no sol foram realizados em dias ensolarados, sempre no mesmo período do dia (12 às 14 horas). A temperatura do ambiente foi monitorada com auxílio de um termômetro digital, que apresentou valores na faixa de 27 a 32°C ao longo de cada experimento. Já a temperatura das suspensões, apresentaram valores entre 23,5 a 39,4°C ao longo dos 120 min de exposição ao sol. Por meio de luxímetro mediu-se a intensidade de luz ao longo dos testes, obtendo valores entre 75000 a 82000 lux.

3.2.3.3 Fotólise

Procedimentos semelhantes aos experimentos de fotocatálise, foram realizados nos testes de fotólise a fim de avaliar apenas a influência da radiação (UV artificial ou solar) no processo de degradação das moléculas testes, na ausência de catalisador.

3.2.3.4 Cálculo da eficiência das amostras como fotocatalisadores

A eficiência dos fotocatalisadores na degradação do azul de metileno ou do ácido gálico foi calculada por meio da equação 13:

$$\mathscr{H}_{degradação} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \tag{13}$$

Onde C_0 é a concentração inicial de molécula teste no tempo 0 e C_t a concentração remanescente após certo tempo de fotocatálise (HUANG el al. 2013; WU et al., 2011; WANG et a., 2019; KHAN et al., 2017; LUCAS et al. 2008).

A fim de analisar a cinética da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno e do ácido gálico, considerou-se o modelo cinético de reações de pseudoprimeira ordem, dado pela equação 14 (HUANG et al. (2013); LIBERATTI et al. (2014; KHAN et al. (2017); WEN et al (2019); OH et al. 2020; LUCAS et al. 2008; BENITEZ et al. 2005):

$$-\ln(\frac{c_t}{c_o}) = k_{ap} t$$
(14)

Onde C_t e C₀ correspondem às concentrações remanescente e inicial da molécula teste, K_{ap} é a constante aparente da velocidade da reação de degradação da molécula teste e t é o tempo de reação.

Um gráfico do -ln(Ct/Co) versus t permitiu obter o valor de kap através da inclinação da análise de regressão linear. Por meio do calculo da constante da velocidade, foi possível inferir sobre a velocidade da reação de degradação fotocatalítica, relacionando-a com a eficiência do fotocalisador utilizado.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Otimização das condições de Análise

3.3.1.1 Curva de calibração do azul de metileno

Por meio da curva de calibração do azul de metileno (**Figura 42**) construída através da média dos valores obtidos em triplicata, foi possível determinar o coeficiente de correlação linear (R²), o desvio padrão, LOD e LOQ. Os valores calculados estão reunidos na **Tabela 15**.



Figura 42: Curva de calibração para o azul de metileno

Por meio dos valores calculados a partir da **Figura 42**, foi possível verificar que o método espectrofotométrico apresentou linearidade a 664 nm para as concentrações estudadas (0,001-0,01 g.L⁻¹). O coeficiente de correlação obtido foi R²=

Fonte: Autoria própria

0,9988, o que permite inferir que o comportamento da absorbância versus concentração é linear comprovando a adequação do método (BRASIL, 2003). Os valores de LOD e LOQ obtidos foram 0,36 e 1,19 mg.L⁻¹ respectivamente. Com esses resultados, verificamos que o método possui alta sensibilidade para detectar e quantificar o azul de metileno, sem sofrer alteração de fatores internos do equipamento.

Tabela 15: Valores calculados a partir da curva de calibração do azul de metileno.

EQUAÇÃO DA RETA	R ²	DESVIO PADRÃO	LOD (g.L-1)	LOQ(g.L-1)
y= 0,0167 + 101,02.x	0,9988	1,205 x10-2	3,577x10-4	1,192x10-3

Fonte: Autoria própria

Desta forma, com a equação obtida para a curva, foi possível determinar os valores das concentrações de azul de metileno ao longo dos ensaios fotocatalíticos por meio da leitura das absorbâncias realizadas durante os experimentos.

3.3.1.2 Curva de calibração do Ácido gálico

Por meio da curva de calibração do ácido gálico (**Figura 43**) foi possível determinar o coeficiente de correlação linear (R²), o desvio padrão, LOD e LOQ. Os valores calculados estão reunidos na **Tabela 16**.





Por meio dos valores calculados a partir da **Figura 43**, foi possível verificar que o método espectrofotométrico apresentou linearidade a 765 nm para as

Fonte: Autoria própria

concentrações estudadas (0,005-0,08 g.L⁻¹). O coeficiente de correlação obtido foi R²= 0,9982, o que permite inferir que o comportamento da absorbância versus concentração é linear comprovando a adequação do método (BRASIL, 2003). Os valores de LOD e LOQ obtidos foram 0,254 e 0,846 mg.L⁻¹ respectivamente. Com esses resultados, verificamos que o método apresentou alta sensibilidade para detectar e quantificar o ácido gálico, sem sofrer alteração de fatores internos do equipamento.

Tabela 16: Valores calculados a	partir da curva	de calibra	ção do ácido	gálico
---------------------------------	-----------------	------------	--------------	--------

EQUAÇÃO DA RETA	R ²	DESVIO PADRÃO	LOD (g.L-1)	LOQ(g.L-1)
y= 0,0707 + 20,91.x	0,9982	1,769 x10 ⁻³	2,538x10-4	8,460x10-4

Fonte: Autoria própria

Desta forma, foi possível determinar os valores das concentrações de ácido gálico ao longo dos ensaios fotocatalíticos por meio da leitura das absorbâncias realizadas durante os experimentos. Além disso, a curva de calibração do ácido gálico também foi utilizada na determinação de compostos fenólicos totais do efluente vinícola bruto e tratado (**Capítulo 4**) por meio do método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON e ROSSI, 1965).

3.3.2 Atividade fotocatalítica das amostras diante do Azul de metileno

3.3.2.1 Desempenho fotocatalítico do TiO₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb

A **Figura 44** reune a eficiência (%) das amostras de TiO₂ comercial e das obtidas nesse trabado (pura ou dopadas) como fotocatalisadores na degradação do corante azul de metileno, quando expostas a radiação UV artificial (proveniente de 5 lâmpadas de luz negra com potência de 27 W cada) e radiação solar.

Inicialmente, ao observar os dados da fotólise do azul de metileno (**Figura 44**), verifica-se que apenas a presença da fonte de radiação UV não é suficiente para promover a degradação do corante no tempo analisado, indicando que a eficiência de degradação observada nos ensaios contendo os fotocatalisadores está estritamente relacionada à presença dos mesmos. É possível observar também um aumento significativo no % de degradação do corante ao longo do tempo na presença de

algumas amostras quando excitadas por radiação UV, dentre as quais destaca-se a amostra pura (TiO₂ S500) que apresentou o melhor resultado, atingindo 100 % de eficiência após 90 min de reação, seguida das amostras dopadas com 0,5% de Tb, 0,5 % de Pr, 1% de Pr e 1% de Tb, que apresentaram respectivamente 97,1; 95,1; 72,7 e 68% de degradação do corante após 120 min de reação.

Figura 44: Resultados de eficiência das amostras de TiO₂ na degradação do azul de metileno quando excitadas por **(a)** radiação UV artificial e **(b)** radiação solar.



Nos ensaios fotocatalíticos excitados por radiação solar [**Figura 44(b)**], verificase inicialmente que todas amostras apresentaram % de degradação superior aos ensaios excitados por radiação UV e ao próprio processo de fotólise do corante (41,9%) quando exposto ao sol. A única amostra que apresentou % de degradação menor que a própria fotólise foi a amostra comercial (36,6%).

Além disso, observa-se novamente que a amostra pura sintetizada pelo método sol-gel (TiO₂ S500) apresentou o melhor resultado, atingindo 100 % de eficiência após
90 min de reação. Além dela, várias amostras apresentaram resultados satisfatórios, como é o caso das amostras dopadas com 0,5% de Pr, 0,5 % de Tb, 1% de Tb que também apresentaram 100% de degradação após 120 min de reação, e as amostras TiO₂ 1%Pr S500, TiO₂ 1%Pr1%Tb S500 e TiO₂ 3%Pr S500 que obtiveram % de degradação superiores ou igual a 70% do corante após o tempo de reação.

No entanto, a medida que o % do dopante aumenta, há uma redução significativa na eficiência fotocatalítica, independente do íon lantanídeo dopante. Esses resultados indicam que o método de síntese Sol-gel escolhido para obtenção de TiO₂ puro bem como pequeno % de dopante interferem positivamente na resposta fotocatalítica do TiO₂. Esse comportamento pode ser justificado pelo tipo de estrutura cristalina formada nesses materiais, já que as amostras que apresentaram o melhor desempenho são justamente aquelas que apresentaram mistura de fases anatase e rutilo. De acordo com alguns estudos, a presença de mistura de fases pode favorecer o processo fotocatalítico já que os portadores de carga podem se deslocar de uma fase cristalográfica para outra inibindo o processo de recombinação do par e⁻/h⁺ (WANG et al., 2016b; SU et al., 2011; SCANLON et al., 2013).

É importante relatar que os íons lantanídeos foram escolhidos nesse trabalho com o intuito de aumentar a eficiência fotocatalítica. No entanto, este não foi o efeito observado. Além da predominância da fase anatase, o % de dopante utilizado pode ter influenciado no desempenho fotocatalítico das amostras, conforme foi relatado nos trabalhos de Wang et al. (2000), Liu et al. (2010), Xue et al. (2011), Reszczyńska et al. (2016), que observaram em seus estudos que apenas % de lantanídeos iguais a 0,5% ou menores, são capazes de favorecer o processo fotocatalítico.

A performance fotocatalítica das amostras pode ser observada também por meio dos gráficos expressos nas **Figura 45** e **Figura 46** que expressam respectivamente, a razão (C_t/C_o) em função do tempo de reação (t) e -ln (C_t/C_o) versus tempo (t).

Por meio da inclinação obtida nos gráficos da **Figura 46**, foram obtidas as constantes aparentes (k_{ap}) das reações, consideradas de pseudo-primeira ordem, com o objetivo de analisar a cinética de degradação do corante azul de metileno na presença das amostras.



Figura 45: Ct/Co versus t de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo azul de metileno e as amostras de TiO₂.

Fonte: Autoria própria

Figura 46: Gráficos de -ln(Ct/Co) versus tempo de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo azul de metileno e as amostras de TiO₂.



Fonte: Autoria própria

Os valores de R², k_{ap} e % de eficiência de degradação (após 120 min) das amostras de TiO₂ pura, comercial e dopadas, encontram-se reunidos na **Tabela 17**.

î	1	Radiação UV	artificial		Radiação solar			
AMOSTRA	R ²	K _{ap} (min ⁻¹)	% eficiência (após 120 min)	R ²	K _{ap} (min ⁻¹)	% eficiência (após 120 min)		
TiO ₂ S500	0,98	5,80 x10 ⁻²	100,0	0,99	6,41 x10 ⁻²	100,0		
TiO ₂ 0,5% Pr S500	0,99	2,59 x10-2	95,1	0,98	3,70 x10 ⁻²	100,0		
TiO ₂ 0,5% Tb S500	0,99	2,98 x10 ⁻²	97,1	0,98	3,74 x10 ⁻²	100,0		
TiO ₂ 1% Pr S500	0,99	1,07 x10-2	72,7	0,99	2,27 x10-2	93,4		
TiO ₂ 1% Tb S500	0,96	1,00 x10 ⁻²	68,0	0,94	3,46 x10 ⁻²	100		
TiO ₂ 3% Pr S500	0,95	2,92 x10-3	29,6	0,99	1,01 x10 ⁻²	70,0		
TiO ₂ 3% Tb S500	0,97	2,71 x10-3	30,5	0,92	7,30 x10 ⁻³	63,3		
TiO ₂ 5% Pr S500	0,95	2,28 x10 ⁻³	24,7	0,98	4,82 x10 ⁻³	42,5		
TiO ₂ 5% Tb S500	0,74	3,10 x10 ⁻³	33,0	0,94	7,14 x10 ⁻³	59,3		
TiO ₂ 1%Pr 1%Tb S500	0,92	4,15 x10-3	43,2	0,99	1,07 x10-2	72,8		
TiO ₂ 3%Pr 3%Tb S500	0,95	3,21 x10 ⁻³	33,1	0,98	4,72 x10 ⁻³	44,8		
TiO ₂ 5%Pr 5%Tb S500	0,80	1,92 x10-3	23,7	0,97	4,87 x10 ⁻³	47,1		
TiO ₂ C	0,96	2,89 x10-3	29,2	0,96	3,40 x10-3	36,6		
Fotólise	1,00	4,62 x10 ⁻⁵	0,72	0,99	4,42 x10 ⁻³	41,9		

Tabela 17: Valores de R², k_{ap} E % eficiência na degradação do azul de metilenopara as amostras de TiO2 puras ou dopadas

Fonte: Autoria própria

Primeiramente, é possível confirmar pelos valores do coeficiente de correlação linear (R^2) que a reação da degradação fotocatalítica do azul de metileno pode ser considerada como uma reação de pseudo-primeira ordem. Além disso, observa-se que as amostras que apresentaram as melhores porcentagens de degradação, apresentam maior velocidade de degradação ao longo do tempo analisado, como pode ser verificado através dos valores de k_{ap}.

Ao comparar as fontes de excitação, nota-se um melhor desempenho de todas amostras quando excitadas por radiação solar em detrimento à radiação UV artificial, com maiores valores de constante K_{ap} e de % de degradação em menor tempo. Esse resultado mostra que neste caso, o uso de radiação solar, além de ser economicamente mais viável, é mais eficiente para as amostras sintetizadas no trabalho, especialmente para as amostras de TiO₂ puro e as com pequenas porcentagem de dopante (0,5 e 1% de dopante).

Alguns estudos envolvendo a degradação do azul de metileno com TiO₂ puro e suas dopagens foram encontrados na literatura. A fim de facilitar a comparação entre eles e os resultados obtidos neste trabalho, foi elaborada a **Tabela 18**.

Catalisador	Método de preparação	[Azul de metileno] (mg.L ⁻¹)	[catalisador] (g.L ^{.1})	Irradiação	Tempo de Irradiação (min)	Eficiência de degradação (%)	k _{ap.} 10 ⁻² (min ⁻¹)	Referências
TiO ₂ (P-25 Degussa) 1,0% Tb-TiO ₂	Sol-gel	100	1,0	UV (125 W, 365 nm)	180	37,0 54,3	0,14 0,38	Wang et al.2019
TiO ₂ 5% Fe-TiO ₂ 10% Fe-TiO ₂	Sol-gel	20	0,02	Visivel (300W, 400 nm)	180	76,1 88,2 96,7		Khan et al. 2019
TiO ₂ 0,25% Pd-TiO ₂ 0,5% Pd-TiO ₂ 0,5% Pd-TiO ₂ 0,5% Pd-TiO ₂	Sol-gel	20	1,0	UV(100 W)	120	96,7 98,4 99,4 98,4 96,4	2,4 3,0 4,4 3,3 2,6	Nguyen et al. 2018
TiO ₂ (P-25 Degussa) 0,53% Pr- TiO ₂ 18,5% N- TiO ₂ 0,53% Pr-18.5% N-TiO ₂	Sol-gel	10	4,0	Visivel (30W)	360	45,0 74,0 66,5 92,8	0,17 0,35 0,33 0,66	Wu et al. 2011
TiO ₂ 5% F-TiO ₂ 10% F-TiO ₂ 15% F-TiO ₂	Sol-gel	10	2.0	Visivel (400W, >400nm)	240	32,0 67,0 91,0 78,0		Yu et al. 2014
TiO ₂ 5,66% C-TIO ₂	Sol-gel	10		Luz solar/ UVC(40W)	480	33,7° / 28,4° 62,9° / 56,2°		Habibi and Jamshidi 2019
TiO ₂ 0,24% Co- TiO ₂	Sol-gel	10	0,1	Visivel/ UV(400W)	150	55,0° / 100,0 ^b 62,0° / 80,0 ^b		Pirbazari et al. 2017
TiO ₂ TiO ₂ (P-25-Degussa) 0,25% N-TiO ₂ 0,3% N-TiO ₂ 0,5% N-TiO ₂	Sol-gel Reverso micelar	5,0	1,0	Visivel (500W, >400nm)	180	24,0 46,0 95,0 93,0 87,0		Elghniji et al. 2012
TiO ₂ filme 2,7%Au- TiO ₂ filme 2,7%Ag-TiO ₂ filme 2,7%Cu-TiO ₂ filme	Pulverização catódica de magnetron reativo de radiofrequência	2,0		Visivel (500W)/ UV (6W, >254 nm)	200	40,0° /40,0° 50,0° / 80,0° 75,0° / 50,0° 90,0° / 96,0°	0,15° / 0,19° 0,65° / 1,14° 0,40° / 0,71° 0,65° / 1,73°	Sangpour et al. 2010
TiO ₂ 0,5% Sm-TiO ₂	Auto-combustão Sol-gel	100	1,0	Visivel (150W)	120	38,7 67,7		Xiao et al. 2007
TIO ₂ S500 TIO ₂ 0,5% Tb S500 TIO ₂ 1% Tb S500 TIO ₂ 0,5% Pr S500 TIO ₂ 1% Pr S500	Sol-gel	8,0	1,0	Luz solar/ UV(135W)	120	100,0° /100,0° 100,0° / 97,1° 100,0° / 68,0° 100,0° / 95,1° 93,4° / 72,7°	6,41° /5,80° 3,74° / 2,98° 3,45° / 1,01° 3,70° / 2,98° 2,27° / 1,07°	Este estudo

Tabela 18: Quadro comparativo dos artigos da literatura com este estudo

^aResultados obtidos sob excitação da radiação visível; ^b Resultados obtidos sob excitação UV Fonte: Adaptado de de Campos et al. 2021 Ao comparar os resultados deste trabalho com os encontrados na literatura, é possível verificar que as condições de síntese empregadas para a obtenção do TiO₂ contribuíram positivamente para o desenvolvimento de um óxido puro com eficiência superior às amostras puras e comerciais exploradas na literatura, reforçando a viabilidade de aplicação deste em processos fotocatalíticos. Além disso, as dopagens com menores % (0,5 e 1%) apresentaram alta eficiência fotocatalítica, especialmente diante da radiação solar, apresentando valores superiores aos da literatura, na maioria dos casos que envolvem dopagens. Isso torna o uso desses materiais obtidos economicamente viável e bastante promissor.

3.3.2.2 Desempenho fotocatalítico do CeO2 puro e dopado com Pr e/ou Tb

A **Figura 47** reune o % de eficiência das amostras de CeO₂ quando expostas a radiação UV artificial e radiação solar.



Figura 47: Resultados de eficiência das amostras de CeO₂ na degradação do corante azul de metileno quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar.

De modo geral, é possivel verificar nos ensaios fotocatalíticos excitados por radiação UV [**Figura 47(a)**], um aumento no % de degradação do corante ao longo do tempo na presença das amostras quando comparadas com a fotólise, indicando que a presença das mesmas favorece a degradação do corante ao longo do tempo. No entanto, apenas a amostra pura CeO₂ S900 apresentou resultado satisfatório, atingindo 86,8% de eficiência após 120 min de reação. As demais amostras apresentaram valores inferiores a 50% de degradação, até mesmo a amostra comercial, que apresentou apenas 25,8% de eficiência na degradação do corante.

Nos ensaios fotocatalíticos excitados por radiação solar [**Figura 47(b)**], verificase inicialmente que a eficiência de degradação foi maior que nos ensaios anteriores (radiação UV). No entanto, apenas as amostras CeO₂ S900, CeO₂ C e as dopadas com 0,5 e 1% de dopantes, apresentaram % de degradação superior ao próprio processo de fotólise do corante (41,9%) quando exposto ao sol, indicando que as porcentagens 3 e 5% atrapalharam a degradação do corante.

Além disso, observa-se novamente que a amostra pura sintetizada CeO₂ S900 apresentou resultado satisfatório, atingindo aproximadamente 80% de eficiência após 120 min de reação. Além dela, as amostras CeO₂ C, CeO₂ 0,5%Tb S900 e CeO₂ 1%Pr1%TbS900 apresentaram resultados superiores a 50% de degradação.

Desta forma, independente da fonte de excitação, observa-se que a presença do íon dopante reduziu consideravelmente a eficiência de degradação das amostras analisadas. Isso pode ser explicado pela redução considerável no valor de *band gap* dessas amostras, o que pode estar favorecendo a recombinação do par e⁻/ h⁺.

A performance fotocatalítica das amostras, já discutida em termos de % de degradação, pode ser observada também por meio dos gráficos expressos na **Figura 48**, que expressam a razão C_t/C_o em função do tempo de reação (t). Por meio da inclinação obtida nos gráficos de -ln (C_t/C_o) versus tempo, que se encontram reunidos na **Figura 49**, foram obtidas as constantes aparentes (k_{ap}) das reações, a fim de analisar a cinética de degradação do corante azul de metileno na presença das amostras de CeO₂.





Fonte: Autoria própria

Figura 49: Gráficos de -ln(Ct/Co) versus tempo de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo azul de metileno e as amostras de CeO₂.



Os valores de R², k_{ap} e % de eficiência de degradação (após 120 min) das amostras de CeO₂ pura, comercial e dopadas, encontram-se reunidos na **Tabela 19**.

	1	Radiação UV	artificial	Radiação solar			
AMOSTRA	R ²	K _{ap} (min ⁻¹)	% eficiência (após 120 min)	R ²	K _{ap} (min ⁻¹)	% eficiência (após 120 min)	
CeO ₂ S900	0,95	1,67 x10 ⁻²	86,8	0,96	1,29 x10 ⁻²	79,6	
CeO ₂ 0,5% Pr S900	0,99	1,72 x10 ⁻³	18,4	0,97	5,11x10 ⁻³	46,8	
CeO ₂ 0,5% Tb S900	0,94	1,80 x10 ⁻³	17,9	0,98	6,76 x10 ⁻³	57,2	
CeO ₂ 1% Pr S900	0,92	4,21 x10-3	44,4	0,99	4,98 x10-3	45,1	
CeO ₂ 1% Tb S900	0,92	5,05 x10-3	46,2	0,98	4,29 x10 ⁻³	42,4	
CeO ₂ 3% Pr S900	0,92	1,74 x10 ⁻³	20,9	0,97	2,31 x10-3	22,7	
CeO ₂ 3% Tb S900	0,99	4,35 x10 ⁻³	39,8	0,97	3,94 x10 ⁻³	40,2	
CeO ₂ 5% Pr S900	0,99	1,74 x10-3	19,2	0,93	2,48 x10 ⁻³	25,9	
CeO ₂ 5% Tb S900	0,98	2,70 x10 ⁻³	26,8	0,99	3,59 x10 ⁻³	34,8	
CeO ₂ 1%Pr 1%Tb S900	0,95	2,00 x10-3	19,5	0,92	5,11 x10 ⁻³	50,4	
CeO ₂ 3%Pr 3%Tb S900	0,99	1,30 x10 ⁻³	14,8	0,99	4,56 x10 ⁻³	42,1	
CeO ₂ 5%Pr 5%Tb S900	0,92	1,45 x10 ⁻³	17,2	0,99	3,48 x10 ⁻³	32,9	
CeO ₂ C	0,94	2,83 x10 ⁻³	25,8	0,92	9,30 x10 ⁻³	68,9	
Fotólise	1,00	4,62 x10 ⁻⁵	0,72	0,99	4,42 x10-3	41,9	

Tabela 19: Valores de R², k_{ap} e % eficiência na degradação do azul de metileno paraas amostras de CeO2 puras ou dopadas

Fonte: Autoria própria

É possível confirmar pelos valores de coeficiente de correlação linear (R²) que a reação da degradação fotocatalítica do azul de metileno pode ser considerada de como uma reação de pseudo-primeira ordem. Além disso, observa-se que as amostras que apresentaram os melhores % de degradação são as que apresentam maior velocidade de degradação ao longo do tempo analisado, como pode ser verificado através dos valores de k_{ap}. Nota-se também, um melhor desempenho das amostras quando excitadas por radiação solar em detrimento da radiação UV artificial, apresentando maiores valores de constante K_{ap} e maiores % de degradação em menor tempo, com excessão da amostra CeO₂ S900. No entanto, apenas as amostras CeO₂ S900, CeO₂ C e CeO₂ 0,5% Tb S900 apresentaram viabilidade de uso diante de radiação solar. Foram encontrados poucos trabalhos na literatura envolvendo a atividade fotocatalítica de CeO₂ puro ou dopado com outros metais, que encontram-se representados na **Tabela 20** abaixo. É possível verificar que nesses trabalhos, a eficiência fotocatalítica máxima observada foi em torno de 82%, resultado esse que apresenta consonância com os obtidos nesse trabalho para esse tipo de fotocatalizador.

Catalisador	Método de preparação	[azul de metileno] (mg.L ⁻¹)	[catalisador] (g.L ^{.1})	Irradiação	Tempo de irradiação (min)	Eficiência de degradação (%)	K _{ap.} 10- ² (min ⁻¹)	Referência
CeO ₂ comercial 5,0% Zn-CeO ₂	Moagem mecânica padrão seguida por processo de sinterização	10	1,0	Visivel (400W)	180	70,2 78,1		Khan et al. 2017
0,3%Pr-1,5%Fe-CeO ₂	Sol-gel	10	1,0	Visível (300W)	120	81,7		Wen et al. 2019
CeO ₂ 1% Cr- CeO ₂ 3% Cr- CeO ₂	Precipitação	10	0,4	UV (365nm)	100	21,7 24,7 41,4	0,04 0,26 0,27	Habib et al. 2020
CeO ₂ 5%Ni- CeO ₂ 5%Co- CeO ₂ 5%Ni-5%Co- CeO ₂	Hidrotermal	1,0	1,0	Visivel (300W,<420 nm)	120	16,0 20,0 35,0 60,0		Kumar et al. 2016
CeO ₂ S900 CeO ₂ 0,5% Tb S900 CeO ₂ 1% Tb S900 CeO ₂ 0,5% Pr S900 CeO ₂ 1% Pr S900	Precipitação homogênea via Termólise da Ureia	8,0	1,0	Luz solar/ UV(135W)	120	79,6° /86,8° 57,2° / 17,9° 42,4° / 46,2° 46,8° / 18,4° 45,1° / 44,4°	1,29° /1,67 ^b 0,68° / 0,18 ^b 0,43° / 0,51 ^b 0,51° / 0,17 ^b 0,49° / 0,42 ^b	Este estudo

 Tabela 20:
 Quadro comparativo dos trabalhos da literatura com esse estudo

^aResultados obtidos sob excitação da radiação visível; ^b Resultados obtidos sob excitação UV Fonte: Adaptado de de Campos et al. 2021

3.3.3 Atividade fotocatalítica das amostras diante do Ácido gálico

3.3.3.1 Desempenho fotocatalítico do TiO₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb

A **Figura 50** reune a eficiência (%) das amostras de TiO₂ comercial e das obtidas nesse trabado (pura ou dopadas) como fotocatalisadores na degradação do ácido gálico, quando expostas a radiação UV artificial e radiação solar.

Inicialmente, ao observar os dados obtidos na fotólise do ácido gálico, verificase que apenas a presença da fonte de radiação (UV ou radiação solar) não é suficiente para promover a degradação do composto fenólico no tempo analisado, indicando portanto que a eficiência de degradação observada nos ensaios fotocatalíticos está estritamente relacionada à presença dos fotocatalisadores sintetizados.



Figura 50: Resultados de eficiência das amostras de TiO₂ na degradação do ácido gálico quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar.

Independente da fonte de excitação e do íon dopante, é possível verificar um aumento significativo no % de degradação do ácido gálico a medida que a quantidade de dopante aumenta, indicando neste caso, que a dopagem do TiO₂ com os lantanídeos favorece o processo fotocatalítico de degradação do ácido gálico.

É importante relatar que os íons lantanídeos foram escolhidos nesse trabalho com o intuito de aumentar a eficiência fotocatalítica devido a capacidade destes em reduzir o Eg do fotocatalisador, capturar elétrons e vacâncias e adsorver moléculas

na superfície do semicondutor (Wang et al., 2000; RESZCZYŃSKA et al., 2016). Desta forma, os resultados obtidos estão em consonância com uma das propostas desse trabalho, que foi favorecer a fotocatálise de compostos fenólicos poluentes a partir da dopagem de semicondutores com íons lantanídeos.

É possível verificar também por meio da **Figura 50 (a)** resultados significativos na eficiência de degradação do ácido gálico especialmente nas amostras dopadas com 5% de Pr (TiO₂ 5%Pr S500), 5% de Tb (TiO₂ 5%Tb S500) e nas codopadas com 3% (TiO₂ 3%Pr 3%Tb S500) e 5% de Pr e Tb (TiO₂ 5%Pr 5%Tb S500), que apresentaram eficiências de degradação superiores a 90% após 120 min de reação.

Nos ensaios fotocatalíticos excitados por radiação solar realizado com as mesmas amostras [Figura 50 (b)], verifica-se inicialmente que todas amostras apresentaram % de degradação superior aos ensaios excitados por radiação UV e ao próprio processo de fotólise do ácido gálico (8,54%) quando exposto ao sol. A única amostra que apresentou % de degradação menor que a própria fotólise foi a amostra comercial (2,66%). Além disso, todas amostras apresentaram resultados satisfatórios quando expostas a radiação solar, com % de degradação do ácido gálico superiores a 70% após 120 min de reação. Vale destacar que as amostras com maiores % de dopante (5% de Pr ou Tb; 3 e 5% de Pr e Tb) apresentaram resultados expressivos, atingindo 100% de eficiência de degradação do composto fenólico após 90 min de reação.

A performance fotocatalítica das amostras, já discutida em termos de % de degradação, pode ser observada também por meio dos gráficos expressos na **Figura 51**, que expressam a razão entre a concentração de ácido gálico após determinado tempo de reação, C_t, e a concentração inicial no tempo zero, C_o, (C_t/C_o) em função do tempo de reação (t). A fim de analisar a cinética de degradação do ácido gálico na presença das amostras sintetizadas, foram obtidas as constantes aparentes (k_{ap}) das reações, consideradas de pseudo-primeira ordem, por meio da inclinação obtida nos gráficos de -ln (C_t/C_o) versus tempo, que se encontram reunidos na **Figura 52**, abaixo.



Figura 51: C_t/C_o versus tempo (t) de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo ácido gálico e as amostras de TiO₂.

Figura 52: Gráficos de -ln(Ct/Co) versus tempo de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo ácido gálico e as amostras de TiO₂.



Fonte: Autoria própria

Os valores de R², k_{ap} e % de eficiência de degradação (após 120 min) das amostras de TiO₂ pura, comercial e dopadas, encontram-se reunidos na **Tabela 21**.

Primeiramente, é possível confirmar pelos valores do coeficiente de correlação linear (R²) que a reação da degradação fotocatalítica do ácido gálico pode ser considerada como uma reação de pseudo-primeira ordem. Além disso, observase que as amostras que apresentaram as melhores porcentagens de degradação, apresentam maior velocidade de degradação ao longo do tempo analisado, como pode ser verificado através dos valores de k_{ap}.

Tabela 21: Valores de R², k_{ap} e % eficiência na degradação do ácido gálico para asamostras de TiO2 puras ou dopadas

~	1	Radiação UV	artificial	Radiação solar			
AMOSTRA	R ²	K _{ap} (min ⁻¹)	% eficiência (após 120 min)	R ²	K _{ap} (min ⁻¹)	% eficiência (após 120 min)	
TiO ₂ S500	0,97	5,86 x10 ⁻³	48,4	0,98	9,61 x10 ⁻³	71,4	
TiO ₂ 0,5% Pr S500	0,99	9,59 x10 ⁻³	68,9	0,99	1,62 x10-2	86,7	
TiO ₂ 0,5% Tb S500	0,98	6,02 x10 ⁻³	51,7	0,99	1,52 x10 ⁻²	85,3	
TiO ₂ 1% Pr S500	0,99	1,32 x10 ⁻²	79,9	0,99	1,71 x10-2	88,0	
TiO ₂ 1% Tb S500	0,99	8,60 x10 ⁻³	63,3	0,99	2,25 x10 ⁻²	99,9	
TiO ₂ 3% Pr S500	0,98	1,09 x10 ⁻²	74,2	0,99	2,72 x10 ⁻²	100,0	
TiO ₂ 3% Tb S500	0,99	1,47 x10-2	84,8	0,97	4,57 x10 ⁻²	100,0	
TiO ₂ 5% Pr S500	0,96	3,67 x10 ⁻²	100,0	0,99	5,23 x10 ⁻²	100,0	
TiO ₂ 5% Tb S500	0,98	1,93 x10-2	90,8	0,98	4,92 x10 ⁻²	100,0	
TiO ₂ 1%Pr 1%Tb S500	0,98	1,33 x10-2	77,9	0,99	3,21 x10-2	100,0	
TiO ₂ 3%Pr 3%Tb S500	0,95	2,92 x10 ⁻²	97,6	0,90	7,88 x10 ⁻²	100,0	
TiO ₂ 5%Pr 5%Tb S500	0,99	1,98 x10 ⁻²	90,3	0,88	6,78 x10 ⁻²	100,0	
TiO ₂ C	0,99	1,17 x10-3	17,1	1,00	2,26 x10 ⁻⁴	2,66	
Fotólise	1,00	4,78 x10 ⁻⁵	0,61	1,00	6,61 x10 ⁻⁴	8,54	

Fonte: Autoria própria

Ao comparar as fontes de excitação, nota-se um melhor desempenho de todas amostras sintetizadas nesse trabalho, quando excitadas por radiação solar em detrimento da exposição à radiação UV artificial, apresentando maiores valores de constante K_{ap} e maiores % de degradação em menor tempo.

Além disso, os resultados expressivos obtidos diantes da radiação solar indicam que as amostras dopadas, especialmente as com maiores % de dopante, apresentam grande viabilidade de uso em processos fotocataliticos envolvendo a degradação de compostos fenólicos, o que as torna uma alternativa interessante para o tratamento de efluentes ricos em compostos orgânicos recalcitrantes, como é o caso dos efluentes vinícolas, que são objeto de estudo desse trabalho.

É importante destacar também, que os resultados obtidos na degradação do ácido gálico foram antagônicos aos da degradação do corante azul de metileno, visto que diante do corante, a dopagem reduziu a eficiência do processo fotocatalítico, o que não foi o caso da degradação do ácido gálico.

Esse resultado pode estar relacionado às estruturas das moléculas orgânicas em questão (**Figura 40**). Acredita-se que no caso do ácido gálico, a presença de possíveis pontos de coordenação próximos (hidroxilas ligadas ao anel aromático e carboxila) presentes nessa molécula a torna um agente quelante forte, o que pode favorecer uma maior interação por complexação, entre o dopante (lantanídeo) presente no semicondutor e a molécula orgânica-alvo do processo fotocatalítico, aumentando a adsorção do ácido gálico na superficie do TiO₂ contribuindo com sua degradação. No caso do corante azul de metileno, os possíveis pontos de coordenação presentes em sua estrutura, encontram-se distantes uns dos outros, não havendo nesse caso o efeito quelante. Isso torna a interação entre o semicondutor dopado e a molécula-alvo menos efetiva, reduzindo a efetividade do processo de degradação da molécula.

Alguns estudos envolvendo a degradação do ácido gálico através da fotocatalíse heterogênea foram encontrados na literatura. A fim de facilitar a comparação entre esses e os resultados obtidos neste trabalho, foi elaborada a **Tabela 22**.

Ao comparar os resultados obtidos (amostras com resultados mais expressivos) com outros trabalhos da literatura, é possível verificar que as amostras desenvolvidas no presente estudo apresentaram eficiência fotocatalítica semelhante ou até mesmo superior à amostras comercias de TiO₂ e à outros tipos de semicondutores, reforçando a viabilidade de aplicação desses materiais em processos fotocatalíticos, especialmente diante da radiação solar.

Catalisador	Método de preparação	[Ácido gálico] (g.L ⁻¹)	[catalisador] (g.L ^{.1})	Irradiação	Tempo de Irradiação (min)	Eficiência de degradação (%)	Referência
TiO ₂ (P-25 Degussa) H ₂ O ₂ +TiO ₂ (P-24)-(Com- binação de POAs)		0,090	0,5	Luz solar/ UV TQ150 (policromática)	60	37,2°/42,6° 52,1°/71°	Lucas et al. 2008
TiO ₂ (P-25 Degussa) 20% CuO-TiO ₂ 40% CuO-TiO ₂ 70% CuO-TiO ₂	Impregnação a partir de TiO ₂ comercial	0,050	0,5	Visivel (470 nm)	150	~35 ~65 ~71 ~54	Luna et al. 2016
LaNiSbWO ₄ LaNiSbWO ₄ - G ^c LaNiSbWO ₄ -G-PANI ^d	Sonoquímico	0,0017	1,0	Visível (500 W, >420 nm)	180	73 79 92	Oh et al.2020
TiO ₂ S500 TiO ₂ 3% Pr S500 TiO ₂ 3% Tb S500 TiO ₂ 5% Pr S500 TiO ₂ 5% Tb S500 TiO ₂ 1%Pr-1%Tb S500 TiO ₂ 3%Pr-3%Tb S500 TiO ₂ 5%Pr-5%Tb S500	Sol-gel	0,050	1,0	Luz solar/ UV(135W)	120	71,4* /48,4 ^b 100,0* / 74,2 ^b 100,0* / 84,8 ^b 100,0* / 100,0 ^b 100,0* / 90,8 ^b 100,0* / 97,9 ^b 100,0* / 97,9 ^b 100,0* / 90,3 ^b	Este estudo

 Tabela 22: Quadro comparativo dos trabalhos da literatura com os obtidos neste

 estudo para fotodegradação do ácido gálico

^aResultados obtidos sob excitação da radiação visível; ^b Resultados obtidos sob excitação UV; ^c G= óxido de grafeno; ^d PANI=polianilina Fonte: Autoria própria

Além disso, Lucas et al. (2008) estudaram o uso de diferentes processos oxidativos avançados e até mesmo a combinação de vários desses processos na degradação do ácido gálico. Verificaram que a adição de peróxido de hidrogênio ao catalisador TiO₂ (P 25-Degussa) melhora a eficiência na degradação do ácido gálico (**Tabela 22**). Observaram também que, dentre os POA testados, o processo foto-fenton foi o que apresentou os melhores resultados na degradação desse composto fenólico. No entanto, os autores destacaram ao final, a importância de se dar uma atenção especial aos processos oxidativos que envolvam o uso da radiação solar devido suas vantagens especiais do ponto de vista econômico e principalmente ambiental.

Vale destacar também, que não foram encontrados trabalhos envolvendo a fotodegradação de ácido gálico na presença de TiO₂ dopado com diferentes lantanídeos ou outros metais. Porém, o estudo de Romero et al. (2010) abordou a

fotodegradação do fenol (0,1 g.L⁻¹), a partir de TiO₂ dopado com diferentes concentrações (0,1; 0,3 e 0,5%) de íons lantanídeos (La, Ce, Pr e Nd), sintetizados pelo método sol-gel. Após 10 horas de reação, os autores obtiveram valores de eficiência de degradação do fenol que variaram entre 49 e 69%. Os óxidos dopados com Ce nas concentrações de 0,1; 0,3 e 0,5 foram as amostras que apresentaram os melhores % de degradação, atingindo respectivamente 69, 67 e 65 % de eficiência na degradação desse composto fenólico.

Diante do exposto, verifica-se que os óxidos de titânio dopados obtidos no presente trabalho são economicamente viáveis e muito promissores no tratamento de compostos fenólicos e de efluentes ricos em compostos dessa natureza, como é o caso dos efluentes vinícolas.

3.3.3.2 Desempenho fotocatalítico do CeO₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb

A **Figura 53** reune a eficiência (%) das amostras de CeO₂ comercial e as obtidas nesse trabado (pura ou dopadas) na degradação do ácido gálico, quando expostas a radiação UV artificial e radiação solar.

De modo geral, é possivel verificar nos ensaios fotocatalíticos excitados por radiação UV artificial [**Figura 53 (a)**], um aumento discreto no % de degradação do composto fenólico ao longo do tempo, na presença das amostras quando comparadas com a fotólise, indicando que a presença das mesmas favorece a degradação do corante ao longo do tempo. No entanto, os resultados não foram satisfatórios já que todas as amostras testadas apresentaram valores próximos a 10% de degradação do ácido gálico, até mesmo para a amostra pura CeO₂ S900 que apresentou apenas 11,4% de eficiência na degradação do composto fenólico em questão.

Mesmo quando excitados por radiação solar [Figura 53(b)], os ensaios fotocatalíticos também apresentaram % de eficiência próximos a 10%, sendo que para algumas amostras a eficiência de degradação do ácido gálico foi inferior aos resultados obtidos na fotólise.

Além disso, não é possível também estabelecer uma relação entre o % de dopante e a eficiência fotocatalítica visto que os resultados obtidos mostraram-se bastante aleatórios não apresentando nenhuma tendência que possa ser atribuída ao aumento de dopante. Acredita-se que nesse caso, apesar da presença dos lantanídeos na estrutura do semicondutor, a redução considerável no valor de *band*

gap dessas amostras, pode ser preponderante nesse caso, favorecendo a recombinação do par e⁻/ h⁺ o que reduz a eficiência fotocatalítica desses materiais diante de uma molécula orgânica dessa natureza.



Figura 53: Resultados de eficiência das amostras de CeO₂ na degradação do ácido gálico quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar.

Fonte: Autoria própria

A performance fotocatalítica das amostras, já discutida em termos de % de degradação, pode ser observada também por meio dos gráficos expressos nas **Figura 54** e **Figura 55**, que expressam respectivamente a razão (C_t/C_o) em função do tempo, e -ln (C_t/C_o) versus tempo. Por meio da inclinação dos gráficos da **Figura 55**, foram obtidas as constantes aparentes (k_{ap}) das reações, a fim de analisar a cinética de degradação do ácido gálico na presença das amostras.



Figura 54: Ct/Co versus tempo (t) de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo ácido gálico e as amostras de CeO₂.

Figura 55: Gráficos de -ln(Ct/Co) versus tempo de exposição à (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar, para os ensaios fotocatalíticos envolvendo ácido gálico e as amostras de CeO₂.



Fonte: Autoria própria

Os valores de R², k_{ap} e % de eficiência de degradação (após 120 min) das amostras de CeO₂ pura, comercial e dopadas, encontram-se reunidos na **Tabela 23**. É possível verificar que os valores do coeficiente de correlação linear (R²) da reação da degradação fotocatalítica do ácido gálico diante das amostras de CeO₂, em alguns dos casos, pode ser considerado uma reação de pseudo-primeira ordem já que apresentaram valores acima de 0,9.

		Radiação UV	artificial	Radiação solar			
AMOSTRA	R ²	K _{ap} (min ⁻¹)	% eficiência (após 120 min)	R ²	K _{ap} (min ⁻¹)	% eficiência (após 120 min)	
CeO ₂ S900	0,85	8,32 x10 ⁻⁴	11,4	0,93	9,33 x10 ⁻⁴	10,4	
CeO ₂ 0,5% Pr S900	0,83	5,32 x10-4	6,95	0,80	5,88x10-4	8,50	
CeO ₂ 0,5% Tb S900	0,95	9,33 x10 ⁻⁴	10,2	0,98	7,05 x10 ⁻⁴	8,69	
CeO ₂ 1% Pr S900	0,95	7,72 x10-4	8,82	0,99	8,93 x10 ⁻⁴	10,6	
CeO ₂ 1% Tb S900	0,99	9,88 x10 ⁻⁴	10,9	0,92	6,96 x10 ⁻⁴	7,78	
CeO ₂ 3% Pr S900	0,99	7,59 x10-4	8,62	0,99	5,85 x10-4	6,82	
CeO ₂ 3% Tb S900	0,99	6,09 x10 ⁻⁴	7,24	0,91	8,41 x10 ⁻⁴	10,2	
CeO ₂ 5% Pr S900	0,72	6,09 x10 ⁻⁴	8,39	0,84	5,86 x10-4	7,42	
CeO ₂ 5% Tb S900	0,97	9,21 x10-4	10,5	0,61	4,92 x10 ⁻⁴	6,96	
CeO ₂ 1%Pr 1%Tb S900	0,87	7,06 x10-4	8,33	0,99	5,99 x10 ⁻⁴	6,95	
CeO ₂ 3%Pr 3%Tb S900	0,85	2,84 x10-4	3,25	0,82	5,28 x10-4	6,91	
CeO ₂ 5%Pr 5%Tb S900	0,80	4,51 x10 ⁻⁴	5,27	0,99	6,09 x10 ⁻⁴	7,03	
CeO ₂ C	0,83	8,09 x10 ⁻⁴	10,6	0,83	8,09 x10 ⁻⁴	10,6	
Fotólise	1,00	4,78 x10 ⁻⁵	0,61	0,82	6,61 x10 ⁻⁴	8,54	

Tabela 23: Valores de R², k_{ap} e % eficiência na degradação do ácido gálico para as
amostras de CeO₂ puras ou dopadas

Fonte: Autoria própria

Não foram encontrados trabalhos na literatura envolvendo a atividade fotocatalítica de CeO₂ puro ou dopado na degradação do ácido gálico e nem de outros compostos fenólicos representativos, a fim de se estabelecer comparações. No entanto, sua viabilidade de uso como fotocatalisadores torna-se comprometida diante dos resultados expressivos encontrados pelas amostras de TiO₂ dopadas com os lantanídeos Pr e Tb.

3.4 Conclusões do capítulo

Como conclusões sobre a degradação fotocatalítica do <u>azul de metileno</u>, têm-se: Independente da fonte de excitação utilizada e da natureza do íon dopante, verificou-se que a dopagem reduz a atividade fotocatalítica. Este comportamento, nas amostras de TiO₂, pode estar relacionado a presença da estrutura anatase em detrimento da mistura de fases, e nas amostras de CeO₂, pode estar relacionado à redução do *band gap* dessas amostras, o que pode favorecer a recombinação e⁻/h⁺;

A radiação solar favoreceu o desempenho fotocatalítico das amostras, quando comparado com a excitação por radiação UV artificial;

Os catalisadores sintetizados, TiO₂ S500 e as suas dopagens com 0,5 e 1% de dopante, bem como o CeO₂ S900, CeO₂ C e CeO₂ 0,5% Tb S900, mostraram-se bastante promissores e economicamente viáveis, para seu uso em fotocatálise heterogênea sob excitação de radiação solar.

Como conclusões sobre a degradação fotocatalítica do ácido gálico, têm-se:
 Independente da fonte de excitação utilizada e da natureza do íon dopante, verificou-se que a dopagem do TiO₂ com íons lantanídeos favoreceu a fotocatálise do ácido gálico. Este comportamento, que foi oposto ao observado na degradação do azul de metileno, pode estar relacionado à interação forte estabelecida na superfície do óxido dopado, entre o lantanídeo e o ácido gálico (agente quelante);

O desempenho fotocatalítico de um semicondutor, além das suas próprias características, depende também da estrutura da molécula orgânica a ser degradada, bem como do tipo de interação a ser estabelecida entre esta molécula e a superfície do fotocatalizador;

Na degradação do ácido gálico, a radiação solar favoreceu o desempenho fotocatalítico das amostras, quando comparado com a excitação por radiação UV;

Os óxidos TiO₂ dopados com 5% de Pr ou Tb e os codopados com 3 e 5% de Pr e Tb, mostraram-se promissores e economicamente viáveis no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos fenólicos, como é o caso dos efluentes vinícolas;

Para os catalisadores de CeO₂, o desempenho fotocatalítico diante do ácido gálico não foi satisfatório, não sendo possível também estabelecer relações entre a quantidade de dopante presente, as fontes de excitação e a eficiência fotocatalítica.

CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE VINÍCOLA E POSTERIOR TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO

4.1 Introdução

O efluente vinícola representa todo material líquido resultante das perdas de produto que ocorrem ao longo das trasfegas, das limpezas dos recipientes (galões, tanques, barris, garrafas) que são utilizados na produção do vinho e de outros produtos vitivinícolas (SOARES et al., 2010). Esse efluente costuma apresentar alto teor de matéria orgânica, devido a presença de grande quantidade de ácidos orgânicos, compostos fenólicos, açúcares muito solúveis, álcoois, ésteres e uma numerosa população de bactérias e leveduras.

Apesar das características desse tipo de efluente variar com a época do ano, as tecnologias de produção utilizadas e a dimensão da vinícola (KIRZNHER et al., 2008 apud LECHINHOSKI, 2015), na maioria das vezes, o efluente vinícola apresenta pH ácido, valores elevados de DQO e de sólidos suspensos totais (PIRRA, 2005; SERRANO et al., 2011; BOLZONELLA et al., 2019).

Diante dessas características, esse tipo de efluente é considerado um produto altamente poluente, principalmente nos períodos próximos a vindima. Ao serem lançados num corpo hídrico causam inúmeros danos ao ecossistema (SILVA, 2015). Ademais, no Brasil, os padrões de descarte de efluentes que estão estabelecidos na resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, determinam que efluentes somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam algumas condições e padrões. Dentre essas, estão o pH entre 5 e 9, ausência de materiais flutuantes, remoção mínima de 60% da DBO, concentração máxima de fenóis totais de 0,5 mg/L, dentre outros padrões estabelecidos.

Assim, estes não podem ser descartados no meio ambiente sem o devido tratamento. No entanto, as características desse efluente reduzem a eficiência desses processos de tratamento convencionais (PIRRA, 2005; LECHINHOSKI, 2015), o que vêm estimulando pesquisas na área, especialmente envolvendo o uso de processos oxidativos avançados, como a fotocatálise heterogênea. Desta forma, esta etapa do trabalho visou caracterizar o efluente vinícola proveniente de vinícola local e estudar a viabilidade de uso dos catalisadores sintetizados no tratamento desse efluente.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Reagentes e equipamentos

Nessa etapa do trabalho, foram utilizados os reagentes (**Tabela 24**), materiais e equipamentos listados (**Tabela 25**) abaixo.

REAGENTE	ORIGEM	PUREZA
Ácido Gálico - C7H6O5	Sigma Aldrich	≥98,5%
Reagente Folin-Ciocalteu	Alphatec	P.A.
Carbonato de sódio - Na ₂ CO ₃	Dinâmica	P.A.
Dióxido de Titânio - TiO ₂	Greentec	P.A.
Dióxido de Cério - CeO ₂	Greentec	P.A.
Ácido fosfórico - H ₃ PO ₄	Cromoline	85%
Dicromato de potássio - K2Cr2O7	Sigma Aldrich	P.A.
Ácido sulfúrico - H ₂ SO ₄	Impex	P.A.
Sulfato de Mercúrio II - HgSO ₄	Neon	P.A.
Sulfato de Prata - Ag ₂ SO ₄	Neon	P.A.
Biftalato de potássio - CaHsKO4	Alphatec	P.A.

Tabela 24: Reagentes utilizados na caracterização e no tratamento do efluente

Fonte: Autoria própria

Tabela 25: Equipamentos utilizados na caracterização e tratamento do efluente

EQUIPAMENTO / MATERIAIS	ESPECIFICAÇÕES
Agitador magnético com aquecimento	Marca: Alpha life Science, com capacidade de agitação entre 10 e 50 L, aquecimento até 320°C.
Mini Agitador magnético	Marca: Hanna Instruments, modelo: HI190 M
Balança analítica	Marca: Weblaborsp, modelo: M214Ai
Filtro de seringa	Marca: Filtrilo, Membrana de Acetato de Celulose, 13 mm com tamanho de poro 0,45 µm
Seringa descartável Luer Lock	Marca: Descarpack, volume: 5mL
Destilador de água	Marca: Tecnal, modelo: TE-1782
Bomba de vácuo	Marca: Tecnal, Modelo: Te-058
Membrana filtrante	Marca: Analítica, Membrana de Acetato de Celulose com tamanho de poro 0,45 µm
Estufa	Marca: Medicate, modelo: MD 1.1, Esterilização e secagem.
Forno tipo Mufla	Marca: Fonitec, modelo: F2 - DM/T Trifásico, com pirômetro indicador / controlador digital microprocessado sem rampa e patamar, display simples e contator.
Lâmpada de luz negra	Marca: Foxlux, Potência: 27 W
Espectrofotômetro UV-VIS	Marca: Bel Photonics, modelo: SP 2000 UV
Bloco digestor	Marca: Tecnal
Luxímetro digital	Marca: AKSO, modelo: AK310
Termômetro digital	Marca: AKSO; modelo: AKO2
pHmetro	Marca: Instrutemp, modelo: mPA-210
Condutivimetro	Marca: Lucadema, modelo: LUCA 150 MC/P
Turbidímetro	Marca: Policontrol, modelo: AP 2000 W
Fotocolorímetro	Marca: Policontrol, modelo: Aquacolor Cor
Analisador de Carbono	Marca: Analytikjena, modelo: Multi N/C 3100

Fonte: Autoria própria

4.2.2 Coleta do efluente vinícola e sua caracterização físico-química

Devido a sazonalidade na colheita da uva e consequente produção vinícola, foi escolhido o período de vindima (dezembro- fevereiro 2021) para a coleta do efluente vinícola. O efluente utilizado no estudo foi fornecido por uma vinícola localizada no Município de São Roque-SP. Essa vinícola costuma separar o efluente em tanques distintos de acordo com as características do mesmo. Desta forma, um dos tanques armazena o efluente ácido e mais concentrado, proveniente da perda de produtos brutos durante as trasfegas e da lavagem inicial dos tanques e barris com água. Outro tanque armazena o efluente básico, que contém detergentes e demais produtos proveniente da limpeza de todos recipientes envolvidos no processo produtivo. Esse efluente apresenta menor concentração de compostos orgânicos devido maior quantidade de água utilizada e respectiva diluição do mesmo.

A coleta foi realizada pelo Enólogo responsável pela vinícola e optou-se pelo efluente ácido, devido sua coloração intensa e alta concentração de compostos orgânicos. Ao todo foram coletados cerca de 50 L de efluente, proveniente de toda produção realizada ao longo do mês de janeiro de 2021. O líquido coletado foi acondicionado em galão hermeticamente fechado e encaminhado ao Laboratório de Análises do IFSP-Câmpus São Roque para a realização das análises físico-químicas e dos ensaios fotocatalíticos.

Após a coleta, o respectivo efluente bruto e o seu filtrado (**Figura 56**) foram caracterizados de acordo com parâmetros físico-químicos por meio de análises de pH, Turbidez, condutividade, cor, sólidos, DQO, compostos fenólicos totais (CFT) e Carbono orgânico total (COT). Tais caracterizações encontram-se descritas e referenciadas na **Tabela 26**.

Figura 56: Imagens do efluente vinícola (a) bruto (a) e (b) filtrado em membrana de 0,45 μ m.



Fonte: Autoria própria

PARÂMETRO	UNIDADE	MÉTODO DE ANÁLISE	MÉTODOLOGIA / Nº	REFERÊNCIA
pН	-	Potenciométrico		
Turbidez	NTU	Nefelométrico	<u>10.02</u>	5 <u>171</u> 5
Condutividade	µS.cm ⁻¹	Condutimétrico		
Cor	uC	Colorimétrico		
Sólidos Totais	mg.L-1	Gravimétrico	2540 B	APHA (2017)
Sólidos Totais Voláteis	mg.L-1	Gravimétrico	2540 G	APHA (2017)
Sólidos Totais Fixos	mg.L-1	Gravimétrico	2540 G	APHA (2017)
Sólidos Suspensos Totais	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	2540 D	APHA (2017)
Sólidos Suspensos Voláteis	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	2540 D	APHA (2017)
Sólidos Suspensos Fixos	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	2540 D	APHA (2017)
Sólidos Dissolvidos Totais	mg.L-1	Gravimétrico	2540 B	APHA (2017)
Sólidos Dissolvidos Voláteis	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	2540 B	APHA (2017)
Sólidos Dissolvidos Fixos	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	2540 B	APHA (2017)
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	Colorimétrico	5220 D	APHA (2017)
Compostos Fenólicos Totais	mg AG.L-1	Colorimétrico	Folin-Ciocalteu	Singleton e Rossi (1965)
Carbono Orgânico Total	mg C.L ⁻¹	Analisador de Carbono		

Tabela 26: Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização do efluente

Fonte: Adaptado de LECHINHOSKI, 2015

Vale destacar que todas análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, nas primeiras 24 horas após a coleta do efluente. A única excessão foi a análise de Carbono orgânico total, realizada no Laboratório Multiusuário da Unesp-Câmpus Sorocaba, utilizando o analisador de carbono (Analytikjena, modelo Multi N/C 3100). Para essa análise específica, o efluente teve seu pH ajustado para \leq 2 com adição de H₃PO₄ 85% e foi armazenado em frasco plástico hermeticamente fechado em temperatura inferior a 6°C. Em decorrência das amostras terem sido previamente filtradas com membrana de 0,45 µm para impedir a obstrução dos drenos do equipamento, a análise de COT realizada nesse estudo trata-se de uma determinação de carbono orgânico dissolvido.

4.2.3 Tratamento fotocatalítico do efluente vinícola e posterior caracterização do efluente

4.2.3.1 Fotocatálise excitada por radiação UV artificial

De modo geral, em cada ensaio fotocatalítico, adicionou-se 0,1 g de amostra (catalisador) em 100 mL de efluente vinícola filtrado (membrana de 0,45 μm). Após a adição do catalisador, manteve-se a mistura em agitação por 30 min no escuro (dentro da reator fotocatalítico) a fim de garantir a estabilização da suspensão e atingir o equilíbrio adsorção-dessorção. Após 30 min, as lâmpadas de luz negra foram acesas e a mistura foi mantida sob agitação dentro da caixa fotocatalítica por 120 min.

Ao longo do tempo, foram recolhidas alíquotas de 5 mL da suspensão nos tempos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min para determinação dos CFT pela metodologia de Folin-Ciocalteu (SINGLETON e ROSSI, 1965). Para isso, as alíquotas foram submetidas à filtração em filtro de seringa de 0,45 μm.

Ao final do experimento, o efluente remanescente do processo de tratamento foi filtrado em membrana de 0,45 µm para separação do catalisador e posterior caracterização físico-química por meio das análises de cor, DQO e COT a fim de verificar possíveis mudanças nesses parâmetros após o tratamento fotocatalítico sob excitação de radiação UV. As análises acima foram realizadas utilizando a metodologia indicada na **Tabela 26**.

Vale ressaltar que optou-se por realizar análises apenas ao final de cada experimento devido a quantidade significativa de amostras a serem testadas, além da preocupação com custos dos equipamentos utilizados, bem como do uso de reagentes tóxicos (utilizados na DQO), que necessitaram de descarte adequado.

Outros parâmetros físico-químicos como por exemplo pH, turbidez, condutividade, não foram avaliados após o tratamento do efluente visto que o presente trabalho priorizou as análises que poderiam fornecer melhores informações a respeito dos compostos orgânicos presentes nesse efluente, como é o caso dos polifenóis.

4.2.3.2 Fotocatálise excitada por radiação solar

Procedimento semelhante foi realizado com as mesmas amostras utilizando as mesmas concentrações de catalisador e de efluente vinícola filtrado na presença de

radiação solar. Os testes no sol, foram realizados em dias ensolarados, sempre no mesmo período do dia (12 às 14 horas). A temperatura do ambiente foi monitorada com auxílio de um termômetro digital, que apresentou valores na faixa de 27 a 34°C ao longo de cada experimento. Já a temperatura das suspensões, apresentaram valores entre 23,5 a 40,1°C ao longo dos 120 min de exposição ao sol. Por meio de luxímetro mediu-se a intensidade de luz ao longo dos testes, obtendo valores entre 75000 a 84000 lux.

Ao término dos 120 min, o efluente remanescente do processo de tratamento foi filtrado em membrana de 0,45 µm para separação do catalisador e posterior caracterização físico-química por meio das análises de cor, CFT, DQO e COT, a fim de verificar possíveis mudanças nesses parâmetros após o tratamento fotocatalítico sob excitação de radiação solar.

4.2.3.3 Fotólise

Paralelamente aos experimentos de fotocatálise, foram realizados testes de fotólise a fim de avaliar apenas a influência da radiação (UV artificial ou solar) no processo de tratamento do efluente, na ausência de catalisador. Para isso foi utilizada metodologia semelhante aos ensaios fotocatalíticos descritos acima, seguida de posterior caracterização físico-química do efluente submetido à fotólise.

4.2.3.4 Cálculo da eficiência do tratamento fotocatalítico

A eficiência de degradação dos compostos fenólicos totais, bem como a eficiência na remoção da cor, DQO e do carbono orgânico total das amostras de efluente tratado, foram calculadas por meio da equação 15:

$$\%_{remoção} = \frac{V_o - V_t}{V_o} \times 100 \tag{15}$$

Onde V_o é o valor inicial obtido para a respectiva análise do efluente filtrado no tempo 0 de tratamento e V_t é o valor remanescente obtido para respectiva análise do efluente após o tempo (120 min) de fotocatálise (SANTOS et al., 2014; LECHINHOSKI, 2015; LUCAS et al. 2008).

4.1 Resultados e Discussão

4.1.1 Caracterização físico-química do efluente vinícola

Os resultados encontrados na caracterização físico-química do efluente vinícola bruto e do efluente filtrado, encontram-se na Tabela 27.

PARÂMETRO	UNIDADE	EFLUENTE BRUTO	EFLUENTE FILTRADO
рН		$\textbf{3,36} \pm \textbf{0,14\%}$	$\textbf{3,36} \pm \textbf{0,14\%}$
Turbidez	NTU	$234\pm2,\!58\%$	$11,7 \pm 0,273\%$
Condutividade	µS.cm⁻¹	$1049\pm0,\!28\%$	$1050\pm0,\!27\%$
Cor	uC	$520\pm0\%$	$441\pm0,56\%$
Sólidos Totais	mg.L ⁻¹	$10912 \pm 6{,}87\%$	
Sólidos Totais Voláteis	mg.L ⁻¹	$9935\pm7{,}60\%$	
Sólidos Totais Fixos	mg.L ⁻¹	$977 \pm 3{,}41\%$	
Sólidos Suspensos Totais	mg.L ⁻¹	$3848\pm6{,}93\%$	
Sólidos Suspensos Voláteis	mg.L ⁻¹	$3661\pm7{,}68\%$	
Sólidos Suspensos Fixos	mg.L ⁻¹	$187\pm7{,}79\%$	
Sólidos Dissolvidos Totais	mg.L ⁻¹	$7064\pm6{,}33\%$	
Sólidos Dissolvidos Voláteis	mg.L ⁻¹	$6273\pm7{,}60\%$	
Sólidos Dissolvidos Fixos	mg.L ⁻¹	$791\pm7{,}61\%$	
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	$58645^\star\pm2,89\%$	$57024\pm3,08\%$
CFT	mg AG.L ⁻¹	124,25* ±0,96%	$75,74 \pm 1,79\%$
СОТ	mg C.L ⁻¹	$9660\pm0,34\%$	$9660\pm0,34\%$

Tabela 27: Resultados obtidos na caracterização físico-química do efluente

* Tais análises foram realizadas a partir da diluição do efluente bruto afim de minimizar erros devido a presença de sólidos suspensos Fonte: Autoria própria.

É importante relatar que as caracterizações foram realizadas também para o efluente filtrado devido a necessidade posterior de comparação desses resultados com os obtidos para as amostras de efluente tratadas, que necessitaram ser filtradas para a remoção do catalisador, a fim de minimizar erros nas análises de cor, CFT, DQO e COT. Devido a remoção dos sólidos suspensos durante a sua filtração, não foi possível realizar as análises de sólidos para o efluente filtrado.

O pH do efluente apresentou-se bastante ácido, obtendo o valor de 3,36, tanto para o efluente bruto quanto para o filtrado. Esse valor é coerente com trabalhos na literatura que evidenciaram o caráter ácido desse tipo de efluente, especialmente em períodos de vindima. Lucas et al. (2009b) obtiveram o valor 4,0 para o pH do efluente coletado de uma produção vinícola na região do Douro, ao norte de Portugal. Nessa mesma região, Pirra (2005) encontrou os valores de 3,5 a 5. Já Lechinhoski (2015) em seu trabalho, obteve os valores 3,5 e 3,7 para respectivamente a grúspula bruta e o efluente simulado a partir da grúspula.

Por meio das analises de turbidez, foram encontrados respectivamente, os valores de 234 e 11,7 NTU para o efluente bruto e os seu filtrado. O elevado valor de turbidez encontrado para o efluente bruto indica a presença de grande quantidade de partículas em suspensão ou coloídais, que foram, a maior parte, eliminadas através da filtração do mesmo.

Os valores de condutividade obtidos para o efluente bruto e filtrado foram praticamente iguais (1050 μ S.cm⁻¹) e estão de acordo com Bolzonella et al. (2019) que afirma que a condutividade do efluente vinícola varia entre 900 e 3100 μ S.cm⁻¹, sendo este um parâmetro crucial, já que valores elevados limita o reaproveitamento desse efluente para irrigação do solo, indicando a necessidade de tratamento adequado para recuperação do mesmo.

As análises de cor resultaram no valor de 520 uC para o efluente bruto e 441 uC para o filtrado. No caso do efluente bruto, trata-se da cor aparente, já que a análise foi realizada exatamente na forma como o efluente foi coletado. Em contrapartida, o valor 441 uC trata-se da cor verdadeira, já que a análise neste caso, foi realizada após a filtração do efluente e a eliminação das partículas suspensas que interferem nesse tipo de parâmetro.

A concentração de sólidos totais encontradas para o efluente bruto foi de 10912 mg.L⁻¹, sendo que a maior parte (9935 mg.L⁻¹) corresponde aos sólidos totais voláteis, que consititui a fração orgânica dos sólidos, que pode ser eliminada na forma de gás carbônico e água atravéz da combustão. A menor parte dos sólidos, 977 mg.L⁻¹ os sólidos totais fixos, corresponde à fração inorgânica presente nesse tipo de efluente. Além disso, a maior parte dos sólidos presentes no efluente encontra-se dissolvida já que o mesmo apresentou o valor de 7064 mg.L⁻¹ para a análise dos sólidos dissolvidos totais, divididos em 6273 mg.L⁻¹ para os sólidos dissolvidos voláteis e 791 mg.L⁻¹ para os sólidos dissolvidos voláteis e 791 mg.L⁻¹ para

A concentração de Sólidos suspensos totais no efluente foi de 3848 mg.L⁻¹, sendo que 3661 mg.L⁻¹ corresponde aos sólidos suspensos voláteis e 187 aos sólidos suspensos fixos. De acordo com Bolzonella et al. (2019) a concentração de sólidos em suspensão pode variar de 26 a 7660 mg.L⁻¹, com um valor médio de 1262 mg.L⁻¹. Lucas (2009) obteve o valor de 8900 mg.L⁻¹, enquanto que Santos et al., 2014 encontrou o valor de 1215 mg.L⁻¹ para os sólidos suspensos presentes no efluente de uma vinícola portuguesa da região do Douro. Desta forma, os valores de sólidos suspensos costumam ser elevados para esse tipo de efluente, conforme relatado na literatura e confirmado nesse presente estudo.

Os valores obtidos para a DQO do efluente bruto e o filtrado foram bastante elevados, atingindo os valores de 58645 e 57024 mg $O_2.L^{-1}$, respectivamente. Esses valores apresentam-se muito superiores aos encontrados por Lucas et al. (2009b) e Santos et al. (2014) que obtiveram DQO de 4650 e 2110 mg $O_2.L^{-1}$ respectivamente para esse tipo de efluente. Serrano et al. (2011) obtiveram valores de DQO de 500 a 45000 mg $O_2.L^{-1}$ e Bolzonella et al. (2019) relataram que em épocas de colheita, a DQO pode atingir valores superiores a 35000 mg $O_2.L^{-1}$. Em contrapartida, os resultados de DQO obtidos nessa pesquisa encontram-se dentro do intervalo de valores citados por Pirra (2005), de 5800 a 92000 mg $O_2.L^{-1}$.

Lechinhoski (2015), em seu trabalho analisou efluentes simulados a partir de diferentes diluições da grúspula bruta. Para diluição de 1:90, o valor médio de DQO obtido foi de 4763 mg O₂.L⁻¹. Já para os fatores de diluição 1:10 e 1:5, os resultados de DQO apresentaram valores médios de 10773 e 61417 mg O₂.L⁻¹, respectivamente.

Como verificado na literatura, a concentração de matéria orgânica expressa em termos de DQO para os efluentes vinícolas varia de acordo com a diluição do efluente e consequentemente com o consumo de água nos processos operacionas realizados por cada vinícola. No caso desse trabalho, é relevante ressaltar que o efluente fornecido encontra-se bastante concentrado já que provem das perdas de produto ao longo do processo e da lavagem inicial dos recipientes após as trasfegas.

Com relação aos polifenóis totais (CFT), o efluente bruto e seu filtrado, apresentaram respectivamente as concentrações de 124 e 76 mg AG.L⁻¹. A concentração obtida para o efluente filtrado foi inferior devido a perda de compostos fenólicos presentes nos sólidos suspensos eliminados após o processo de filtração. Em todo caso, as concentrações obtidas são superiores à concentração máxima de CFT permitida (0,5 mg Fenol.L⁻¹) pelas resolução CONAMA nº 430, o que indica a

necessidade de tratamento desse efluente antes do seu lançamento em um corpo receptor. Ademais, de acordo com Brito e Rangel (2008), concentrações de compostos fenólicos superiores a 70 mg.L⁻¹ são consideradas tóxicas à população microbial, o que torna inviável a aplicação de processos biológicos no tratamento desse efluente.

De forma geral, os valores obtidos neste trabalho para os CFT encontram-se em consonância com outros trabalhos da literatura. De acordo com Bolzonella et al. (2019), os valores para CFT em efluentes dessa natureza variam de 13 a 700 mg AG.L⁻¹. Lucas et al. (2009b) ao analisarem o efluente de uma vinícola na região do Douro obteve a concentração de 103 mg AG.L⁻¹. Santos et al. (2014) obtiveram a concentração de 190 mg AG.L⁻¹ para o efluente de uma vinícola portuguesa. Guimarães et al. (2019), Rodrigues et al. (2020) e Jorge et al. (2021) obtiveram respectivamente os valores de 117, 98,5 e 123 mg AG.L⁻¹ para as concentrações de CFT dos efluentes vinícolas analisados. Já Moreira et al. (2015) encontrou o valor de 41 mg.L⁻¹ para os polifenóis totais dissolvidos no efluente vinícola analisado.

A concentração de Carbono orgânico total encontrada para o efluente analisado foi de 9660 mg C.L⁻¹, valor este bastante elevado, e que, assim como os resultados obtidos na DQO, indica que o efluente utilizado no estudo encontrava-se bastante concentrado, contendo grande quantidade de matéria orgânica, com composição predominante de ácidos orgânicos, açúcares e álcoois (AGUSTINA et al. 2008). O valor de COT obtido foi superior aos trabalhos de Lucas et al. (2009b), Santos et al. (2014), Moreira et al. (2015), Guimarães et al. (2019) e Jorge et al. (2021) que obtiveram as concentrações de 1254, 1628, 4298, 825, 1962 mg C.L⁻¹ para as análises de carbono orgânico realizadas em efluentes vinícolas. Em contrapartida, Domínguez et al.(2014) e Díez et al. (2017) encontraram concentrações de COT superiores ao valor obtido no presente estudo, obtendo respectivamente os valores de 11300 e 60100 mg C.L⁻¹.

Assim, os resultados obtidos na caracterização físico-quimica do efluente, evidenciam a sua composição complexa e nociva, bem como a real necessidade de tratamento adequado desse material antes do seu devido descarte.

4.1.2 Tratamento fotocatalítico do efluente vinícola

Nesta etapa do trabalho, testou-se a eficiência fotocatalítica das mesmas amostras escolhidas no **Capítulo 3**, como exceção das amostras comerciais de TiO₂ e CeO₂, já que foi verificada anteriormente a superioridade fotocatalítica das amostras sintetizadas em detrimento das comerciais. Assim, foram testadas as amostras de TiO₂ tratadas a 500°C (12 amostras) e as de CeO₂ tratadas a 900°C (12 amostras) sob excitação de radiação UV e solar, totalizando 48 ensaios fotocatalíticos e 2 ensaios correspondentes à fotólise do efluente vinícola.

A fim de comparar a evolução do ensaio fotocatalítico no decorrer do tempo, as análises de CFT foram realizadas nos tempos 0, 30, 45, 60, 90 e 120 min. Devido a quantidade significativa de ensaios fotocatalíticos realizados, dos custos operacionais (no caso da análise de COT), bem como do uso de reagentes tóxicos (no caso das análises de DQO) que demandam descarte adequado, optou-se por analisar os parâmetros de Cor, DQO e COT do efluente vinícola apenas antes e ao final de cada ensaio fotocatalítico.

Pelos motivos já elencados acima e para facilitar a comparação, todos os resultados obtidos nas análises do efluente vinícola após o tratamento fotocatalitico foram expressos em % de remoção (Equação 15).

4.1.2.1 Desempenho fotocatalítico do TiO₂ puro e dopado com Pr e/ou Tb

A **Figura 57** reune a eficiência de remoção (% de degradação) dos compostos fenólicos totais presentes no efluente vinícola diante da fotocatálise envolvendo as amostras de TiO₂ obtidas nesse trabado (pura ou dopadas), quando expostas a radiação UV artificial e radiação solar.

Inicialmente, ao observar os dados obtidos na fotólise do efluente (**Figura 57**), verifica-se que apenas a presença da fonte de radiação (UV ou radiação solar) não é suficiente para promover a degradação dos CFT, indicando portanto que a eficiência de degradação observada nos ensaios fotocatalíticos está estritamente relacionada à presença dos catalisadores sintetizados.

Ao comparar as fontes de excitação, verifica-se que o desempenho fotocatalítico das amostras diante dos CFT é discretamente superior quando o sistema é excitado por radiação solar, em detrimento da radiação UV. Esse resultado já era esperado, visto que nos ensaios fotocatalíticos realizados com as moléculas teste, azul de metileno e ácido gálico, esse comportamento já havia sido verificado.





Além disso, é possível verificar que o % de degradação dos CFT nos ensaios com o efluente foram bastante inferiores aos obtidos para as mesmas amostras diante do composto fenólico ácido gálico (**Capítulo 3**), já que os melhores resultados de degradação observados para o efluente foram em torno de 15% sob exposição de radiação UV e 19% quando exposto ao sol. Esse resultado indica que, apesar das amostras terem apresentado elevado potencial de degradação para compostos fenólicos, quando em contato com o efluente vinícola, a degradação dos CFT deixa de ser prioritária diante da complexidade do efluente e da alta concentração de outros compostos orgânicos mais fáceis de serem removidos, como é o casos dos álcoois e ácidos orgânicos, por exemplo.

A **Tabela 28** reune os resultados obtidos para as análises de Cor, DQO e COT realizadas no efluente vinícola ao final do tratamento fotocatalítico com as amostras de TiO₂, bem como os resultados finais de CFT a fim de se obter uma melhor comparação entre as análises.

	F	Radiação l	JV artificia	al		Radiaç	ão solar	
AMOSTRA		% de re	emoção		% de remoção			
	COR	CFT	DQO	сот	COR	CFT	DQO	сот
TiO ₂ \$500	5,90	7,88	28,3	12,9	21,4	10,5	23,4	29,3
TiO ₂ 0,5% Pr S500	18,6	9,05	28,9	19,9	21,8	11,8	45,0	32,8
TiO ₂ 0,5% Tb S500	11,0	8,40	27,7	18,8	23,9	11,0	38,2	32,2
TiO ₂ 1% Pr S500	13,5	11,6	33,9	20,7	18,0	13,5	50,5	38,6
TiO ₂ 1% Tb S500	9,80	10,1	32,6	17,9	17,1	12,3	38,8	36,0
TiO ₂ 3% Pr S500	17,8	13,9	37,6	22,8	21,6	15,8	54,8	37,7
TiO ₂ 3% Tb S500	16,7	11,8	33,3	22,7	20,4	13,6	37,6	36,1
TiO ₂ 5% Pr S500	23,3	15,4	53,0	23,4	25,5	18,9	51,1	36,5
TiO ₂ 5% Tb S500	15,7	13,5	44,3	17,7	24,7	16,4	37,0	35,7
TiO ₂ 1%Pr 1%Tb S500	19,4	14,4	25,9	16,5	22,4	17,2	44,3	27,8
TiO ₂ 3%Pr 3%Tb S500	19,8	14,8	32,0	19,7	25,9	17,8	46,8	32,7
TiO ₂ 5%Pr 5%Tb S500	22,4	15,2	56,0	27,4	27,6	19,1	59,7	33,3
Fotólise	1,20	1,26	19,7	17,7	12,0	5,73	20,9	20,9

Tabela 28: Resultados de % de remoção de cor, CFT, DQO e COT obtidos para o efluente vinícola após o tratamento fotocatalítico com as amostras de TiO₂

Fonte: Autoria própria

De modo geral, é possível observar em todas as análises realizadas que, quanto maior o % de dopante, melhor o desempenho fotocatalítico dessas amostras no tratamento do efluente vinícola. É possível verificar também que as amostras dopadas com Pr e as codopadas com Pr e Tb obtiveram resultados discretamente superiores às amostras dopadas com Tb apenas, sugerindo que a presença do Pr na estrutura do catalisador favorece uma maior remoção dos compostos orgânicos presentes nesse tipo de efluente. Isso pode estar relacionado com o maior raio iônico desse íon lantanídeo, podendo atrair por complexação, mais moléculas orgânicas na superfície do catalisador favorecendo sua degradação.

Vale destacar também que os resultados de remoção de cor e de CFT foram consideravelmente inferiores aos resultados de DQO e COT, o que pode indicar que

os compostos orgânicos de menor peso molecular são mais facilmente removidos que os compostos recalcitrantes, como é o caso das antocianinas que dão cor ao efluente e dos demais compostos fenólicos.

Além disso, ao comparar as fontes de excitação, observa-se um melhor desempenho das amostras no tratamento do efluente quando excitadas por radiação solar, como já era esperado.

Ao analisar detalhadamente os resultados dos ensaios excitados por radiação UV, é possível verificar que a amostra TiO₂ 5%Pr S500 apresentou o melhor % de remoção de cor (23,3%), seguido da amostra codopada TiO₂ 5% Pr 5%Tb S500 (22,4%). Essas mesmas amostras apresentaram também os melhores resultados de remoção para os CFT apresentando respectivamente 15,4% e 15,2% de remoção. Já os valores de DQO e COT foram superiores em todas as amostras, destacando-se novamente as amostras TiO₂ 5%Pr 5%Tb S500 e TiO₂ 5%Pr S500 que apresentaram respectivamente 56 e 53% de remoção de DQO, e 27,4 e 23,4% de remoção de COT.

Quando excitados por radiação solar, é possivel observar que para análise de cor, os % de remoção apresentaram valores entre 17,1 a 27,6%, sendo que os melhores resultados foram obtidos para as amostras codopadas TiO₂ 5%Pr 5%Tb S500(27,6%) e TiO₂ 3%Pr 3%Tb S500 (25,9%), seguidas da amostra dopada TiO₂ 5% Pr S500 (25,4%). Para os CFT, os valores variaram entre 10,5% e 19,1% de remoção, destacando-se novamente a amostra codopada com 5% Pr e 5%Tb e a amostra dopada com 5% de Pr, que obtiveram respectivamente 19,1 e 18,9% de remoção de polifenóis totais. Os valores obtidos para as análises de DQO estão entre 23,4 e 59,7% de remoção, destacando-se as amostras TiO₂ 5%Pr 5%Tb S500(59,7%); TiO₂ 3%Pr S500 (54,8%) e TiO₂ 5%Pr S500 (51,1%). Já os resultados obtidos na análise de COT apresentaram valores entre 27,8 e 38,6% de remoção, sendo que as melhores amostras foram as dopadas com 1, 3 e 5% Pr que apresentaram 38,6; 37,7 e 36,5% de remoção de COT.

Não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo a fotocatálise do efluente vinícola diante de óxidos dopados. No entanto, alguns estudos foram encontrados envolvendo o tratamento desse tipo de efluente através da fotocatalíse heterogênea com TiO₂. A fim de facilitar a comparação entre esses e os resultados obtidos neste trabalho, foi elaborada a **Tabela 29**.

Catalisador	Caracteristicas do efluente vinicola	[catalisador] (g.L ^{.1})	Irradiação	Tempo de irradiação (min)	Melhores Resultados (% de remoção)	Referência
Fotólise TiO ₂ comercial (anatase)	Efluente real (Austrália)	0-3,0	UV (λ = 310-435 nm, λ _{MAX} = 365 nm)	. 60	84% DQO e 75% COT(fotólise) (Adição de catalisador reduziu drasticamente remoção de DQO e COT)	Agustina et al. 2008
TiO ₂ comercial (anatase) TiO ₂ /H ₂ O ₂	Efluente real (Espanha) Pré-tratamento: filtração (0,45 um) DQQ:4000 mo L ⁻¹	1,0	Simulador solar (500 W.m ^{.2})	80	38% DQO (TiO ₂ apenas) 58% DQO e 30% COT (H ₂ O ₂ =2,8 g.L ⁻¹)	Navarro et al. 2005
TiO ₂ Degussa/H ₂ O ₂	Efluente real (Portugal) Pré- tratamento: Oxidação biológica DQO: 160 mg.L ⁻¹	0,2	Luz solar		60% DQO (H ₂ O ₂ = 200-500 mg.L ⁻¹)	Souza et al. 2013
LaCoO ₃ -TiO ₂ /PMS (PMS: Peróximonosulfato)	Efluente real (Portugal) Pré-tratamento: filtração (11 µm), aeração para remoção de Compostos orgânicos voláteis, oxidação biológica por lodo ativado	0,5	UVA (λ = 360-380 nm, λ _{MAX} = 368 nm)	180	~55% DQO 48% COT 95% CFT	Solis et al. 2018
TiO ₂ /O ₃	Efluente real DQO= 800 ± 100 mg·L ⁻¹ CFT= 268 ± 33 mg·L ⁻¹	1,5	UV (700 W, λ = 254, 313 nm)	120	91% DQO 96% COT	Gimeno et al. 2007
TiO ₂ Degussa TiO ₂ /H ₂ O ₂ TiO ₂ /S ₂ O ₈ ²⁻	Efluente sintético DQO = 1155 mg·L ⁻¹ COT = 4440 mg·L ⁻¹ CFT= 93 mg AG·L ⁻¹	0,2-0,5	Luz solar	150-440	10% COT (400 min)(TiO ₂ = 500 mg·L ⁻¹) 11% COT (150 min) (TiO ₂ = 200 mg·L ⁻¹ H ₂ O ₂ = 252 mg·L ⁻¹) 25% COT (440 min) (TiO ₂ = 200 mg·L ⁻¹ ,S ₂ O ₂ ²⁻ = 210mg·L ⁻¹)	Lucas et al. 2009b
TIO ₂ S500 TIO ₂ 3% Pr S500 TIO ₂ 5% Pr S500 TIO ₂ 5% Pr 5%Tb S500	Efluente real (Brasil) Pré-tratamento: filtração (0.45 µm) DQO= 57024 mg·L ⁻¹ COT= 9660 mg·L ⁻¹ CFT= 76 mg AG·L ⁻¹	1,0	Luz solar/ UV(135W)	120	-23% DQO; 29% COT; 11% CFT * -28% DQO; 13% COT; 8% CFT * -55% DQO; 38% COT; 16% CFT * -38% DQO; 23% COT; 15% CFT * -51% DQO; 37% COT; 19% CFT * -60% DQO; 23% COT; 15% CFT * -66% DQO; 27% COT; 15% CFT *	Este estudo

Tabela 29: Comparativo dos trabalhos da literatura com os obtidos neste estudo para fotodegradação do efluente vinícola utilizando a fotocatálise heterogênea

^aResultados obtidos sob excitação da radiação visível; ^b Resultados obtidos sob excitação UV Fonte: Adaptado de DAVIDIDOU e FRONTISTIS, 2021

É possível verificar que as amostras (com melhores resultados) desenvolvidas nesse estudo apresentaram eficiência fotocatalítica superior, especialmente diante da radiação solar, à alguns trabalhos da literatura que utilizaram amostras comercias de TiO₂ e até mesmo a associação desse com agentes oxidantes fortes (AGUSTINA et al. 2008; NAVARRO et al. 2005; LUCAS et al.2009b). Já em relação aos trabalhos

de Souza et al. (2013), Solís et al. (2018) e Gimeno et al. (2007), os resultados mostraram-se inferiores. Porém é importante destacar que esses trabalhos utilizaram a associação de TiO₂ com agentes oxidantes fortes, além de realizarem prétratamentos no efluente inicial, que reduziram significativamente a carga orgânica do mesmo antes do processo fotocatalítico.

Além disso, de acordo com Lucas et al. (2009b), a presença de etanol no efluente pode atrapalhar o rendimento fotocatalítico. Ele verificou que a remoção do etanol favorece a eficiência fotocatalítica melhorando significativamente a remoção dos compostos orgânicos presentes nesse tipo de efluente.

Foram encontrados também estudos envolvendo o tratamento do efluente vinícola utilizando materiais de outra natureza como catalisadores. No trabalho de Guimarães et al. 2019, foram sintetizados compósitos de argila dopados com Zr (4%) que foram testados na fotodegradação UV de efluente vinícola da região do Douro, em Portugal (DQO= 1420 mg.L⁻¹, COT= 500 mg.L⁻¹, CFT=105 mg AG.L⁻¹). O compósito dopado foi testado juntamente com o agente oxidante H₂O₂ e obteve 77% e 86% de remoção de COT por oxidação fotocatalítica, em pH 4 e 7, respectivamente após 240 min, usando as concentrações de catalisador de 3,0 g.L⁻¹ e 98mM de H₂O₂.

Marchão et al. 2021 utilizaram o efluente vinícola (DQO= 2441 mg.L⁻¹ e COT=776 mg.L⁻¹, CFT=26,4 mg AG.L⁻¹) como meio de crescimento de microalgas. Os valores máximos de remoção dentro de 8 dias de incubação das microalgas foram de 92% na DQO, 49% nos CFTe 147,5 mg.L⁻¹ d⁻¹ de produtividade de biomassa. Posteriormente, foi realizado um pós-tratamento por fotocatálise em um fotorreator UV utilizando TiO₂ imobilizado (*Raschig rings*), que apresentou remoção de 80% dos polifenóis totais e 40% da DQO.

É importante destacar que o efluente utilizado nesse trabalho apresentou uma carga orgânica elevada, com valores de DQO e COT superior aos trabalhos analisados na literatura. Além disso, o mesmo passou apenas por um processo de filtração, sem o uso de outros processos de pré-tratamento. Desta forma, diante da complexidade do efluente analisado e do uso exclusivo da fotocatálise como tratamento, é possivel inferir que os resultados foram satisfátorios e que esses materiais apresentam potencial de aplicação em processos fotocatalíticos excitados por radiação solar.

O uso desses óxidos dopados no tratamento do efluente vinícola pode se tornar mais viável e vantajoso quando utilizados após processo de pré-tratamento
convencional. Diante do potencial que as amostras dopadas apresentaram na degradação do composto fenólico ácido gálico (**Capítulo 3**), acredita-se que a utilização de um processo de pré-tratamento, como por exemplo a oxidação aeróbia ou anaeróbia, antes do processo fotocatalítico, pode remover inicialmente os compostos orgânicos mais simples, deixando apenas os compostos orgânicos recalcitrantes, como os polifenóis, para serem removidos posteriormente no processo fotocatalítico, contribuindo para uma melhor eficiência na remoção de DQO, COT e CFT do efluente vinícola.

4.1.2.2 Desempenho fotocatalítico do CeO2 puro e dopado com Pr e/ou Tb

A **Figura 58** reune a eficiência de remoção (% de degradação) dos CFT presentes no efluente vinícola diante da fotocatálise envolvendo as amostras de CeO₂ pura e dopadas, quando expostas a radiação UV artificial e radiação solar.



Figura 58: Resultados de eficiência das amostras de CeO₂ na degradação dos CFT do efluente vinícola quando excitadas por (a) radiação UV artificial e (b) radiação solar.

Fonte: Autoria própria

Inicialmente, ao comparar os resultados obtidos pelas amostras com a fotólise do efluente (**Figura 58**), verifica-se que, com exceção da amostra pura (CeO₂ S900), as demais apresentam % de remoção (degradação) de CFT superiores à da fotólise independente da fonte de excitação (UV ou radiação solar).

Ao comparar as fontes de excitação, verifica-se que o desempenho fotocatalítico das amostras diante dos CFT é discretamente superior quando o sistema é excitado por radiação solar, em detrimento da radiação UV. Esse comportamento já era esperado, visto que além dos resultados anterioriores, no caso das amostras de CeO₂, estas apresentam *band gap* compatível com a excitação na região vísivel do espectro eletromagnético.

É possível observar também que até mesmo sob excitação de radiação solar, o % de degradação dos CFT nos ensaios com o efluente não atingiram valores satisfatórios, já que os melhores resultados de degradação foram 6,4% quando expostos a radiação UV, e 12,6% quando exposto ao sol. Esse resultado mostrou-se coerente com os ensaios fotocatalíticos realizados com as mesmas amostras diante do composto fenólico ácido gálico (**Capítulo 3**), visto que na degradação do composto padrão os valores foram próximos a 10%.

A **Tabela 30** reune os resultados obtidos para as análises de Cor, DQO e COT realizadas no efluente vinícola ao final do tratamento fotocatalítico com as amostras de CeO₂, bem como os resultados finais de CFT a fim de se obter uma melhor comparação entre as análises.

Para as análises de cor e CFT, não é possível estabelecer uma relação entre o % de dopante e a eficiência de remoção visto que os resultados obtidos mostraramse aleatórios, não apresentando nenhuma tendência que possa ser atribuida ao aumento de dopante.

Já para as análises de DQO e COT, foi possível observar, na maioria dos casos, que a presença e/ou aumento do dopante, contribuiu para uma melhor eficiência fotocatalítica dessas amostras no tratamento do efluente vinícola. É possivel verificar também, especialmente quando excitadas por radiação solar, que as amostras dopadas com Pr e as codopadas com Pr e Tb obtiveram resultados discretamente superiores às amostras dopadas com Tb apenas, sugerindo que a presença do praseodímio na estrutura do catalisador favorece uma maior remoção dos compostos orgânicos presentes nesse tipo de efluente. Esse mesmo comportamento também foi observado para as amostras de TiO2 e pode estar relacionado com o maior raio iônico desse íon lantanídeo.

AMOSTRA	Radiação UV artificial % de remoção				Radiação solar % de remoção			
	CeO ₂ S900	0,41	0,83	22,2	1,40	1,40	6,28	21,6
CeO ₂ 0,5% Pr S900	2,65	4,28	35,7	8,20	16,1	11,31	56,0	41,0
CeO ₂ 0,5% Tb S900	3,27	4,83	39,4	10,9	15,5	9,97	51,7	21,6
CeO ₂ 1% Pr S900	5,51	6,48	40,6	11,6	8,60	8,55	57,9	44,6
CeO ₂ 1% Tb S900	3,47	5,44	16,0	6,50	14,7	10,3	45,0	21,8
CeO ₂ 3% Pr S900	4,08	5,84	35,7	14,2	15,7	11,0	55,4	42,7
CeO ₂ 3% Tb S900	1,22	2,73	36,3	12,5	13,1	9,25	48,7	21,2
CeO ₂ 5% Pr S900	2,04	3,58	37,0	19,8	24,1	12,6	57,9	36,5
CeO ₂ 5% Tb S900	1,63	2,87	25,9	13,4	6,70	8,69	49,9	33,2
CeO ₂ 1%Pr 1%Tb S900	2,24	3,26	23,4	10,4	11,8	9,76	61,6	37,4
CeO ₂ 3%Pr 3%Tb S900	2,04	3,20	35,1	19,7	11,2	10,0	61,0	35,6
CeO ₂ 5%Pr 5%Tb S900	5,51	6,37	40,6	23,1	10,8	10,5	63,4	39,6
Fotólise	1,20	1,26	19,7	17,7	12,0	5,73	20,9	20,9

Tabela 30: Resultados de % de remoção de cor, CFT, DQO e COT obtidos para o efluente vinícola após o tratamento fotocatalítico com as amostras de CeO₂

Fonte: Autoria própria

Vale destacar que os resultados de remoção de cor e de CFT foram consideravelmente inferiores aos resultados de DQO e COT, o que pode indicar que os compostos orgânicos de menor peso molecular são mais facilmente removidos que os compostos recalcitrantes.

É importante salientar também que os resultados de DQO e COT obtidos pelas amostras de CeO₂ excitadas por radiação solar foram expressivos, e na maioria delas, superiores aos resultados obtidos para as amostras de TiO₂ quando expostos ao sol. Esse comportamento sugere que apesar dos compostos de CeO₂ não serem tão eficientes na remoção de compostos fenólicos, eles podem ser úteis para a remoção de outros compostos orgânicos presentes no efluente vinícola, quando excitados por radiação solar. Ao analisarmos detalhadamente os resultados obtidos sob excitação por radiação UV, observa-se que o % de remoção de cor e de CFT foram baixos. Os maiores valores dessas análises foram atingidos pela amostra codopada CeO₂ 5%Pr 5%Tb S900, que obteve 5,51% de eficiência na remoção de cor e 6,37% na remoção dos CFT. Já para as análises de DQO e COT, os valores obtidos foram melhores. No caso da DQO, as amostras que mais se destacaram foram CeO₂ 1%Pr S900 e CeO₂ 5%Pr 5%Tb S900 que apresentaram igualmente 40,6 % de remoção de DQO. Na análise de COT, observou-se que os melhores resultados de remoção foram obtidos pelas amostras CeO₂ 5%Pr 5%Tb S900 (23,1%) e CeO₂ 5%Pr S900 (19,8%).

Quando excitados por radiação solar, é possivel observar que nas análises de cor, os valores obtidos estão entre 1,40 a 24,1% de remoção, sendo que os melhores resultados foram obtidos pelas amostras dopadas com 5% de Pr (24,1%) e 3% de Pr (15,7%). Nas análises de CFT, os valores de remoção estão entre 6,28 e 12,6%, com destaque para as amostras dopadas com 5%; 0,5% e 3% de Pr, que atingiram os valores de 12,6; 11,3 e 11% de remoção de CFT, respectivamente. Já nas análises de DQO e COT, os valores foram mais expressivos. Na DQO, eles se encontram entre 21,6 e 63,4% de remoção, sendo que os melhores valores foram obtidos para as amostras CeO₂ 5%Pr 5%Tb S900 (63,4%), CeO₂ 1%Pr 1%Tb S900 (61,6%), CeO₂ 3%Pr 3%Tb S900 (61%) e CeO₂ 5%Pr S900 (57,9%). Nas análises de COT, as remoções atingiram valores entre 21,1 e 44,6%, com destaque para as amostras dopadas com 1, 3 e 0,5% que obtiveram respectivamente os valores 44,6; 42,7 e 41% de remoção de COT.

Não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo o tratamento fotocatalítico de efluente vinícola, utilzando como catalisadores óxidos de cério puro ou dopado, o que impede a comparação. No entanto, diante dos resultados obtidos nesse trabalho, é possível inferir que esse tipo de material, apesar de não ser eficiente na remoção de compostos fenólicos ou moléculas orgânicas aromáticas como por exemplo o azul de metileno, pode ser utilzado no tratamento de compostos orgânicos com estruturas mais simples, de menor peso molecular, especialmente quando excitados por radiação solar, o que pode viabilizar seu uso.

Além disso, os resultados significativos obtidos na remoção de DQO e COT mostram que a pesquisa com esse tipo de óxido, excitado por radiação solar, utilizando diferentes moléculas teste e efluentes de outra natureza podem trazer resultados positivos e inesperados.

4.2 Conclusões do capítulo

De forma geral, como conclusões sobre a caracterização do efluente vinícola, têm-se:

A caracterização físico-química do efluente vinícola evidenciou a sua composição complexa e nociva, bem como a real necessidade de tratamento adequado antes do seu devido descarte. Isso tornou-se evidente pelo pH ácido, valores elevados de Turbidez, condutividade, sólidos totais, cor, CFT, COT e DQO que o efluente apresentou.

De forma geral, como conclusões sobre o tratamento fotocatalítico do efluente, têm-se:

A presença do dopante na estrutura do semicondutor e, na maioria dos casos, o aumento do seu %, favoreceu o desempenho fotocatalítico elevando o % de remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente;

O desempenho fotocatalítico do TiO₂ dopado com Pr e codopado com Pr e Tb foi discretamente superior aos obtidos na dopagem com Tb apenas, sugerindo que a presença do praseodímio favoreceu uma maior remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente, o que pode estar relacionado ao maior raio iônico do mesmo;

Devido os % de remoção de cor e de CFT terem sido consideravelmente inferiores aos resultados de DQO e COT, foi possível inferir que os compostos orgânicos de menor peso molecular tendem a serem mais facilmente removidos que os compostos recalcitrantes, como é o caso das antocianinas que dão cor ao efluente e dos demais compostos fenólicos;

A radiação solar favoreceu o desempenho fotocatalítico das amostras na remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente vinícola;

O uso dos óxidos de titânio dopados com lantanídeos no tratamento do efluente vinícola pode se tornar mais viável e vantajoso quando utilizados após processo de pré-tratamento convencional, já que os compostos orgânicos mais simples podem ser removidos inicialmente, restando apenas os compostos fenólicos para serem removidos posteriormente no processo fotocatalítico;

No caso das dopagens de CeO₂, os % de remoção expressivos para DQO e COT, quando expostos ao sol, mostraram que apesar de não serem tão eficientes na remoção de compostos fenólicos, esse tipo de material pode ser útil e viável para a remoção de outros compostos orgânicos.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Como conclusões gerais deste estudo, têm-se:

Os métodos escolhidos para síntese dos catalisadores de TiO₂ e CeO₂ dopados com lantanídeos foram eficientes para obtenção dos materiais de interesse;

A variação na temperatura de tratamento térmico das amostras (500 e 900°C) influenciou na formação da estrutura cristalina dos materiais, o que foi relevante para a escolha posterior das amostras a serem testadas fotocataliticamente;

Apesar da semelhança entre os íons lantanídeos, foram observadas mudanças discretas nas propriedades espectroscópicas dos materiais obtidos, ao variar o íon dopante (Pr ou Tb), devido às transições eletrônicas características de cada íon;

Para os catalisadores de TiO₂, verificou-se que a presença do íon dopante favoreceu a redução da cristalinidade e a formação da fase anatase, quando tratados a 500°C. Já a 900°C, a presença do dopante aumentou a cristalinidade, levando à formação de TiO₂ com estrutura cristalina rutilo e de uma fase secundária formada (Pr₄Ti₉O₂₄ e/ou Tb₂Ti₂O₇);

Devido a presença da fase cristalina anatase, que apresenta melhor atividade fotocatalítica, foram escolhidas as amostras de TiO₂ (puras e dopadas) tratadas a 500°C para os ensaios fotocatalíticos envolvendo as moléculas-teste e o efluente vinícola;

No caso dos catalisadores de CeO₂, a estrutura cristalina observada foi a fluorita, independente da temperatura de tratamento térmico. Neste caso foram escolhidas para os testes fotocatalíticos as amostras tratadas a 900°C por terem apresentado maior cristalinidade;

Com relação ao desempenho fotocatalítico dos óxidos dopados diante do azul de metileno, verificou-se que, independente da fonte de excitação e da natureza do íon dopante, a dopagem reduziu a atividade fotocatalítica. Este comportamento, nas amostras de TiO₂, pode estar relacionado ao favorecimento da estrutura cristalina anatase em detrimento da mistura de fases, e nas amostras de CeO₂, pode estar relacionado à redução significativa do *band gap*, o que pode favorecer o processo de recombinação e⁻/h⁺; Na degradação do azul de metileno, a radiação solar favoreceu o desempenho fotocatalítico dos materiais obtidos, quando comparado com a excitação por radiação UV artificial;

Os catalisadores sintetizados, TiO₂ S500 e as suas dopagens com 0,5 e 1% de dopante, bem como o CeO₂ S900, CeO₂ C e CeO₂ 0,5% Tb S900, por apresentarem desempenho bastante satisfatório na degradação do azul de metileno, diante da radiação solar, mostraram-se bastante promissores e economicamente viáveis, para seu uso em fotocatálise heterogênea;

Com relação ao desempenho fotocatalítico dos óxidos dopados diante do ácido gálico, verificou-se que a dopagem do TiO₂ com íons lantanídeos favoreceu a fotocatálise desse composto. Este comportamento, que foi oposto ao observado na degradação do azul de metileno, pode estar relacionado à interação forte estabelecida na superfície do semicondutor dopado, entre o lantanídeo (dopante) e o ácido gálico, que funciona como um agente quelante;

Na degradação do ácido gálico, a radiação solar favoreceu o desempenho fotocatalítico das amostras, quando comparado com a excitação por radiação UV artificial;

Os catalisadores de TiO₂ dopados com 5% de Pr ou Tb e os codopados com 3 e 5% de Pr e Tb, quando excitados por radiação solar, mostraram-se promissores e economicamente viáveis no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos fenólicos, como é o caso dos efluentes vinícolas;

O comportamento distinto dos catalisadores diante das moléculas testadas (azul de metileno e ácido gálico), sugere que o desempenho fotocatalítico de um semicondutor, além das suas próprias características, depende também da estrutura da molécula orgânica a ser degradada, bem como do tipo de interação a ser estabelecida entre esta molécula e a superfície do fotocatalizador;

Sobre o efluente vinícola analisado é possível inferir que a sua caracterização físico-química evidenciou a sua composição complexa e nociva, bem como a real necessidade de tratamento adequado antes do seu devido descarte. Isso tornou-se evidente pelo pH ácido, valores elevados de Turbidez, condutividade, sólidos totais, cor, CFT, COT e DQO que o efluente apresentou;

Com relação ao seu tratamento fotocatalítico, a presença do dopante na estrutura do semicondutor e, na maioria dos casos, o aumento do seu %, favoreceu o desempenho fotocatalítico elevando o % de remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente;

O desempenho fotocatalítico do TiO₂ dopado com Pr e codopado com Pr e Tb foi discretamente superior aos obtidos na dopagem com Tb apenas, sugerindo que a presença do praseodímio favoreceu uma maior remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente, o que pode estar relacionado ao maior raio iônico do mesmo;

Devido os % de remoção de cor e de CFT terem sido consideravelmente inferiores aos resultados de DQO e COT, foi possível inferir que os compostos orgânicos de menor peso molecular tendem a serem mais facilmente removidos pelos catalisadores testados, que os compostos recalcitrantes, como é o caso das antocianinas que dão cor ao efluente e dos demais compostos fenólicos;

A radiação solar favoreceu o desempenho fotocatalítico dos materiais na remoção dos compostos orgânicos presentes no efluente vinícola;

O uso dos óxidos de Titânios dopados com lantanídeos no tratamento do efluente vinícola pode se tornar mais viável e vantajoso quando utilizados após processo de pré-tratamento convencional, já que os compostos orgânicos mais simples podem ser removidos inicialmente, restando apenas os compostos fenólicos para serem removidos posteriormente no processo fotocatalítico;

No caso das dopagens de CeO₂, os % de remoção expressivos para DQO e COT, quando expostos ao sol, mostraram que apesar de não serem tão eficientes na remoção de compostos fenólicos, esse tipo de material pode ser útil e viável para a remoção de outros compostos orgânicos.

Como perspectivas futuras, têm-se:

Estudos de variação da concentração de catalisador, do tempo de ensaio fotocatalítico, bem como de diferentes diluições do efluente;

Estudos da combinação do tratamento fotocatalítico com outros tratamentos convencionais, como o tratamento biológico e até mesmo outros processos oxidativos avançados;

Estudo da toxicidade de possíveis compostos orgânicos secundários formados a partir do tratamento fotocatalítico proposto.

REFERÊNCIAS

AGUSTINA, T. E. et al. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic / photolytic reactor. **Chemical Engineering Journal**, v.135, p.151–156, 2008.

ALI, K. et al. Metabolic constituents of grapevine and grape-derived products. **Phytochemistry Reviews**, v.9, n.3, p. 357-378, 2010.

ANTIC, Z. et al. Multisite luminescence of rare earth doped TiO₂ anatase nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.135, p.1064-1069, 2012.

ANTON, L. B., BRAGA, N. A. Nanopartículas de TiO₂:síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. **Scientia Amazonia**, v.4, n.2, p36-59, 2015.

ARAUJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, v.11, n.2, 2016.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v.55, n.1, p. 35-43, 2004.

BELTRAN DE HEREDIA, J. et al. Degradation of wine distillery wastewaters by the combination of aerobic biological treatment with chemical oxidation by Fenton's reagent. **Water Science and Technology**,v.51,p. 167–174, 2005.

BENITEZ, F. J. et al. Gallic acid degradation in aqueous solutions by UV/H_2O_2 treatment, Fenton's reagent and the photo-Fenton system. Journal of Hazardous Materials B, v.126, p.31–39, 2005.

BOLZONELLA, D. P. et al. Winery wastewater treatment: a critical overview of advanced biological processes. **Crit. Rev. Biotechnol.**, v.39, p.1-19, 2019.

BONDIOLLI, F. et al. Nonconventional Synthesis of Praseodymium-Doped Ceria by Flux Method. **Chemistry of Materials**, v.12(2), p.324–330, 2000.

BORGES, K. A. **Síntese, otimização e caracterização da atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com nitrogênio.** 2015. 103 p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG. 2015.

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

BRASIL. RESOLUÇÃO – RE Nº 899, DE 29 DE MAIO DE 2003. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em:

<<u>http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6f</u> <u>dc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b</u>>Acesso em: 14 abr. 2020.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em:

<<u>http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459</u>>. Acesso em: 03 mar. 2020.

BRASIL. Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em:

<<u>http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646</u>>. Acesso em: 03 mar. 2020.

BRITO, A.G. et al. Winery Wastewater Treatment: Some Focal Points of Design and Operation. **Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry**, p.109-131, 2007.

BRITO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quim. Nova**, v.31, n.1, p.114-122, 2008.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil,** v.1, n. 3, p.36-47, 2012.

BURGOS, M.; LANGLET, M. The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study.**Thin Solid Films**, v. 349,p.19-23,1999.

CASALI, G. P. **Pigmentos cerâmicos nanométricos a base de CeO**₂ dopado com **Pr**₆**O**₁₁, **NiO e CoO**["]. 2005. 114 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2005.

CAVALHEIRO, A. A. et al. Effect of scandium on the structural and photocatalytic properties of titanium dioxide thin films. **Journal of Materials Science**, v.43, n.2, p.602-608, 2008.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. **Chem. Rev**., v.107, p.2891-2959, 2007.

CHO, I. S. et al. Codoping titanium dioxide nanowires with tungsten and carbon for enhanced photoelectrochemical performance. **Nature Communications**, v.4, 2013.

COSTA, A. C. F. M. et al . Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v.52, n. 324, p. 255-259, 2006.

DAVIDIDOU, K.; FRONTISTIS, Z. Advanced oxidation processes for thetreatment of winery wastewater: a review and future perspectives. **J. Chem. Techno.I Biotechnol**, v.96, n.9, p. 2436-2450, 2021.

de CAMPOS, M. B. M. et al. Influence of terbium (III) ions on the photocatalytic activity of TiO₂ and CeO₂ for the degradation of methylene blue in industrial effluents. **Environ. Sci. Pollut. Res.,** v.28, n.21, p.27147-27161, 2021.

DÍEZ, A. M. et al. Assessment of LED-assisted electro-Fenton reactor for the treatment of winery wastewater. **Chem. Eng. J.**, v.310, p.399–406, 2017.

DJAOUED, Y. et al. Study of Anatase to Rutile Phase Transition in Nanocrystalline Titania Films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.24, p.255–264, 2002.

DOGU, D., KARAKAS, G. Photocatalytic Properties and Characterization of Praseodymium-doped Titanium Dioxide. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v.21, n.1, 2018.

DOMÍNGUEZ, C. M. et al. Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature. **Separation and Purification Technology**, v.129, p.121-128, 2014.

EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in diferent valencies in glasses. **Optical Materials**, v.15, p.7-25, 2000.

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.1, n.1, p.178-182, 2012.

ETGAR, L.; et al. High Efficiency Quantum Dot Heterojunction Solar Cell Using Anatase TiO₂ Nanosheets. **Advanced Materials**, v. 24, p. 2202-2206, 2012.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Eng. sanit. ambient.** v. 9, n. 4, p.335-342, 2004.

FINOS, G. et al. Infrared spectroscopic study of carbon dioxide adsorption on the surface of cerium-gallium mixed oxides. **Catal. Today**, v.180, p.9-18, 2012.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão**, **Educação e Tecnologia Ambiental**, v.18 n.1, p.79-91, 2014.

FREITAS, T. R. et al. Gestão de efluentes vinícolas: potencialidades da sua reutilização na rega de espécies ornamentais. **Revista de Ciências Agrárias**, v.42, n.3, p.606-618, 2019.

GASPAR, R. D. L. **Controle de tamanho de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com Európio (III).** 2010. 93p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GIMENO, O. et al. Photocatalytic ozonation of winery wastewaters. **J. Agric. Food Chem**., v.55, p.9944–9950, 2007.

GÓES, F. J. **Desenvolvimento e otimização do processo fermentativo para a produção do vinho branco a partir da uva Itália**. 2005. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2005.

GONÇALVES, R.S. et al. Estudo do crescimento de nanofitas de céria dopada com gadolínio por sistema de aquecimento por micro-ondas. **Cerâmica**, v.59, p.426-430, 2013.

GRAF, et al. Preparation and characterization of doped metal-supported TiO₂-layers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.188, p.226–234, 2007.

GUIMARÃES, V. et al. Combination of adsorption and heterogeneous photo-Fenton processes for the treatment of winery wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, p.31000–31013, 2019.

GUIMARÃES, V. et al. Effect of Zr Impregnation on Clay-Based Materials for H₂O₂-Assisted Photocatalytic Wet Oxidation of Winery Wastewater. **Water**, v.12, p.3387, 2020.

GUPTA, S. M. TRIPATHI, M. A reviewon the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. **Central European Journal of Chemisty**, v.10, n.2, p.279-294, 2012.

HABIB, I.Y. et al. Effect of Cr doping in CeO₂ nanostructures on photocatalysis and H_2O_2 assisted methylene blue dye degradation. **Catal. Today**, 2020.

HABIBI, S.; JAMSHIDI, M. Sol–gel synthesis of carbon-doped TiO₂ nanoparticles based on microcrystalline cellulose for efficient photocatalytic degradation of methylene blue under visible light. **Environ. Technol.**, v.41, n.6, p.1-15, 2019.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.44, n.12, p.8269–8285, 2005.

HASHIMOTO, M. et al.Enhancement of mechanical strength of TiO₂/high-density polyethylene composites for bone repair with silane-coupling treatment. **Materials Research Bulletin**, v.41, p.515–524, 2006.

HUANG, H. et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. **Catalysis Today**, v.201, p.189-194, 2013.

JAYAKUMAR, G. et al. Investigation on the synthesis and photocatalytic activity of activated carbon–cerium oxide (AC–CeO₂) nanocomposite. **Applied Physics A**, v.125, n.742, p.1-9, 2019.

JAYAKUMAR, G. et al. Particle Size Effect on the Properties of Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method. **Mechanics, Materials Science & Engineering**, v.9, 2017.

JORGE, N. et al. Combination of Coagulation–Flocculation–Decantation and Ozonation Processes for Winery Wastewater Treatment. Int. J. **Environ. Res. Public Health**, v.18, n.16:8882, 2021.

KATTA, L. et al. Preparation of silica supported ceria–lanthana solid solutions useful for synthesis of 4-methylpent-1-ene and dehydroacetic acid. **Catalysis Science and Technology**, v.2, p.995–1004, 2012.

KHAN, M. A. M. et al. Role of Fe doping in tuning photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO₂ for photodegradation of methylene blue. **Opt.** Laser Technol., v.118, p.170-178, 2019.

KHAN, M. A. M. Microstructural properties and enhanced photocatalytic performance of Zn doped CeO₂ nanocrystals. **Scientific reports**, v.7:12560, 2017.

KRALCHEVSKA, R. et al. Photocatalytic degradation of the herbicide iodosulfuron by neodymium or nitrogen doped TiO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v.133, p.1116–1126, 2012.

KRUGER, J. F. et al. Caracterização físico-química de farinha de resíduos da indústria do vinho da serra gaúcha. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**, v.35, n.3, p.471-484, 2018.

KUBELKA, P. (1948). New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I. Journal of the Optical Society of America, v.38, p.448-457,1948.

KUMAR, S.; OJHA, A. K. Ni, Co and Ni–Co codoping induced modification in shape, optical band gap and enhanced photocatalytic activity of CeO₂ nanostructures for photodegradation of methylene blue dye under visible light irradiation. **RSC Adv.**, v.6, n.11, p.8651–8660, 2016.

LAWRENCE, N. J. et al. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. **Nano Lett.**, v.11, p.2666–2671, 2011.

LECHINHOSKI, M. **Tratamento físico-químico em efluente de vinícola de pequeno porte**. 2015. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

LIANG, C. et al. The effect of Praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of azo dye in aqueous Pr³⁺-TiO₂ suspension. **Chem. Eng.J.**, v.147, p.219–225, 2009.

LIANG, C. H. et al. The effect of erbium on the adsorption and photodegradation of orange I in aqueous Er³⁺-TiO₂ suspension. **J. Hazard. Mater**. v.138, p.471-478, 2006.

LIBERATTI, V. R. et al. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.35, n.1, p.55-62, 2014.

LIN, Y. H. et al. Facile Synthesis and Characterization of N-Doped TiO₂ Photocatalyst and Its Visible-Light Activity for Photo-Oxidation of Ethylene. **Journal of Nanomaterials**, v.2015, p.1-10, 2015.

LIU, T. X.; LI, X. Z.; LI, F. B. Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺ - TiO₂ hydrosols in aqueous and gaseous phases. **Chem. Eng. J.**, v.157, p.475-482, 2010.

LÓPEZ, R; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Tecnology**, v.61, p.1-7, 2012.

LU, X. et al. Nanocomposites of poly(L-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization**. European Polymer Journal**, v.44, p.2476–2481, 2008.

LUCAS, M. P. S. G. Aplication of advanced oxidation processes to wastewater treatment. 2009. Tese (Doctor of Philosophy degree in Chemistry). University os Trás-of-Montes and Alto Douro. UTAD. 2009.

LUCAS, M. S. et al. Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v.43, p.1288-1295 ,2008.

LUCAS, M. S. et al. Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. **Water Research**, v.43, p.1523-1532, 2009a.

LUCAS, M. S. et al. Solar photochemical treatment of winery wastewater in a CPC reactor. **J. Agric. Food Chem**., v.57, p.11242–11248, 2009b.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Processos de Tratamento de Efluentes Vinícolas: Breve perspectiva. Química 122, p.41-47, 2011.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; PUMA, G. L. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot scale bubble column reactor and process economics. **Sep. Purif.Technol.**, v.72, n.3, p.235-241, 2010.

LUNA, A. L. et al. Photocatalytic degradation of gallic acid over CuO–TiO2 composites under UV/Vis LEDs irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v.521, p.140-148, 2016.

MACHADO, W. A. Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO₂, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes. 2016. 105 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia. Minas Gerais.

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century? **Journal of Alloys and Compounds**, v.225, p.520-528,1995.

MARCHÃO, L. et al. Microalgae and immobilized TiO₂/UV-A LEDs as a sustainable alternative for winery wastewater treatment. **Water Research**, v.203:117464, 2021.

MARTIN, N. et al. Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during anneling treatment. **Thin solid films**, v.300, p.113-121, 1997.

MARTINS, T. S. et al. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v.30, n.8, p.2001-2006, 2007.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v.30, n. 8, p.2001-2006, 2005.

MELLO, L. M. R. de; MACHADO, C. A. E. Vitivinicultura brasileira: panorama 2020. Concórdia: EMBRAPA/CNPUV, 2021. 18 p. (EMBRAPA/CNPUV. Comunicado Técnico, 223).

MENDONÇA, B. J. **Produção e caracterização de filmes finos de TiO₂.** 2018. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universade de São Paulo. São Paulo.

MOGENSEN, M. SAMMES, N. M., TOMPSET, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v.129, p.63–94, 2000.

MOKKELBOST, T. et al. Combustion Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CeO₂-Based Powders. **Chem. Mater.**, v.16, p.5489-5494, 2004.

MORAES, V.; LOCATELLI, C. Vinho: uma revisão sobre a composição química e benefícios à saúde. **Evidência**, v.10 n.1-2, p. 57-68, 2010.

MOREIRA F.C. et al. Remediation of a winery wastewater combining aerobic biological oxidation and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v.75, p.95-108, 2015.

MUGUNDAN, S. et al. Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol–gel technique. **Appl. Nanosci**, v.5, p.449–456, 2015.

MUTUMA, B. K. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.442, p.1-7, 2015.

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

NAVARRO P. et al. Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation. **Water Sci. Technol.**, v.51, p.113–120, 2005.

NGUYEN, C. H.; FU, C. C.; JUANG, R. S. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. **J. Clean Prod.**, v.202, p.413-427, 2018.

NOGUEIRA, R. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21,1998.

OH, W. C. et al. Sonochemical synthesis of quaternary LaNiSbWO₄-G-PANI polymer nanocomposite for photocatalytic degradation of Safranin-O and gallic acid under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.394, n.1:112484, 2020.

OIV- International Organisation of Vine and Wine. Compendium of international methods of wine and must analysis. Edition 2020. Disponível em: <u>https://www.oiv.int/public/medias/7372/oiv-compendium-volume-1-2020.pdf</u>, acesso em: 23 mai. 2021.

OLIVEIRA, G. L. Síntese de TiO₂ com diferentes características físico-químicas sua aplicação como fotocatalisador no tratamento de efluentes. 2018. 79 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares- IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Os processos de produção do vinho. Meu rico vinho, 2022. Disponpivel em: < <u>http://meuricovinho.weebly.com/processos-de-transformaccedilatildeo.html</u>> Acesso em: 20 jan.2022.

PALARD, M. et al., "Effect of hydrothermal ripening on the photoluminescence properties of pureand doped cerium oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v.120, p.79-88, 2010.

PATTERSON, A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Phys. Rev**. v.56, n.10, p.978–982, 1939.

PAULA, L. F. et al. New layer-by-layer Nb₂O₅-TiO₂ film as an effective underlayer in dye sensitised solar cells. **RSC Advances**, v.4, n.20, p.10310-10316, 2014.

PHOKA, S. et al. Synthesis, structural and optical properties of CeO₂ nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. **Materials Chemistry and Physics**, v.115, p.423–428, 2009.

PIRBAZARI A. E.; MONAZZAM, P.; KISOMI, B. F. Co/TiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and its application for photocatalytic degradation of methylene blue. **Desalination Water Treat**, v.63, p.283-292, 2017.

PIRES, A. M. Hidroxicarbonato de gadolínio ativado com európio ou térbio trivalentes como precursor de óxidos, oxissulfetos e silicatos luminescentes. 2001. 322p. Tese (Doutorado em Química).Instituto de Química-Universidade Estadual Paulista. Araraquara.

PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R.; STUCCHI, E. B. Eu³⁺ as a spectroscopic probe in phosphors based on spherical fine particle gadolinium compounds. International **Journal of Inorganic Materials**, v.3, p.785–790, 2001.

PIRRA, A. J. D. **Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do douro**. 2005. 326 p. Tese (Doutorado). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2005.

Processo de produção do vinho tinto. **Luvision**, 2022. Disponível em:< http://www.luvison.com.br/site/noticia/processo-de-producao-do-vinho-tinto> Acesso em: 20 jan.2022 RAJAMANNAN, B., et al. Linear and nolinear optical studies of bare and copper dopes TiO₂ nanoparticles via sol gel technique. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.118, p.651–656, 2014a.

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

RAMESH, S. et al. Effect of Ca on the Properties of Gd-Doped Ceria for IT-SOFC. **Journal of Modern Physics**, v.4, p.859-863, 2013.

RAMJEYANTHI, N. et al. Effect of Calcination Temperature on the Structural and Optical Properties of Synthesized CeO₂ Nanoparticles via Chemical Method. **Journal of Applied Science and Computations**, v.5, n.9, p.577-583, 2018.

REDDY, B. M. et al. Catalytic Efficiency of Ceria–Zirconia and Ceria–Hafnia Nanocomposite Oxides for Soot Oxidation. **Catalysis Letters**, v.123, n.3-4, p.327–333, 2008.

REGULSKA, E. et al. Zinc Porphyrin-Functionalized Fullerenes for the Sensitization of Titania as a Visible-Light Active Photocatalyst: River Waters and Wastewaters Remediation. **Molecules**, v.24, n.1118, p.1-17, 2019.

RESZCZYŃSKA, J. et al. Photocatalytic activity and luminescence properties of RE3+–TiO₂ nanocrystals prepared by sol–gel and hydrothermal methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.181, p.825–837, 2016.

RESZCZYNSKA, J. et al. Pr-doped TiO₂. The effect of metal content on photocatalytic activity. **Physicochem. Probl. Miner. Process.**,v.50, p.515-525,2014.

RIBEIRO, M. E. M.; MANFROI, V. Vinho e Saúde: uma visão química. **Revista Brasileira de Viticultura e Enologia**, ano 2, n.2, p. 91-103, 2010.

RIBEIRO, P.C. et al . Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Matéria (Rio J.)**, v.17, n.2, p.988-996, 2012.

RIBÉREAU-GAYON, P. et al. Handbook of Enology: The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments. 2.ed. England: John Wiley & Sons,v.2, 2006.

RODRIGUES, R. P. et al. Micellar enhanced ultrafiltration for the valorization of phenolic compounds and 2 polysaccharides from winery wastewaters. **Journal of Water Process Engineering**, v.38, p.101565, 2020.

ROMERO, D. C. et al. Synthesis and characterization of TiO2 doping with rare earths by sol–gel method: photocatalytic activity for phenol degradation. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v.56, p.219–226, 2010.

SAIF, M.; ABDEL-MOTTALEB. Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications. **Inorganica Chimica Acta**, v.360, p.2863–2874, 2007.

SALOMÃO, P. E. A. Influência da Cristalinidade no Band Gap de Cerâmicas Avançadas a Base de Titanatos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.12, n.3, p.199-204, 2017. SANGPOUR, P.; HASHEMI, F.; MOSHFEGH, A. Z. Photoenhanced Degradation of Methylene Blue on Cosputtered M:TiO₂ (M) Au, Ag, Cu) Nanocomposite Systems: A Comparative Study. J. Phys. Chem. C, v.114, n.33, p.13955–13961, 2010.

SANTOS, C. et al. Winery wastewater treatment by combination of *Cryptococcus laurentii* and Fenton's reagent. **Chemosphere**, v.117, p.53-58, 2014.

SCANLON, D. O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v.12, n.9, p.798-801, 2013.

SCHERRER, P. Göttinger Nachrichten Gesell, v.2, p.98,1918.

SERRANO L.; VARGA D.; SOTO R. Winery wastewater treatment in a hybrid constructed wetland. **Ecological Engineering**. v.37, p.744-753, 2011.

SHANOON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides. **Acta Cryst.,** v.32, p.751-767, 1976.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catal. Commun.**, v.10, p.178-182, 2008.

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

SIGOLI, F.A; et al. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: Influência dos ânions cloreto e nitrato. **Química Nova**, v.23, n.5, p.627631, 2000.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIEIRO, M. T. C. Nanocompósitos Semicondutotes ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Quim. Nova**, v.33, n.1, p.85-89, 2010.

SILVA, V. E. M. **Tratamento de Efluentes Vinícolas por Processos Biológicos**. 2015. p.114. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro Vila Real. 2015.

SILVA, V. F. Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO₂ em pó ou suportado. 2011. 211p. Tese (Doutorado em Química). Recife.

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, Caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Quim. Nova**, v.36, n.3, p.382-386, 2013.

SINDUSVINHO - Sindicato da Indústria do Vinho de São Roque. Associados. Disponível em <<u>http://www.sindusvinho.com.br/</u>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

SINGLETON, V.L.; ROSSI, J.A. Colorometry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.16, n.3, p.144-158, 1965.

SKORODUMOVA, N. V. et al. Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce2O3 from first principles. **Physical Review B**, v. 64, p.115108-1-115108-9, 2001.

SOLÍS R. R., et al. Integrated aerobic biological–chemical treatment of winery wastewater diluted with urban wastewater. LED-based photocatalysis in the presence of monoperoxysulfate. **J. Environ. Sci. Health A**, v.53, p.124-131, 2018.

SOARES, P. A.; ZUCCO, E.; MENDES, S.D.C. Uso de biofiltro aerado submerso com material suporte alternativo para o tratamento de efluente vinícola: Sistema em batelada. **Holos Enviroment.**, v.10, n.1, p. 53, 2010.

SOUZA B. S. et al. Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. **Catal. Today**, v.209, p.201-208, 2013.

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras taras no brasil: histórico, produção e perspectivas. **Quim. Nova**, v.37, n4, p.753-760, 2014.

SU, R. et al. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. **J. Phys. Chem. C**, v.115, n.49, p.24287-24292, 2011.

SU, W. et al. Visible light photocatalysis on praseodymium(III)-nitrate-modified TiO₂ prepared by an ultrasound method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.77, p.264-271, 2008.

SUGIMOTO, T.; KOJIMA, T. Formation mechanism of amorphous TiO₂ spheres in organic solventes.3- Effects of water, temperature and solvent composition. **Journal of Physical Chemistry C**, v.112, p.18445-18454, 2008.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental Research**, v.65, n.5, p.665-73,1993.

VERMA, A. et al. Structural, optical and electrochemical properties of sol–gel derived TiO₂ films: Annealing effects. **Solid State Ionics**, v.176, p.2285-2295, 2005.

VERMA, R. K et al. Inter-conversion of Tb^{3+} and Tb^{4+} states and its fluorescence properties in MO e Al₂O₃: Tb (M ¼ Mg, Ca, Sr, Ba) phosphor materials. **Solid State Sciences**, v.12, p.1146-1151, 2010.

VLYSSIDES, A et al. Degradation and Mineralization of Gallic Acid Using Fenton's Reagents. **Environmental Engineering Science**, v.28, n.7, p.515-520, 2011.

WANG, C. L.; H; WANG, W. S.; CHU, H. L.; LIN, H. J.; KO, H. H.; WANG, M. C. Kinetics of anatase transition to rutile TiO₂ from titanium dioxide precursor powders synthesized by a sol-gel process. **Ceram. Int.**, v.42, p.13136–13143, 2016a.

WANG, G. et al. Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v.493, p.202–207, 2010.

WANG, W. et al. Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Sci. Rep.: Nature Publishing Group**, v.6, p.1-10, 2016b.

WANG, Y. et al. Preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.151, p.205-216, 2000.

WANG, Z. et al. Rapid preparation of terbium-doped titanium dioxide nanoparticles and their enhanced photocatalytic performance. **Royal Society Open Science**, v.6: 191077, 2019.

WEN, W. et al. Tuning the structural properties of CeO₂ by Pr and Fe codoping for enhanced visible-light catalytic activity. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v.94, p.1576–1584, 2019.

WOOD, D. L.; TAUC, J.wak absorption Tails in Amorphous Semiconductor. **Physical Review B**, v.5, n.8, p.3144-3151, 1972.

WU, J. et al. Influence of praseodymium and nitrogen co-doping on the photocatalytic activity of TiO2. **Materials Research Bulletin**, v.46, p.1997–2003, 2011.

XIAO, Q. et al. Sol–gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation. **Mater. Sci. Eng. B**, v.137, n.1-3, p.189-194, 2007.

XUE, W. et al. Preparation of titania nanotubes doped with cerium and their photocatalytic activity for glyphosate. **Chem. Eng. J.**, v.167, p.397-402, 2011.

YANG, J. et al. Synthesis, characterization and degradation of Bisphenol A using Pr, N co-doped TiO₂ with highly visible light activity. **Applied Surface Science**, v.257, p.8965–8973, 2011.

YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application. **Journal of the Optical Society of America A**, v.21, n.10, 1933-1941, 2004.

YU, W. et al. Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO₂. **Appl. Surf. Sci.**, v.319, p.107-112, 2014.

ZALESKA, A. Doped TiO₂: A Review. **Recent Patents on Engineering**, v.2, p.157-164, 2008.

ZALESKA, A. et al. Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio-and photoactivity. **Separation and Purification Tecnology**, v.72, p.309-318, 2010.

ZHANG, D. et al. Cu-doped CeO₂ spheres: Synthesis, characterization, and catalytic activity. **Catalysis Communications**, v.26, p.164–168, 2012.

ZHANG, Y. et al. Significant effect of lanthanide doping on the texture and properties of nanocrystalline mesoporous TiO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, v.177, p.3490-3498, 2004.

ZHANG, Y. et al. The effect of lanthanide on the degradation of RB in nanocrystalline Ln/TiO₂ aqueous solution. **J. Photochem. Photobiol. A**,v.170, n.3, p.279-285, 2005.

ZHOU, D. et al. Hydrogen generation from water splitting on TiO₂ nanotube-arraybased photocatalysts. **Energy Technology**, v.3, p.888-895, 2015.

ZOU, Y. L. et al. Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO₂ nanostructures. **Materials Letters**, v.132, p.182-185, 2014.

ZYCH, E. et al. Preparation, X-ray analysis and spectroscopic investigation of nanostructured Lu₂O₃:Tb. **J. Alloys Compd.**, v.323-324, p.8–12, 2001.